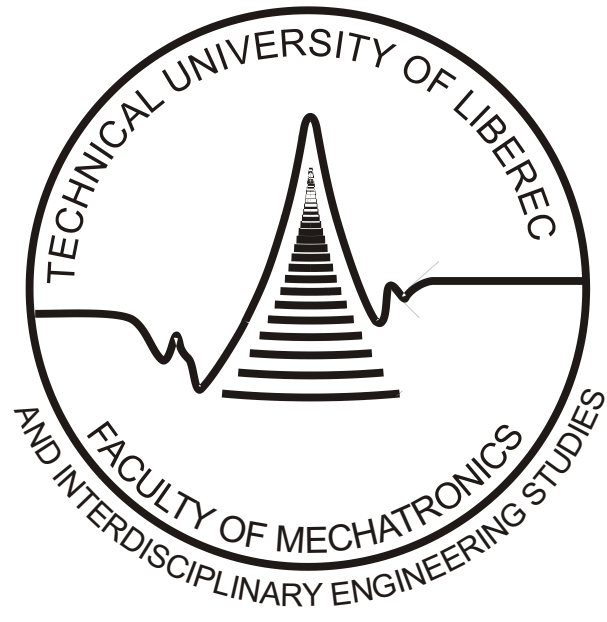


LABORATORNÍ VÝZKUM ELEKTROREDUKCE CHLOROVANÝCH UHLOVODÍKŮ



Lucie Cádrová, Jaroslav Nosek
email: lucie.cadrova@tul.cz, jaroslav.nosek1@tul.cz

Ústav nových technologií a aplikované informatiky,
Technická univerzita v Liberci, Studentská 2, Liberec, 461 17

ABSTRACT

The aim of this work is the investigation of a in-situ remediation by electrochemical reduction.

The theoretical background research covers electro-kinetic phenomena occurring in the laboratory experiments, the mechanism of electrochemical reduction of chlorinated hydrocarbons, usability of various materials for this method.

The experimental part covers the approach to the laboratory tests, which includes the design and construction of the experimental setup, description of the actual experiments and the summary of the most significant results. Two different experimental setups were used. The first one - an aquarium test to study the distribution of reductive environment between the electrodes with three different electrodes, and the second one - a system of mixed reactors to study the degradation of chlorinated hydrocarbons in the electric field with electrodes made of steel. Next research should focus on additional materials for the electrodes and optimization of the process parameters.

ÚVOD

Elektrochemická redukce je moderní sanační metoda pro odstraňování chlorovaných kontaminantů. Dosud jsou tyto metody praktikovány a ověřovány v ex-situ podmínkách, kdy je sanovaná hornina nejprve vytěžena a až poté je dekontaminována. Jedná se o souhrn provázaných dějů zahrnujících problematiku degradace chlorovaných kontaminantů za použití elektrického pole. Tato metoda je k životnímu prostředí šetrná, na technologické vybavení nenáročná a nevyžadující speciální nastavení provozních podmínek. Jediným požadavkem 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 „rozhýbání“ 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 redukcí chlorovaných kontaminantů. V případě použití na lokalitě je počítáno s umístěním elektrod v podobě kovových tyčí do horninového prostředí.



Obr.1. Vzorek horniny s nízkou hydraulickou vodivostí

METODIKA LABORATORNÍCH TESTŮ

Akváriové testy byly navrženy pro sledování dosahu redukčních podmínek v závislosti na vzdálenosti od záporné elektrody. Byly zkoumány tři druhy materiálů, a to standardní ocel, korozivzdorná ocel (nerezová) a titan. Vodné vzorky byly odebírány z odběrných míst mezi elektrodami a byly měřeny fyzikálně-chemické parametry pH, ORP a vodivost.

Pro výzkum elektrolytického rozkladu chlorovaných uhlovodíků byly navrženy spojené míchané reaktory. Jako elektrodový materiál byla testována standardní ocel a kontaminovaná voda byla přivezena z lokality Preciosa Liberec-Minkovice.

