

Potenciál využití ferrátů v sanačních technologiích



Technická univerzita Liberec
Fakulta mechatroniky,
informatiky a mezioborových
studií

Pavel Hrabák, Miroslav Černík, Eva Kakosová, Lucie Kříklavová

Motivace

- K_2FeO_4 komerčně dostupný
- K_2FeO_4 jako „green oxidant“ - náhrada razantních oxidačních činidel využívaných in-situ (Fenton, peroxodisírany)?
- účinnost železanu draselného (K_2FeO_4) na odbourání těkavých halogenovaných organických látek
- jaké jsou podmínky optimální kinetiky odbourávání kontaminace a spotřeby činidla?
- kombinace s dalšími oxidačními činidly?
- manipulace s činidlem

Železan draselný K_2FeO_4

- příprava:
 - suchá oxidace
 - tavení nebo zahřívání oxidů Fe se silnými alkáliemi v kyslíkové atmosféře
 - mokrá oxidace
 - oxidace Fe^{3+} solí chlorem (chlornanem) v alkalickém prostředí
 - elektrochemicky
 - Fe nebo jeho slitiny jako anoda, KOH/NaOH jako elektrolyt
- vlastnosti:
 - kosočtverečná krystalová struktura
 - paramagnetický
 - barva
 - krystalický - černá
 - v roztoku - purpurová
 - hygroskopický

KMnO_4



K_2FeO_4



10 mM KMnO_4



10 mM K_2FeO_4



Reaktivita

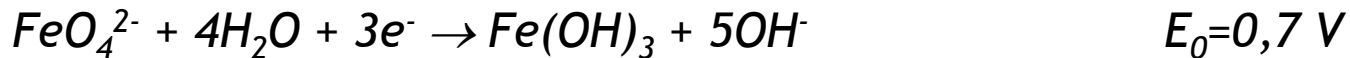
- K_2FeO_4 - nestabilní ve vodných roztocích, spontánní rozklad:



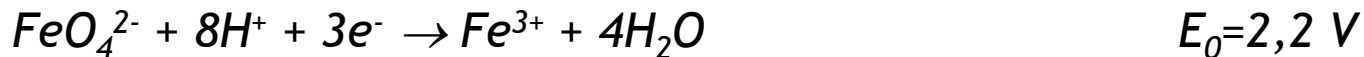
- kromě toho jeho stabilita závisí na:

- pH

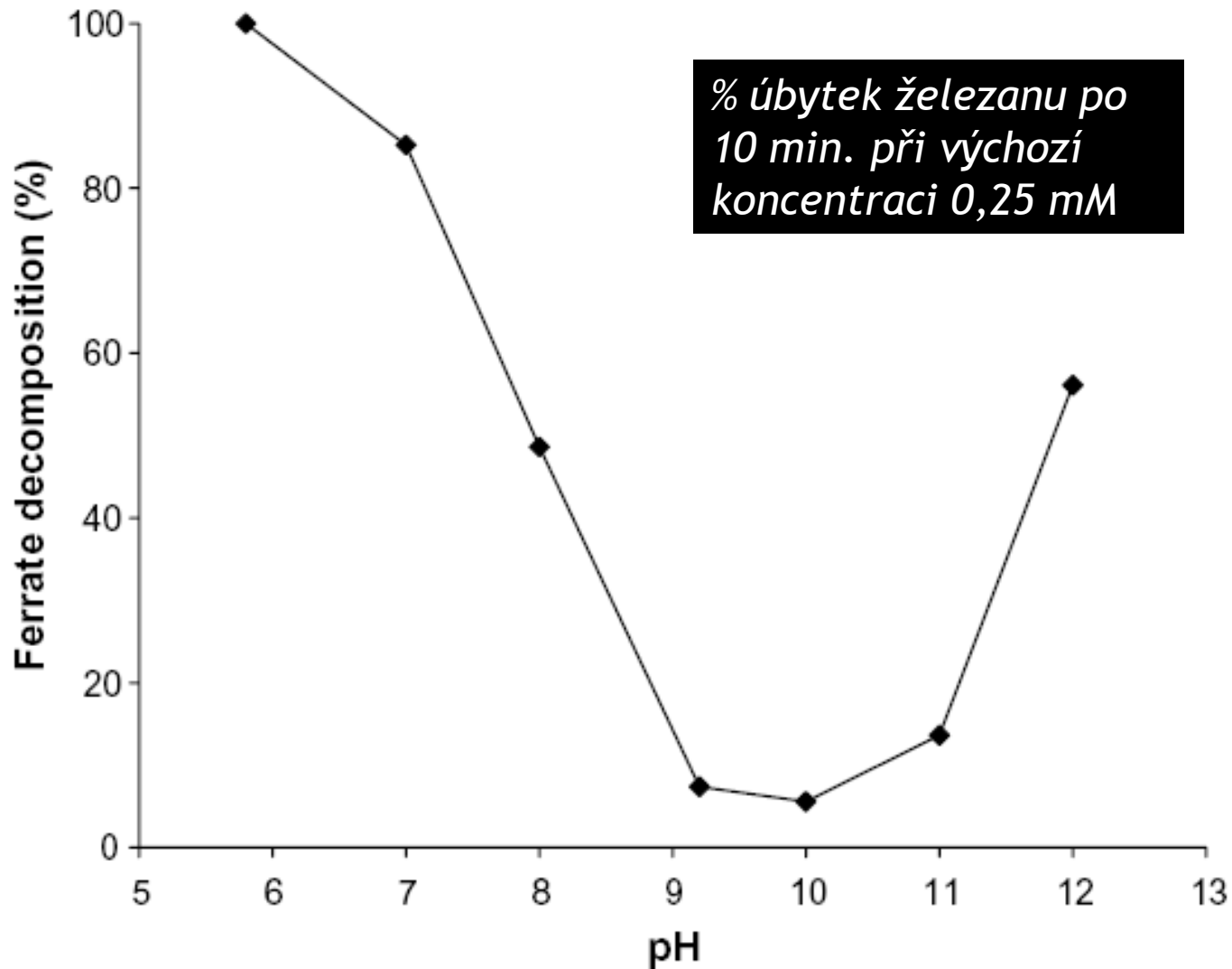
- stabilnější je mezi pH 9 a 10, dále při pH poblíž 14, v alkalické oblasti se uplatňuje reakce



