

# VYUŽITIE ZLIATIN A ZMESÍ KOVOV ZO SYSTÉMU Ni-AI PRE EFEKTÍVNE A RÝCHLE ODSTRÁŇOVANIE HALOGENOVANÝCH AROMATICKÝCH LÁTOK Z KONTAMINOVANÝCH VÔD

Michal Hegedus<sup>1</sup>, Petr Lacina<sup>1</sup>, Tomáš Weidlich<sup>2</sup>, Miroslav Plotěný<sup>3</sup>, Jaroslav Lev<sup>3</sup>



**GEOtest**



SANAČNÍ TECHNOLOGIE 2019

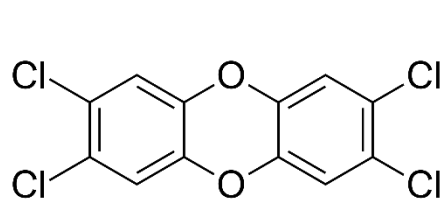
<sup>1)</sup> GEOtest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno-Slatina

<sup>2)</sup> Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice

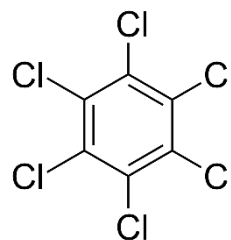
<sup>3)</sup> ASIO, spol. s.r.o., Kšírova 552/45, 619 00 Brno-jih

# Halogenované aromatické látky

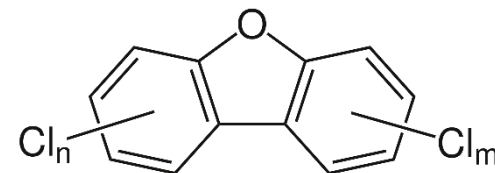
- široká skupina priemyselne využívaných látok, väčšinou sa jedná o chlórované deriváty
- “organické halogény” sú produkované aj niektorými organizmami = biohalogenácia
- AOX (adsorbable organic halides) = skupinové analytické stanovenie halogénov (Cl, Br, I) viazaných v organických látkách, udávané v mg/l



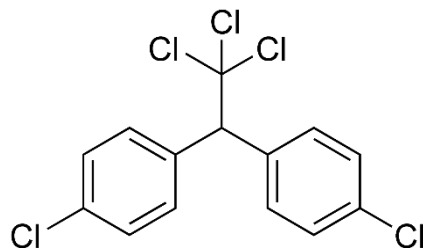
**TCDD**



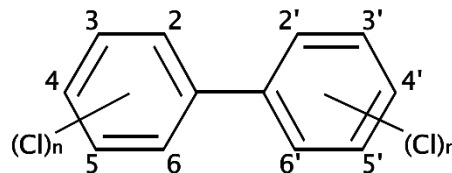
**HCB**



**PCDFs**



**DDT**



**PCB**

# Halogenované aromatické látky

- zdroje emisií AOX:
  1. priemysel papieru a celulózy
  2. textilný a tlačiarensky priemysel
  3. chlórovanie vody
- dopad na populáciu
  - bioakumulácia (lipofilný charakter)
  - vysoká toxicita, karcinogenita
- jedná sa o **perzistentné látky** - AOX sú do vysokej miery rezistentné voči biotickej a abiotickej degradácii (hexachlórbenzén polčas-rozkladu vo vodách 2,7-5,7 rokov)
- medzná hodnota AOX pre vodárnske toky 0,025 mg/l a ostatné povrchové toky 0,050 mg/l



