

ELEKTROCHEMICKÉ ČIŠTĚNÍ PRŮSAKOVÝCH VOD ZE SKLÁDKY V NASAVRKÁCH

Libor Dušek¹⁾, Marie Morchová¹⁾, Marian Vojs²⁾

¹⁾Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, e-mail:libor.dusek@upce.cz

²⁾ Ústav elektroniky a fotoniky, STU Bratislava, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava 1, Slovenská republika

Program přednášky aneb o čem že to bude:

- ✓ Charakteristika skládky v Nasavrkách a problematika průsakových vod z této lokality
- ✓ Spektrofotometrické stanovení fenolů
- ✓ Přímá oxidace fenolu
- ✓ Odbourávání fenolu Fentonovou reakcí
- ✓ Odbourávání fenolu z reálných skládkových vod pomocí přímé oxidace
- ✓ Závěr

Lokace skládky a její provozovatel

Složení skládky odpovídá vyhl. č.294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, je zařazeno do skupiny skládek S-OO, podskupina S-OO3, s možností zřízení sektoru S-OO1 a S-OO2.

Skládky v Pardubickém kraji



Zdroj: Bartáčková L.: Atlas odpadů 2. díl, vydal Výzkumný ústav vodohospodářský T.G.M., Praha 2010.

Kraj: Pardubický

Katastr: Nasavrky

Provozovatel skládky: AVE CZ Nasavrky a.s.

IČ provozovatele: 27498697

Název skládky: Řízená skládka Nasavrky

Skupina skládky: S-OO

Projektovaná kapacita skládky (m³): 610 730

GPS: 49°50'15.38"N, 15°48'36.41"E



Charakteristika skládky

- Těsnění dna skládky je provedeno minerálním těsněním tl. 3x20 cm, s koeficientem propustnosti $1 \cdot 10^{-9}$, fóliovým těsněním tl. 1,5 mm. Ochranná vrstva je z geotextílie 800 g/m².
- Vnitřní drenáž je tvořena 30 cm vrstvou štěrkového drénu, krytého geotextilií v ploše a tl. 70 cm v prostoru kynet, kde je uloženo drenážní potrubí pro odvedení průsakových vod.
- Odvodnění drenáže sestává z několik drenážních potrubí propojených v kontrolních šachtách se zaústěním do akumulární jímky průsakových vod umístěné v nejnižším místě skládky.
- Zachycené vody jsou přečerpávány a likvidovány zpětným rozlivem na těleso skládky.
- Skládka je vybavena základem plynových drenáží a plynovými vertikálními studnami, stanicí kogenerační spalovací jednotky, která současně při spalování bioplynu vyrábí elektrickou energii.
- Skládka je chráněna před přítokem y cizích srážkových vod odvodovým příkopem do Libáňského potoka.
- Maximální kóta skládky: 530,25 m. n. m. včetně rekultivace.

