

ODSTRAŇOVÁNÍ CHLORDERIVÁTŮ ETHENU Z PODZEMNÍ VODY VYUŽITÍM PODPOVRCHOVÝCH REAKČNÍCH BARIÉR TVOŘENÝCH GRANULOVANÝM ŽELEZEM (Fe^0)

MAREK JIŘÍČEK^{a,b}, ONDRA ŠRÁČEK^{a,c}
a VÁCLAV JANDA^b

^a OPV s.r.o., Bělohorská 31, 169 00 Praha 6; ^b Ústav technologie vody a prostředí a Ústav energetiky, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^c Ústav geologických věd, Přírodovědná fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno
marek.jiricek@labpharma.cz

Došlo 16.9.05, přepracováno 27.10.05, přijato 22.12.05.

Klíčová slova: dekontaminace vody, železo, podpovrchové reakční bariéry

Úvod

Chlorované uhlovodíky (CIU) jako jsou tetrachlorethen (PCE) a trichlorethen (TCE) byly a jsou ve velké míře používány jako průmyslová rozpouštědla. Společně s ropnými látkami představují nejčastější organické kontaminanty v podzemních vodách. Klasická metoda dekontaminace těchto vod je založena převážně na sanačním čerpání znečištěné vody a jejím provzdušňování, za nímž je zařazena sorpce kontaminantu na aktivní uhlí. V posledních letech se vedle klasických technologií začíná uplatňovat nový přístup k sanaci podzemních vod znečištěných chlorovanými uhlovodíky, který spočívá v budování podpovrchových propustných reaktivních bariér s elementárním železem (Fe^0) jako aktivní složkou.

Princip funkce podpovrchové propustné reaktivní bariéry

Propustná podpovrchová reaktivní bariéra může být definována jako¹ uměle vybudovaná zóna tvořená reaktivním materiálem umístěná od ohniska znečištění ve směru proudění podzemní vody tak, aby jí podzemní voda bez omezení protékala a aby současně probíhala transformace sledovaných kontaminantů na složky neškodné a nebo méně škodlivé pro životní prostředí. Tuto definici v případě kontaminace podzemních vod chlorovanými etheny splňuje propustná podpovrchová reaktivní bariéra tvořená železem (Fe^0). Chlorované etheny reagují na povrchu železa za vzniku ethenu, ethanu a chloridů. Elementární železo (Fe^0) je v této reakci donorem elektronů nut-

ných k redukci kontaminantů a samo se oxiduje na ionty Fe^{2+} a Fe^{3+} .

Problémem pro dlouhodobou funkci reaktivních bariér je srážení sekundárních minerálů na povrchu zrn železa. Vysrážené minerály snižují propustnost bariéry a snižují celkový povrch částic železa přístupný reakci. Výsledkem je snížení účinnosti. Pro předpověď dlouhodobé funkce reakční bariéry je proto důležitá znalost kinetiky jak organických, tak ale i anorganických reakcí probíhajících v reakčním prostoru bariéry²⁻⁴.

Cíl práce

Po laboratorních kolonových zkouškách, na základě kterých byl vybrán nejvhodnější typ železa, byly provedeny poloprovozní zkoušky s těmito cíli: napodobit podmínky proudění podzemní vody v místě uvažovaném pro reaktivní bariéru, vyhodnotit kinetiku degradace chlorovaných uhlovodíků, sledovat změny chemických a fyzikálně-chemických vlastností podzemní vody při průchodu reaktivní bariérou.

Experimentální část

Poloprovozní zkouška s cílem simulovat reakce v reaktivních bariérách byla provedena v bývalém vojenském prostoru Milovice, v lokalitě „jih“. Tato oblast je kontaminována chlorovanými etheny, převážně tetrachlorethenem a trichlorethenem, které byly používány jako rozpouštědla v chemické čistírně oděvů tehdejší posádky Rudé armády. Začátkem devadesátých let byla na lokalitě vyhloubena řada hydrogeologických vrtů a bylo započato se sanačním čerpáním podzemních vod. V současnosti se celkové koncentrace chlorovaných ethenů v podzemních vodách pohybují řádově v prvních jednotkách mg l^{-1} . Průměrná rychlost proudění podzemní vody je cca 20 cm den^{-1} , hladina podzemní vody je 2–5 m pod povrchem a mocnost zvodnělé vrstvy je 5–11 m.