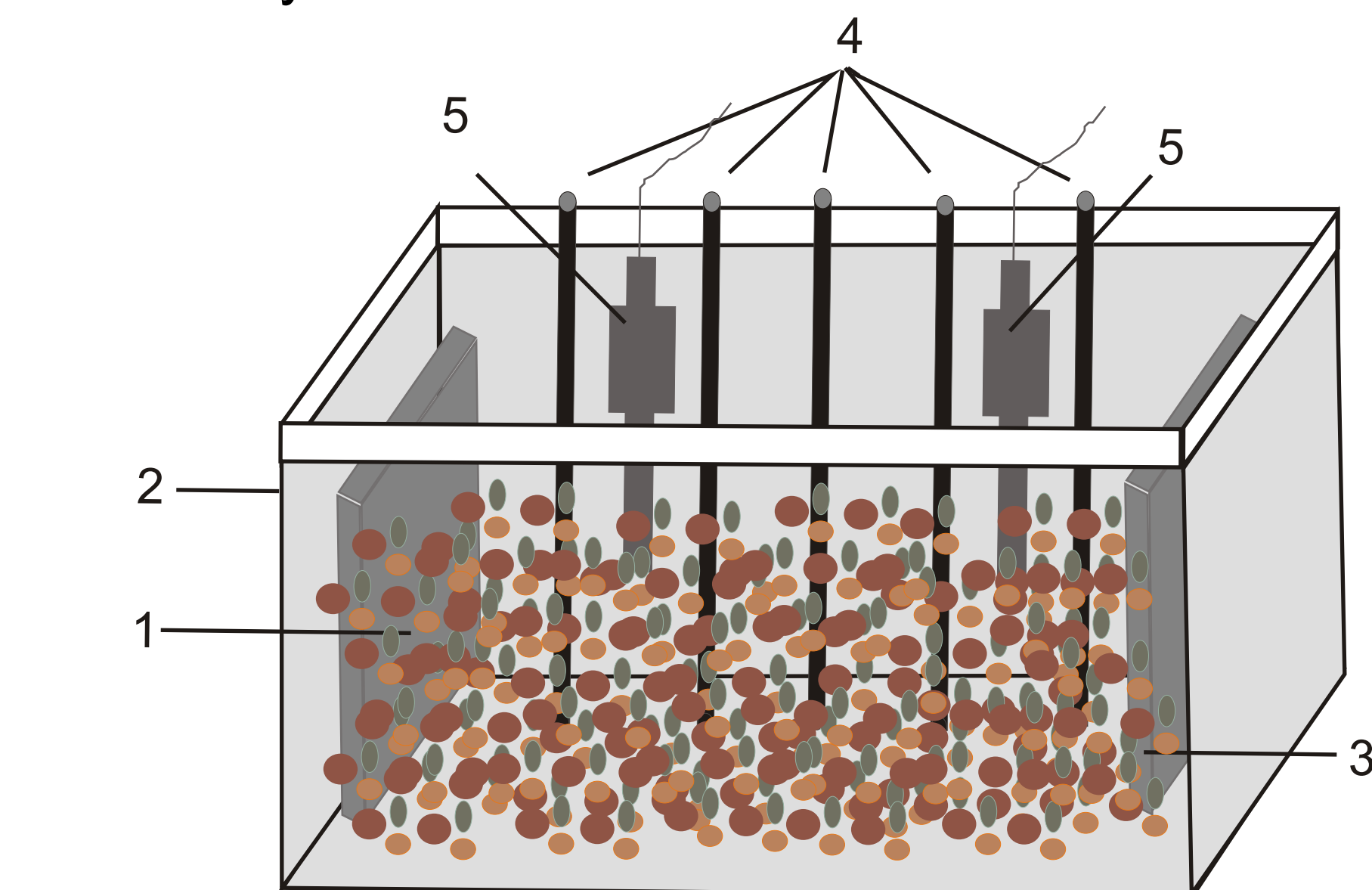
Oba typy experimentů byly spuštěny po dobu 40 - 60 dní podle míry rozkladu elektrod a chlorovaných uhlovodíků.