Výsledek chemického rozboru průsakových vod skládky v Nasavrkách z 12. 10. 2012

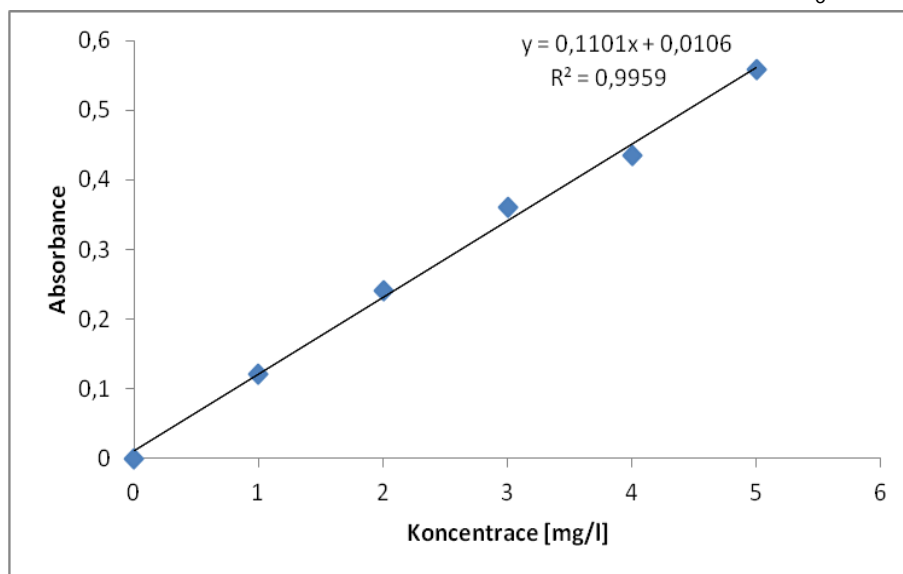
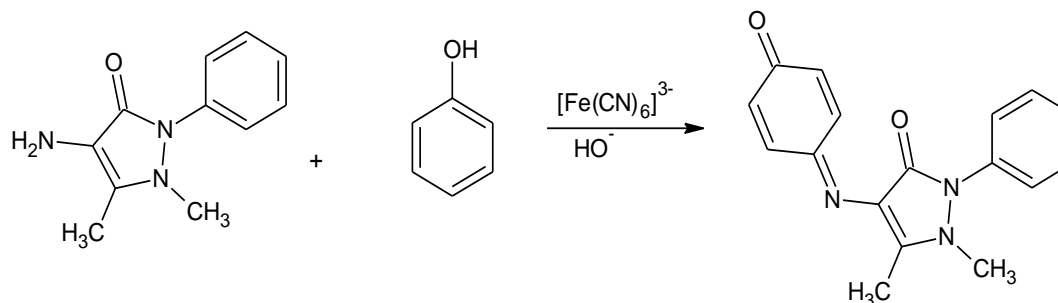
| Ukazatel | Jednotka | Hodnota | Číslo SOP | Nejistota [%] |
|--------------------------------------|--------------------------|------------|-----------|---------------|
| Amonné ionty | mg.l ⁻¹ | 521,9 | 23 | 10 |
| Dusitany | mg.l ⁻¹ | 24,42 | 24 | 20 |
| Dusičnany | mg.l ⁻¹ | 132 | 25 | 15 |
| Sírany | mg.l ⁻¹ | 190 | 36 | 15 |
| Fosforečnany | mg.l ⁻¹ | 0,72 | 28 | 15 |
| BSK – 5 | mg.l ⁻¹ | 639 | 19 | 10 |
| CHSK – Cr | mg.l ⁻¹ | 1098 | 20 | 20 |
| RL (105°C) | mg.l ⁻¹ | 6152 | 15 | 10 |
| Amoniakální dusík | mg.l ⁻¹ | 405 | 23 | 10 |
| Celkový dusík | mg.l ⁻¹ | 423 | 27 | 20 |
| Celkové kyanidy | mg.l ⁻¹ | 0,05 | 31 | 15 |
| Volné kyanidy | mg.l ⁻¹ | <0,01 | 31 | - |
| Fenoly těkající s vodní parou | mg.l⁻¹ | 5,1 | 32 | - |
| NEL | mg.l ⁻¹ | 0,22 | 61 | 25 |
| Teplota | °C | 17,5 | 1 | 0,1 |
| Benzo/b/fluoranthen | µg.l ⁻¹ | 0,04 | 74 | 15 |
| Benzo/k/fluoranthen | µg.l ⁻¹ | 0,023 | 74 | 15 |
| Benzo/a/pyren | µg.l ⁻¹ | 0,033 | 74 | 20 |
| Benzo/ghi/perylen | µg.l ⁻¹ | 0,016 | 74 | 20 |
| Indeno(1,2,3-cd)pyren | µg.l ⁻¹ | 0,015 | 74 | 25 |
| Fluoranthen | µg.l ⁻¹ | 0,224 | 74 | 10 |
| PCB – suma kongenerů | µg.l ⁻¹ | <25 | 68 | - |

