



TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Institute for Nanomaterials, Advanced
Technologies and Innovation ■

Přímé měření produktů methan, ethan, ethen při redukční dehalogenaci kontaminované vody

Eva Kakosová, Vojtěch Antoš, Lucie Jiříčková, Pavel Hrabák,
Miroslav Černík, Jaroslav Nosek

Úvod

- Motivace
- Teoretický základ nutný k výpočtu
 - Henryho konstanta
 - Jaká konstanta je ta správná a jak neztratit hlavu.
- Popis systému
 - Konstrukční uspořádání
- Kalibrace systému
- Ukázka naměřených dat
- Závěr, diskuze a plány do budoucna

Teoretický úvod k reduktivní dehalogenaci.

Proč to děláme?

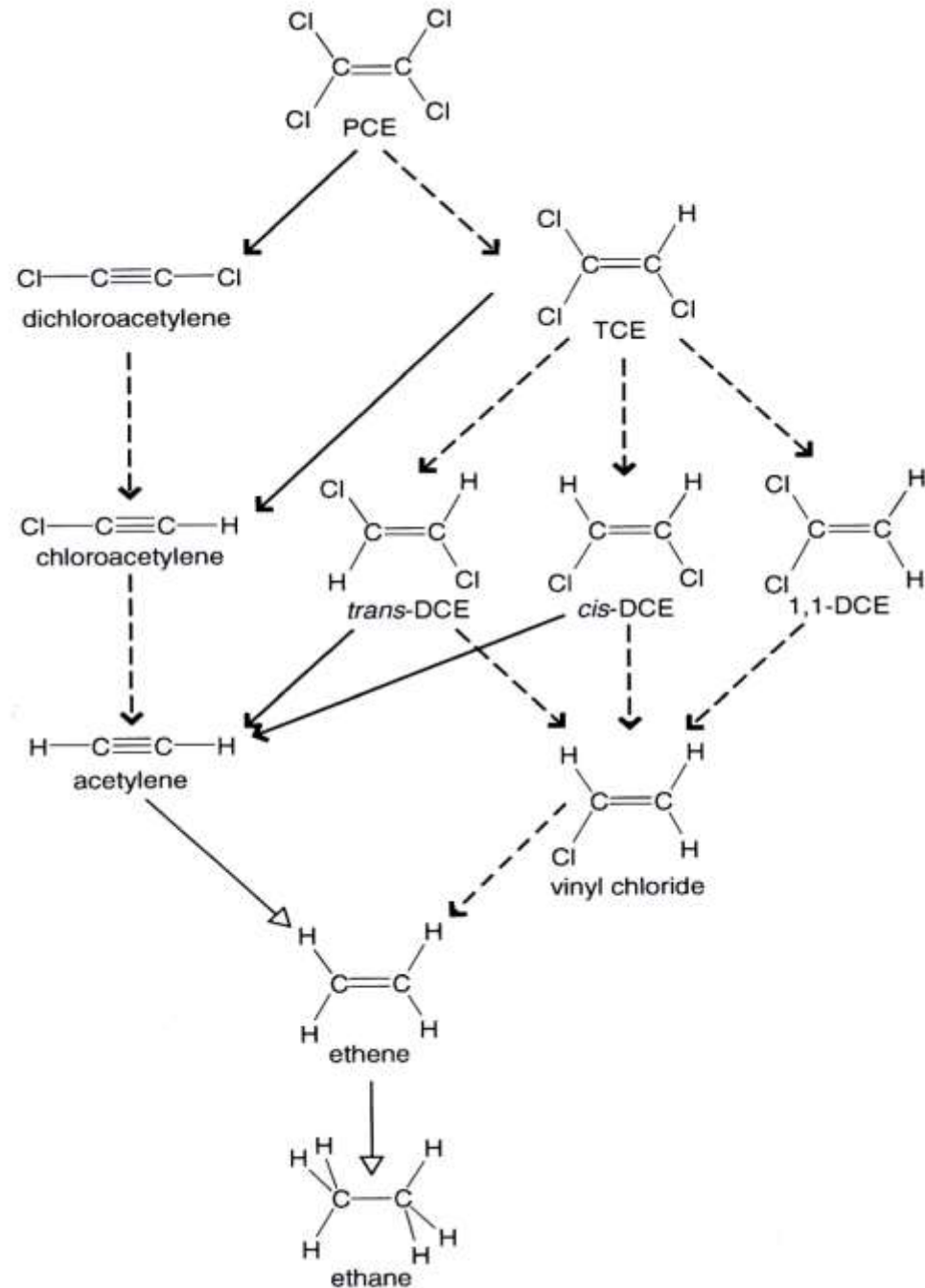
- Cílem je sledování meziproduktů a produktů reduktivní dechlorace.
- Motivace:
 - Detailnější pochopení procesu reduktivní dechlorace
 - Sledování kinetiky experimentů
- Chlorované etheny
 - PCE → TCE → cis-DCE → VC → Ethen
- Chlorované ethany
 - 1,1,1-TCA → 1,1-DCA → CA → ethan
- Chlorované methany
 - CT → CF → MC → methan