Poloprovozní testovací zařízení (reakční box) bylo konstruováno tak, aby pokud možno co nejméně simulovalo proudění podzemní vody v reálné podpovrchové reakční bariéře. Uspořádání reakčního boxu je patrné z obr. 1. Box byl uložen do výkopu ve vodorovné poloze a byl napojen na stávající čerpaný vrt. Náplň (kačírek, Fe granulát) byla překryta geotextilií a slabou vrstvou písku a bentonitu. Nakonec byl box utěsněn vikem. Odběrová místa byla tvořena PVC trubkou o vnitřním průměru 2,4 cm, která byla ve spodní části perforována v délce 20 cm. Všechny odběrové body byly utěsněny tak, aby nedocházelo k úniku těkavých organických látek a plynů. Průtok vody reakční bariérou byl regulován vstupním ventilem a monitorován jednak citlivým průtokoměrem na vstupu, tak také pravidelným měřením odtoku z boxu.

Jako reakční materiál byl použit železný tryskačský písek s následujícími vlastnostmi: specifický povrch $0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, porozita 0,4 a objemová hmotnost $4,5 \text{ g ml}^{-1}$. Chemické



Obr. 1. Konstrukce poloprovodního zařízení (boxu); vlevo nátok vstupní vody přes prepádovou lištu; uprostřed 60 cm široká zóna s Fe-granulátem a systémem 2 × 3 odběrových a měřících míst; vpravo odtok přečištěné vody do drenážní rýhy

složení uváděné výrobcem bylo následující: C (0,75–1,20 %), Mn (0,60–1,10 %), Si (0,60–1,10 %), S (max 0,04 %) a Fe (zbytek).

Do reakčního boxu byla čerpána voda z hydrogeologického vrtu z oblasti centra kontaminačního mraku. Celkové koncentrace chlorovaných ethenů ve vrtu dosahovaly hodnot kolem 2 mg l⁻¹.

Vzorky byly odebrány po dosažení ustálených podmínek alespoň po dobu 3 dnů. Vzorky byly odebrány pomocí kovové mechanické minipumpy (fy Eijkelkamp). Z každého odběrového místa bylo odebráno 3 × 24 ml vody pro analýzy chlorovaných ethenů, aniontů a kationtů, 1 × 40 ml vzorku pro analýzu methanu, ethanu a ethenu a 1 × 50 ml vzorku pro analýzu rozpuštěného anorganického uhlíku (DIC). Vzorky pro stanovení kationtů byly filtrovány přes membránový filtr (0,45 μm Sartorius) a byly okyseleny HCl na pH 1–2. Všechny vzorky byly během transportu uchovány při teplotě 4 °C a nejpozději do 48 h podrobeny analýze (vzorky pro stanovení DIC a Fe²⁺ byly analyzovány do 4 h od odběru).

Vzorky aniontů byly analyzovány iontovou chromatografií (DIONEX ICS 1000), přefiltrované a okyselené vzorky kationtů byly analyzovány atomovou absorpční spektroskopií (SpectrAA 220FS Varian). Koncentrace Fe²⁺ byly stanoveny pomocí spektrofotometru (Merck) při reakci s 1,10 fenantrolinem. Koncentrace chlorovaných ethenů a lehkých uhlovodíkových plynů (methanu, ethanu a ethenu) byly stanoveny metodou statického „headspace“ pomocí plynového chromatografu s detekcí FID (ThermoFinnigan). Koncentrace rozpuštěného vodíku⁵ byly stanoveny metodou statického „headspace“ na plynovém chromatogramu s tepelně vodivostním detektorem (Finnigan). Před každým odběrem vzorků byly pomocí kalibrovaných elektrod stanoveny: pH, oxidačně-redukční potenciál (Eh) a konduktivita (EC).

Výsledky a diskuse

Reakce chlorderivátů ethenu s železem

Pokles koncentrací chlorovaných uhlovodíků (CIU) při průchodu boxem je znázorněn na obr. 2. Z obrázku je patrné, že koncentrace tetrachlorethenu (PCE) a trichlorethenu (TCE) po vstupu do silně redukčního prostředí klesají. Koncentrace *cis*-1,2-dichlorethenu (DCE) na počátku mírně poklesne a na výstupu jeho koncentrace stoupá, což koresponduje s předpokladem, že dichlorethen je meziproductem postupné dehalogenace trichlorethenu a tetrachlorethenu. Koncentrace dalšího možného produktu postupné dehalogenace chlorovaných uhlovodíků (CIU), vinylchloridu, jsou pod mezí stanovitelnosti použité analytické metody.