Emisní limity pro vypouštění vod na výtoku z ČOV – reversní osmózy do Libáňského potoka

| Emisní zdroj | Látka nebo ukazatel | Jednotka | Emisní limit | | |
|---|--------------------------------|--------------------|--------------|-------|---------------------|
| | | | „p“ | „m“ | t.rok ⁻¹ |
| Akumulační jímka průsakových vod | CHSK _{Cr} | mg.l ⁻¹ | 30 | 50 | 0,285 |
| | BSK ₅ | mg.l ⁻¹ | 15 | 30 | 0,142 |
| | NL | mg.l ⁻¹ | 2,400 | 2,800 | 0,023 |
| | N-NH ₄ ⁺ | mg.l ⁻¹ | 8 | 10 | 0,076 |
| | pH | - | 6 – 8 | | |

Stanovení fenolu UV-VIS spektroskopií

Bylo použito spektrofotometrické stanovení fenolů se 4-aminoantipyrinem



Kalibrační křivka fenolu měřená při $t=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda = 500\text{ nm}$ proti pozadí fosforečnanového pufru v 10 mm křemenné kyvetě.

Cíle práce

1. Zjistit, zda lze fenol z modelových i reálných skládkových průsakových vod elektrochemicky dekontaminovat pomocí přímé oxidace a ověřit její účinnost oproti Fentonově oxidaci modelových fenolových vod.
2. Vedlejším cílem práce bylo testování elektrické, chemické a mechanické stability prototypově vyrobených BDD elektrod, které pro tento účel poskytl Ing. Vojs z Ústav elektroniky a fotoniky STU v Bratislavě.

Přímá oxidace fenolu

- probíhala v jednokomorovém magneticky míchaném (250 ot min^{-1}) a temperovaném elektrolyzáru ($V= 125 \text{ ml}$, $t=25 \text{ °C}$, $\text{pH } 3 \text{ a } 7,6$) v dvouelektrodovém zapojení
- elektrody: - katoda Pt ($S=1 \text{ cm}^2$)
 - pro anody testována Pt ($S=1 \text{ cm}^2$), grafit, BDD ($S=1 \text{ cm}^2$)
 - vzájemná vzdálenost elektrod konstantní ($d= 20 \text{ mm}$).
- zdroj napětí Manson *SDP 221* zapojený v potenciostatického režimu $U = 10 \text{ V}$
- konstantní pH udržované na hodnotě 3 nebo 7,6 pH statem TitraLab TIM 856
- tabelované hodnoty obsahují průměrné výsledky z 5 reprodukovatelných experimentů



Platinová anoda ($S=1\text{cm}^2$)



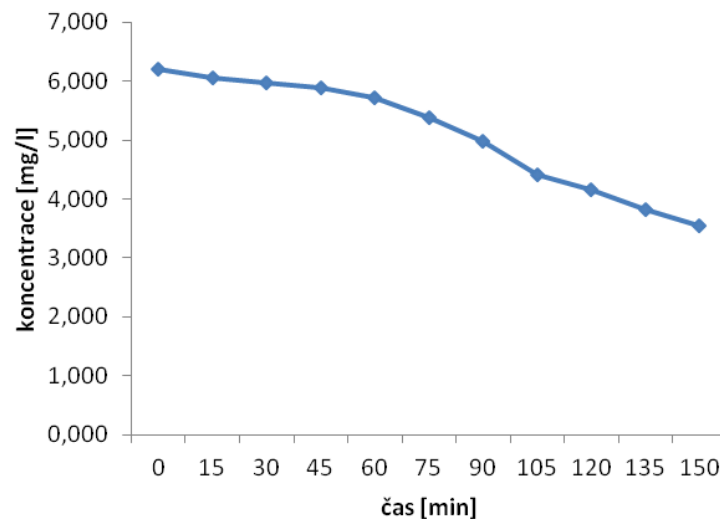
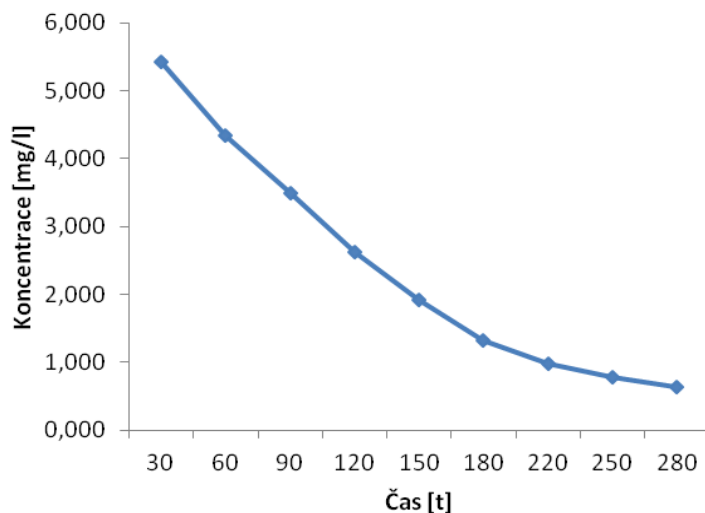
Grafitová anoda ($S=22,6\text{ cm}^2$)