# Technológie odstraňovania AOX

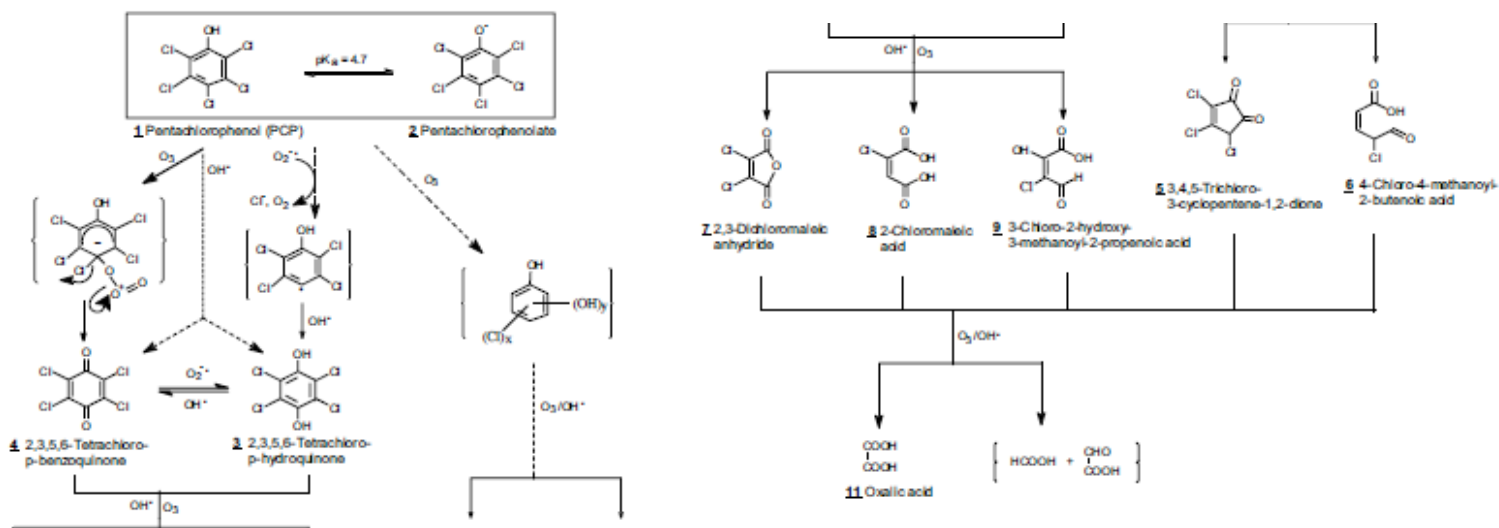
## ▪ fyzikálne

- sorpcia na uhlík v kyslom prostredí a následne spaľovanie

## ▪ chemické

### 1. oxidačné

- Fentonova reakcia, fotokatalýza, ozonizácia
- výhodné pre alifatické zlúčeniny (chlorované etylény)
- neselektívne – prednostná oxidácia C-H a C-C väzieb
- vznik štiepných produktov s väzanosťami X
- vyžaduje si prebytok oxidačných činidiel!



# Technológie odstraňovania AOX

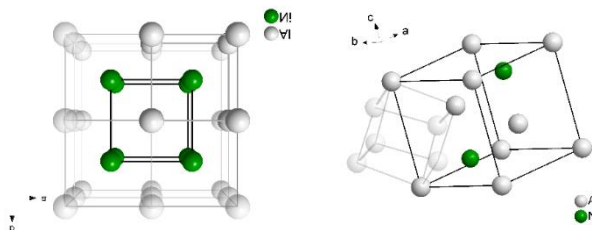
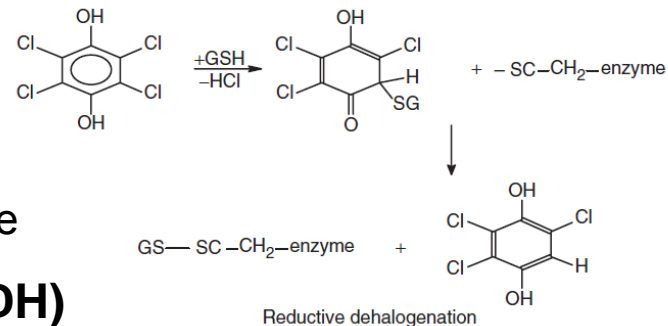
- chemické

- 1. redukčné

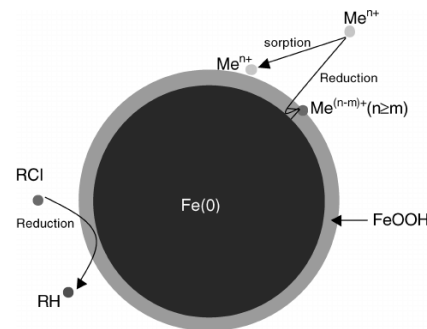
- elektrochemické, fotochemické, mikrobiálne