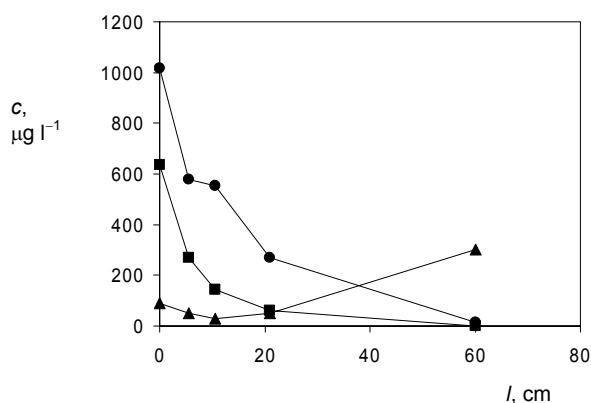
Kinetika degradace chlorovaných uhlovodíků (CIU)

Kinetika dehalogenace CIU za použití Fe(0) je většínou popisována reakční rovnicí 1. řádu^{6,7}.

$$C = C_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

Pouze v případě, že koncentrace chlorovaných ethenů je vysoká (desítky mg l⁻¹), je vhodnější pro popis kinetiky použít jiné modely⁸. Kinetické konstanty k₁ odvozené z regresní analýzy naměřených dat jsou 0,2 ± 0,04 h⁻¹ pro trichlorethen, resp. 0,1 ± 0,05 h⁻¹ pro tetrachlorethen.

Rychlost reakce chlorovaného ethenu a surového železa v heterogenním systému je přímo úměrná specifickému reakčnímu povrchu. Protože byly v různých studiích používány materiály o různém specifickém povrchu, je vhodnější uvádět kinetické konstanty přepočítané právě



Obr. 2. Závislost koncentrace chlorovaných uhlovodíků na vzdálenosti od počátku Fe zóny pro efektivní postupovou rychlost 37 cm den⁻¹; ● tetrachlorethen (PCE), ■ trichlorethen (TCE), ▲ dichlorethen (DCE)

s ohledem na specifický povrch testovaného železného materiálu. Přepočít se provádí pomocí rovnice:

$$k_{SA} = \frac{k_1}{a_s \rho_i}$$

kde k_{SA} je kinetická konstanta normalizovaná na specifický povrch ($\text{ml h}^{-1} \text{m}^{-2}$); k_1 kinetická konstanta 1. řádu; a_s je specifický povrch Fe^0 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) a ρ_i je objemová hustota Fe^0 (g ml^{-1}). Normalizované kinetické konstanty k_{SA} jsou pro trichlorethen a $0,44 \pm 0,09 \text{ ml m}^{-2} \text{h}^{-1}$, pro tetrachlorethen $0,22 \pm 0,11 \text{ ml m}^{-2} \text{h}^{-1}$.

Konečné degradační produkty dehalogenace ClU

Konečnými degradačními produkty dehalogenace chlorovaných ethenů jsou ethen nebo ethan. Rovnovážné koncentrace těchto plynů rozpuštěných v testované vodě při modelové efektivní průtokové rychlosti 37 cm den^{-1} jsou uvedeny v tab. I. Jak je z tabulky patrné, koncentrace ethanu narůstá po celé délce reaktivní zóny, zatímco koncentrace ethenu mírně vzroste na vstupu a pak zůstává téměř konstantní. V reaktivní zóně dochází i k nárůstu koncentrací methanu. Jeho geneze není úplně zřejmá, ale předpokládá se, že vzniká buď hydrogenací uhlikatých příměsí v železném materiálu nebo je výsledkem redukce CO_2 v prostředí vysokých koncentrací vodíku vznikajícího anaerobní korozi železného materiálu dle rovnice⁹:



Koncentrace vodíku naměřené v reaktivním boxu jsou o tři řády vyšší než koncentrace obvyklé při přirozených anaerobních degradačních procesech v podzemních vodách kontaminovaných chlorovanými rozpouštědly⁵. To může být důvodem, proč jsou koncentrace ethanu v reaktivní bariéře výrazně vyšší než koncentrace ethenu, zatímco v prostředí, kde dochází k přirozené degradaci chlorovaných uhlovodíků (atenuaci), je tomu často naopak^{10–12}.