Borem dopovaná diamantová anoda
($S=22,6\text{ cm}^2$)

Přímá oxidace fenolu-výsledky modelových vod

| | | |
|-------------------------------|---|---|
| Anoda/Katoda | Pt/Pt | Pt/Pt |
| pH | 3 | 7,6 |
| $C_{\text{fenolu poč.}}$ | 7,0 mg.l ⁻¹ /5,07.10 ⁻⁵ mol.l ⁻¹ | 7,0 mg.l ⁻¹ /5,07.10 ⁻⁵ mol.l ⁻¹ |
| $C_{\text{fenolu kon.}}$ | 0,685 mg.l ⁻¹ /0,007 mol.l ⁻¹ | 3,047 mg.l ⁻¹ /0,025mol.l ⁻¹ |
| Účinnost oxidace fenolu po 6h | 91,0 -93,2 % | 42,9 -47,3 % |
| $t_{1/2}$ | 1,3 h | 8,5 h |
| k | 1,49 10 ⁻⁴ ± 1,55 10 ⁻⁶ s ⁻¹ | 2,7410 ⁻⁵ ± 3,38 10 ⁻⁷ s ⁻¹ |
| Účinnost mineralizace po 24 h | 90 – 96,3 % | 67-72 % |
| Prošlý náboj | 6838 C | 1761 C |

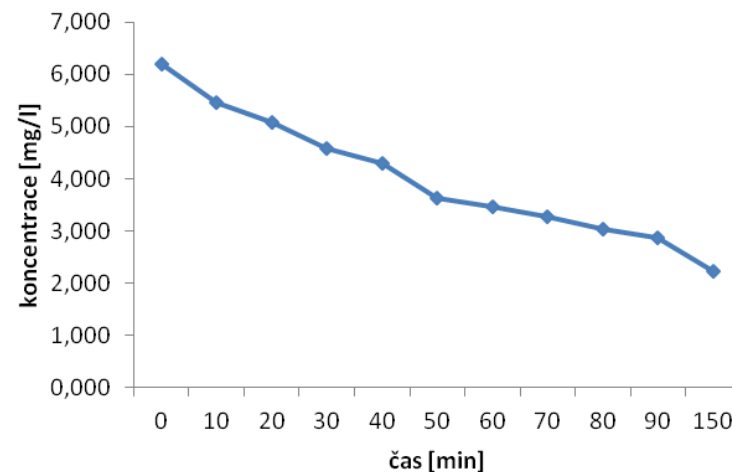
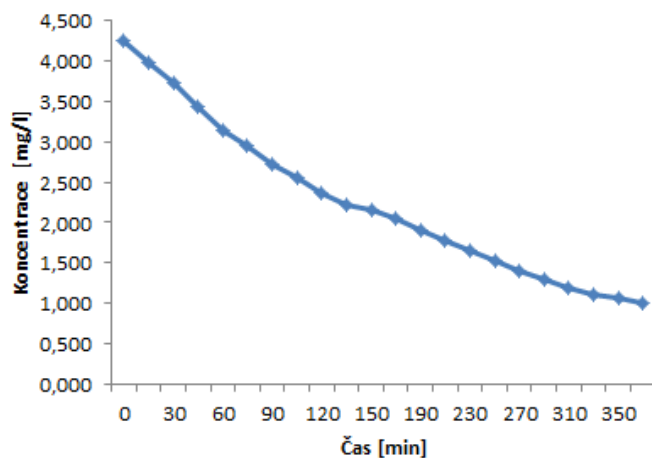