- **reduktívna hydrodehalogenácia (HDH)**

- selektívna voči väzbe C-X (energetická náročnosť klesá v poradí I > Br > Cl >> F)
      - kinetiku ovplyvňuje štruktúra kontaminantu a použité činidlo
      - najzaužívanejšie metódy = heterogénna katalytická hydrogenácia, redukcia s hydridmi kovov, využitie nulamocných kovov (nZVI)
      - alternatíva ku drahým reagensiam a katalyzátorm na báze Pd, Pt = Raneyho zliatina (50:50 wt% AlNi) – nízka cena, odolnosť voči korózii, možnosť regenerácie

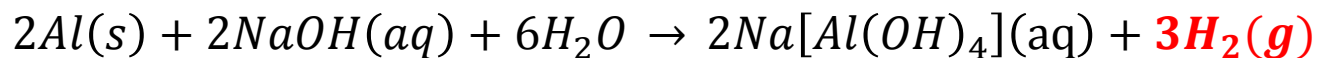


intermetalické fázy NiAl a Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> tvoriace Raneyho zliatinu

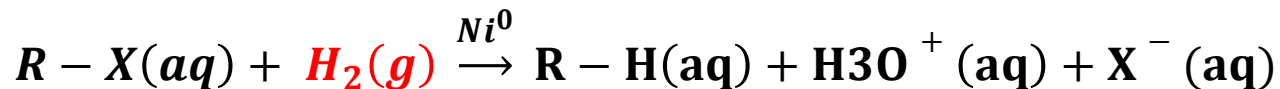


# Princíp navrhnutej technológie

- katalytická heterogénna hydrogenácia na povrchu pórovitého niklu (Raney-Ni) pri použití Raneyho zliatiny prebieha v dvoch krokoch:
  1. rozpúšťanie hliníka v roztoku NaOH za vzniku plynného vodíka



2. hydrogenačná reakcia na povrchu Raneyho niklu



Barrero et al. recently reported that Raney nickel was a very efficient reagent for the highly chemoselective reductive dehalogenation of organic halides (Chart 21).<sup>272</sup> Reactions proceeded at room temperature or under refluxing THF with most yields > 90%.

Ordóñez et al. described the use of Raney nickel catalysts (and supported catalysts) for the hydrodechlorination of organochlorinated aliphatic compounds in discontinuous microreactors at 300 °C and 50 bar. A significant activity was observed toward CCl<sub>4</sub> hydrodechlorination.<sup>270</sup>

# Laboratórne testy

- podmienky: 20-25 °C, atmosferický tlak
- modelové roztoky chlórbenzénov
- vstupne koncentrácie –  $10^{4-5}$  µg/l



Koncentrácia	Objem	Raney alloy	NaOH	Celkový objem	Reakčný čas	Výstup	Konverzia
2 mM CB	100 mL	0.26 g (3 mmol)	0.48 g (12 mmol)	200 mL	5 min	34 473 µg/l	<b>61,34%</b>
2 mM CB	100 mL	0.26 g (3 mmol)	0.48 g (12 mmol)	200 mL	15 min	10 458 µg/l	<b>88,17%</b>
2 mM CB	100 mL	0.26 g (3 mmol)	0.48 g (12 mmol)	200 mL	45 min	43 µg/l	<b>99,95%</b>

Koncentrácia	Objem	Raney alloy	NaOH	Celkový objem	Reakčný čas	Výstup	Konverzia
0,7 mM DCB	100 mL	0.26 g (3 mmol)	0.48 g (12 mmol)	200 mL	5 min	19 360 µg/l	<b>47,27%</b>
0,7 mM DCB	100 mL	0.26 g (3 mmol)	0.48 g (12 mmol)	200 mL	15 min	17 060 µg/l	<b>62,35%</b>
0,7 mM DCB	100 mL	0.26 g (3 mmol)	0.48 g (12 mmol)	200 mL	45 min	7 784 µg/l	<b>82,82%</b>