Princip rozkladu

Cwiertny a Scheber 2010

-- > Hydrogenolýza

- > β -eliminace



Měření TOL, Henryho zákon

- Chromatografické metody vhodné na těkavé organické látky dělíme na metody *statické* (Jalbert a kol., Johnson a kol., Kampbell a kol.) a metody *dynamické*
- Henryho zákon, $p = K_H \cdot x$

p – parciální tlak (atm)

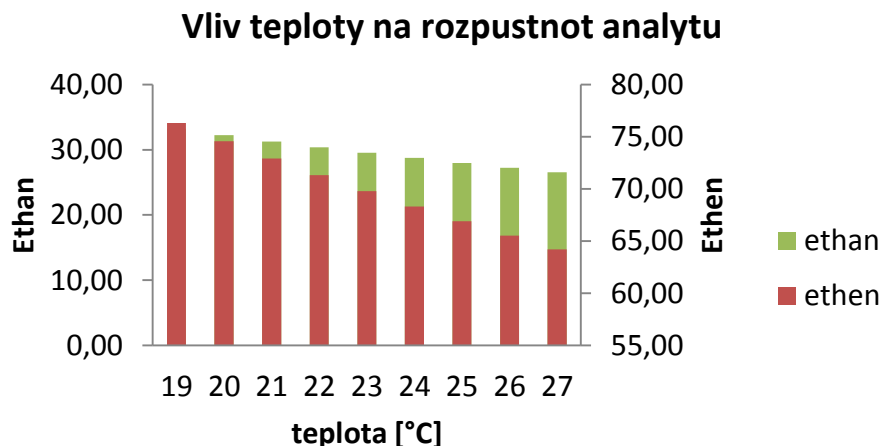
x – molární podíl látky ve vodné směsi (mol)

K_H - Henryho konstanta (atm/mol)

Wilhelm a kol. 1977, Chem. Rev. 77; 219-262.

- $H=1/[\exp\{(A+B/T+C \ln (T/K)+DT)/R\}]$

- Rolf Sander, Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent Atmos. Chem. Phys., 15, 4399-4981, 2015
- <http://www.atmos-chem-phys.net/15/4399>
 - Zahrnuje 17350 konstant pro 4632 látek z 689 referencí.



Konstrukční řešení

- Perkin Elmer Clarus 580 s detektorem FID, kolona GASPRO 30 m x 0.25 mm
- Reaktor o objemu 2.5 l
- Design experimentu:
- První 24 h pouze míchání
- Kontinuální měření (metoda á 45 min)
- Vzorkování na TOL, změření na fyz.-chem. parametry (pH, Eh, σ , T), kontrola napětí