Graf 2: Závislost koncentrace fenolu na čase v průběhu přímé oxidace (Pt/Pt), U = 9,99V, pH 3, t = 25 °C, λ = 500 nm proti pozadí fosforečnanového pufru v 10 mm křemenné kyvetě

Graf 3: : Závislost koncentrace fenolu na čase v průběhu přímé oxidace (Pt/Pt), U = 9,99V, pH 7,6, t = 25 °C, λ = 500 nm proti pozadí fosforečnanového pufru v 10 mm křemenné kyvetě

Přímá oxidace fenolu-výsledky modelových vod

| Anoda/Katoda | $C_{\text{grafit}}/\text{Pt}$ | $C_{\text{grafit}}/\text{Pt}$ |
|-------------------------------|---|---|
| pH | 3 | 7,6 |
| $c_{\text{fenolu poč.}}$ | 7,0 mg.l ⁻¹ /5,07.10 ⁻⁵ mol.l ⁻¹ | 7,0 mg.l ⁻¹ /5,07.10 ⁻⁵ mol.l ⁻¹ |
| $c_{\text{fenolu kon.}}$ | 0,872 mg.l ⁻¹ mg/0,009 mol.l ⁻¹ | 2,324/0,024 mol.l ⁻¹ |
| Účinnost oxidace fenolu po 6h | 73,8 - 76,4 % | 82,1 - 86,6 % |
| $t_{1/2}$ | 3,32 h | 1,89 h |
| k | $k = 6,46 \cdot 10^{-5} \pm 3,05 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ | $1,23 \cdot 10^{-4} \pm 6,11 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ |
| Účinnost mineralizace po 24 h | 88,9 - 92,1 % | 92,6 - 98,7 % |
| Prošlý náboj | 25415 C | 9386 C |



Graf 4: Závislost koncentrace fenolu na čase v průběhu přímé oxidace (Pt/grafit), $U = 9,99\text{V}$, pH 3, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda = 500 \text{ nm}$ proti pozadí fosforečnanového pufru v 10 mm křemenné kyvetě

Graf 5: Závislost koncentrace fenolu na čase v průběhu přímé oxidace (Pt/grafit), $U = 9,99\text{V}$, pH 7,6, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda = 500 \text{ nm}$ proti pozadí fosforečnanového pufru v 10 mm křemenné kyvetě

Přímá oxidace fenolu-výsledky modelových vod

Borem dopovaná diamantová anoda, platinová katoda

- Podmínky byly nastaveny stejně jako v předešlých měřeních
- Na BDD anodě však bez ohledu na aplikované pH opakovaně nedocházelo k oxidačnímu odbourávání fenolu – po 24 h TOC beze změn...
- V závislosti na míchání se polymerovaný fenol se vyloučil v podobě filmu na elektrodách nebo jako kusová hmota z roztoku
- Z důvodů nereprodukovatelnosti nemohly být experimenty řádně vyhodnoceny