POPIS AKVÁRIA

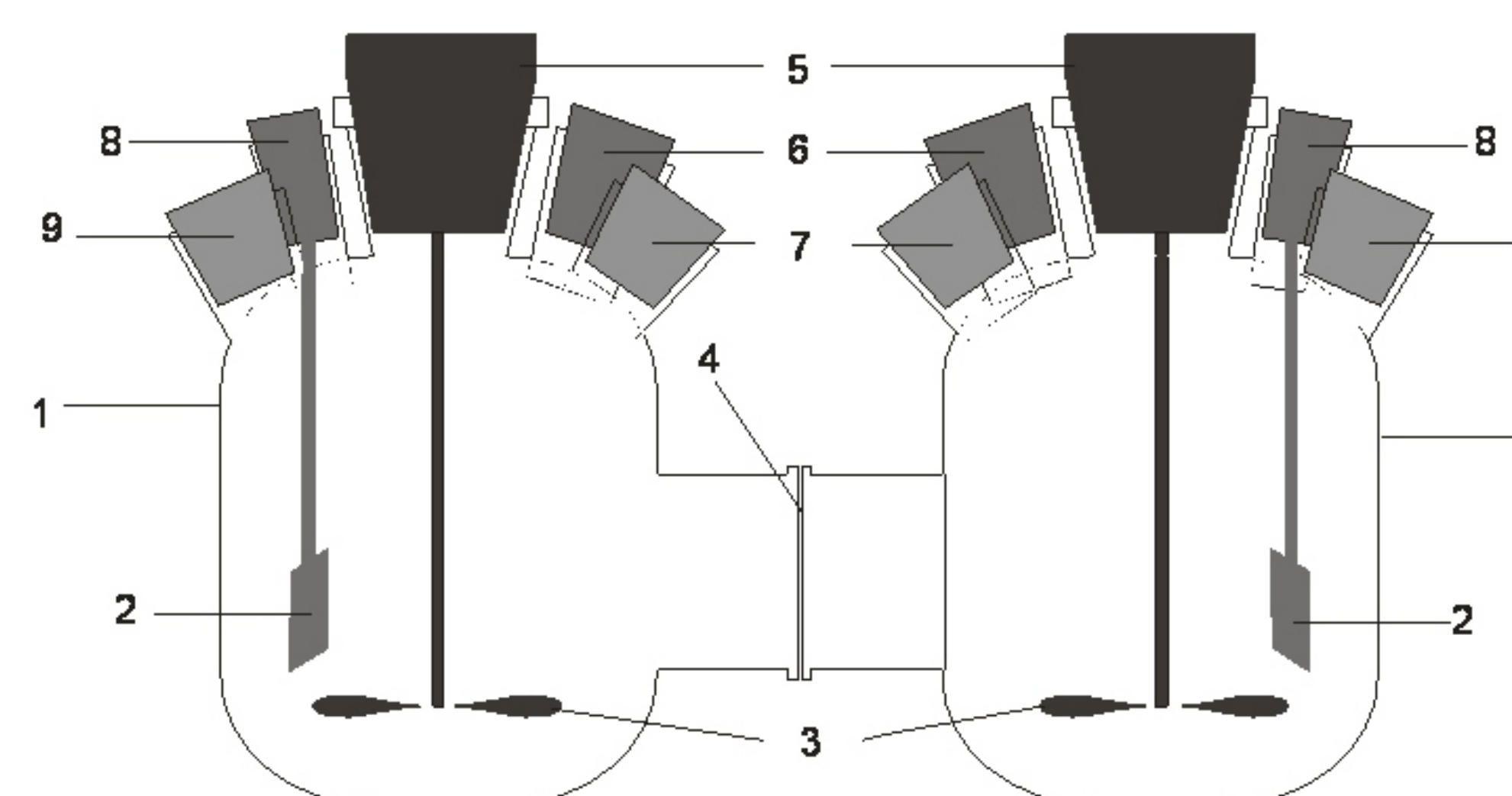
- Skleněná nádoba o velikosti 1,5×0,5×0,5 m
- Deskové elektrody o velikosti 0,25×0,25 m
- Náplň akvária křemitý písek zcela saturovaný vodovodní vodou
- Pracovní napětí o konst. hodnotě $U = 25$ V
- Procházející detekovaný proud v jednotkách mA
- 25 odběrných míst

POPIS SPOJENÝCH MÍCHANÝCH REAKTORŮ

- Skleněné nádoby o objemu $V = 2,5$ l
- Tyčové elektrody o průměru $r = 8$ mm
- Mechanická míchadla
- Procházející detekovaný proud v jednotkách mA
- Odběrné místo pro každý reaktor zvlášť