- méně stabilní je v neutrální a kyselé oblasti, uplatňuje se reakce



- teplotě
- koncentraci
- spektrofotometrie při 510 nm

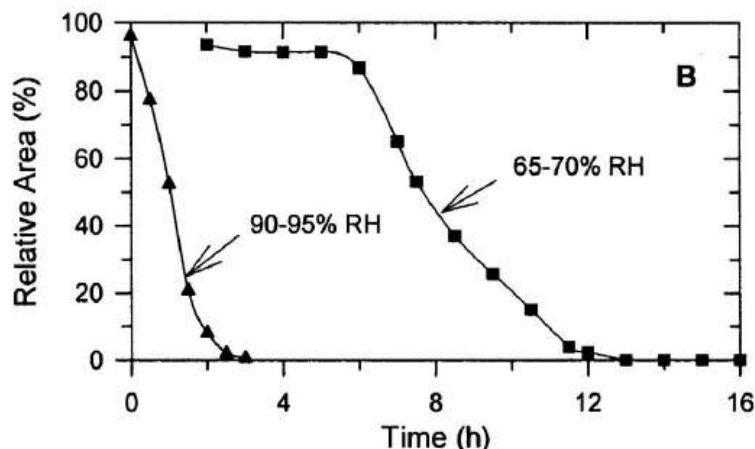


[Nigel Graham a kol. (2004): The influence of pH on the degradation of phenol and chlorphenols by potassium ferrate]

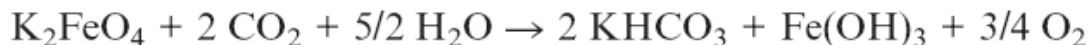
Stabilita na vzduchu

[Libor Machala a kol. (2009): Transformation of Solid Potassium Ferrate: Mechanism and Kinetic of Air Humidity]

- Mössbauerova spektroskopie
- v závislosti na relativní vlhkosti Fe^{6+} přítomen hodiny až dny

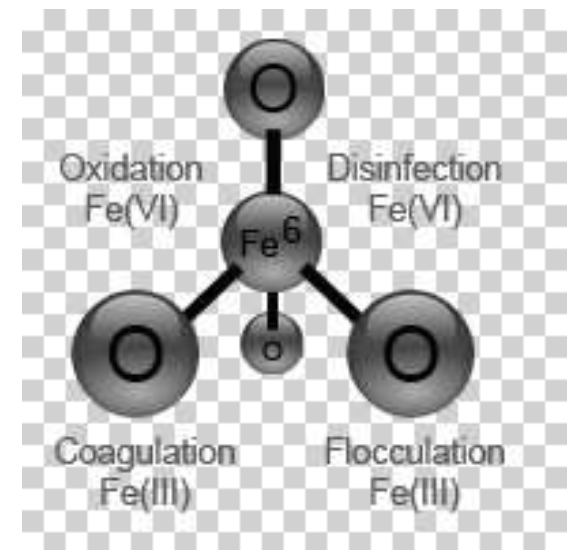


- primárně se formuje $\text{Fe}(\text{OH})_3$, který vytváří kompaktní vrstvu nanopovlaků zabraňující při nižší relativní vlhkosti průniku H_2O a CO_2 k železanu
- při vyšší relativní vlhkosti současně s $\text{Fe}(\text{OH})_3$ rychleji rostou větší krystaly (jednotky μm) KHCO_3 , H_2O a CO_2 mají přístup k železanu → reakce je rychlejší