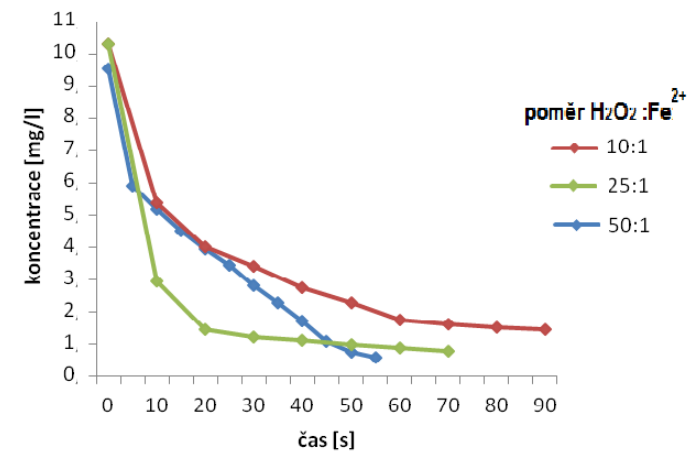
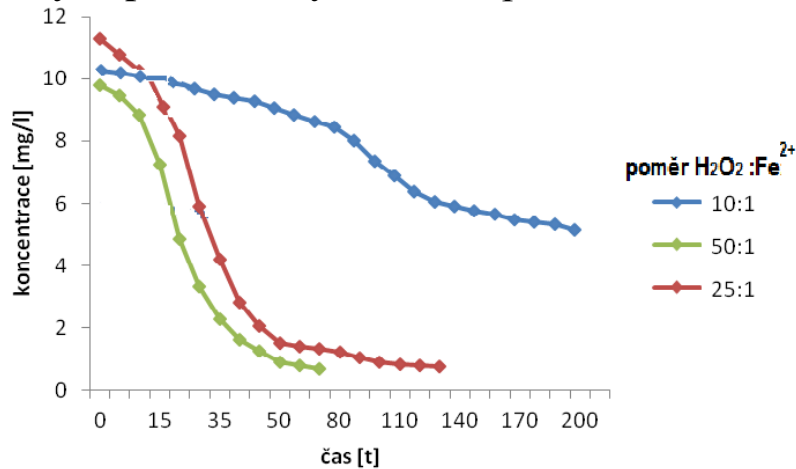


zpolymerovaný fenol



Odbourávání fenolu Fentonovou reakcí

- Fentonova reakce byla na modelových vodách prováděna při třech hodnotách pH – 2, 3, 4
- Při každém pH byly použity tři různé molární poměry $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ – 10:1; 25:1 a 50:1
- Při pH = 2 k nepřímé oxidaci fenolu nedocházelo a to ani po zvýšení poměru peroxidu vodíku a železnatých iontů. Výchozí koncentrace fenolu v roztoku zůstala do druhého dne $12,4 \text{ mg.l}^{-1}$ ($8,98 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$) a tedy prakticky beze změny.
- Každý experiment byl třikrát reprodukován a uváděné hodnoty jsou zprůměrnované.



Graf 6: Závislost koncentrace fenolu na čase v průběhu Fentonovy reakce, pH 3, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda = 500 \text{ nm}$ proti pozadí fosforečnanového pufru v 10 mm křemenné kyvetě

