

POTENTIAL OF FERRATES APPLICATION IN REMEDIAL TECHNOLOGIES

POTENCIÁL VYUŽITÍ FERRÁTŮ V SANAČNÍCH TECHNOLOGIÍCH

Pavel Hrabák, Miroslav Černík, Eva Kakosová, Lucie Kříklavová

Technická univerzita v Liberci, Studentská 2, 461 17 Liberec, e-mail: pavel.hrabak@tul.cz

Abstract:

Strong oxidation reagents utilized by ISCO has negative side effects. In the case of Fenton reagent it is the production of huge amounts of oxygen and heat, application of peroxodisulfates often leads to toxic metals mobilization. Although this negative aspects could be minimalized, it is worthy to search new reagents. Potassium ferrate became recently commercially available and could represent one of such new "green oxidants". Batch tests with chlorinated hydrocarbons contaminated groundwater and potassium ferrate were performed. Although target pollutants destruction was in many cases satisfactory, we can see no way for this reagent real application because of its high price and energy intensity of its production.

Keywords:

in situ chemical oxidation (ISCO), potassium ferrate, iron, chlorinated hydrocarbons, AOX

Úvod

Razantní oxidační činidla používaná při ISCO mají vedle žádoucího destrukčního účinku na cílové polutanty rovněž účinky potenciálně rizikové. V případě peroxidu vodíku (tj. Fentonova činidla) jde zejména o ohřívání místa aplikace a uvolňování velkých objemů kyslíku, při aplikaci peroxodisíranů dochází k dočasné mobilizaci těžkých kovů v důsledku snížení pH. I když lze tyto negativní aspekty volbou vhodné modifikace a řízením sanačních prací minimalizovat, je na místě testování nových oxidantů potenciálně využitelných při ISCO, které tyto vlastnosti nevykazují. V nedávné době se stal komerčně dostupným oxidantem železan draselný (K_2FeO_4), který by podle některých odborných publikací mohl představovat právě takový „green oxidant“. Mezi dlouhodobé aktivity Výzkumného centra pro pokročilé sanační technologie a procesy (ARTEC, výzkumný projekt MŠMT číslo 1M0554) při Technické univerzitě v Liberci patří testování činidel používaných pro in-situ chemickou oxidaci. V tomto příspěvku jsou komentovány výsledky rešerše na téma vlastnosti železnanu draselného a několika prvních testů účinnosti tohoto činidla při odbourávání tekavých organických látek.

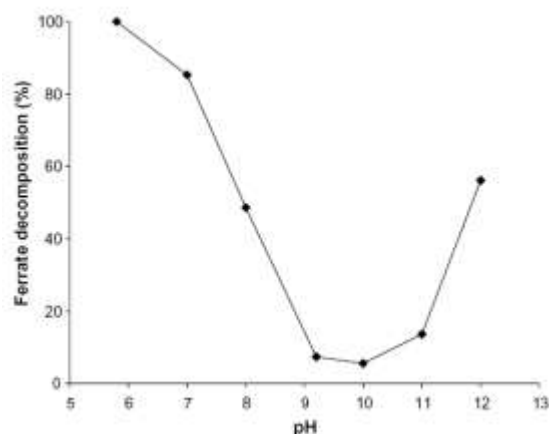
Vlastnosti

Železan draselný má shodnou (kosočtverečnou) krystalovou strukturu jako manganistan draselný a podobá se mu i základními fyzikálně chemickými vlastnostmi a vzhledem. Barva v pevném stavu je černá s lehkým náznakem červené, v roztoku pak fialová, snadno zaměnitelná s manganistanem. Na rozdíl od manganistanu je železan vysoce nestabilní v roztoku: Reaguje velice rychle s vodou za vzniku nerozpustných oxihydroxidů trojmocného železa, závislost na pH viz na obr. č. 1. Kromě pH závisí stabilita roztoků železnanu na teplotě a jejich koncentraci (nepřímo úměrně). Vzhledem k tomu, že krystalický železan je dosti hygroskopický, vede jeho skladování při vyšší vzdušné vlhkosti k rychlé degradaci na již zmíněné oxihydroxidy. V uzavřených vzduchotěsných nádobách je možné železan bez problémů dlouhodobě skladovat (viz [2]). Z environmentálně využívaných oxidačních činidel má železan nejvyšší standardní redox potenciál, jak je vidět z následující tabulky.