# Laboratórne testy

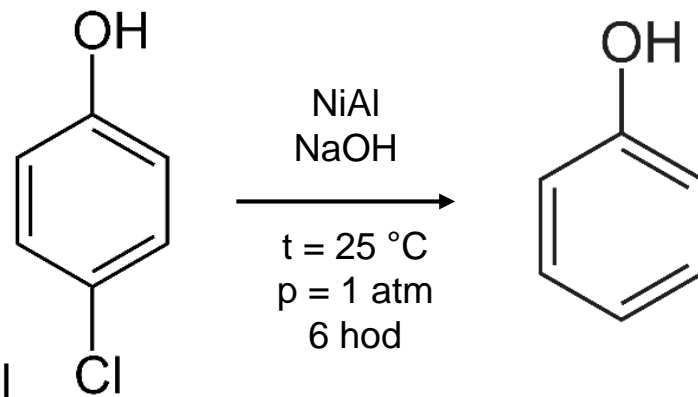
- podmienky: 20-25 °C, atmosferický tlak
- modelový roztok 4-chlórfenolu

typ vody	kontaminanty	vstupná koncentrácia	dávka Al-Ni (g/l)	dávka NaOH (mol. pomer voči Al)	max. reakčná doba	Poznámky	Účinnosť na konci procesu
modelová	AOX (4-chlorfenol)	AOX - cca 13 mg/l	1	1 : 6	4 hod		89%
modelová	AOX (4-chlorfenol)	AOX - cca 13 mg/l	0,5	1 : 6	4 hod		89,60%
modelová	AOX (4-chlorfenol)	AOX - cca 13 mg/l	0,5	1 : 8	4 hod		95,50%
modelová	AOX (4-chlorfenol)	AOX - cca 13 mg/l	0,5	1 : 8	4 hod	Za zníženej teploty (10°C)	31,80%
modelová	AOX (4-chlorfenol)	AOX - cca 13 mg/l	0,5	1 : 4	4 hod		50%
modelová	AOX (4-chlorfenol)	AOX - cca 13 mg/l	0,25	1 : 10-11	4 hod		7,40%
modelová	AOX (4-chlorfenol)	AOX - cca 13 mg/l	0,1	1 : 10	4 hod		20,00%
modelová	AOX (4-chlorfenol)	AOX - cca 66 mg/l	0,5	1 : 8	4 hod		86%
modelová	AOX (4-chlorfenol)	AOX - cca 66 mg/l	0,5	1 : 4	4 hod		78,30%
modelová	AOX (4-chlorfenol)	AOX - cca 66 mg/l	0,25	1 : 8	4 hod		34,40%
modelová	AOX (4-chlorfenol)	AOX - cca 66 mg/l	0,25	1 : 6	4 hod		11,70%
modelová	AOX (4-chlorfenol)	AOX - cca 66 mg/l	0,375	1 : 8	4 hod	Za zvýšenej teploty (35°C)	60,24%