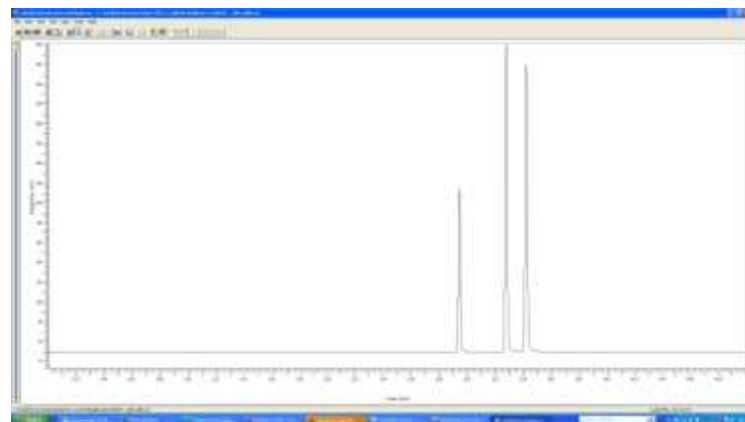
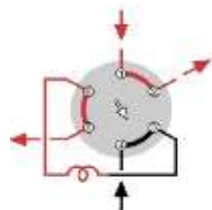
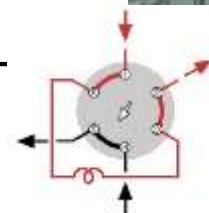
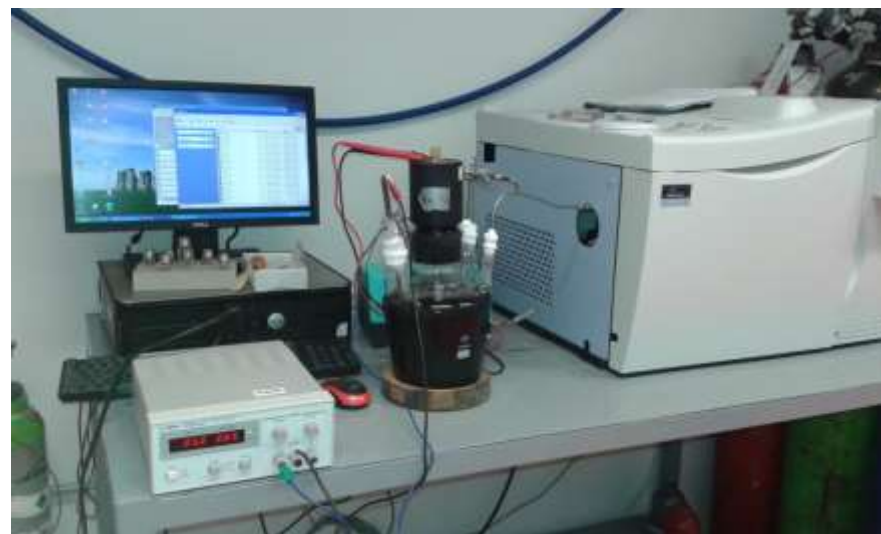
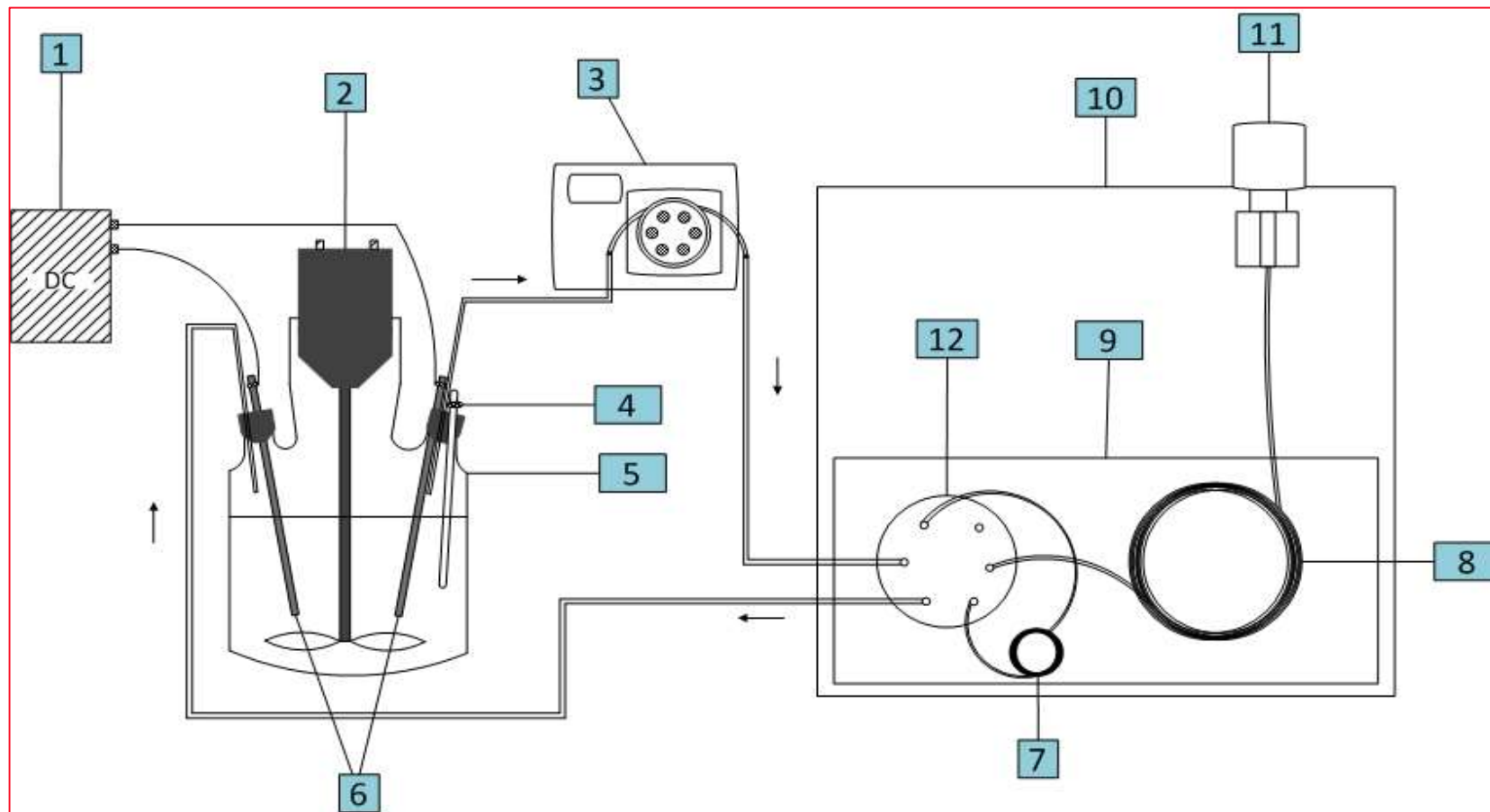


