

GEOCHEMICKÝ MODEL VÝVOJE ZMĚN CHEMISMU PODZEMNÍ VODY PŘI ODSTRAŇOVÁNÍ ŠESTIMOCNÉHO CHROMU POMOCÍ PŮSOBENÍ STEJNOSMĚRNÉHO ELEKTRICKÉHO POLE V PROSTŘEDÍ REAKTIVNÍ KOLONY VYPLNĚNÉ ŽELEZNÝMI PILINAMI

Mgr. Vendula Ambrožová, RNDr. Jaroslav Hrabal – MEGA a.s.
Ing. Jaroslav Nosek Ph.D. – TUL

Patenty chráněné technologie, které fungují

Schéma principu sanace CLE pomocí elektrického proudu, autor: MEGA, TUL

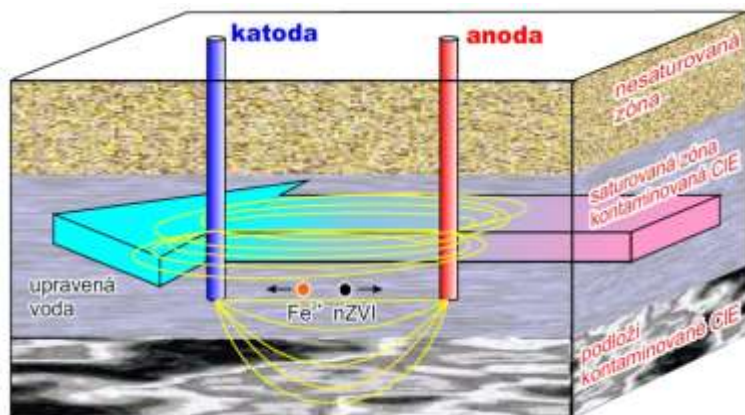
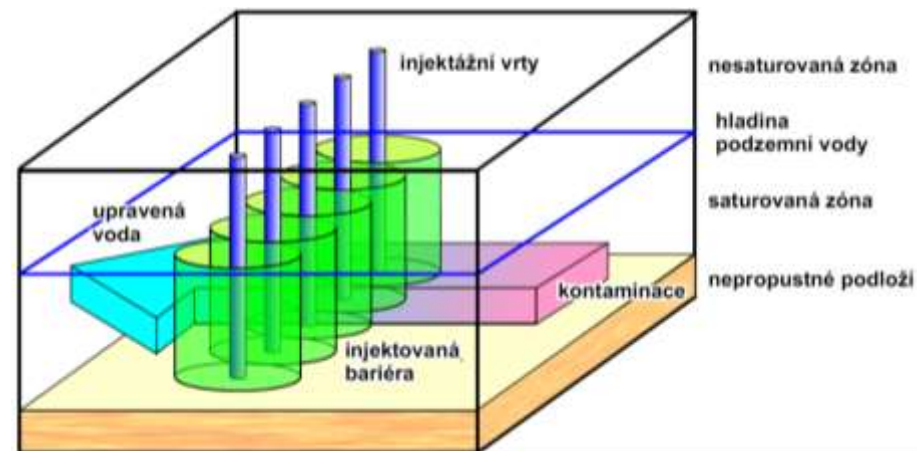
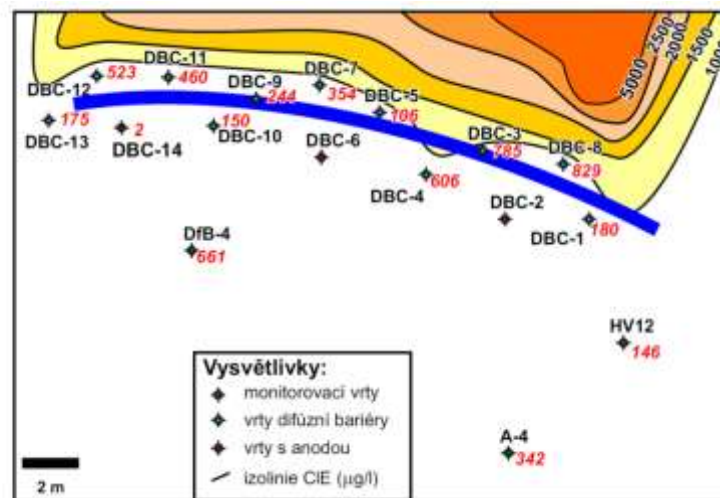
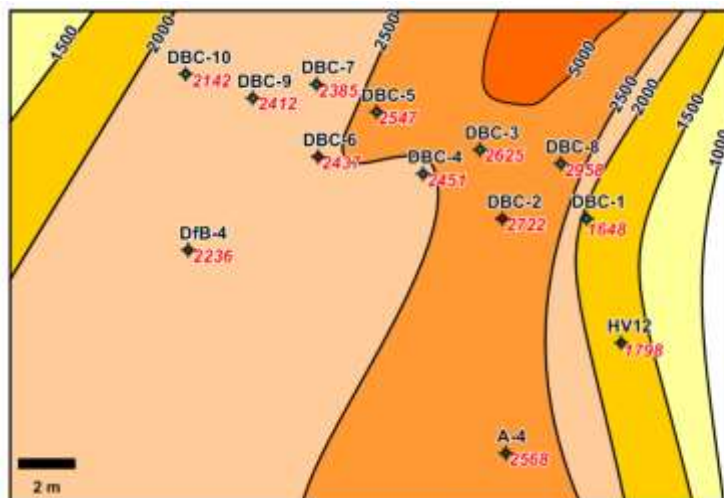