Reakce anorganických látek v reaktivní bariéře

Vybrané fyzikálně-chemické parametry vody měřené v boxu jsou v tab. II. Reprezentativní koncentrace anorga-

Tabulka II
Vybrané terénní parametry při postupové rychlosti proudění cca 37 cm den^{-1}

Vzorek	pH	Eh [mV]	EC [$\mu\text{S cm}^{-1}$]
U1P - vstup	7,33	320	951
U2P - 5 cm	7,52	-165	929
U3P - 10,5 cm	7,53	-140	855
U4P - 21 cm	7,56	-165	815
U5P - výstup	7,80	-45	584

nických rozpuštěných látek v boxu jsou uvedeny v tab. III.

Z měření hodnot pH vyplývá, že na vstupu se pH nachází v mírně alkalické oblasti a dosahuje hodnoty okolo 7,3. V reaktivní bariéře hodnota pH stoupá a přesáhne 7,5 stupně pH a poté se drží téměř konstantní. Na výstupu bariéry pak pH ještě mírně vzroste na 7,8. To je méně než je obvykle v reaktivní bariéře pozorováno. Je to způsobeno velkou pufrací kapacitou podzemní vody, spojenou s vysokou koncentrací bikarbonátu.

Hodnoty Eh opravené vůči vodíkové elektrodě indikují mírně redukční prostředí na vstupu s hodnotou Eh okolo 320 mV. Hodnoty v boxu značně poklesnou, s minimy okolo -165 mV.

Hodnoty konduktivity jsou nejvyšší na vstupu, kde dosahují více než $850 \mu\text{S cm}^{-1}$. Pak hodnota elektrické vodivosti klesá a na výstupu z boxu je už nižší než $600 \mu\text{S cm}^{-1}$. To je v souladu s předpokládaným vysrážením minerálů v bariéře.

Co se týče změn koncentrací anorganických látek, z tabulky III vyplývá, že k významným změnám koncentrací došlo u Ca, HCO_3^- a NO_3^- (pokles) a u Fe_{celk} (nárůst na vstupu do boxu a pak pokles). Pokles koncentrace vápníku indikuje vysrážení karbonátů jako jsou kalcit nebo aragonit. S tím je v souladu i pokles koncentrace HCO_3^- . Za pozornost také stojí to, že k poklesu koncentrací Ca a HCO_3^- docházelo v celém průřezu boxu a nejen na jejím vstupu, přesto, že na začátku bariéry s obsahem železa je srážení výraznější. Koncentrace dusičnanů klesá v důsledku jejich redukce reakcí se železem.

Železo, které je přítomno jako Fe^{2+} , se tvoří anaerobní korozi elementárního železa (Fe^0) (reakce 1). Při této reakci také vzniká vodík a ionty OH^- , což způsobuje vzestup

Tabulka I
Koncentrace plynů v poloprovodním boxu

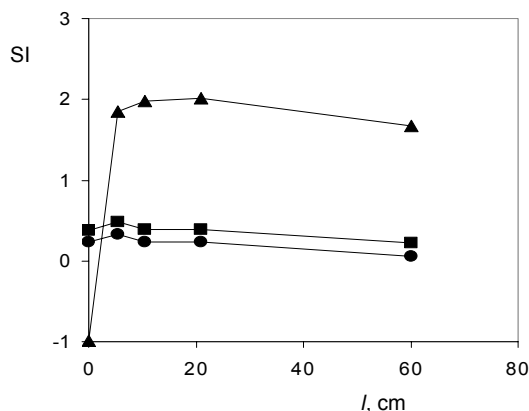
Vzorek	Doba zdržení [h]	Koncentrace			
		methan [$\mu\text{g l}^{-1}$]	ethan [$\mu\text{g l}^{-1}$]	ethen [$\mu\text{g l}^{-1}$]	vodík [$\mu\text{mol l}^{-1}$]
U1P - vstup	0,0	<2	<2	<2	0,0
U2P - 5 cm	3,6	62	109	33	12,9
U3P - 10,5 cm	6,8	73	148	22	19,0
U4P - 21 cm	13,6	101	247	10	23,8
U5P - výstup	38,9	120	296	37	0,5

