

ELECTROKINETIC DECONTAMINATION OF SOILS POLLUTED BY COBALT

ELEKTROKINETICKÁ DEKONTAMINACE PŮD ZNEČIŠTĚNÝCH KOBALTEM

Kamila Šťastná 1, 2), Mojmír Němec 1, 2), Jan John 1, 2), Lukáš Kraus 2)

1) Centrum pro radiochemii a radiační chemii

2) Katedra jaderné chemie

1,2) FJFI ČVUT v Praze, Břehová 7, 115 19 Praha, e-mail: kamila.stasna@fjfi.cvut.cz

Abstract:

Electrokinetic decontamination uses electric field to extract heavy metals, radionuclides, and certain organic compounds from soils. The application of electric potential on electrodes placed in soil causes transport of contaminant ions to the electrodes of opposite charge. Concurrently occurring electrolysis of water can substantially influence this process.

The efficiency of electrokinetic decontamination has been tested on soil artificially contaminated by cobaltous chloride using modified commercial horizontal electrophoresis unit with acetic acid as a conditioning solution. The results showed significant cobalt migration towards the cathode in soil under electric field. After fifteen days, less than ten per cent of the initial content of cobalt remained in the treated soil.

Keywords:

Electrokinetic decontamination, electrolysis of water, soil, cobalt, acetic acid

Úvod

Elektrokinetická dekontaminace využívá působení elektrického pole k odstranění těžkých kovů, radionuklidů a některých druhů organických sloučenin z půdy [1]. Vložení elektrického potenciálu na elektrody umístěné v půdě vyvolá tyto procesy:

- elektromigraci – pohyb iontů k elektrodám opačného náboje
- elektroosmózu – pohyb vody v půdních pórech, obvykle směrem ke katodě
- elektroforézu – pohyb nabitých částic [2]
- elektrolyzu vody – $2 \text{H}_2\text{O} - 4 \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4 \text{H}^+$ (na anodě)
 $4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\uparrow + 4 \text{OH}^-$ (na katodě) [3].

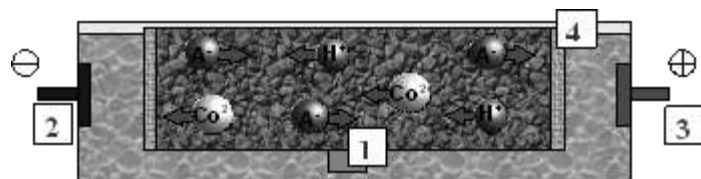
Elektromigrace je hlavním procesem elektrokinetické dekontaminace a elektroosmóza může její vliv mírně ovlivnit v obou směrech. Zatímco silně kyselé prostředí vznikající na anodě napomáhá desorpci iontů kontaminantů z povrchu půdních částic, vznik hydroxidových iontů na katodě a jejich pohyb půdou směrem k anodě může způsobit vysrážení kontaminantů v půdě a tím proces výrazně zpomalit nebo úplně zastavit, proto bývá v některých případech nezbytné vpravit do půdy činidlo k usnadnění rozpouštění a pohybu kontaminantu [4].

Účinnost procesu byla testována na zemině uměle kontaminované chloridem kobaltnatým za použití modifikované komerční aparatury pro horizontální elektroforézu s využitím kyseliny octové jako elektrolytu a činidla na úpravu pH. Tyto experimenty sloužily jako modelové pro popis a charakterizaci systému, který je vyvíjen a dále bude testován pro dekontaminaci půdy znečištěné radionuklidy.

Experimentální část

Byl použit komerční substrát pro kaktusy a sukulenty (Sol Kladno), což je dle charakteristiky výrobce lehčí písčité směs s vlhkostí maximálně 50 %, vodivostí maximálně 0,3 mS/cm, o pH vodního výluhu v rozmezí 5,5-6,5, obsahující minimálně 25 % spalitelných látek a maximálně 5 % hrubých částic nad 15 mm. Substrát byl ponechán vyschnout na vzduchu do konstantní hmotnosti a poté proset sítem o velikosti ok 2 mm. 370 g vyschlého prosetého substrátu bylo zalito 230 g roztoku chloridu kobaltnatého o koncentraci 0,0067 mol/l, promícháno a poté ponecháno na vzduchu za občasných promíchání do vyschnutí do konstantní hmotnosti (1 týden). Tato doba by měla být dostatečná pro

ustavení rovnováhy mezi kobaltnatými ionty a složkami použité zeminy. Obsah kobaltu v substrátu byl stanovován metodou atomové absorpční spektrometrie (AAS) na přístroji Varian AA240FS měřením absorbance záření z výbojky s dutou katodou o vlnové délce 240,7 nm pro optimální pracovní rozmezí 0,05-15 mg/l po atomizaci v plameni vzduch-acetylen.