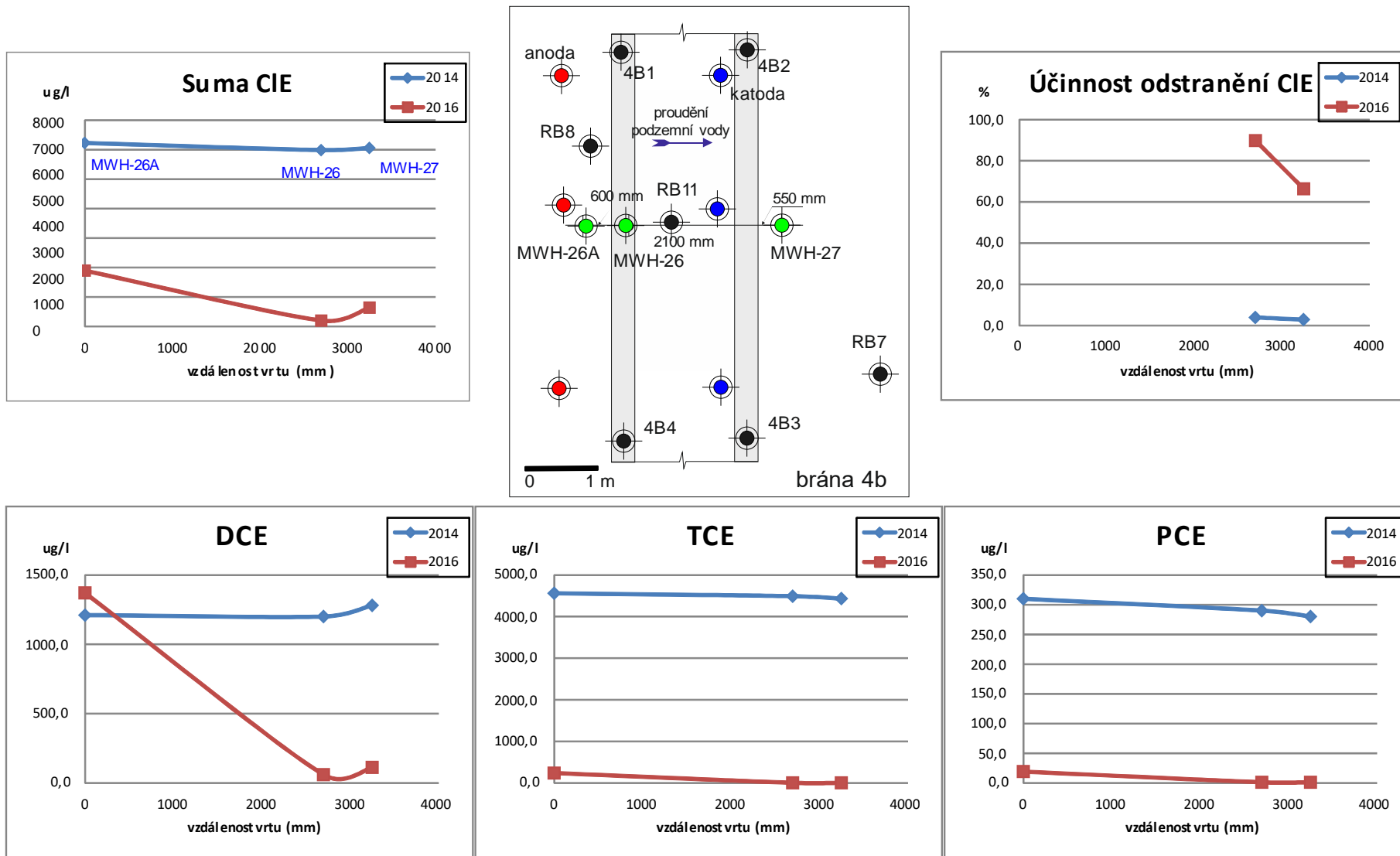
Schéma principu sanace CLE pomocí difúzní reaktivní bariéry, autor: MEGA, TUL, UPOL



Grafy koncentrace CLE před a po zapojení difúzní reaktivní bariéry, MEGA



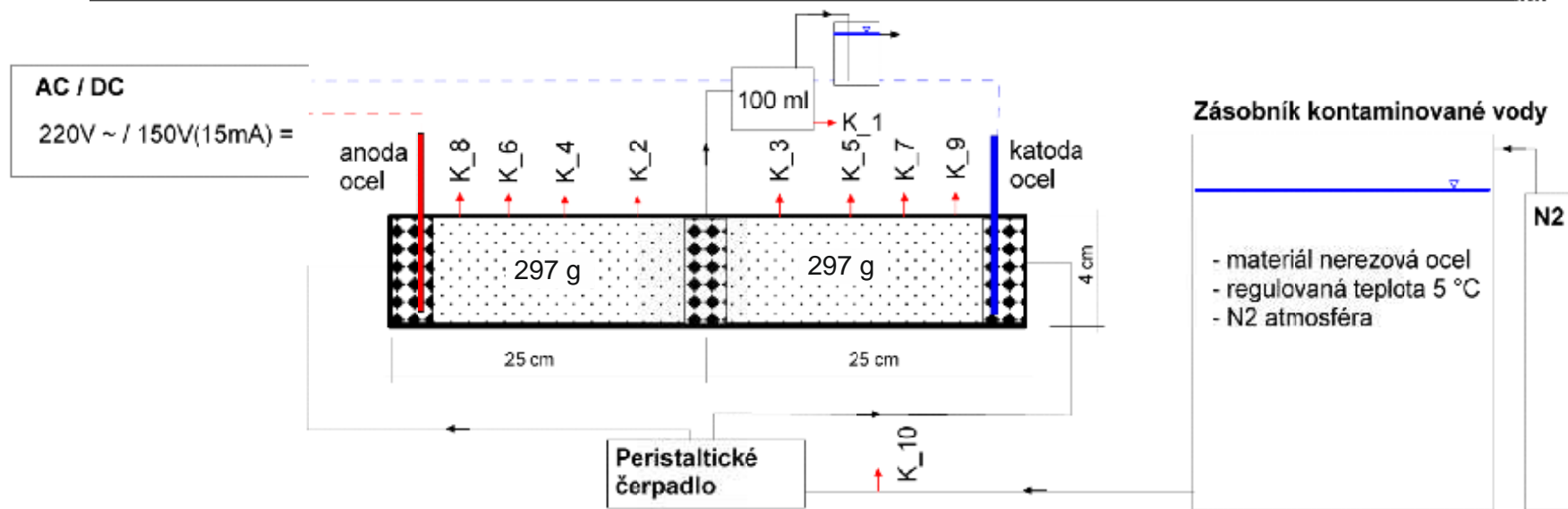
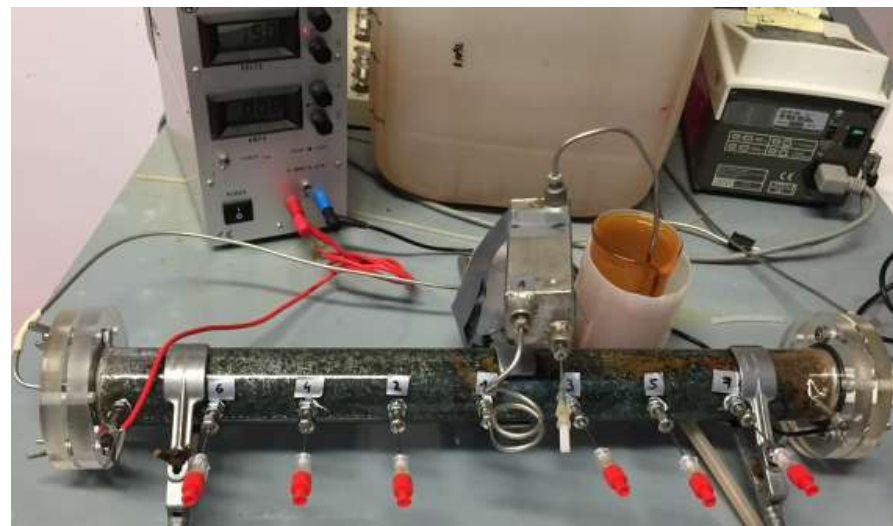
Kontaminace chlorovanými alifatickými uhlovodíky