Schéma zapojení reaktoru



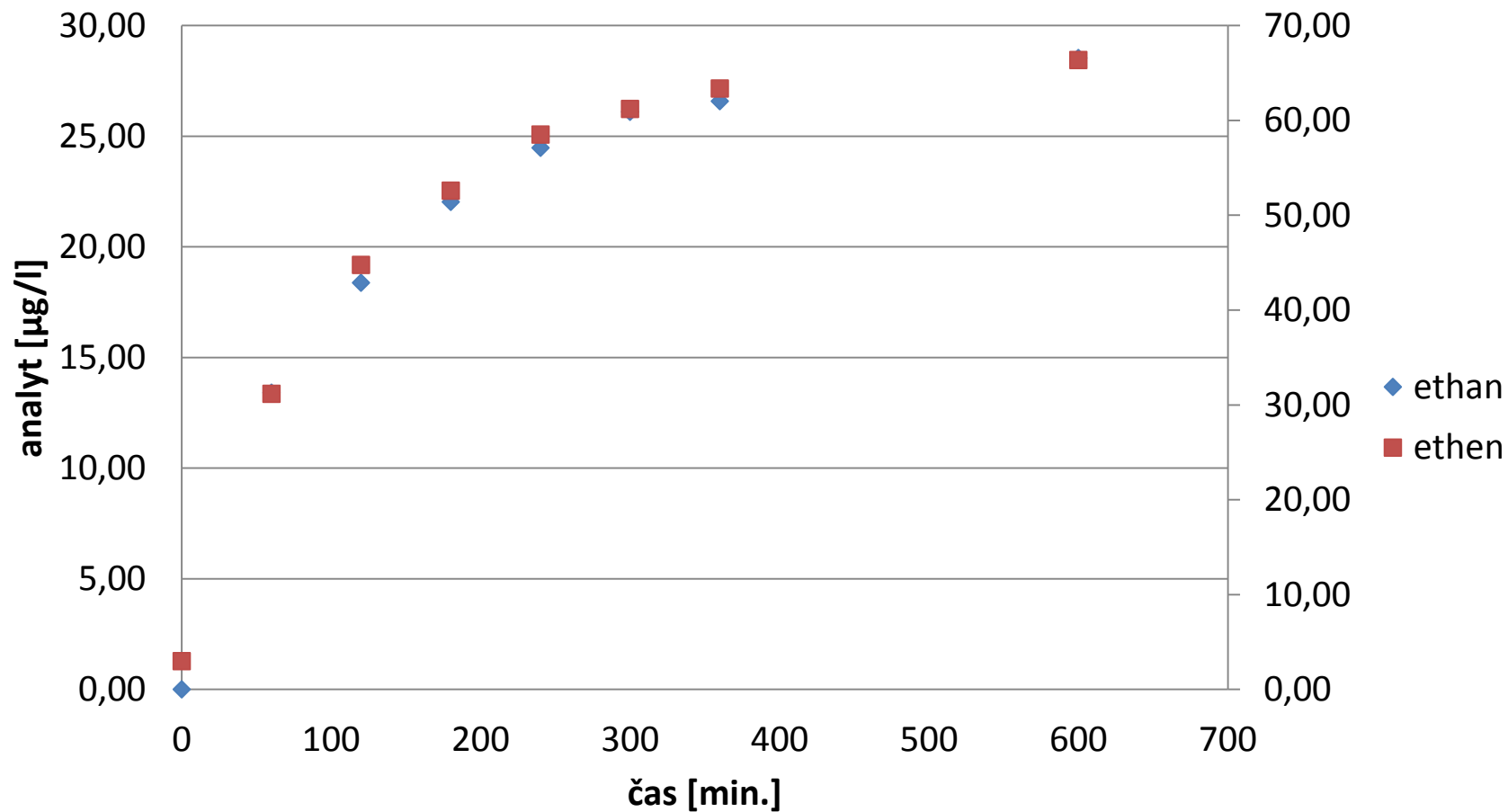
1 – zdroj stejnosměrného proudu, 2 – míchadlo, 3 – peristaltické čerpadlo, 4 – vzorkovací port, 5 – reaktor, 6 – elektrody, 7 – náplňová smyčka, 8 – chromatografická kolona, 9 – pec plynového chromatografu, 10 – plynový chromatograf (GC), 11 – plamenoionizační detektor (FID), 12 – šesticečný ventil

Kalibrace plynů

- Saturace vody, následné rozředění
- Kalibrace přes dva hmotnostní kontroléry – probubláváním reaktoru naplněného vodou
- Kalibrace plynů přímo na vstup do GC
- Zásobní lahev Linde 500 ppm (methan, ethan, ethen) v syntetickém vzduchu