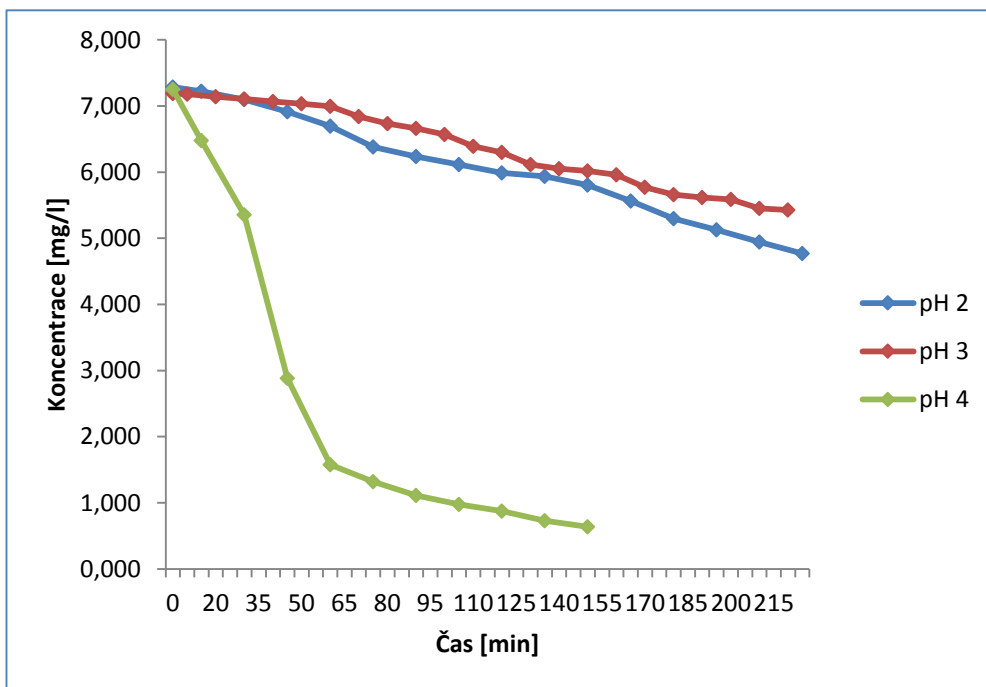
Graf 7: Závislost koncentrace fenolu na čase v průběhu Fentonovy reakce, pH 4, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda = 500 \text{ nm}$ proti pozadí fosforečnanového pufru v 10 mm křemenné kyvetě

Odbourávání fenolu Fentonovou reakcí

Rychlostní konstanty a poločasy oxidačního odbourávání fenolu v závislosti na pH a molárním poměru $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ 25 °C.

| pH | 10:1 | 25:1 | 50:1 |
|----------|--|--|--|
| 3 | $k = 1,49 \cdot 10^{-4} \pm 5,47 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ $t_{1/2} = 2716 \text{ s}$ | $k = 2,67 \cdot 10^{-4} \pm 3,03 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $t_{1/2} = 4381 \text{ s}$ | $k = 3,81 \cdot 10^{-4} \pm 2,86 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $t_{1/2} = 3160 \text{ s}$ |
| 4 | $k = 6,13 \cdot 10^{-4} \pm 1,43 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $t_{1/2} = 1130 \text{ s}$ | $k = 3,63 \cdot 10^{-4} \pm 1,17 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $t_{1/2} = 3341 \text{ s}$ | $k = 8,51 \cdot 10^{-4} \pm 2,61 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ $t_{1/2} = 1012 \text{ s}$ |

Simultánní odbourávání fenolu přímou oxidací na Pt/BDD a Fentonovou reakcí



Počáteční a konečná koncentrace fenolu a účinnost jeho oxidace při simultánní přímé a EF oxidaci

| pH | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $c_{\text{fenolu poč.}}$ | $7,2\text{mg l}^{-1}$ | $7,6\text{mg l}^{-1}$ | $8,0\text{mg l}^{-1}$ |
| $c_{\text{fenolu kon.}}$ | $4,3\text{mg l}^{-1}$ | $2,8\text{mg l}^{-1}$ | $0,7\text{mg l}^{-1}$ |
| Účinnost po 24h | 40,1 % | 62,8 % | 91,1 % |

Závislost koncentrace fenolu na čase v průběhu přímé oxidace (Pt/BDD) a Fentonovy reakce při poměru $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+} = 10:1$, $U = 9,99\text{V}$, $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda = 500\text{ nm}$ proti pozadí fosforečnanového pufru v 10 mm křemenné kyvetě