Obr. č. 1 Redox potenciály oxidačních činidel a graf závislosti stability železanu na hodnotě pH

Disinfectant/ oxidant	Reaction	E° , V
Chlorine	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.358
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.841
Hypochlorite	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.482
Chlorine dioxide	$\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e} \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$	0.954
Perchlorate	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1.389
Ozone	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.076
Hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.776
Dissolved oxygen	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
Permanganate	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.679
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507
Ferrate(VI)	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2.20

převzato z lit [7]



*% úbytek železanu po 10 min. při výchozí koncentraci 0,25 mM
převzato z lit [4]*

Příprava

Ačkoliv je existence této formy Fe známa již několik staletí, železan draselný se stává předmětem výzkumu až v posledních desetiletích. Je to dáno vysokou náročností jeho přípravy v krystalicky čisté formě. V současnosti je železan draselný připravován třemi metodami: suchou oxidací, mokrou oxidací a elektrochemicky. Tradiční (vyvinuta Thompsonem a kol v roce 1951) je příprava mokrou oxidací, kdy je Fe^{3+} oxidováno chlorným anionem v silně alkalickém prostředí. Tento způsob sestává z mnoha kroků, u nichž je třeba přesně dodržet předepsané podmínky včetně extrémně vysoké čistoty použitých chemikálií. Při suché oxidaci je tavenina síranu železitého s peroxosíranem draselným smíchána s hydroxidem draselným. Filtraci a několikanásobné čištění filtrátu obsahují oba chemické způsoby přípravy. Elektrochemickým postupům je v současnosti věnováno asi nejvíce pozornosti. Inovacemi ve složení elektrod i elektrolytu jsou zdokonalovány proudové výtěžky a jsou hledány mobilní konfigurace použitelné on site, viz [8] a [11].

Využití

Od náročného výrobního postupu se odvíjí i aktuální vysoká cena železanu, která jej zatím diskvalifikuje pro reálné sanační využití. S výhledem na potenciální snížení ceny v důsledku zdokonalování technologií výroby železanu ve velkých objemech však věnuje řada výzkumníků pozornost jeho možnému využití v environmentálních technologiích včetně sanací, lit. [3], [6], [7]. Hlavním argumentem přitom je ekologická nezávadnost oxihydroxidů železa coby koncového produktu. V technologii vody mohou být využity současně jak oxidační a desinfekční účinky železanu, tak v návaznosti koagulační a flokulační účinky Fe^{3+} . Většina studovaných aplikací má ex situ charakter, jde např. o přípravu pitné vody, úpravy průsakových vod, odpadních vod, výtoků důlních vod nebo úpravu sedimentů a kalů. Z hlediska cílových polutantů jsou studie zaměřeny převážně na anorganické látky, jako jsou těžké kovy (např. As), sulfidy a další sloučeniny síry, radionuklidy, kyanidy. Příznivě byly aplikací železanu ovlivněny sumární parametry jako TOC, BSK₅ nebo obsah huminových látek a fulvokyselin coby prekurzorů vzniku trihalomethanů při úpravě pitné vody chlorací. Z organických látek byla aplikací železanu úspěšně odstraněna celá řada polutantů jako např. fenol, anilín nebo TCE. Těkavými organickými látkami se zabývala pouze jedna studie v nevelkém rozsahu (6 vybraných VOCs).

Vzhledem k vysoké ceně železanu spatřujeme jeho potenciální možnosti využití právě v případě polutantů s vysokou toxicitou a rizikem pro lidské zdraví. Proto byly úvodní testy s železanem realizovány právě s polutanty ze skupiny VOCs.

(Pro úplnost uvádíme další rozvíjející se směry mimosanačního využití železanu podle lit [1]:

- tzv. super-iron baterie, kdy je železan použit jako materiál katody,

- organické syntézy využívající selektivní oxidace železanem,
- studie pulsní radiolýzy, které demonstrovaly vznik Fe^{5+} a jeho vlastnosti,
- příprava dalších sloučenin, jako jsou BaFeO_4 a SrFeO_4 .