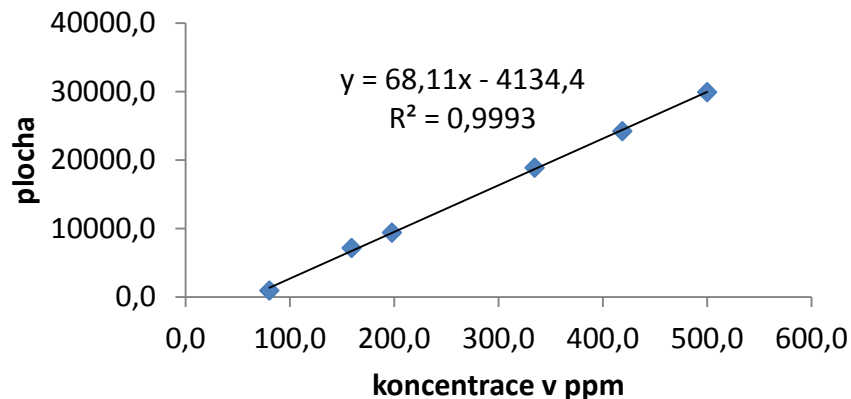


Saturace vody



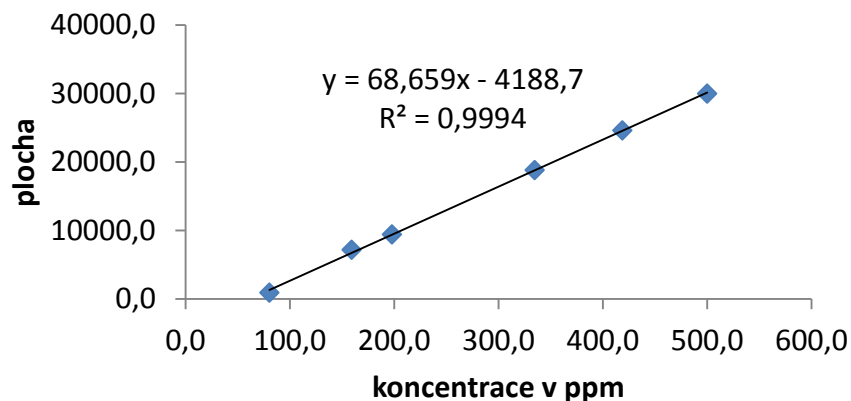
Kalibrační křivky přes hmot. regulátory probubláváním

ethan

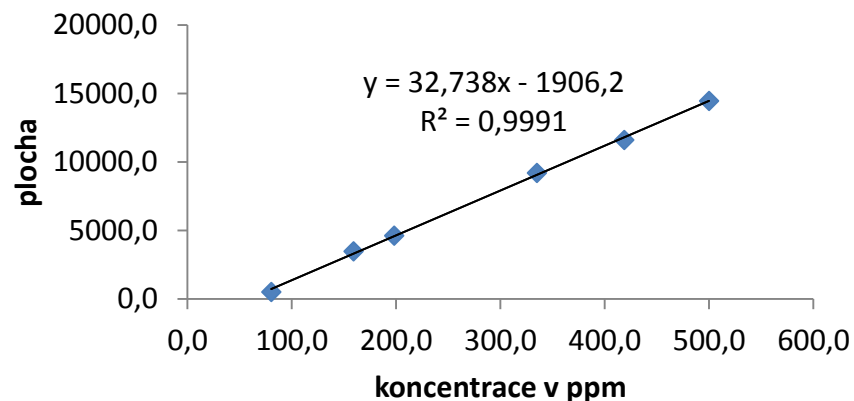


| koncentrace vstup [ppm] | Procentuální směrodatná odchylka (n=10) | | |
|-------------------------|---|-------|-------|
| | Methan | Ethan | Ethen |
| 80,3 | 2,07 | 1,94 | 1,66 |
| 159,2 | 3,19 | 2,50 | 1,71 |
| 198,0 | 2,22 | 1,63 | 1,17 |
| 334,8 | 2,50 | 1,87 | 1,39 |
| 418,6 | 3,99 | 2,78 | 1,77 |
| 500,0 | 4,96 | 3,95 | 3,21 |

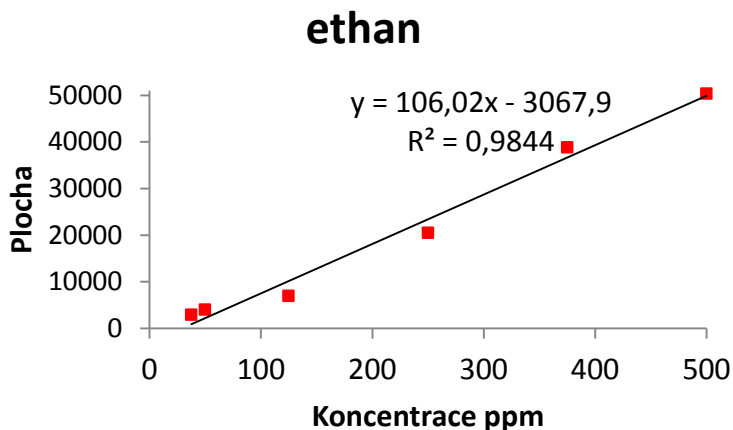
ethen



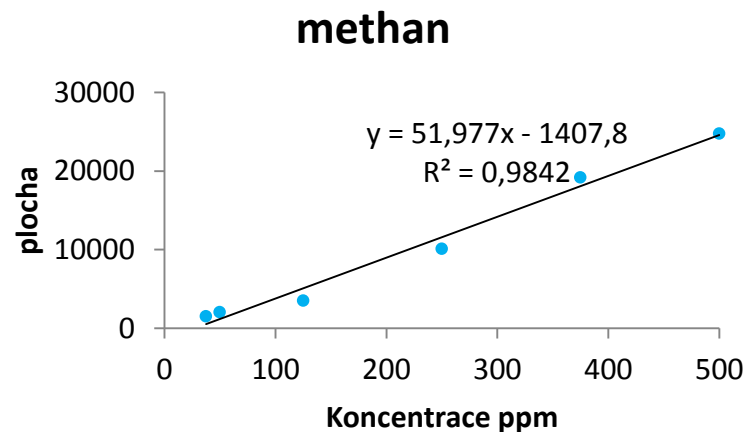
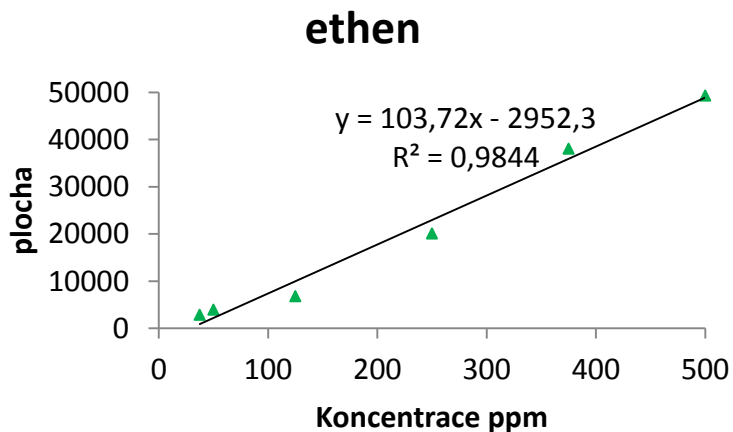
methan