Využití

- limitováno vysokou cenou → výzkum a pilotní testy
- oxidační, desinfekční účinky Fe^{6+} + koagulační a flokulační účinky Fe^{3+} :
 - příprava pitné vody
 - úprava odpadních, důlních, průsakových vod
 - úprava kalů a sedimentů
- cílové kontaminanty
 - anorganické látky: sulfidy a sloučeniny síry, NH_3 , kyanidy, radionuklidy, těžké kovy
 - organické látky - fenol, anilín, TCE, prekurzory THM, suma
- výhoda
 - netoxické produkty: oxihydroxidy $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- nevýhody
 - nestabilita na vzduchu i v roztoku
 - náročná příprava
 - vysoká cena (120 000 Kč/kg)
- on-site výroba



Laboratorní experimenty

vsádkové testy

- 97% železan draselný (Sigma Aldrich)
 - dávkování: navážka, rozpuštěný ve VV a DV
 - koncentrace železanu: 0,056; 0,2; 0,4; a 1 g/l
 - výchozí pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 a 10
- kontaminace
 - dvě NAPL (chlorbenzen + toluen, chlorované etheny + ethany + methany)
 - standard s 53 VOC (EPA 8260)



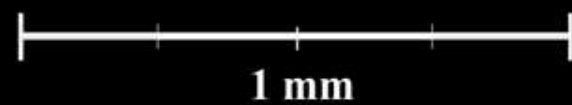
Doplňující experimenty

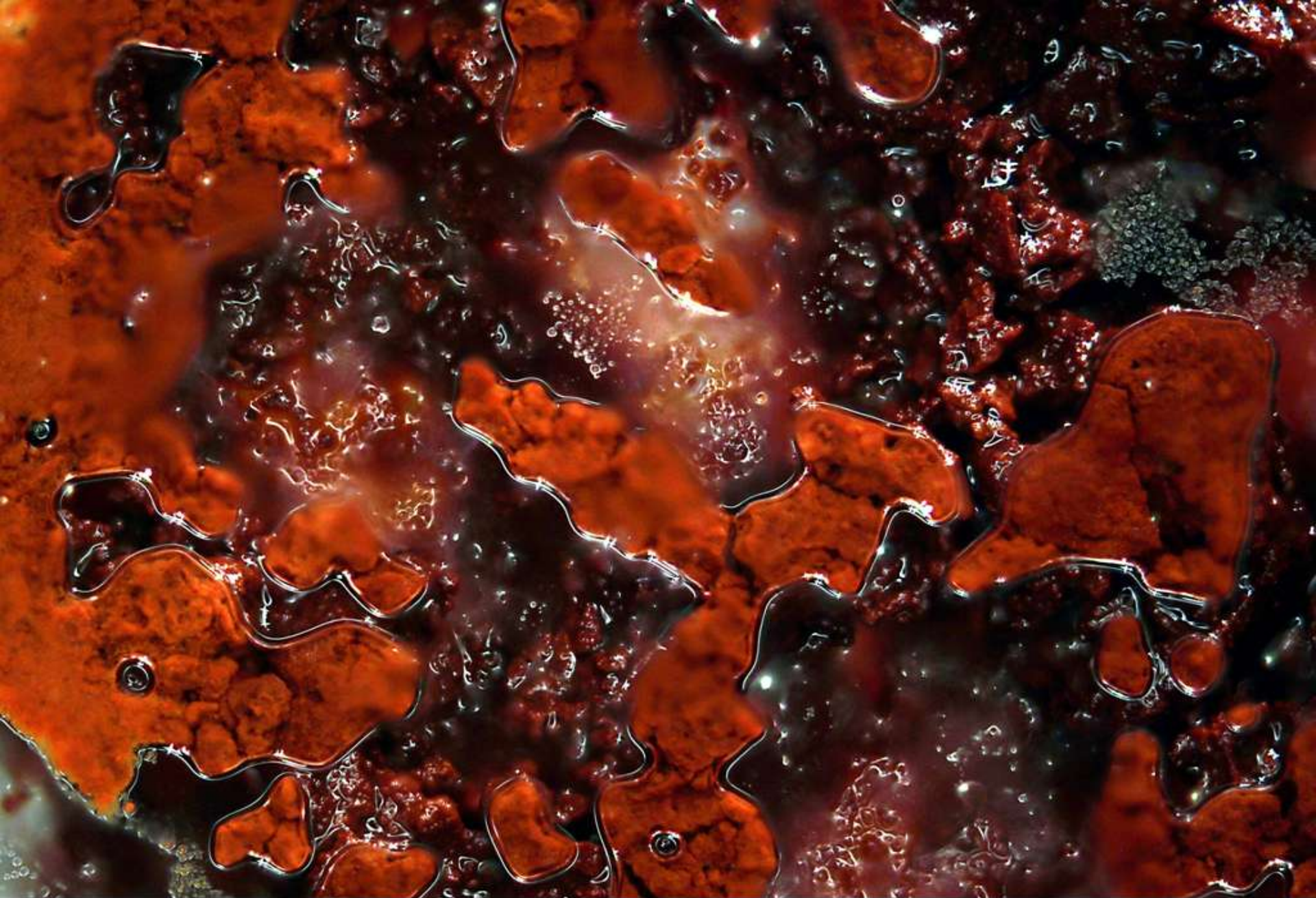
- kombinace železanu (1,42 g/l) a H_2O_2 (0,95 g/l)
- sledování stability železanu optickým mikroskopem - účinky vzdušné vlhkosti (snímání: 0, 3, 5, 8, 24, 48, 96 hod.)
 - 40 % železan (dodavatel ÚPOL)
 - 97 % železan (Sigma Aldrich)