Obr. 1 Laboratorní aparatura na elektrokinetickou dekontaminaci: 1- kontaminovaný substrát, 2 - platinová katoda, 3- platinová anoda, 4 – filcový filtr

Jako základ experimentální sestavy byl použit komerční aparát pro horizontální elektroforézu MIDI-1 Electrophoresis Unit (ROTH) akrylové konstrukce s elektrodami ve tvaru tenkých platinových drátků o průměru 0,2 mm umístěných na dně prostorů pro elektrolyt. Nosič gelu byl vyjmut a nahrazen plastovou nádobkou (10 x 10 x 3 cm) s filcovými filtry o tloušťce 3 mm ve stěnách sousedících s elektrodovými prostory. Aparatura byla připojena ke zdroji vysokého napětí, který byl dále propojen s multimetrem a osobním počítačem.



Obr. 2 Aparatura pro elektrokinetickou dekontaminaci – MIDI-1 Electrophoresis Unit bez nosiče gelu nahrazeného v laboratoři vyrobenou plastovou nádobkou na zeminu

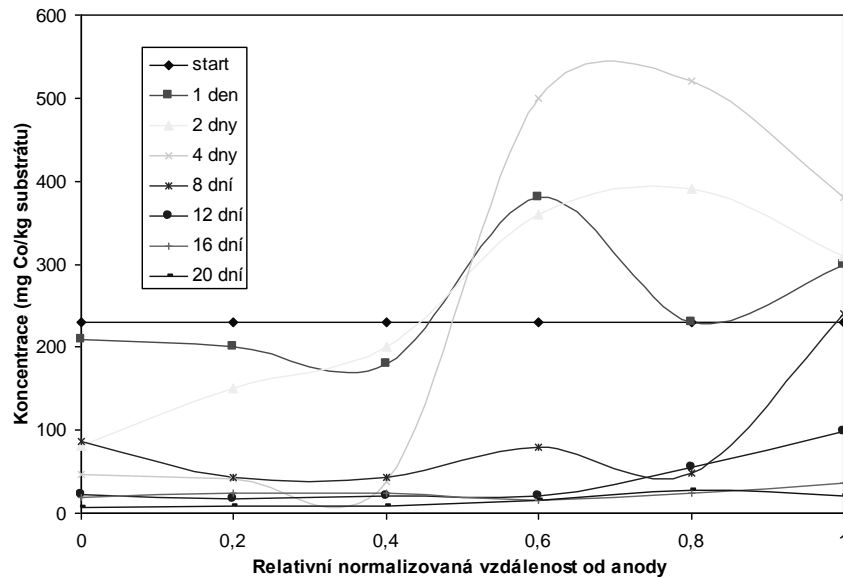


Obr. 3 Připojení aparatury ke zdroji vysokého napětí propojeného s multimetrem a zdrojem napětí pro multimetr

240 g kontaminovaného substrátu bylo odváženo do nádobky, ta byla vložena do elektroforetického aparátu a naplněna roztokem kyseliny octové o koncentraci 1 mol/l do nasycení substrátu a zaplnění elektrodových prostorů. Aparát byl připojen ke zdroji vysokého napětí nastavenému na konstantní proud o hodnotě 30 mA. Během procesu bylo multimetrem měřeno a v počítači zaznamenáváno napětí na elektrodách v závislosti na čase. Úbytek kyseliny byl průběžně doplňován. V určených časových intervalech byly odebírány vzorky substrátu z šesti míst ve vybraných vzdálenostech od anody. Vzorky byly ponechány vyschnout na vzduchu do konstantní hmotnosti, poté bylo odváženo přesně asi 0,1 g ze vzorku zeminy do plastové zkumavky a 1 ml kyseliny dusičné o koncentraci 2 mol/l a šest hodin louhováno na třepačce za laboratorní teploty. Výluhy byly zfiltrány přes filtrační papír (žlutá páska), doplněny do 10 ml kyselinou dusičnou o koncentraci 2 mol/l a metodou AAS byl stanoven obsah kobaltu.