Obr: grafy změn koncentrací jednotlivých CLE před a po obnovení reaktivity brány, MEGA, EPS

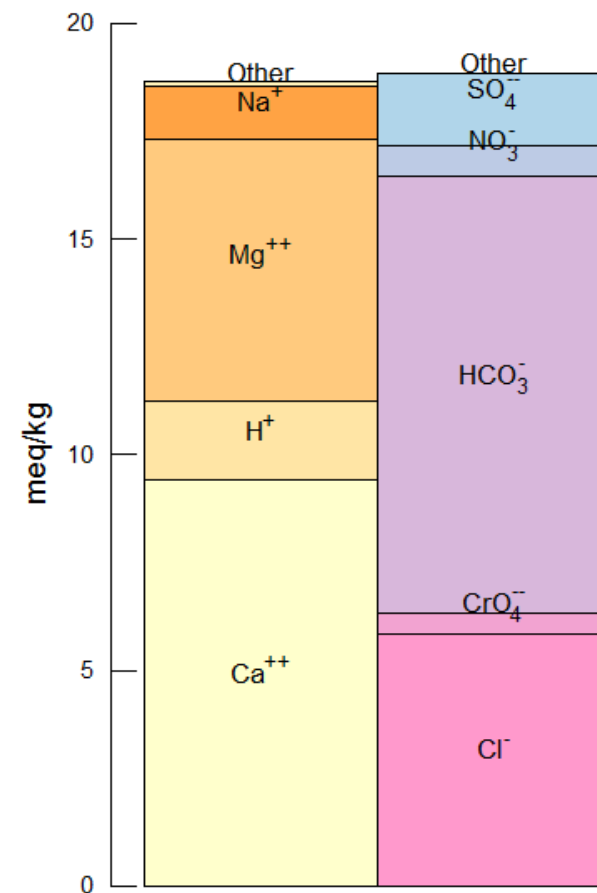
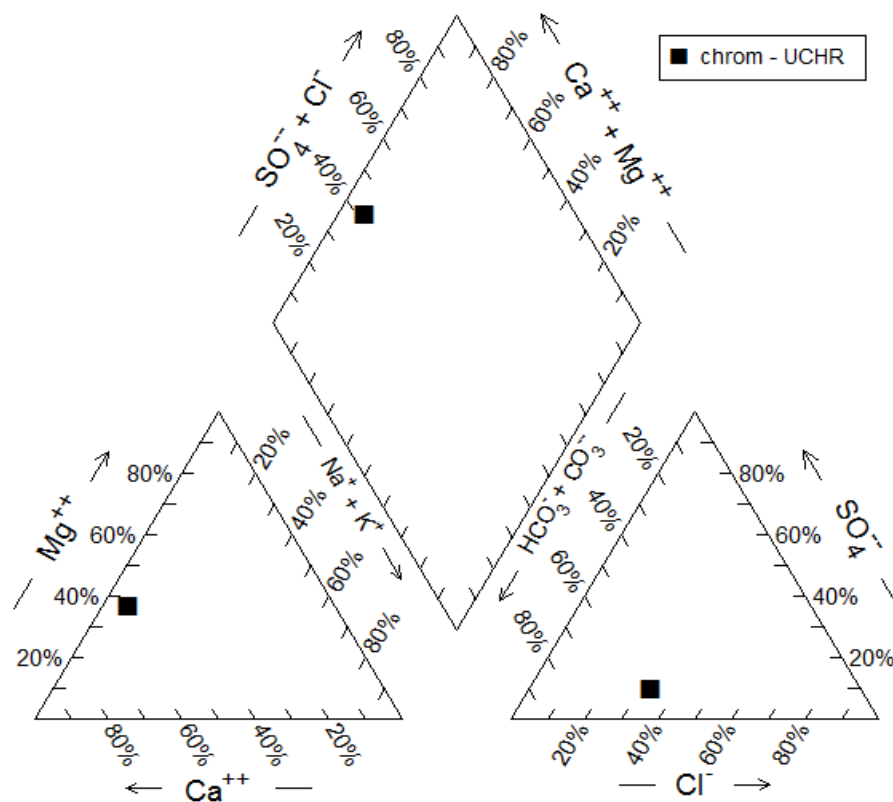
Pilotní experiment

- válec plexisklo, L 50 cm, d 4 cm
- 8 vzorkovacích portů
- reaktivní směs – písek a Fe špony
- proudění 1 m/den
- ocelové elektrody
- **Monitoring – pH, Eh, konduktivita, Cr⁶⁺**