rozdíl mezi sypaným (40 %) a hutněným (97 %) materiálem :

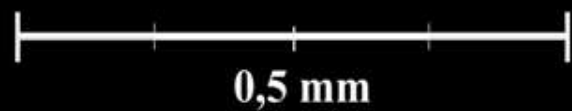


Výzkumné centrum ARTEC
Technická univerzita v Liberci



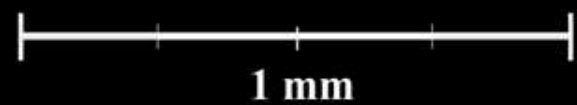


Výzkumné centrum ARTEC
Technická univerzita v Liberci



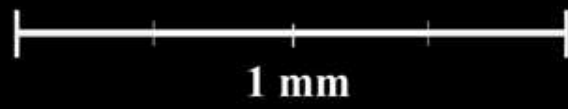


Výzkumné centrum ARTEC
Technická univerzita v Liberci



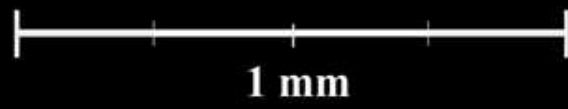


Výzkumné centrum ARTEC
Technická univerzita v Liberci



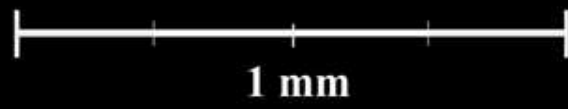


Výzkumné centrum ARTEC
Technická univerzita v Liberci



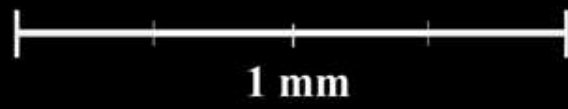


Výzkumné centrum ARTEC
Technická univerzita v Liberci





Výzkumné centrum ARTEC
Technická univerzita v Liberci



Výsledky

- alkalická a neutrální oblast → účinnost odstranění VOC \cong 30%
 - 100% destrukce bylo dosaženo pouze pro TCE
- mírně kyselá oblast:
 - 100% odstranění PCE; 80% odstranění 1,1,2 - TCA; 74% odstranění 2,2 - dichlorpropanu
- silně kyselá oblast:
 - 98% odstranění chlorbenzenu
- vyšší účinnost odstranění polutantů při nižším výchozím pH a při nižší koncentraci železanu
- kombinace dvou silných oxidačních činidel se neprokázala v provedeném uspořádání jako lepší v porovnání se samostatně aplikovanými činidly
- pozorován nárůst pH u všech vzorků → další testy se stabilizací pH pomocí pufrů
- teplota beze změn
- hutněním dosaženo stabilizace na vzduchu

Závěr

- železan bude z cenových důvodů těžko hledat uplatnění obecně
- přívlastek „green“ není na místě při energetické náročnosti výroby a spotřebě dalších nepříliš green chemikálií
- v in-situ sanačních technologiích je vzhledem k reaktivitě obtížně použitelný
- v jiných technologiích vody může být perspektivní
- další ověření jeho účinnosti při rozkladu cílových polutantů je nutné

Děkuji za pozornost
a podporu

- výzkumný projekt MŠMT
číslo 1M0554