

CHLOROVANÉ BIFENYLY A MOŽNOSTI JEJICH DESTRUKCE CHEMICKÝMI METODAMI ZA BĚŽNÝCH REAKČNÍCH PODMÍNEK

Tomáš Weidlich¹, Petr Lacina²

1) *Univerzita Pardubice, Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Studentská 573, 53210 Pardubice, e-mail: tomas.weidlich@upce.cz*

2) *Geotest a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, Česká republika, e-mail: lacina@geotest.cz*



Problematika sanace lokalit kontaminovaných polychlorovanými aromáty včetně PCB:

- **Výzkum RECETOX:**

- Holoubek I.: Environmental Pollution 157 (2009) 3207–3217: v různých půdních vzorcích obsah PCB v rozsahu jednotky až desítky mg/kg

- RECETOX-TOCOEN REPORTS No. 339. Brno, září 2008:

PCBs v ovzduší:

Pasivní vzorkování, 100 m³/28 dní,

Měření prováděno v 13 čas.

úsecích:

values roughly correspond to 120 and 760 pg m⁻³

Obsah PCB v 1 m³ se pohybovaly

V rozsahu 120-760 pg/ m³

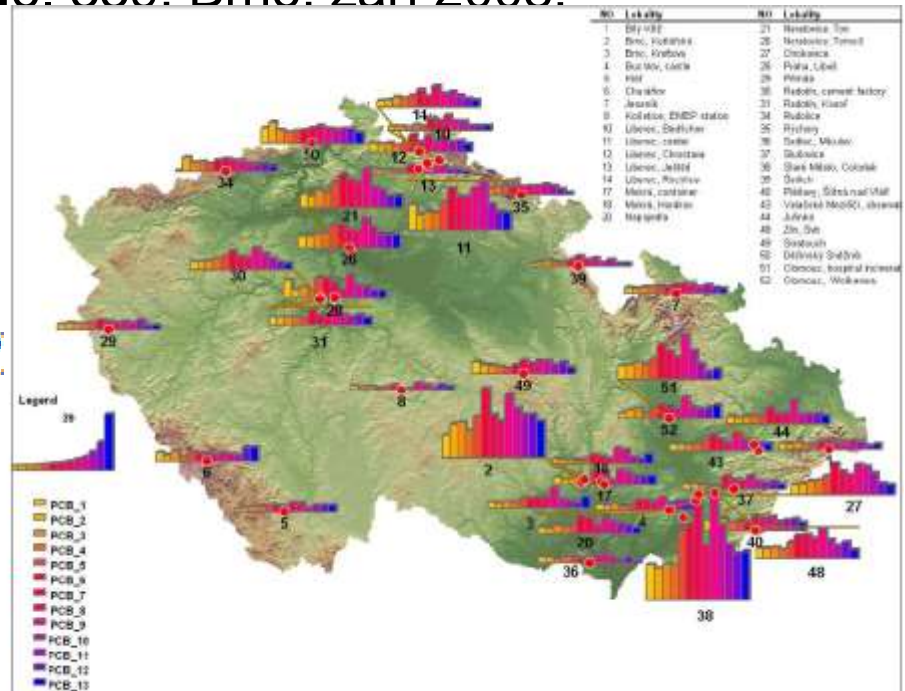
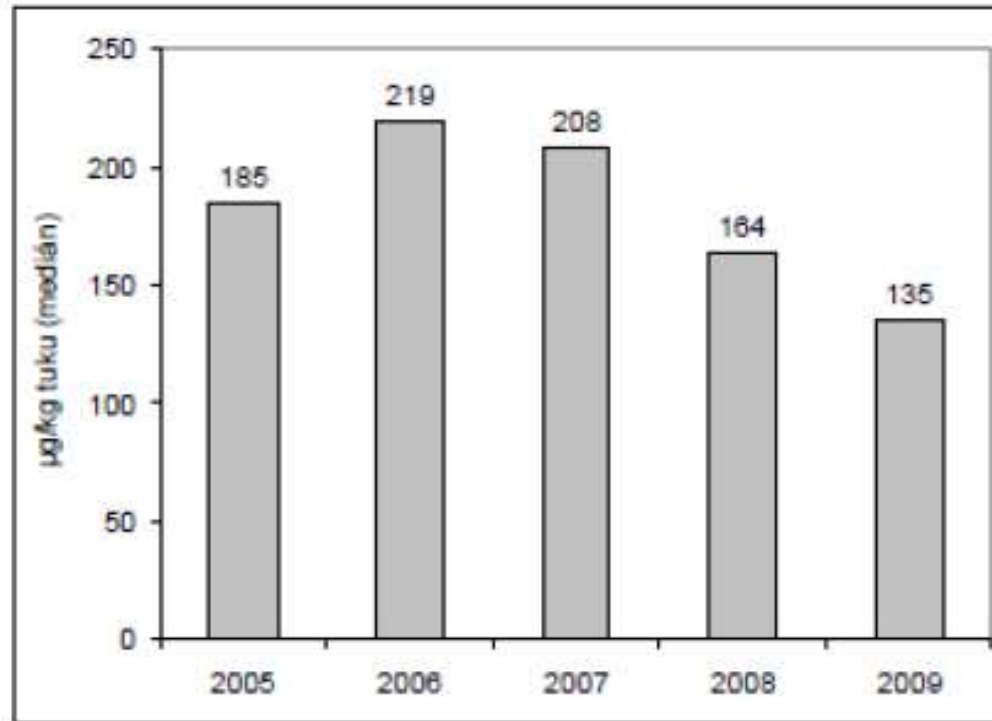