Obr: schéma a fotografie reaktivní kolony, TUL

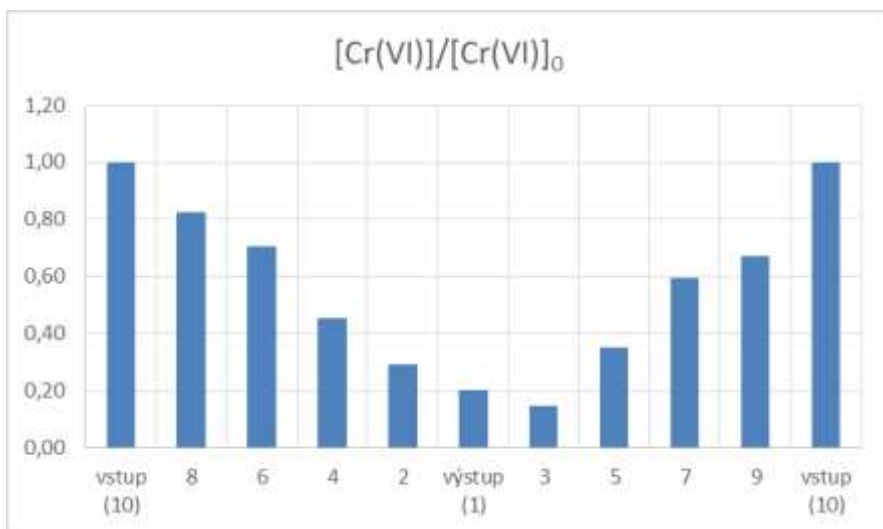
- Voda z průmyslové lokality kontaminovaná Cr^{6+} (koncentrace 13 mg.l^{-1})
- Hydrochemicky – Ca- HCO_3 s vysokým podílem Mg a Cl
- Z genetického hlediska – mělké čerstvé podzemní vody
- Konduktivita 155 mS/m , pH $7,19$, Eh 400 mV



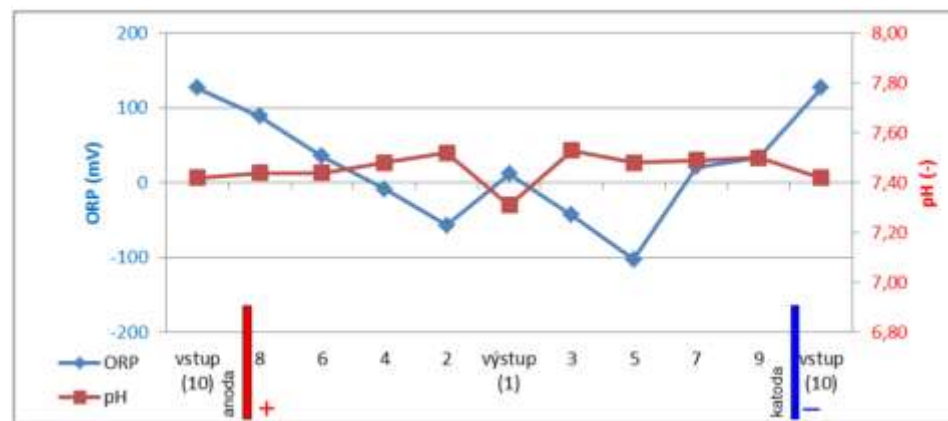
Obr: piperův a sloupečkový diagram složení vstupní vody, MEGA

Vliv Fe pilin na redukcí Cr (kolona bez proudu)

- Postupné snižování koncentrace Cr^{6+} během průchodu kolonou
- Uvolňování redukující látky z náplně kolony interakcí s vodou
- Hlavním redukčním činidlem je Fe^{2+}
- Dlouhodobým provozováním kolony klesá účinnost reaktivní náplně – pasivace povrchu Fe pilin (zamezení rozpouštění Fe)



Obr: graf koncentrace Cr^{6+} v odběrových portech, TUL



Obr: graf vývoje pH a ORP v odběrových portech, TUL

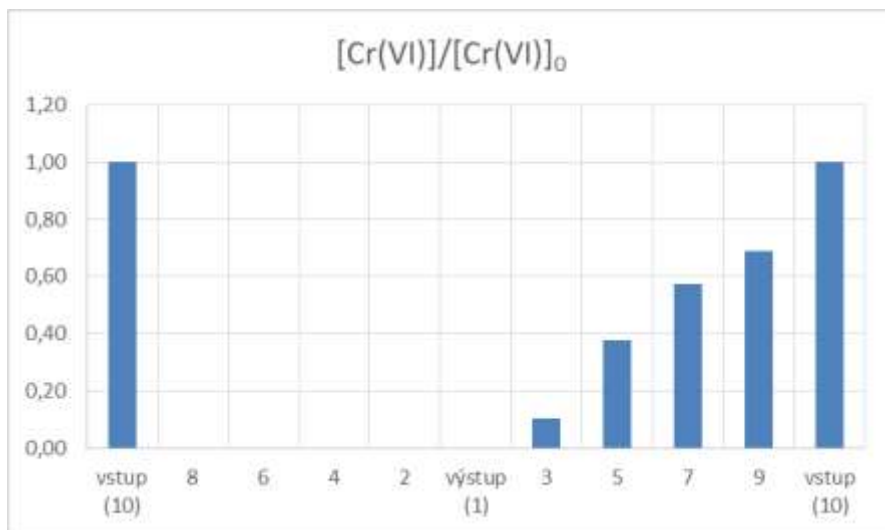
Vliv elektrického proudu na reaktivitu Fe a redukci Cr

katoda

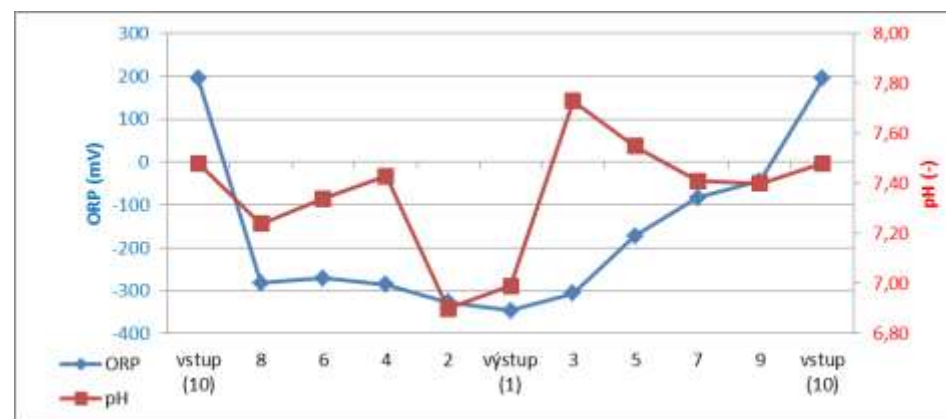
- Podobný trend jako v koloně bez proudu
- Není dosaženo stejného množství zredukovaného Cr⁶⁺
- Fe neinteraguje s okolním prostředím v důsledku katodové ochrany částic

anoda

- Okamžitá redukce Cr⁶⁺ na Cr³⁺
- V důsledku oxidace vody na anodě dochází ke korozi Fe a k uvolňování e⁻ do prostředí
- Redukčním činidlem je Fe²⁺
- Oxidací značného množství Fe⁰ na Fe²⁺ dochází ke zvýšení redukční kapacity prostředí