Metodika

Pro vsádkové testy byl použit 97 % železan draselný od Sigmaly Aldrich. Jeho skladování probíhalo v evakuovaném exsikátoru. Železan draselný byl dávkován třemi způsoby – přímou navážkou, rozpuštěný v demineralizované vodě a rozpuštěný v převařené vodovodní vodě. Jako zdroj VOCs pro experimenty byly použity dvě reálné NAPL z kontaminovaných lokalit (s obsahem chlorbenzenu, toluenu, chlorovaných ethenů, chlorovaných methanů a freonů) a dále standardní roztok s obsahem 53 VOCs (pro metodu EPA 8260). Kontaminace byla před nadávkováním rozpuštěna v methanolu a demineralizované vodě. Jako reakční prostředí byla použita demineralizovaná a převařená vodovodní voda s pH upraveným na hodnoty 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 a 10. Experimenty probíhaly v 10 ml headspace vialkách, do nichž byly nadávkovány výchozí roztoky tak, aby celkový objem byl 7 ml a vzorky mohly být po proběhnutí reakcí (24 hod. od nasazení) analyzovány na GC/MS. Byly otestovány dávky 0,056 - 0,2 - 0,4 a 1g železnanu/l.

Současně s hlavní skupinou testů byla otestována rovněž:

- kombinace železnanu v koncentraci 1,42 g/l a peroxidu vodíku 0,95 g/l, tedy modifikace Fentonova činidla,
- stabilita železnanu vystaveného vzdušné vlhkosti - vzorek byl sledován optickým mikroskopem v časech 0, 3, 5, 8, 24, 48 a 96 hod. s následnou analýzou obrazu (vyhodnocení barevných změn softwarem Matlab).

Výsledky a závěr

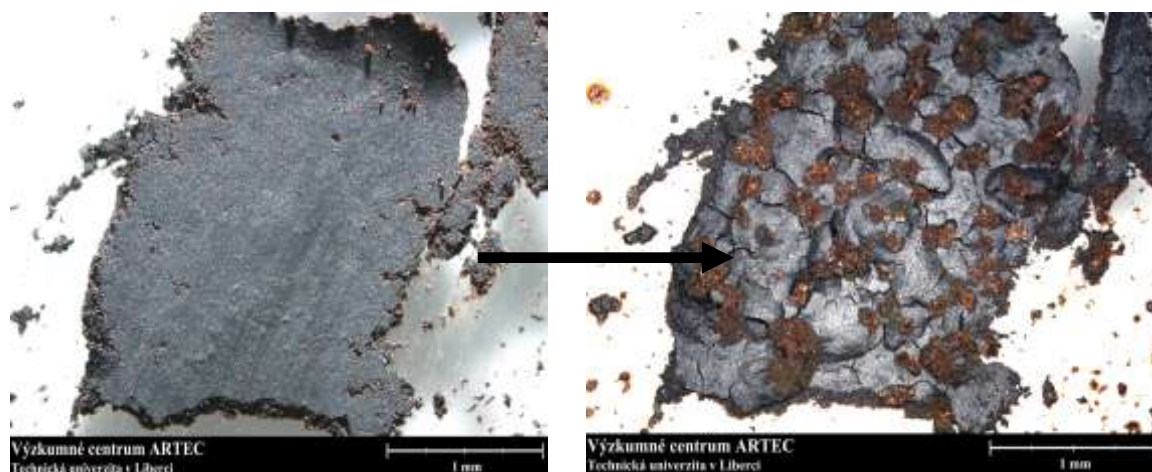
Výsledky provedených testů je možné shrnout následovně:

1. Účinnost odstranění VOCs aplikací železnanu se pohybovala většinou pouze do 30 % při alkalickém a neutrálním výchozím pH, s výjimkou TCE, u něhož se podařilo odstranit 100 %.
2. V mírně kyselé oblasti výchozího pH bylo u některých polutantů dosaženo významnějšího odstraněného množství (PCE až 100 %, 1,1,2 – TCA 80 %, 2,2 – dichlorpropan 74 %), další polutanty byly odstraněny až při velice nízkém pH (chlorbenzen 98 % při výchozím pH 3).
3. Všechny aplikované dávky železnanu vedly k nárůstu pH vody do rozmezí hodnot 8 – 11, je tedy pravděpodobné, že udržení pH v kyselé oblasti by vedlo k větší účinnosti odbourávání VOCs.
4. V některých případech bylo větší účinnosti odstranění VOCs dosaženo při nižších! koncentracích železnanu.
5. Nebylo zjištěno ovlivnění účinnosti odstranění VOCs celkovou mineralizací vody (demineralizovaná vs. vodovodní převařená voda) ani způsobem rozpuštění NAPL (demineralizovaná voda vs. methanol).
6. Test s peroxidem vodíku ukázal lepší účinnost obou činidel samostatně než v kombinaci, větší účinnost měl peroxid vodíku.
7. Obrazová analýza snímků z optického mikroskopu ukázala pozvolný postup redukce železnanu v prvních hodinách a razantní postup v čase okolo 10 hod. od nasazení testu.