Figure 16: PCB levels (7 indicators) in ambient air (PAS, ng filter⁻¹) in the Czech Republic, 2007

Problematika sanace lokalit kontaminovaných polychlorovanými aromáty včetně PCB:

- Zdroj: Státní zdravotní ústav Praha (viz.: www.szu.cz)

Graf 6.1: Koncentrace PCB 153 v mateřském mléce (2005 – 2009).



Problematika sanace lokalit kontaminovaných polychlorovanými aromáty včetně PCB:

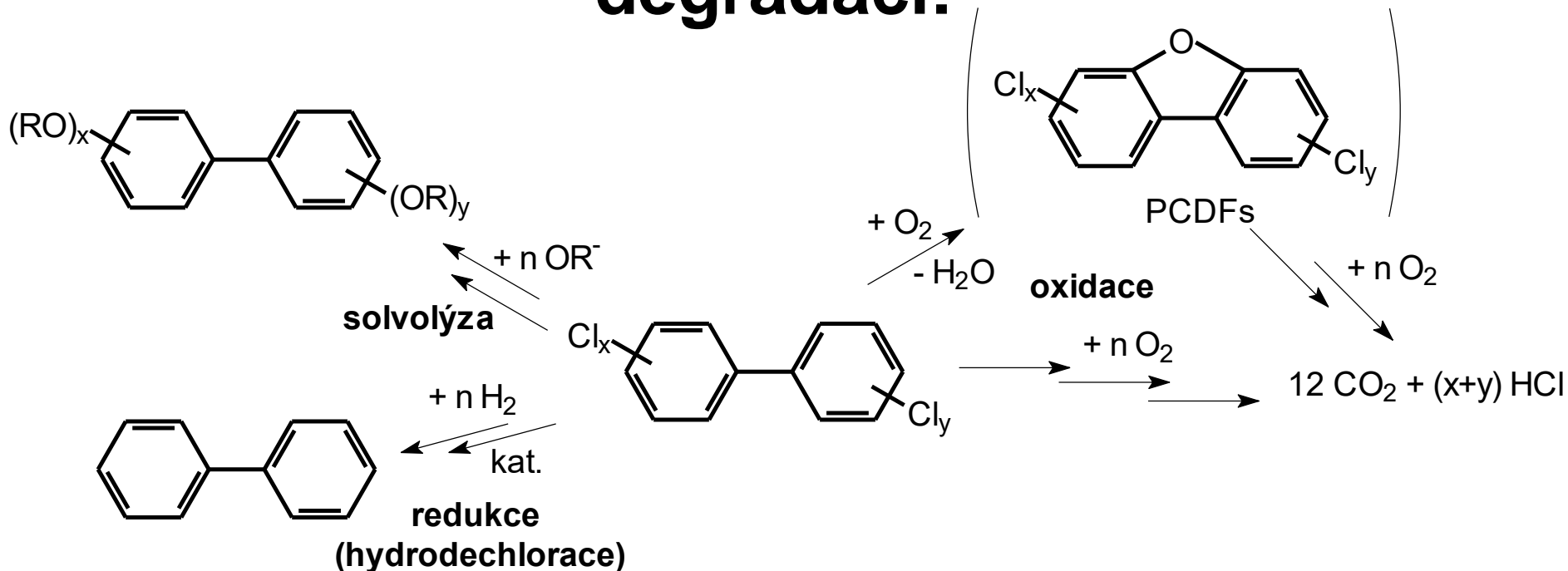
- **MŽP, St. fond živ. prostředí ČR:**
- **Analýza zařízení s obsahem PCB** včetně kvalifikovaného odhadu dosud nezjištěných zařízení s obsahem PCB a zásob jiných již zakázaných látek (např. nepovolené pesticidy, herbicidy a insekticidy), **závěry:**

Existence celkem asi 5 590 tun zeminy kontaminované PCB,

+ cca. 571 tun odpadů s obsahem PCB

- **K 30. dubnu 2011 celkem 132 subjektů, které vlastní nebo provozují zařízení a látky s obsahem PCB.**
- **K roku 2010 se v ČR nacházelo cca. 9 273 t náplně s obsahem PCB a 11 861 t náplně pro zařízení, která mohou obsahovat PCB.**