Obr: graf koncentrace Cr⁶⁺ v odběrových portech, TUL

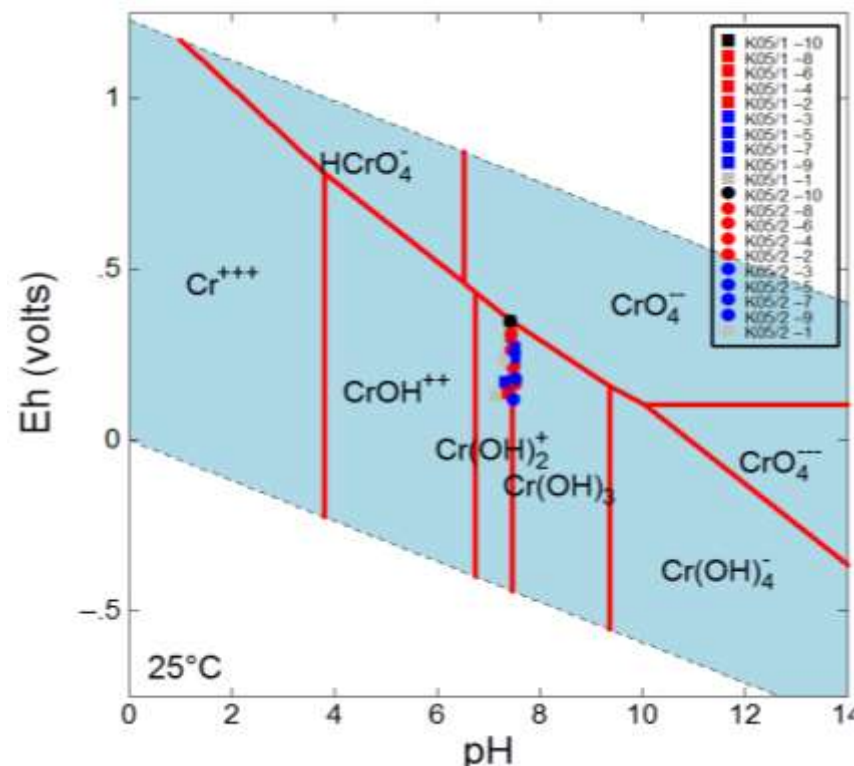
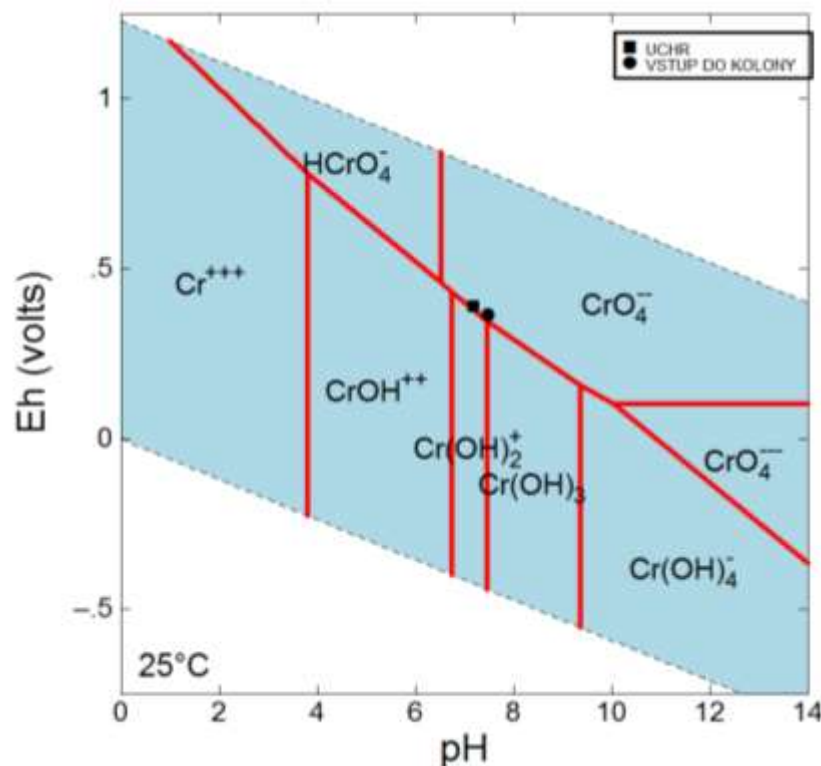


Obr: graf vývoje pH a ORP v odběrových portech, TUL

Kolona bez proudu

Geochemické modely byly vytvořeny v programu The Geochemist's Workbench na základě vstupního rozboru vody, měření změn fyz-chem vlastností systému a analýz Cr^{6+}

- V systému došlo k redukci Cr^{6+} (specie CrO_4^{2-}) na Cr^{3+} (specie $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$)
- Stabilita Cr v systému byla na vstupu určována rovnováhou mezi CrO_4^{2-} a $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$
- V průběhu experimentu se přesunula na rovnováhu mezi $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ a $\text{Cr}(\text{OH})_3$