Kalibrační křivky, vstup přímo

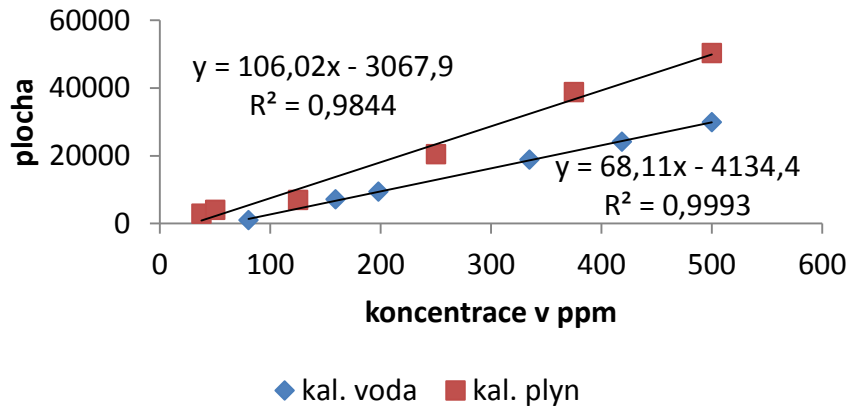


| koncentrace vstup [ppm] | Procentuální směrodatná odchylka | | |
|-------------------------|----------------------------------|-------|-------|
| | Methan | Ethan | Ethen |
| 37,5 | 1,97 | 2,23 | 2,21 |
| 50 | 1,52 | 1,38 | 1,39 |
| 125 | 0,53 | 0,65 | 0,54 |
| 250 | 3,54 | 3,35 | 3,44 |
| 375 | 0,44 | 0,49 | 0,53 |
| 500 | 1,06 | 1,02 | 1,03 |

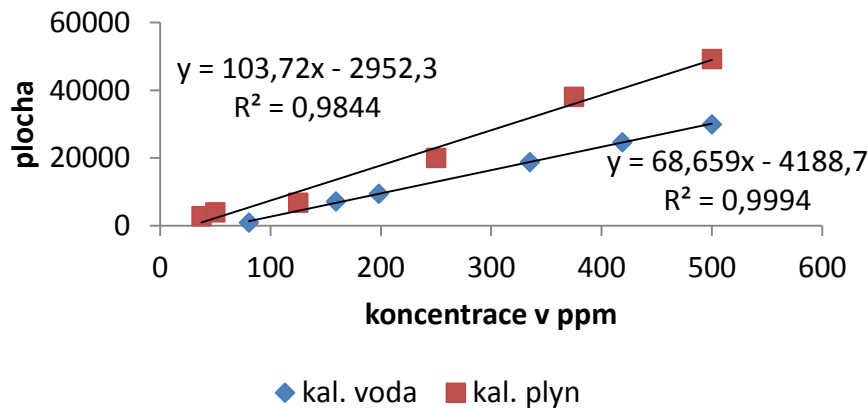


Porovnání dvou přístupů ke kalibraci (plyn versus saturace vody)