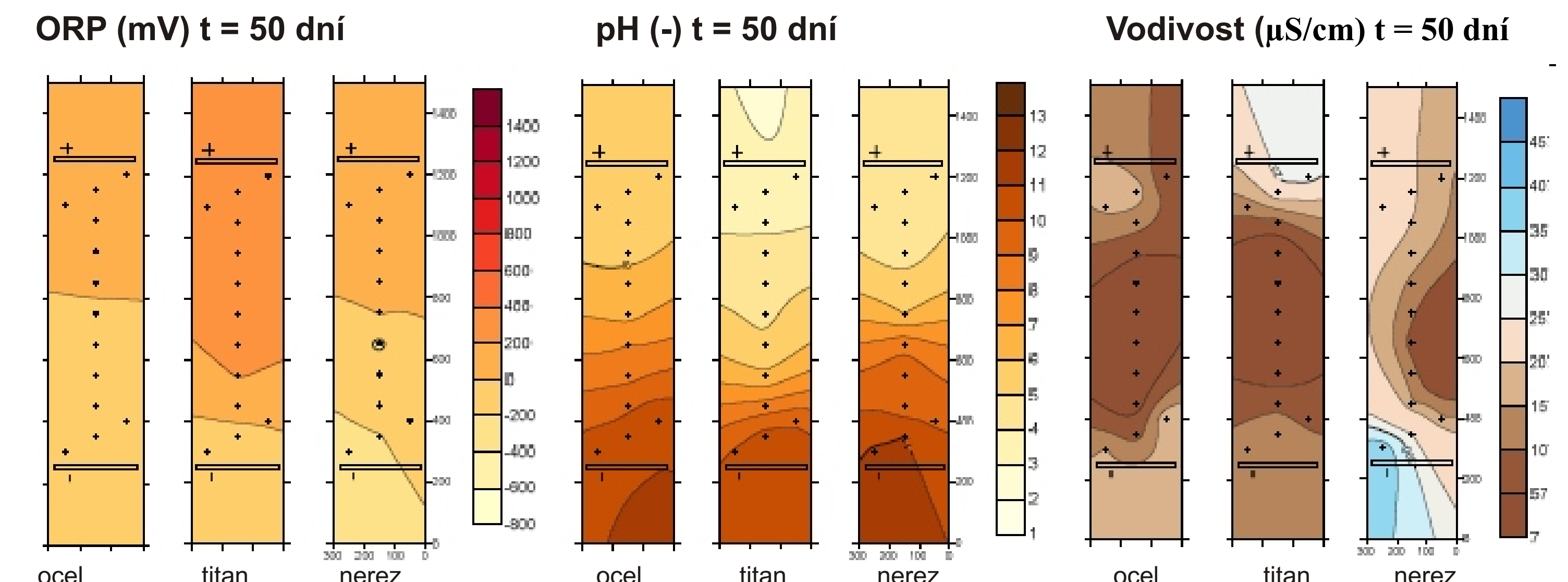
Obr.2. Schéma akváriových testů



Obr.3. Uspořádání reaktorových testů. 1)skleněné nádoby; 2)elektrody; 3)mechanická míchadla; 4)spojení nádob (možnost oddělení membránou); 5)zdroje míchadel; 6,7,8)vstupy pro elektrody; 9)odběrná místa

VÝSLEDKY

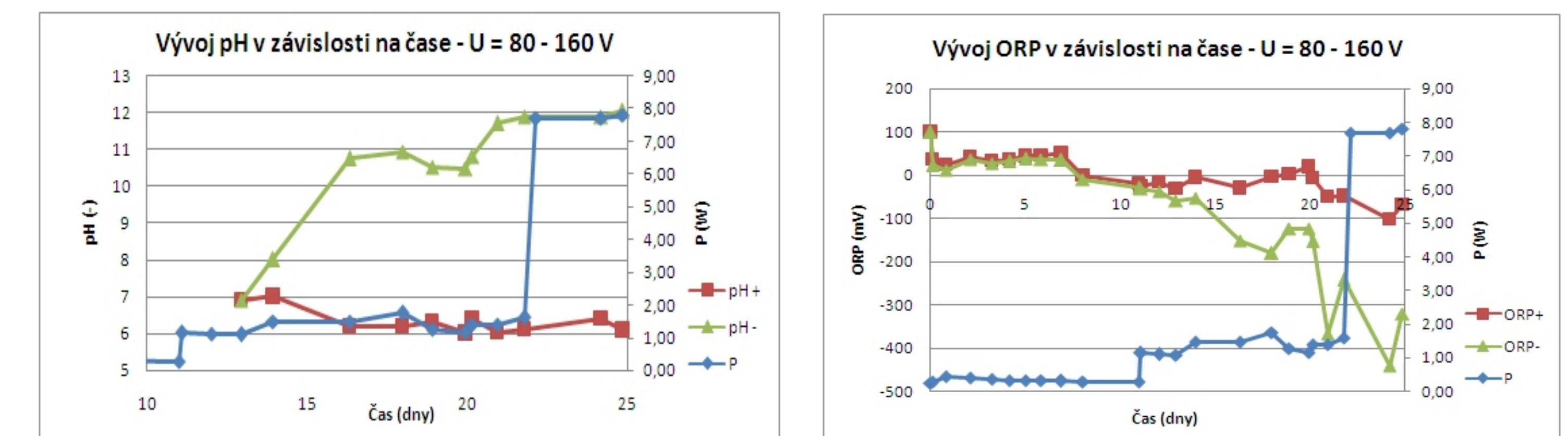
V akváriích se podařilo dosáhnout redukčních podmínek pro všechny typy elektrod. Obecně elektrody ocelové vykazovaly vyšší dosah nižších hodnot ORP a s ním korespondující vyšší pH. U ocelových elektrod došlo během trvání experimentů ke korozi, ovšem nikoli ve velkém rozsahu. Titan jako velmi dobře vodivý materiál nepodléhající korozi je ovšem pro elektroredukcí nevhodný.