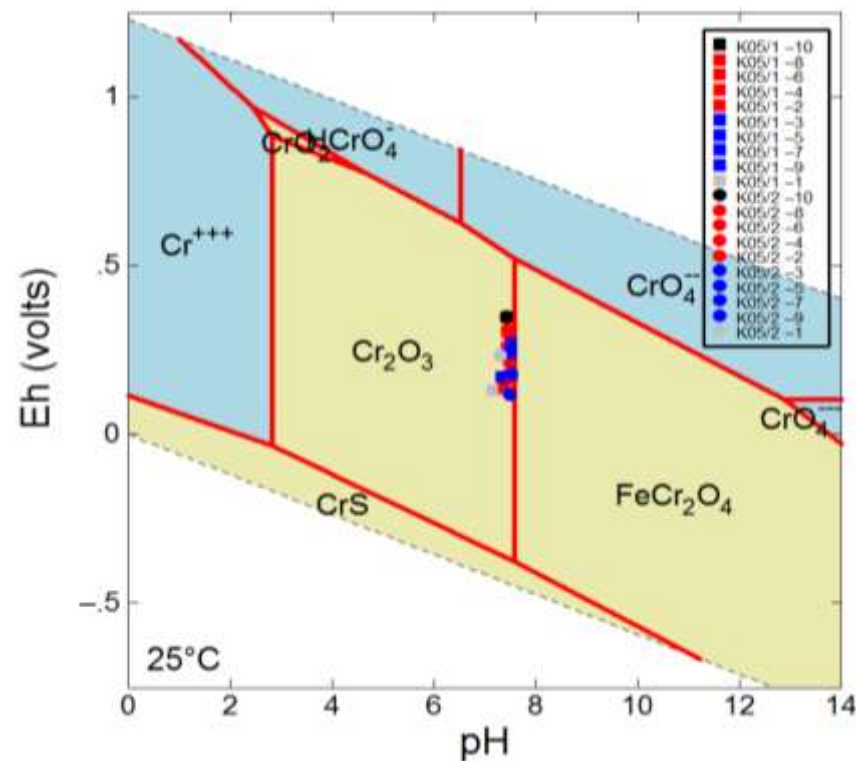
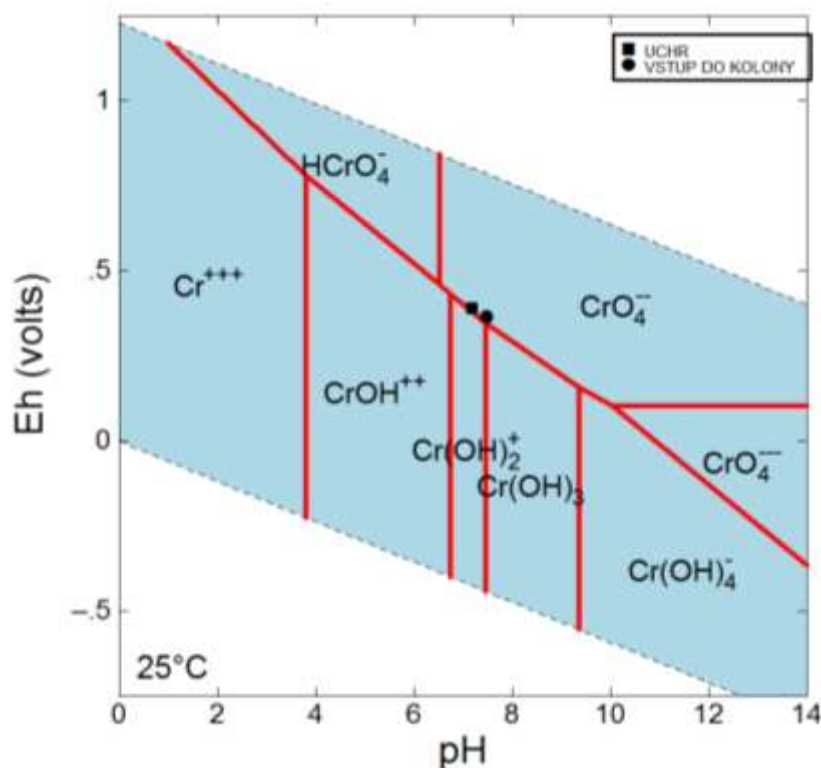


Obr: stabilitní Eh-pH diagramy pro sloučeniny Cr s vyneseními body z měření fyz-chem, MEGA

Kolona bez proudu

Geochemické modely byly vytvořeny v programu The Geochemist's Workbench na základě vstupního rozboru vody, měření změn fyz-chem vlastností systému a analýz Cr^{6+}

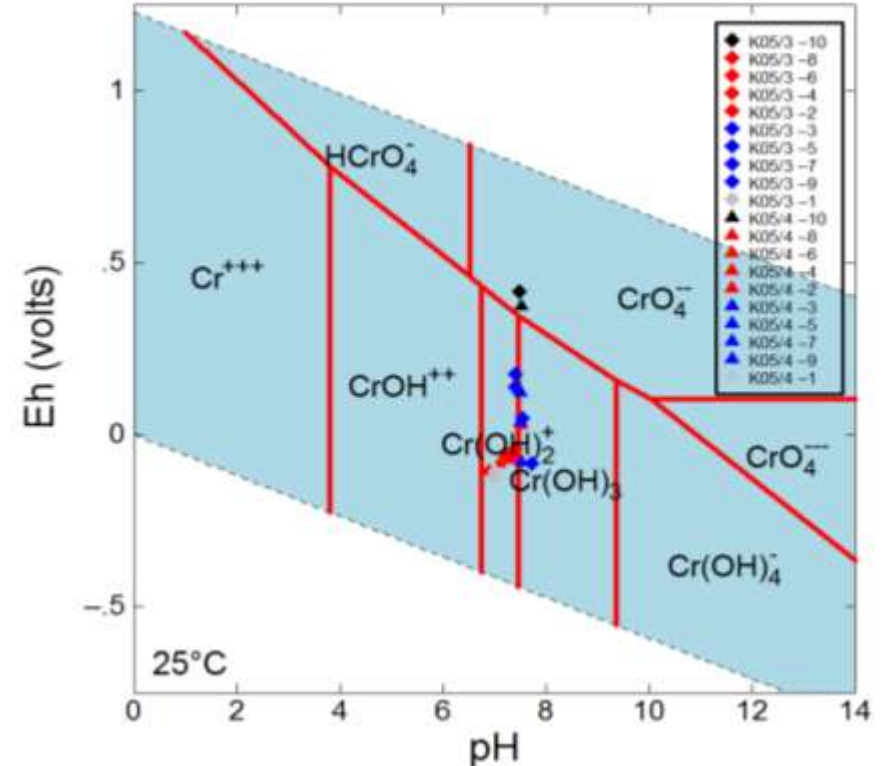
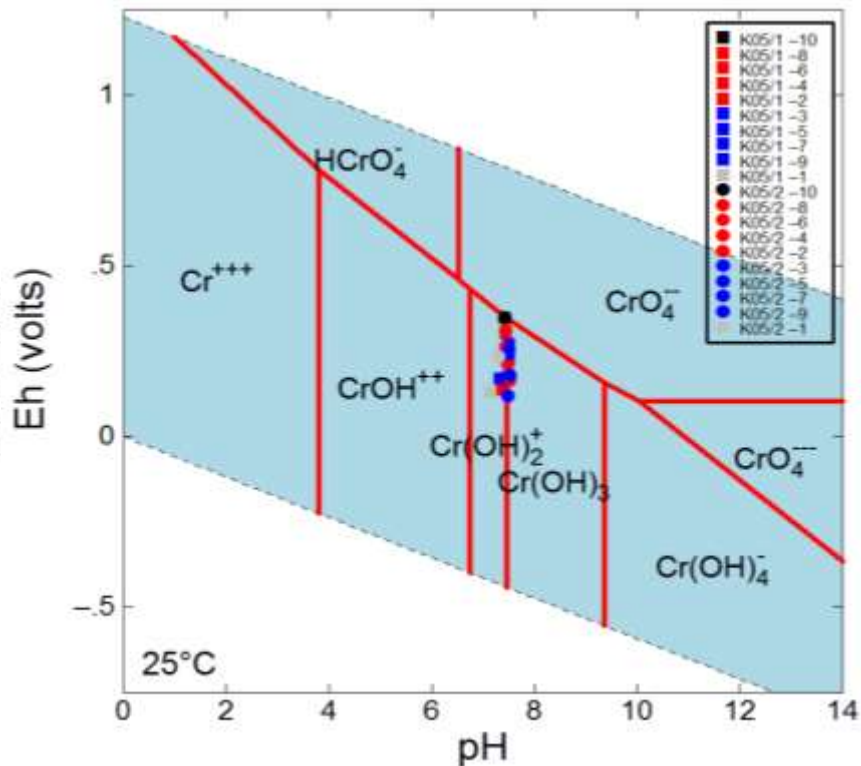
- V systému došlo k redukci Cr^{6+} (specie CrO_4^{2-}) na Cr^{3+} (specie $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$)
- Stabilita Cr v systému byla na vstupu určována rovnováhou mezi CrO_4^{2-} a $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$
- V průběhu experimentu se přesunula na rovnováhu mezi $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ a $\text{Cr}(\text{OH})_3$