Odbourávání fenolu z reálných skládkových vod pomocí přímé oxidace

Charakteristika odpadní vody ze skládky Nasavrky

| | |
|---------------------------|---|
| Měrná elektrická vodivost | 10,99 mS.cm ⁻¹ |
| Teplota | 19,5 °C |
| pH | 7,66 |
| Fenol | 2,7 mg.l ⁻¹ (2,87.10 ⁻⁵ mol.l ⁻¹) |
| CHSK | 949 mg.l ⁻¹ |
| Rozpuštěné látky | 6,33 g.l ⁻¹ |
| Hustota | 1,006 g.cm ⁻³ |
| Celkový uhlík | 940,5 mg.l ⁻¹ |
| Anorganický uhlík | 612 mg.l ⁻¹ |
| Celkový organický uhlík | 328,5 mg.l ⁻¹ |
| Celkový dusík | 277 mg.l ⁻¹ |

Odbourávání fenolu z reálných skládkových vod pomocí přímé oxidace

| Anoda/Katoda | Pt/Pt | C _{grafit} /Pt | BDD/Pt |
|----------------------------------|---|---|------------------------|
| pH | 7,67 | 7,64 | 7,66 |
| C _{fenolu poč.} | 2,7 mg.l ⁻¹ | 2,7 mg.l ⁻¹ | 2,7 mg.l ⁻¹ |
| C _{fenolu kon.} | 1,103 mg.l ⁻¹ | 0,634 mg.l ⁻¹ | - |
| Účinnost po 6h | 59,8 - 61,2 % | 72,3 - 76,5 % | fenol zpolymeroval |
| t _{1/2} | 5,35 h | 2,5 h | - |
| k | 4,73 10 ⁻⁵ ± 5,87 10 ⁻⁶ s ⁻¹ | 7,67 10 ⁻⁵ ± 8,19 10 ⁻⁶ s ⁻¹ . | - |
| Účinnost mineralizace po 24 h | 18,2 - 22,6 % | 67,4 – 78,4 % ??? | 38,4-46,7% |
| Prošlý náboj | 3075 C | 3027 C | ? |
| CHSK _{poč.} | 949 mg.l ⁻¹ | 967 mg.l ⁻¹ | 928 mg.l ⁻¹ |
| CHSK _{24h} ΔCHSK (%) | 699 26,3% | 254 73,7% | 409 55,9 % |

Diskuse a závěr

- ✓ Při použití inertní platinové anody se během přímé oxidace fenolu jak u modelových, tak i skládkových vodách problémy nevyskytly.
- ✓ U uhlíkové anody docházelo současně s oxidací fenolu i k oxidaci povrchu anody.
- ✓ Při aplikaci BDD anoda docházelo bez ohledu na hodnotu pH prostředí ve všech případech k polymeraci fenolu.
- ✓ U Fentonovy reakce odbourávání probíhalo nejlépe při pH 4. Naopak při pH 2 k odbourávání vůbec nedocházelo.
- ✓ Z praktického pohledu reálného uplatnění je pozitivní vysoká účinnost dekontaminace fenolu při aplikaci uhlíkové anody.
- ✓ Oproti tomu testování BDD elektrod přineslo s sebou určité zklamání, neboť se nepodařilo najít ani u modelových, natož reálných průsakových skládkových vod, operační podmínky, při nichž by nebyla preferována polymerace fenolu před jeho elektrochemickou oxidací – respektive při simultánní přímé a EF oxidaci bylo dosaženo efektivity podobné jako při aplikaci grafitové anody.

Děkuji Vám za pozornost

Literatura

Burkhard J., a kol.: Kompendium snančních technologií. Chrudim: vodní zdroje ekomonitor spol. s. r. o., 2006, 253 s. ISBN 80-86832-15-5.

CENIA. *Česká informační agentura životního prostředí: Informační systém EIA* [online]. 5. Březen. 2010 [cit. 2012-Únor-4]. Dostupné z:
http://tomcat.cenia.cz/eia/detail.jsp?view=eia_cr&id=OV6076.

Musilová J., Barek J., Pecková K.: Použití diamantových elektrod dopovaných borem. *Chemické Listy*, 103. 2009. 469-478.

Tahar, N. B., Savall A.: Electrochemical Removal of Phenol in Alkaline Solution. Contribution of the Anodic Polymerization on Different Electrode Materials. *Electrochimica Acta*. 2009, 54, 4809-4816.