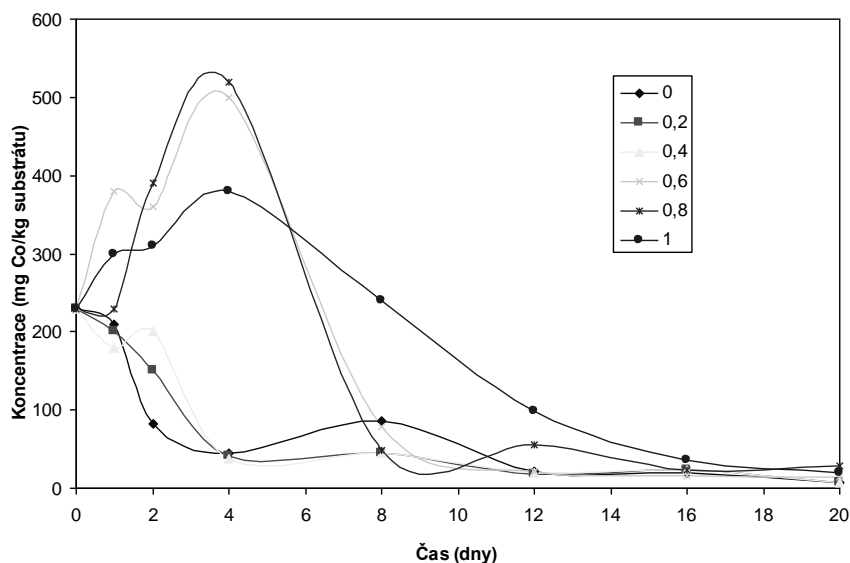
Výsledky

Elektrokinetická dekontaminace substrátu uměle kontaminovaného chloridem kobaltnatým probíhala při konstantním stejnosměrném proudu o velikosti 30 mA po dobu 20 dní. První 4 dny se tak dělo v otevřené aparatuře při odběru vzorků 1., 2., a 4. den procesu. Poté byla aparatura uzavřena plastovým víkem pro zabránění odpařování elektrolytu a vzorky byly odebírány každý čtvrtý den při přerušení procesu na zhruba 10 minut. Přerušení bylo nutné kvůli otevření aparatury a obnovení nastavení časovače použitého zdroje vysokého napětí. Závislost koncentrace kobaltu (mg kobaltu/kg vysušeného substrátu) na vzdálenosti od anody ve stanovených časech od počátku procesu je uvedena na obrázku 4. Změny koncentrace kobaltu v čase pro šest míst v určených vzdálenostech od anody lze vyčíst z obrázku 5.



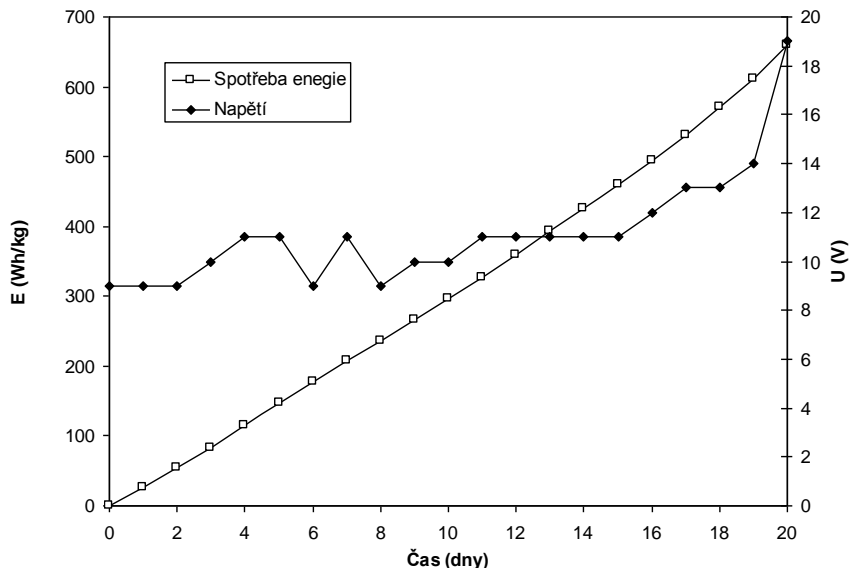
Obr. 4 Závislost koncentrace kobaltu na vzdálenosti od anody v různých časech od počátku procesu