Obr: stabilitní Eh-pH diagramy pro sloučeniny Cr s vyneseními body z měření fyz-chem, MEGA

Kolona s proudem

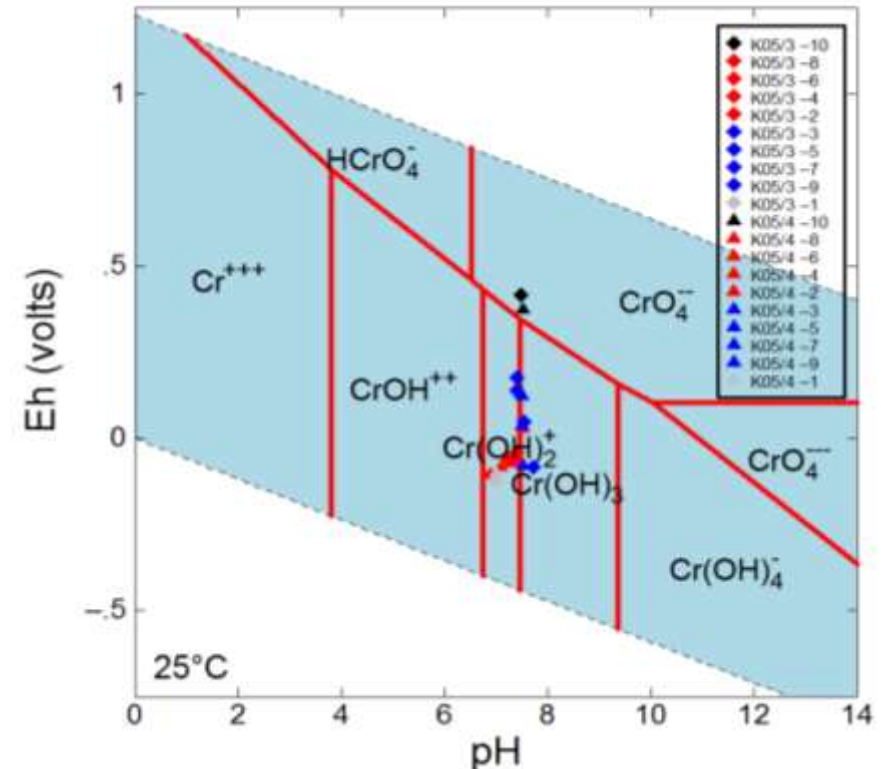
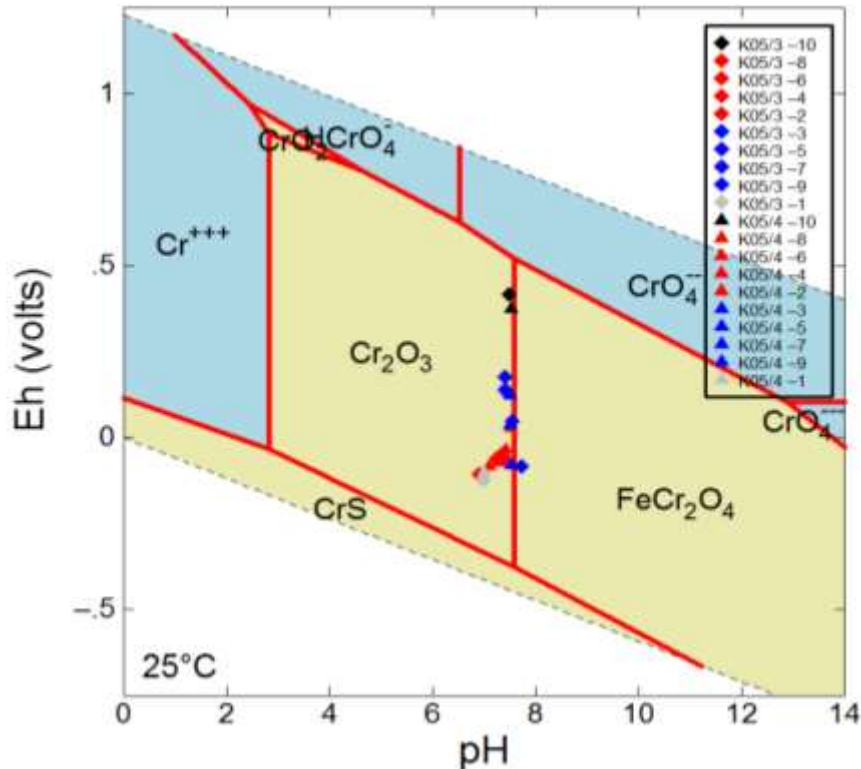
- Katoda – téměř stejný výsledek jako u kolony bez proudu (nižší redox)
- Anoda – posun stability systému na rovnováhu mezi $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ a CrOH^{2+} změna chemismu systému