# Štvrtprevádzkové testy

- podmienky: 20 °C, atmosferický tlak
- modelový roztok chlórphenolu, objem 10 l



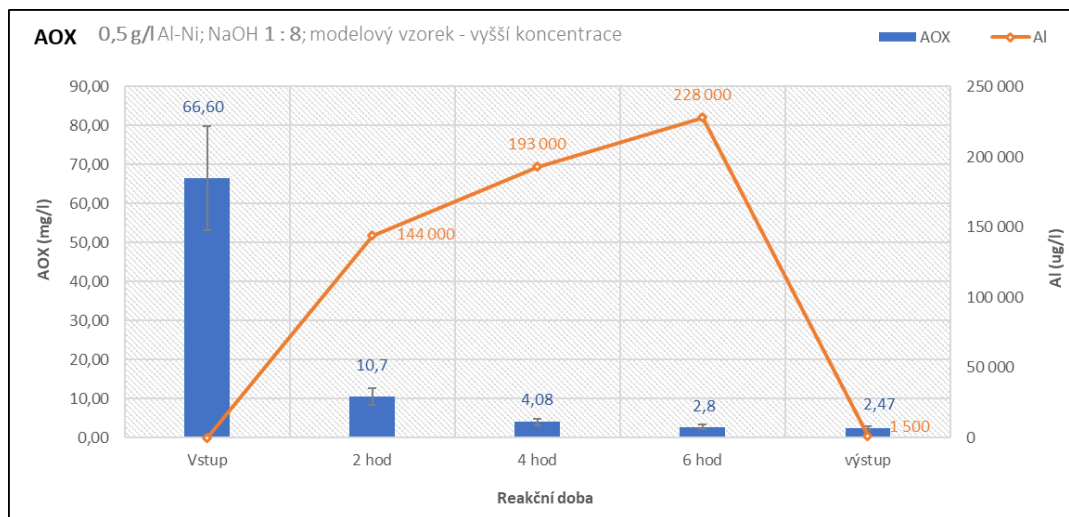
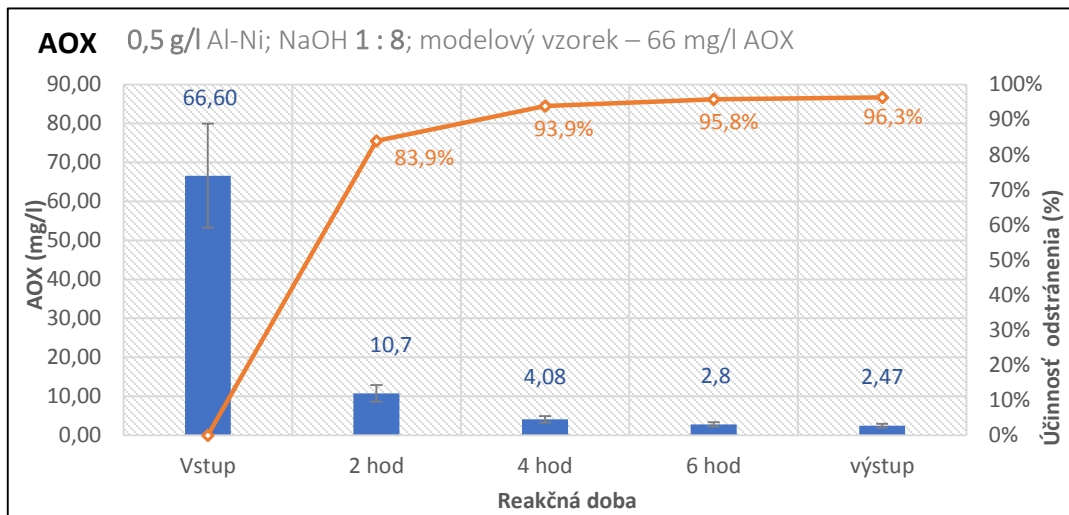
typ vody	kontaminanty	vstupná koncentrácia	dávka Al-Ni (g/l)	dávka NaOH (pomer voči Al)	max. reakčná doba	Účinnosť na konci procesu
modelová	AOX (4-chlorfenol)	AOX - cca 13 mg/l	1	1 : 6	6 hod	90,8%
modelová	AOX (4-chlorfenol)	AOX - cca 13 mg/l	0,5	1 : 8	6 hod	48,8%
<b>modelová</b>	<b>AOX (4-chlorfenol)</b>	<b>AOX - cca 66 mg/l</b>	<b>0,5</b>	<b>1 : 8</b>	<b>6 hod</b>	<b>96,3%</b>
modelová	AOX (4-chlorfenol)	AOX - cca 66 mg/l	0,5	1 : 8	6 hod	77,7% <sup>1</sup>
modelová	AOX (4-chlorfenol)	AOX - cca 66 mg/l	0,5	1 : 8	6 hod	39,60% <sup>2</sup>
modelová	AOX (4-chlorfenol)	AOX - cca 66 mg/l	0,3	1 : 6	6 hod	43,40%

- postup : úprava pH na 12 → prídavok ekvivalentného množstva NaOH → prídavok zliatiny → miešanie po dobu 6 hodín → neutralizácia a separácia Al kalu
- problém = reprodukovateľnosť experimentu