Tabulka III

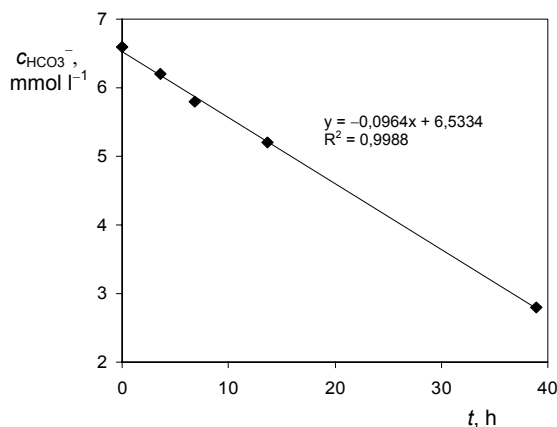
Koncentrace anorganických látek v různých místech boxu v mg l^{-1}

Vzorek	Koncentrace [mg l^{-1}]								
	Ca	Mg	Na	HCO ₃	SO ₄	Cl	Fe _{total}	Mn	NO ₃
U1P - vstup	169	9,8	18,4	403	131	55	1,2	0,03	12
U2P - 5 cm	149	9,6	18,9	378	122	52	27	0,35	<0,1
U3P - 10,5 cm	124	9,4	18,8	354	122	52	37	0,43	<0,1
U4P - 21 cm	131	9,8	18,2	317	126	53	42	0,47	<0,1
U5P - výstup	86,5	9,8	18,4	171	126	55	17	0,86	<0,1

pH. Koncentrace sloučenin železa je určena poměrem mezi rychlostí anaerobní koroze a procesy vysrážení železa, jako vysrážení uhličitánů železa a event. i hydroxidů železa. Mírný vzestup koncentrace manganu v boxu je pravdě-



Obr. 3. Saturace indexy pro vybrané minerály; ● SI aragonit, ■ SI kalcit, ▲ SI siderit



Obr. 4. Pokles koncentrace hydrogenuhličitánů v reakční zóně granulovaného železa

podobně způsoben jeho uvolňováním při rozpouštění železa, v němž je Mn přítomen jako příměs.

Pomocí hodnot uvedených v tabulkách II a III byly s využitím programu PHREEQC (cit.¹³) vypočteny saturační indexy pro kalcit, aragonit a siderit (obr. 3). Voda je na vstupu do bariéry přesycena vůči kalcitu a aragonitu. Oba tyto minerály mají shodný chemický vzorec CaCO₃ a liší se jen strukturou. Obvykle se i při nižších hodnotách saturačního indexu sráží aragonit, protože vysrážení kalcitu je limitováno pomalejší kinetikou¹⁴. Voda je na vstupu do bariéry nenasyčená vůči karbonátu Fe^{II} sideritu, ale je vůči němu přesycená uvnitř. Hodnoty saturačního indexu pro siderit mají vzestupný trend až do vzdálenosti 21 cm od počátku reakční zóny a teprve na jejím výstupu o něco poklesnou.

Na obr. 4 je znázorněn pokles koncentrace hydrogenuhličitánů v závislosti na době zdržení testované vody v reaktivním materiálu bariéry. Koncentrace hydrogenuhličitánů byly vypočteny na základě hodnot kyselinové neutralizační kapacity KNK_{4,5} a pH programem PHREEQC.

Je patrné, že pokles koncentrací hydrogenuhličitánů je řízen kinetikou nultého řádu s kinetickou konstantou $k = 0,096 \text{ mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a je způsoben srážením uhličitánových minerálů, převážně sideritu a aragonitu.

Závěr

Poloprovozní zkouškou byla prokázána schopnost vybraného materiálu obsahujícího elementární železo redukovat chlororderiváty ethenu. Byly získány kinetické konstanty dehalogenace tetrachlorethenu (PCE) a trichlorethenu (TCE), z jejichž hodnot je možné určit parametry reaktivní bariéry obsahující železo jako aktivní složku potřebné pro úplnou degradaci tetrachlorethenu a trichlorethenu.

Při modelové postupové rychlosti 37 cm den⁻¹ se původní sumární koncentrace sledovaných halogenderivátů ethenu (CIU) (tetrachlorethenu, trichlorethenu a *cis*-1,2-dichlorethenu) snížily o více než 80 %. Koncentrace dichlorethenu vzrostla z původních cca 0,1 mg l⁻¹ na 0,3 mg l⁻¹, což potvrzuje předpoklad, že dichlorethen je produktem postupné dehalogenace trichlorethenu a perchlorethylenu. Pro úplnou přeměnu *cis*-1,2-dichlor-

ethenu na ethen nebo ethan, by byla zapotřebí delší doba zdržení vody v reakční zóně. Je však nutné podotknout, že použitá postupová rychlost je téměř dvojnásobná oproti rychlosti odvozené z hydrogeologického modelu lokality (rychlost proudění podzemní vody cca 20 cm den⁻¹), tzn. že i doba zdržení podzemní vody bude v reálné podpovrchové reaktivní bariéře dvojnásobná.