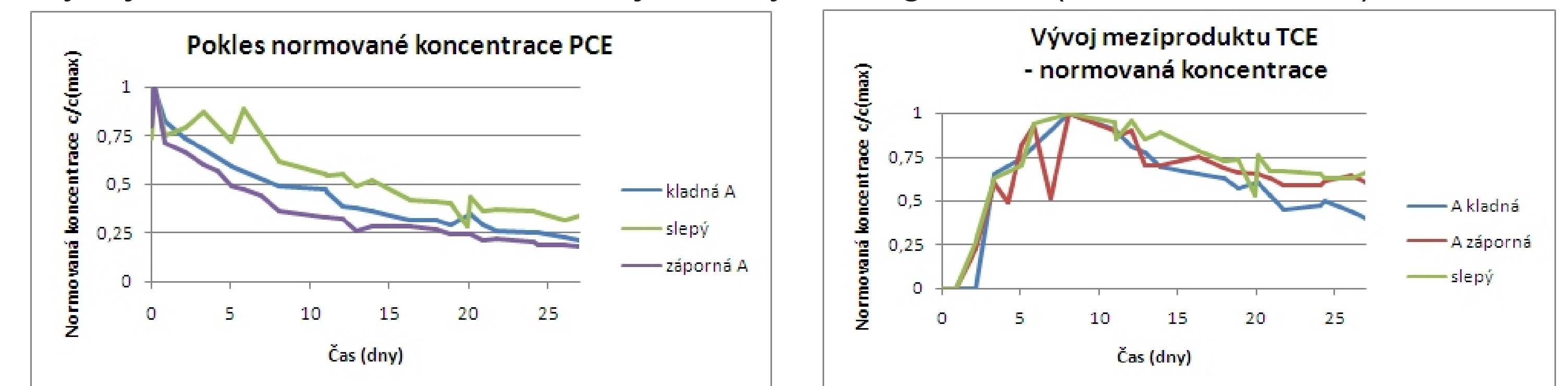
Obr.3. Stav fyzikálně-chemických parametrů v akváriích v čase $t = 50$ dní při konst. napětí $U = 25$ V

Reaktorové testy byly prováděny v různých konfiguracích, a to pouze s elektrodami ze standardní oceli. V uspořádání neodděleném i odděleném došlo k navození redukčních podmínek pro elektroredukcí. Hlavním kontaminantem byl detekován perchlorethylen (PCE), jehož redukcí byly detekovány meziproducty trichlorethylen (TCE), dichlorethylen (cis-1,2-DCE) a vinylchlorid (VC). Pokles PCE dosahoval zpravidla na 20 % až 30 % počáteční koncentrace. V okolí záporné elektrody byl sledován rychlejší pokles PCE a rychlejší nárůst meziproductů. Nejvyšší koncentrace z meziproductů 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 ve významné koncentraci.

Od příkonu $P = 1$ W se začaly u katody tvořit redukční podmínky, viz obr.4 a obr.5.



Obr. 4. Vývoj pH v čase
Obr. 5. Vývoj ORP v čase
Vývoj kontaminantů PCE a TCE je zachycen v grafech (viz obr.5 a obr.6).



Obr. 6. Pokles normované koncentrace kontaminantu PCE
Obr. 7. Vývoj meziproductu TCE

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. 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 FMTUL.

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] <http://clu.in.org> (accessed Oct 13, 2010).