<sup>1</sup>miešané v externej nádobe s rovným dnom

<sup>2</sup>znížené otáčky na 1000 min<sup>-1</sup>

# Štvrtprevádzkové testy



# Reálna voda

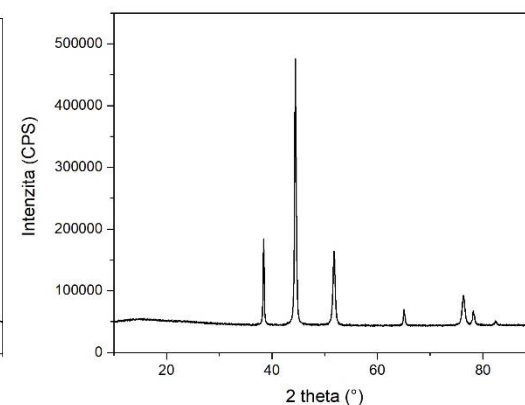
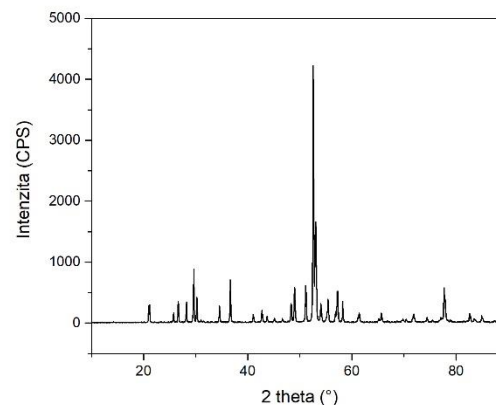
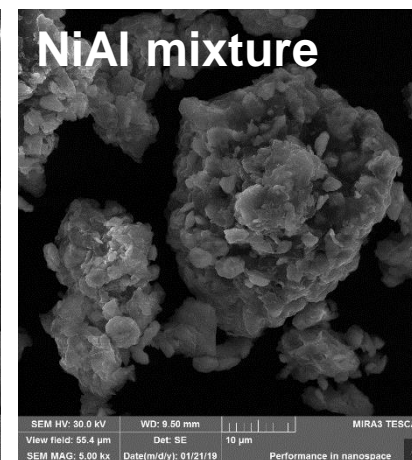
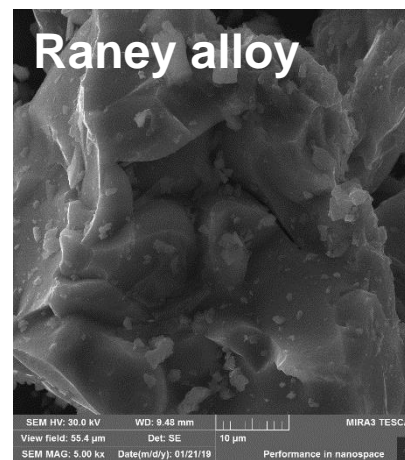
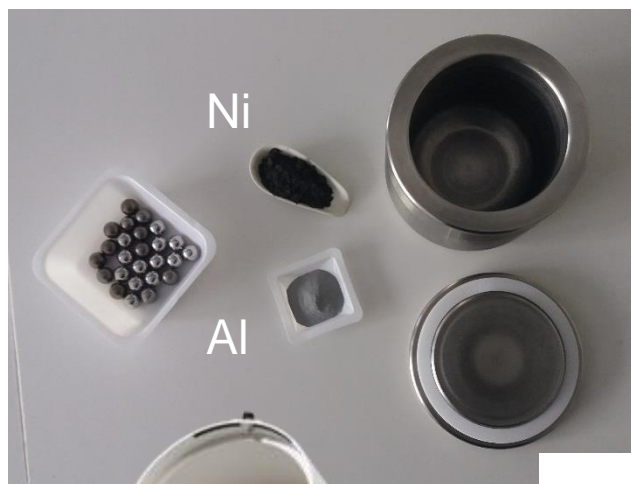
- voda obsahujúca 400-500 mg/l AOX
- 4 kroky:
  - I. okyslenie (pH 2,5) – zníženie parametra AOX
  - II. redukcia tukov a olejov  $\text{NaBH}_4$  (0,5 g/l)
  - III. reduktívna dehalogenácia (1 g/L NiAl, 5,93 g/L NaOH)
  - IV. neutralizácia a filtrácia cez kolónu s AC

vzorka	AOX (mg/l)	odstránenie
vstup	440	0 %
po okyslení	65	85,3%
po redukcii	12,1	97,3%
po filtrácii	9,6	97,8%