V reakční zóně dochází ke změně fyzikálně-chemických vlastností podzemní vody a jejího složení a to jmenovitě v těchto parametrech: pH, Eh, koncentrace HCO₃⁻, NO₃⁻, sloučenin Ca a Fe. Ostatní parametry, jako jsou např. koncentrace Mg a SO₄²⁻, se nezměnily. Z vypočtených saturačních indexů můžeme předpokládat, že v bariéře bude docházet ke srážení minerálů kalcitu/aragonitu a sideritu. Rentgenovou-difrakcí byla potvrzena přítomnost aragonitu a sideritu vysrážených na znech železa na vstupní straně reakční zóny a také v suspenzi vznikající v reakční zóně. Toto vysrážení může snížit propustnost reakčního média a především může omezit kontakt kontaminované vody s železem, což by se projeвило zpomalením kinetiky rozkladu chlorovaných ethenů.

Výzkum byl finančně podporován GA ČR (projekt č. 203/03/0925) a MŠMT (MSM 6046137304).

LITERATURA

- Gavaskar A. R., Gupta N., Sass B. M., Janosy R. J., O'Sullivan D.: *Permeable Barriers for Groundwater Remediation*. Battelle Press, 1998.
- O'Hannesin S. F., Gillham R. W.: *Groundwater* 36, 164 (1998).
- Wilkin R. T., Puls R. W., Sewell G. W.: *Groundwater* 41, 493 (2003).
- Yabusaki S., Cantrell K., Sass B., Steefel C.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 1493 (2001).
- Chapelle H. C., Vroblesky D. A., Woodward J. C., Lovley D. R.: *Environ. Sci. Technol.* 31, 2873 (1997).
- Deng B., Burris D. R., Campbell T. J.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 2651 (1999).
- Johnson T. L., Scherer M. M., Tratnyek P. G.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 2634 (1996).
- Janda V., Vasek P., Bizova J., Belohlav Z.: *Chemosphere* 54, 917 (2004).
- Hardy L. I., Gillham R. W.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 57 (1996).
- Witt M. E., Klecka G. M., Lutz E. J., Ei T. A., Grosso N. R., Chapelle F. H.: *J. Contam. Hydrol.* 57, 61 (2002).
- Nobre R. C. M., Nobre M. M. M.: *J. Hazard. Mater.* 110, 129 (2004).
- An Y. J., Kampbell D. H., Weaver J. W., Wilson J. T., Jeong S. W.: *Environ. Pollut.* 130, 325 (2004).
- Parkhurst D., Appelo C. A. J.: *PHREEQC-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations*, U.S. Geological Survey, 1999.
- Appelo C. A. J., Postma D.: *Groundwater, geochemistry and pollution*. 2. vyd. Taylor and Francis, London 2005.

M. Jiříček^{a,b}, O. Šráček^{a,c} and V. Janda^b (^a OPV Ltd., Prague, ^b Department of Water Technology and Environmental Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague, ^c Institute of Geological Sciences, Faculty of Science, Masaryk University, Brno): **Removal of Chloro Derivatives of Ethene from Ground Water with Granulated-Iron Reaction Barriers**

Reduction of chlorinated ethenes with iron metal was studied in pilot-plant tests. The test showed a sufficient ability of the iron material to reduce a mixture of tetrachloroethene and trichloroethene. The reactions were well approximated by the first-order kinetics. The rate constants per surface area were 0.22 ± 0.11 and 0.44 ± 0.09 mL m⁻² L⁻¹, respectively. Significant changes of Ca, total Fe, HCO₃⁻, and NO₃⁻ concentrations were found in the reaction zone. Speciation calculations indicated aragonite and siderite as possible precipitating minerals. The change in HCO₃⁻ concentration in the reaction zone was gradual and could be approximated by zeroth-order reaction kinetics with the rate constant value 0.096 mol L⁻¹ h⁻¹. The surface precipitate may influence the operating life of a permeable reactive barrier as a consequence of permeability decrease and coating of iron.