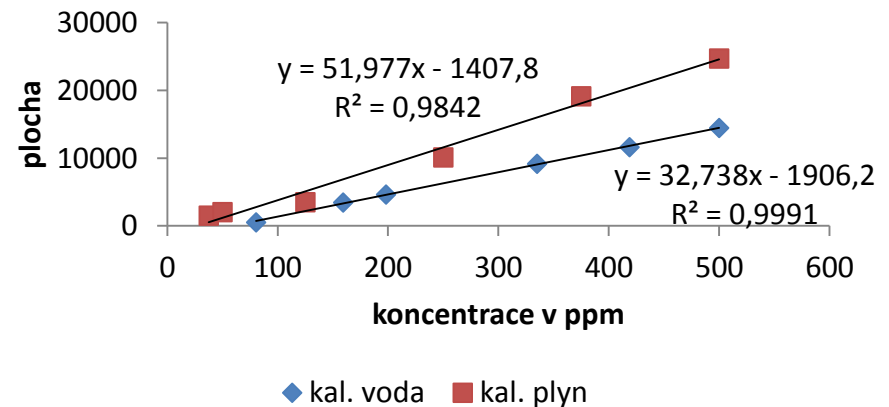
Ethan



Ethen

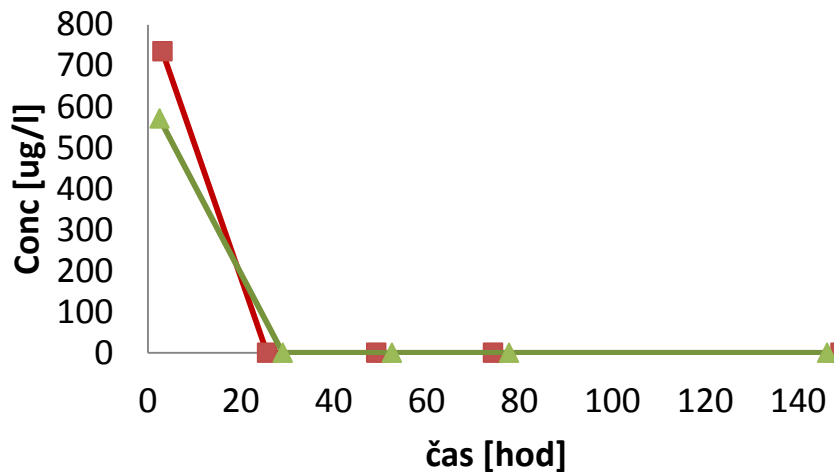


Methan



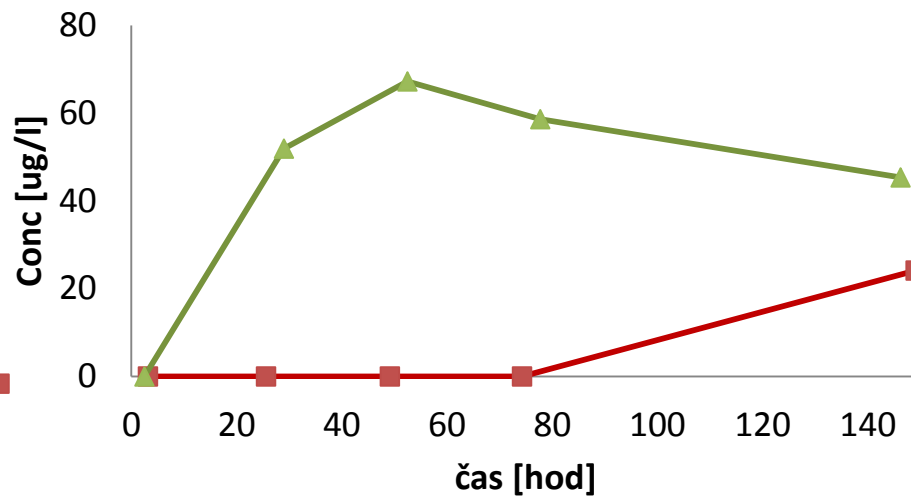
Ukázka naměřených dat

PCM



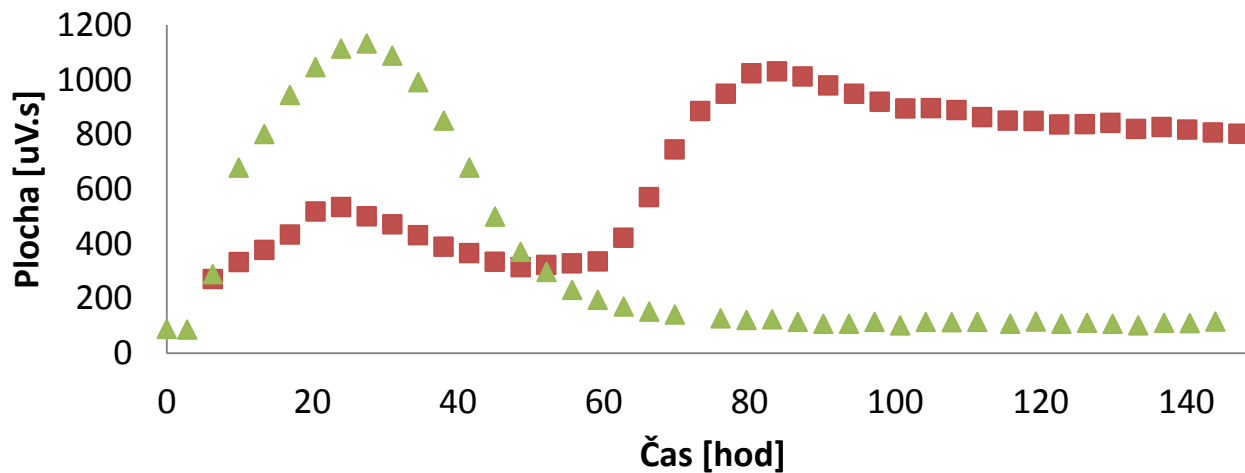
■ R03 - STARAx.+DC ▲ R02 - STARAx.