# Alternatíva = mechanicky aktivovaná zmes Ni/Al

- zmes Ni/Al v molárnom pomere 1:1 bola mechanicky aktivovaná v planetárnom guľovom mlyne v atmosfére argónu počas 90 min
- pripravený materiál = nanokrystalická zmes NiAl s katalytickou aktivitou



# Alternatíva = mechanicky aktivovaná zmes Ni/Al

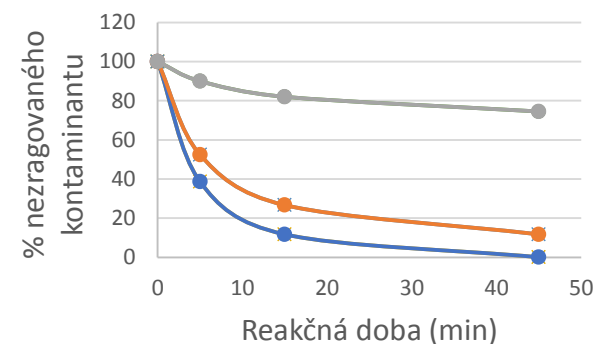
- laboratórne testy – modelové roztoky + porovnanie s Raney alloy

Objem	Raney alloy	NaOH	Celkový objem	Reakčný čas	Koncentrácia	Konverzia
-	-	-	-	-	89 155 µg/l	-
100 mL	0.26 g	0.48 g (12 mmol)	200 mL	5 min	46 763 µg/l	<b>47,55%</b>
100 mL	0.26 g	0.48 g (12 mmol)	200 mL	15 min	23 783 µg/l	<b>73,32%</b>
100 mL	0.26 g	0.48 g (12 mmol)	200 mL	45 min	10 458 µg/l	<b>88,27%</b>

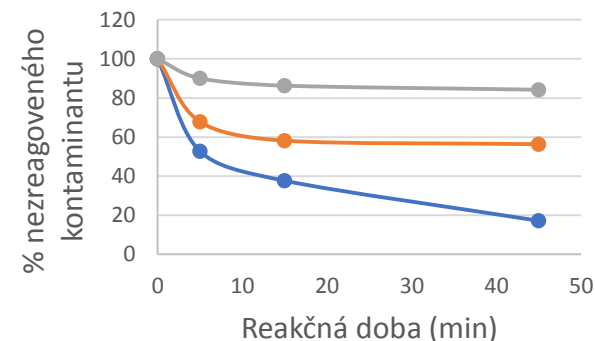
Objem	Raney alloy	NaOH	Celkový objem	Reakčný čas	Koncentrácia	Konverzia
-	-	-	-	-	43 190 µg/l	-
100 mL	0.26 g	0.48 g (12 mmol)	200 mL	5 min	14 640 µg/l	<b>32,21%</b>
100 mL	0.26 g	0.48 g (12 mmol)	200 mL	15 min	12 560 µg/l	<b>41,84%</b>
100 mL	0.26 g	0.48 g (12 mmol)	200 mL	45 min	12 170 µg/l	<b>43,64%</b>

Raney alloy  
activated mixture  
blank

chlórbenzén



1,2-dichlórbenzén



# Záver

- Laboratórne, ako aj štvrťprevádzkové testy navrhovanej technológie potvrdili jej možnú implementáciu do praxe po optimalizácii procesu

## ✓ VÝHODY

- nenáročné technologické prevedenie
- vysoká účinnosť odbúravania AOX
- relatívne lacné vstupné reaktanty (Raney alloy, NaOH)
- zliatinu je možné regenerovať

## × NEVÝHODY

- reakcia je silne závislá na externých podmienkach (teplota, miešanie)
- efektivita klesá pokiaľ sú prítomné ľahko redukovateľné látky
- po neutralizácii dochádza k rapídnemu zvýšeniu obsahu síranov

# ĎAKUJEM ZA POZORNOST!

Táto práca vznikla za podpory Ministerstva priemyslu a  
obchodu Českej republiky, projekt č.  
CZ.01.1.02/0.0/0.0/16\_084/0009123