Obr. č. 2 Vzhled železanu a jeho redukce vzdušnou vlhkostí



Volně sypaný materiál, zvětšení 50x



Uhlazený materiál, zvětšení 50x, čas = 0 hod. a 24 hod., tmavší odstín představuje Fe^{3+}

Provedené testy budou doplněny dalším výzkumem tak, aby bylo možné lépe posoudit účinnost železanu při odbourávání nejen těkavých organických látek, ale i např. AOX nebo imobilizaci těžkých kovů. Už nyní je však možné konstatovat, že železan bude z cenových důvodů jen těžko hledat uplatnění obecně, a z dalších důvodů, především jeho nestability, pak uplatnění při in situ sanačních aplikacích. Společný projekt firem Battelle a Ferratec (viz [10]) by měl přinést až řádové snížení ceny železanu, která je v současnosti asi 120.000 Kč/kg. Přesto je zřejmé, že použití železanu bude i za těchto podmínek vázáno pouze na nejnaléhavější problémy s kontaminací, u nichž neexistuje jiné přijatelné řešení. Jak ukázaly provedené experimenty, aplikace železanu bude vyžadovat precizní dodržení reakčních i skladovacích podmínek. Alternativou k aplikaci dovezeného krystalického železanu je instalace různých on-site zařízení na jeho výrobu, která se již rovněž objevují (viz [8], [11]). V České republice se přípravou železanu zabývají pracovníci katedry experimentální fyziky a fyzikální chemie Univerzity Palackého v Olomouci (viz. [2]).

Poděkování

Příspěvek mohl vzniknout díky podpoře MŠMT, číslo projektu 1M0554 (ARTEC) a MPO, číslo projektu FRTI/456 (ADIREM).

Použitá literatura

- [1] VIRENDER K. SHARMA (2002): Potassium ferrate (VI): an environmentally friendly oxidant, *Advances in Environmental Research* 6 (2002) 143-156
- [2] LIBOR MACHALA, RADEK ZBORIL, VIRENDER K. SHARMA, JAN FILIP, DALIBOR JANCIK, ZOLTAN HOMONNAY (2009): Transformation of Solid Potassium Ferrate(VI) (K_2FeO_4): Mechanism and Kinetic Effect of Air Humidity, *Eur. J. Inorg. Chemistry*. 2009, 1060 - 1067
- [3] AYRTON F. MARTINS, CARLA DA S. FRANK, MARCELA L. WILDE (2007): Treatment of a Trifluraline Effluent by Means of Oxidation-Coagulation with Fe(VI) and Combined Fenton Processes, *Clean* 35(1), 88-99
- [4] NIGEL GRAHAM, CHENG-CHUN JIANG, XIANG-ZHONG LI, JIA-QIAN JIANG, JUN MA (2004): The influence of pH on the degradation of phenol and chlorphenols by potassium ferrate, *Chemosphere* 56 (2004), 949-956
- [5] C. LI, X. Z LI, N. GRAHAM (2005): A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate, *Chemosphere* 61, 537-543
- [6] J. Q. JIANG (2007): Research progress in the use of ferrate(VI) for the environmental remediation, *Journal of Hazardous Material* 146 (2007), 617-623
- [7] J. Q. JIANG, BARRY LLOYD (2002): Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment, *Water Research* 36 (2002) 1397-1408
- [8] J. Q. JIANG (2009): The online generation and application of ferrate (VI) for sewage treatment – A pilot scale trial, *Separation and purification technology*, in press
- [9] http://chemeng.nmsu.edu/che_faculty_drockstraw_research.htm
- [10] <http://news.thomasnet.com/companystory/811093>
- [11] <http://www.ferratetreatment.com/whatisaferrator.htm>