

## Laboratorní výzkum elektroredukce chlorovaných uhlovodíků

*Lucie Cádrová, Jaroslav Nosek*

### Abstrakt

Elektrochemická reduktivní metoda pro odstranění chlorovaných uhlovodíků z horninového prostředí s nízkou hydraulickou vodivostí je šetrnou metodou pro sanaci kontaminovaných lokalit. Metoda je založena na instalaci elektrod do horninového prostředí, které jsou připojeny na zdroj elektrického napětí. Úspěšnost metody je mimo jiné závislá na materiálu elektrod. Pro každý kovový materiál je jiná hodnota tzv. přepětí, kdy je voda elektrolyticky rozkládána na vodíkové kationty a hydroxylové anionty. Tento bod je důležitý pro úspěšnou elektroredukcí. V této práci je studováno potřebné napětí pro dosažení takových podmínek, aby při použití ocelových elektrod docházelo k redukci chlorovaných kontaminantů.

---

### Úvod

Elektroreduktivní metody pro odstranění chlorovaných uhlovodíků jsou tématem s principy popsány a praktikovány v ex-situ podmínkách, tzn. sanovaná hornina je vytěžena a poté dekontaminována. Jedná se o souhrn složitých provázaných dějů zahrnujících problematiku degradace chlorovaných kontaminantů za použití elektrického pole. Tato metoda nabízí šetrné řešení pro dekontaminace lokalit s horninovým prostředím s nízkou hydraulickou propustností a hlavním kontaminantem chlorovanými uhlovodíky. Podmínkou pro aplikaci elektroredukce je vlhkost horniny, avšak oblast nemusí být plně saturovaná.

Při aplikaci elektrického pole do málo propustného horninového prostředí, kde systémem nespojitostí je kapilární systém, lze uplatnit elektrokinetické jevy pro „rozhybání“ kapaliny uvnitř těchto kapilár. Zároveň s pohybující se podzemní vodou lze uvolnit kontaminanty alokované v pórech horniny.

Vstupní parametry použitého napětí, procházejícího proudu či vzdálenosti mezi elektrodami pro zahájení procesu elektroredukce nejsou pro všechny materiály shodné. Cílem práce je výzkum efektivity různých materiálů elektrod pro in-situ elektrochemickou redukci chlorovaných kontaminantů. V případě použití na lokalitě je počítáno s umístěním elektrod v podobě kovových tyčí do horninového prostředí.

### Experiment a metody

V první fázi laboratorních experimentů byly zkoumány tři druhy materiálů z hlediska dosahu účinnosti elektrolytických jevů, a to standardní ocel, korozivzdorná ocel a titan. Deskové elektrody (0,25×0,25 m) byly zavedeny do skleněné nádoby o rozměrech 1,5×0,5×0,5 m, která byla vyplněna křemičitým pískem zcela saturovaným vodou. Elektrody byly připojeny ke zdroji elektrického napětí o hodnotě  $U = 25$  V, procházející proud byl naměřen v řádu jednotek miliampér pro všechny typy elektrod. Z 24 odběrných míst mezi elektrodami byly v pravidelných intervalech odebírány vodné vzorky pro sledování hodnot pH, ORP a vodivosti. Pravidelně byl měřen také procházející proud.

V druhé fázi byly prováděny experimenty v míchaných spojených reaktorech s vodou z lokality kontaminovanou chlorovanými uhlovodíky, konkrétně perchlorethylenem (PCE). Pro tyto pokusy byly prozatím použity pouze elektrody ze standardní oceli. Pracovní napětí bylo nastaveno na hodnotu  $U = 25$  V, procházející proud byl detekován v řádu jednotek miliampér. Reaktory byly složeny ze dvou nádob propojených výstupy umožňující jejich oddělení membránou, elektrickými míchadly, otvory pro odběry vzorků a pro zavedení elektrod. Postupně byly provedeny pokusy úplně propojené, oddělené iontovou membránou a s různými hodnotami napětí. Během testů byly odebírány

vodné vzorky pro určení obsahu chlorovaných uhlovodíků na plynový chromatogram, pro zjištění vzniku iontů chlóru na iontový chromatograf, pro detekci obsaženého železa pro zjištění míry rozkladu elektrod na emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem. Dále byly vzorky měřeny pro zjištění pH, ORP a vodivosti a zaznamenávám procházející proud.