Obr: stabilitní Eh-pH diagramy pro sloučeniny Cr s vnesenými body z měření fyz-chem, MEGA

Kolona s proudem

- Katoda – téměř stejný výsledek jako u kolony bez proudu (nižší redox)
- Anoda – posun stability systému na rovnováhu mezi $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ a CrOH^{2+} změna chemismu systému

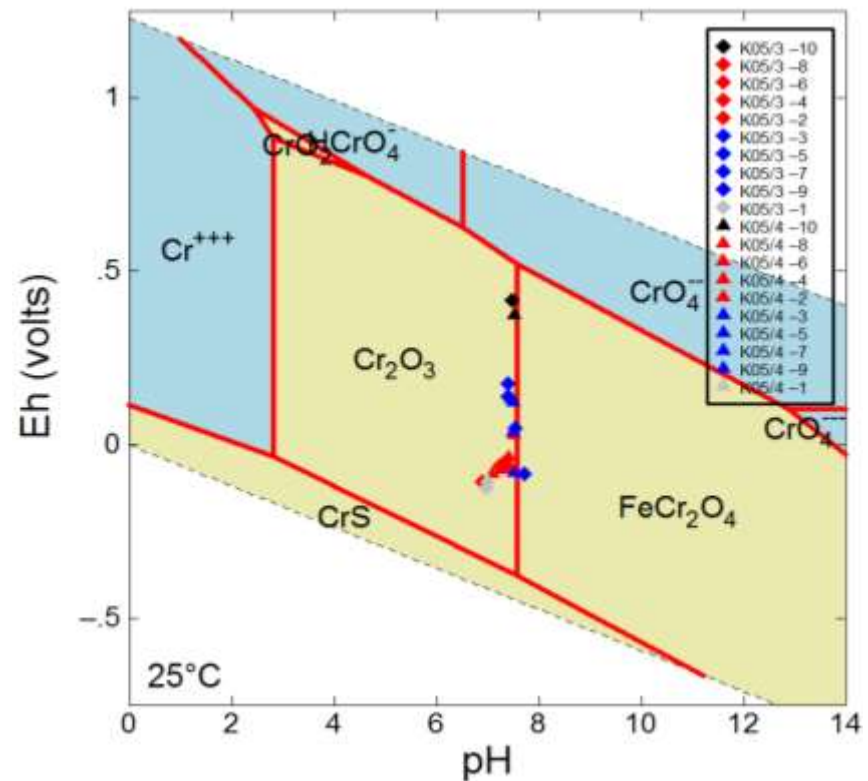


Obr: stabilitní Eh-pH diagramy pro sloučeniny Cr s vynesnými body z měření fyz-chem, MEGA

- Cr_2O_3 – eskolait – oxid chromitý
 - Fe_2O_3 – hematit (limonit) – oxid železitý
- } hematitová skupina
- FeCr_2O_4 – chromit – oxid železnato-chromitý
 - FeFe_2O_4 – magnetit – oxid železnato-železitý
- } spinelidy
- $\text{CrO}(\text{OH})$ – guyaininit
 - $\text{FeO}(\text{OH})$ – goethit
- } goethitová skupina

- Stabilita je s největší pravděpodobností určována rovnováhou mezi Cr_2O_3 a oxohydroxidy železa, na které se trojmocný chrom sorbuje nebo tvoří nerozpustné koloidní oxidy

Pzn: při oxidaci nanoželeza byl prokázán výskyt magnetitu, který má s chromitem identickou strukturu. Je tedy možné připustit i vstupování Cr do mřížky magnetitu, kde může zastupovat Fe^{3+}



- V anodové části kolony je efekt redukce Cr^{6+} výrazně urychlený zvýšenou aerobní korozí náplně kolony podporovanou produkty oxidace vody, rozpouštěním elektrody a uvolňováním e^- do prostředí
- Oxidace zvýšeného obsahu rozpuštěného Fe^{2+} vede k prohloubení redukčních podmínek v anodové části kolony, zvýšení redukční kapacity prostředí a k rychlejší redukci Cr^{6+} na nerozpustné sloučeniny
- Primárním geochemickým procesem moderujícím redukci Cr^{6+} je tak oxidace Fe^{2+} ionu na Fe^{3+} ion
- Elektrochemická podpora funkce reaktivních bran pro eliminaci chlorovaných ethylenů je v praxi ověřená vysoce efektivní metoda optimalizace provozu reaktivních bariér
- V případě lokalit kontaminovaných Cr^{6+} je možno využít geochemické procesy založené na oxidaci Fe optimalizované zapojením stejnosměrného elektrického proudu, efektivně lze využít geochemické bariéry i reaktivní brány



Tato práce je realizována za podpory prostředků Technologické agentury České republiky, v rámci projektu TE01020218 „Ekologicky šetrné nanotechnologie a biotechnologie pro čištění vod a půd“.

BARTHELMY, D. (2017): Mineral Species containing Chromium. Mineralogy database [online]. [cit. 2017-08-22]. Dostupné z: <http://webmineral.com/>

BETHKE, C., M. (2008): Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling, Cambridge University Press, Cambridge.

CENIA A MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ (2017): Integrovaný registr znečišťování - Chrom a sloučeniny (jako Cr) [online]. [cit. 2017-08-22]. Dostupné z: <https://www.irz.cz/node/60>

PAČES, T. (1982): Základy geochemie vod. 1. Vydání. Academia, Praha.

STRUNZ, H. (1978): Mineralogische Tabelle. Eine Klassifizierung der Mineralien auf kristallchemischer Grundlage. Mit einer Einführung in die Kristallchemie. 7. vydání. Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig, Leipzig.

DĚKUJI ZA POZORNOST

Mgr. Vendula Ambrožová
Vendula.Ambrozova@mega.cz