Již po prvním dnu je patrný pokles koncentrace kobaltu v blízkosti anody a posun kontaminantu směrem ke katodě, odkud postupně přechází do katolytu a deponuje se na katodě. Zatímco v polovině substrátu blíže anodě je koncentrace kobaltu už od počátku procesu nižší než původní (metodou AAS stanoveno 230 mg Co/kg vysušeného substrátu), směrem ke katodě nejprve narůstá s maximem kolem čtvrtého dne s hodnotami přesahujícími v polohách 0,6 a 0,8 až dvojnásobek původní kontaminace (500 resp. 520 mg/kg substrátu). Poté již hodnoty významně klesají a po ukončení procesu dosahují v substrátu v polovině blíže anodě hodnot dokonce pod nejnižšími limity pro ornou půdu (10 mg/kg pro lehké půdy), v polovině blíže ke katodě se pohybují v rozmezí 15 - 30 mg Co/kg substrátu a tyto hodnoty jsou v rozsahu koncentrací kobaltu pro nekontaminované půdy (21-50 mg Co/kg). Těchto koncentrací bylo dosaženo v polovině blíže anodě již po 12 dnech.



Obr. 5 Koncentrace kobaltu v průběhu procesu v různých vzdálenostech od anody

Během procesu byla zaznamenávána hodnota napětí na elektrodách (obr. 4). Prvních 15 dní se pohybovala v rozmezí 9 až 11 V, kolísání bylo způsobeno ubýváním a doplňováním elektrolytu, 19. den začala pomalu stoupat ke 14 V. Výraznější nárůst poslední den procesu lze patrně připsat výraznějšímu úbytku elektrolytu. Ze zaznamenaných hodnot byla v programu ORIGIN vypočítána spotřeba energie v závislosti na čase (obr. 6). Celková spotřeba energie po 20 dnech procesu činila 160 Wh na hmotnost použitého vysušeného substrátu, což odpovídá 660 Wh/kg, při více než 15% úrovni dekontaminace.



Obr. 6 Závislost spotřeby elektrické energie na čase

Použitím kyseliny octové bylo udržováno pH v substrátu a okolí katody v rozmezí 3 až 5 a nedošlo k nežádoucímu vysrážení kontaminantu v substrátu. Kyselina octová (HAc) jako slabá kyselina (pK_a 4,76) poněkud zvyšuje vodivost zeminy, ale není natolik agresivní, aby intenzivně rozpouštěla půdní minerály, jako to činí silné kyseliny (HCl, HNO₃ apod.). Navíc většina jejích solí je ve vodě velmi dobře rozpustná, netvoří se tedy sraženiny komplikující průběh procesu. Octany alkalických kovů díky svým pufracím schopnostem napomáhají udržení stabilní hodnoty pH a tvorbou slabých komplexů s HAc se zvyšuje rozpustnost iontů přechodných kovů v půdním roztoku. Kyselina octová je také dobře biodegradovatelná a tedy šetrná k životnímu prostředí [4].

Závěr

Laboratorní experimenty s elektrokinetickou dekontaminací prokázaly významnou účinnost procesu při odstraňování kobaltu z uměle kontaminovaného substrátu za ekonomicky a ekologicky příznivých podmínek. Získané poznatky budou využity pro konstrukci poloprovodní aparatury určené k dekontaminaci zeminy znečištěné těžkými kovy a radionuklidy, která byla v minulosti odstraněna z původních míst a je zatím pouze uskladněna, např. zemina z okolí Jaslovských Bohunic. Princip metody však umožňuje též použití in-situ při zavedení vhodně uzpůsobených elektrod přímo do kontaminované půdy, tato varianta bude předmětem dalšího navazujícího výzkumu.

Tato práce vznikla za podpory grantu MPO FI-IM4/176.

Použitá literatura

- [1] ACAR, Y.B., GALE, R.B., ALSHAWABKEH, A.N., MARKS, R.E., PUPPALA, S., BRICKA, M., PARKER, R. (1995): Electrokinetic remediation: Basics and technology status, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.40, pp.117-137
- [2] VIRKUTYTE, J., SILLANPÄÄ, M., LATOSTENMAA, P. (2002): Electrokinetic soil remediation – critical overview, *The Science of Total Environment*, Vol.289, pp.97-121
- [3] LAGEMAN, R., CLARKE, R.L., POOL, W. (2005): Electro-reclamation, a versatile soil remediation solution, *Engineering Geology*, Vol.77, pp.191-201
- [4] ALSHAWABKEH, A.N., YEUNG, A.T. (1999): Practical aspects of in-situ electrokinetic extraction, *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 125, pp. 27-35