### Výsledky a diskuze

Výsledky akváriových testů prokázaly vznik redukčních podmínek při průchodu ss proudem horninovým prostředím pro všechny testované materiály elektrod. Dosah a absolutní velikost pH a ORP se lišily dle materiálů elektrod. Použité materiály se vyznačovaly nízkým přepětím pro vylučování vodíku. V praxi to znamená, že stačí aplikace nižšího napětí pro překonání potenciálu vzniklého v blízkosti elektrod. Titan je prvek velmi dobře vodivý, nedegradující, avšak v důsledku elektrolytických reakcí jeho povrch pokryje oxidická vrstva, která snižuje účinnost elektroredukce (zvyšuje přechodový odpor). Testované ocelové elektrody podléhají korozi, korozivzdorná v menší míře. U ocelových elektrod byly zaznamenány vyšší hodnoty procházejícího proudu při stejném napětí oproti titanu.

Reaktorové testy byly prováděny v různých konfiguracích, a to pouze s elektrodami ze standardní oceli. V uspořádání neodděleném i odděleném došlo k navození reduktivních podmínek pro elektroredukci. Jako meziproducty redukce PCE byly detekovány trichlorethylen (TCE), dichlorethylen (cis-1,2-DCE) a vinylchlorid (VC). Pokles PCE dosahoval zpravidla na 20 – 30 % počáteční koncentrace. V okolí záporné elektrody byl sledován rychlejší pokles PCE a rychlejší nárůst meziproductů. Nejvyšší koncentrace dosahoval cis-1,2-DCE, dále TCE a nejmenší množství bylo detekováno VC. U slepého reaktoru byly pozorovány nejvyšší zbytkové koncentrace PCE, v žádném z experimentů nebyl pozorován vznik VC.

### Závěr

Akváriové testy prokázaly vznik redukčních podmínek potřebných pro degradaci chlorovaných kontaminantů pro všechny testované materiály, nejvhodnější podmínky (pH, ORP) a nejvyšší dosah od elektrod byl pozorován pro ocelové elektrody.

Reaktorové testy byly zaměřeny na sledování průběhu rozkladu chlorovaných uhlovodíků vlivem aplikovaného elektrického proudu. Potvrdily se předpoklady řešerše, že nejvýhodnější je neoddělené uspořádání reaktorů, které je také nejbližší reálnému chování v horninovém prostředí. Pokles koncentrací chlorovaných uhlovodíků byl pozorován prakticky pouze na záporné elektrodě v důsledku očekávané redukce, oproti slepému reaktoru však dosahoval pouze o cca 10 % vyšší účinnosti. Předpokládá se pokračování těchto testů v rámci VaV projektu Elsano, kde budou testovány vhodnější materiály, které by měly vést k vyšší efektivitě celého procesu.

### Poděkování

Tato práce je podpořena Ministerstvem školství České republiky projektem Technické univerzity v Liberci č. 7824 interním grantem FM TUL.

### Reference

- [1] FISCHER, O. a kol.: Fyzikální chemie (termodynamika, elektrochemie, kinetika, koloidní soustavy), SPN Praha 1983.
- [2] TORII, S.: Electroorganic Reduction Synthesis, Vol. 1., Tokyo and Wiley - VCH Verlag GmbH&Co, 2006.
- [3] VAN CAUWENBERGHE, L.: Electrokinetics. CLU-IN [Online] 1997. <http://clu.in.org> (accessed Oct 13, 2010).