DCM



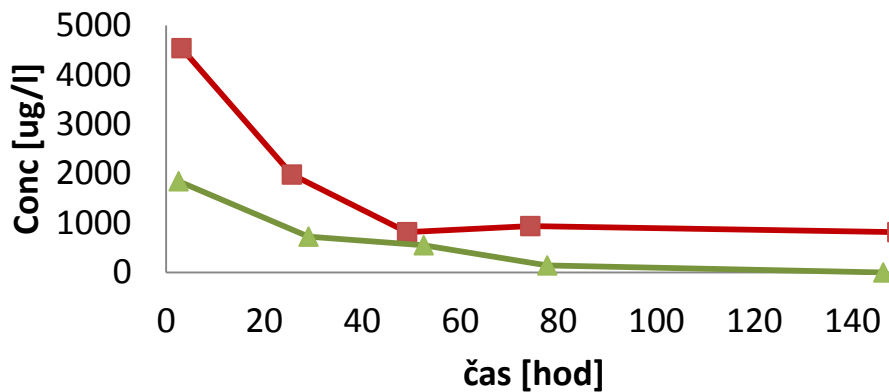
■ R03 - STARAx.+DC ▲ R02 - STARAx.

Methan



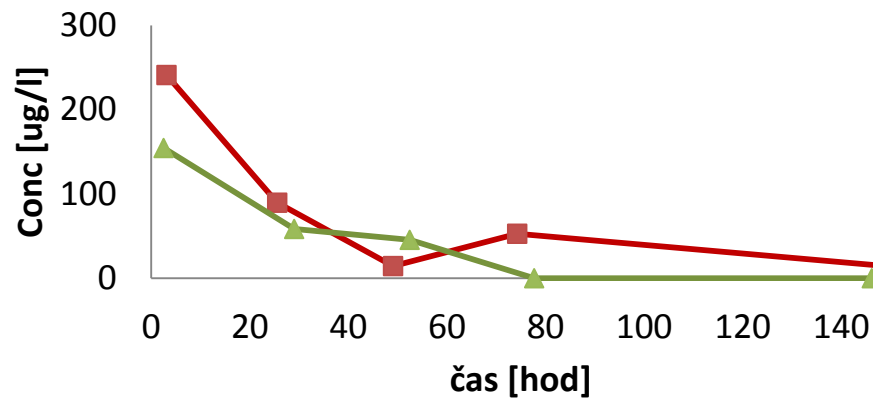
■ R03 - STARAx.+DC ▲ R02 - STARAx.

PCE



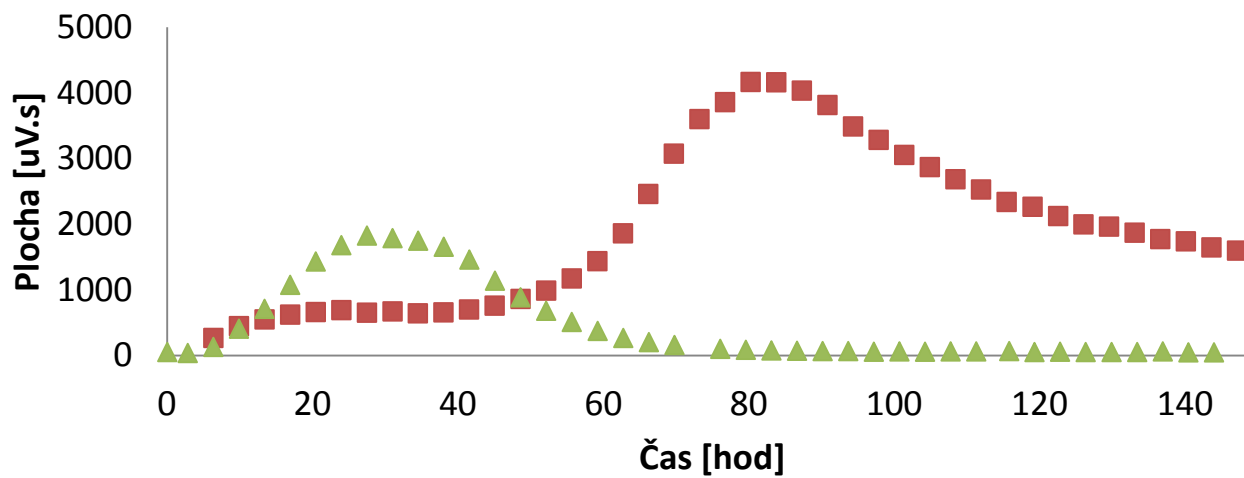
■ R03 - STARAx.+DC ▲ R02 - STARAx.

TCE



■ R03 - STARAx.+DC ▲ R02 - STARAx.

Ethen



■ R03 - STARAx.+DC ▲ R02 - STARAx.

Závěr

- Cílem práce bylo zkonstruování míchaného reaktoru s přímým vstupem do GC pro měření produktů reduktivní dehalogenace
- Vývoj metody, separace analytů, zkouška těsnosti systému a zejména kalibrace rozpuštěných plynů
- Budoucnost → Identifikace a kalibrace acetyleny, testování dehalogenace stejnosměrným proudem, zkoušení suspenzí částic elementárního železa a jejich vlivu na kinetiku reakce a vznikající produkty/meziprodukty.

Výzkum prezentovaný v tomto článku byl podpořen projektem **TE01020218** „Ekologicky šetrné nanotechnologie a biotechnologie pro čištění vod a půd“, operační program: TE – Program Technologické agentury ČR na podporu rozvoje dlouhodobé spolupráce ve výzkumu, vývoji a inovacích mezi veřejným a soukromým sektorem „Centra kompetence“.

PODĚKOVÁNÍ