Možné metody použitelné pro chemickou degradaci:



- **Nukleofilní substituce = solvolýza (APEG):** $Ar-Cl + OR^- \rightarrow Ar-OR + Cl^-$
- **Oxidace:** $Ar-Cl + n O_2 \rightarrow HCl + CO_2 + H_2O$ (spalování, Fentonova oxidace)
- **Redukce (hydrodechlorace):** $Ar-Cl \rightarrow Ar-H$



Problematika provedených dekontaminací hornin v ČR

+ JAK ODSTRAŇOVAT
ZAKONCENTROVANÉ PCBs ?



Separace PCBs ze zeminy (příklad z ČR):

- Hornina = promývání roztokem tenzidu (Dekonta + VŠCHT Praha):

M.Šváb, M.Kubal, M.Müllerova, R.Raschman: Soil flushing by surfactant solution: Pilot-scale demonstration of complete technology.

J.Hazard.Mater., 163(1),2009, 410-417:

- **Použitý tenzid** = Spolapon, obs. 38% lineárních Na-alkensulfonátů a Na-hydroxyalkansulfonátů (C12–C16).

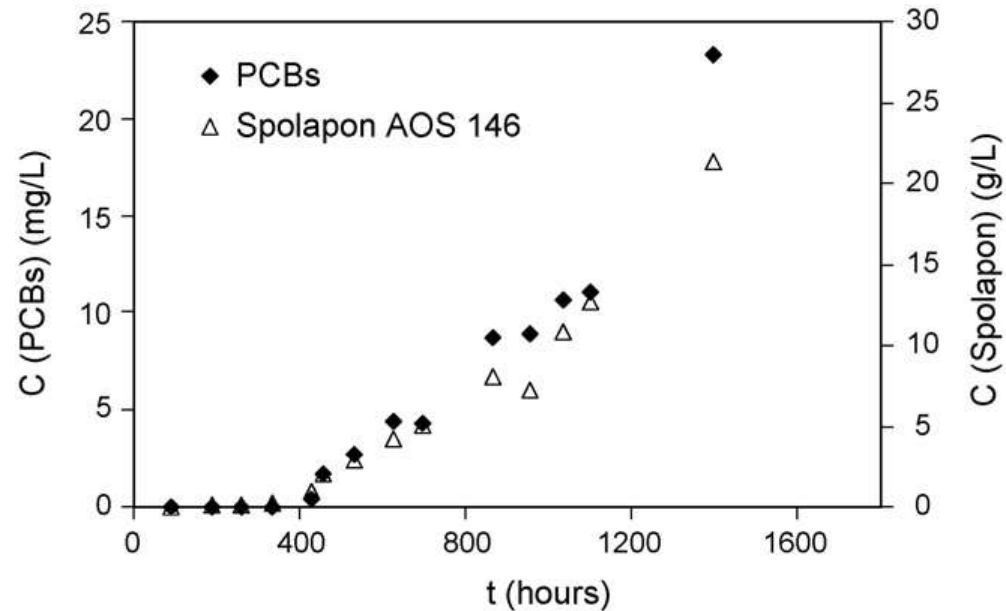
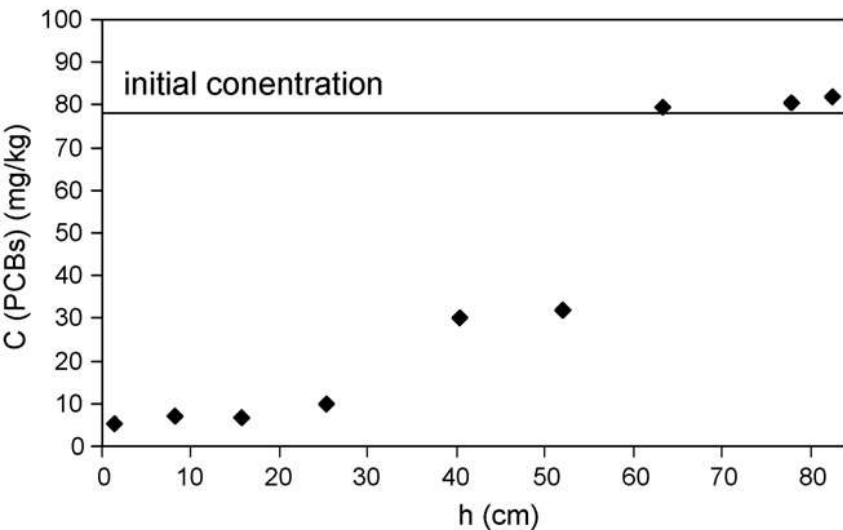
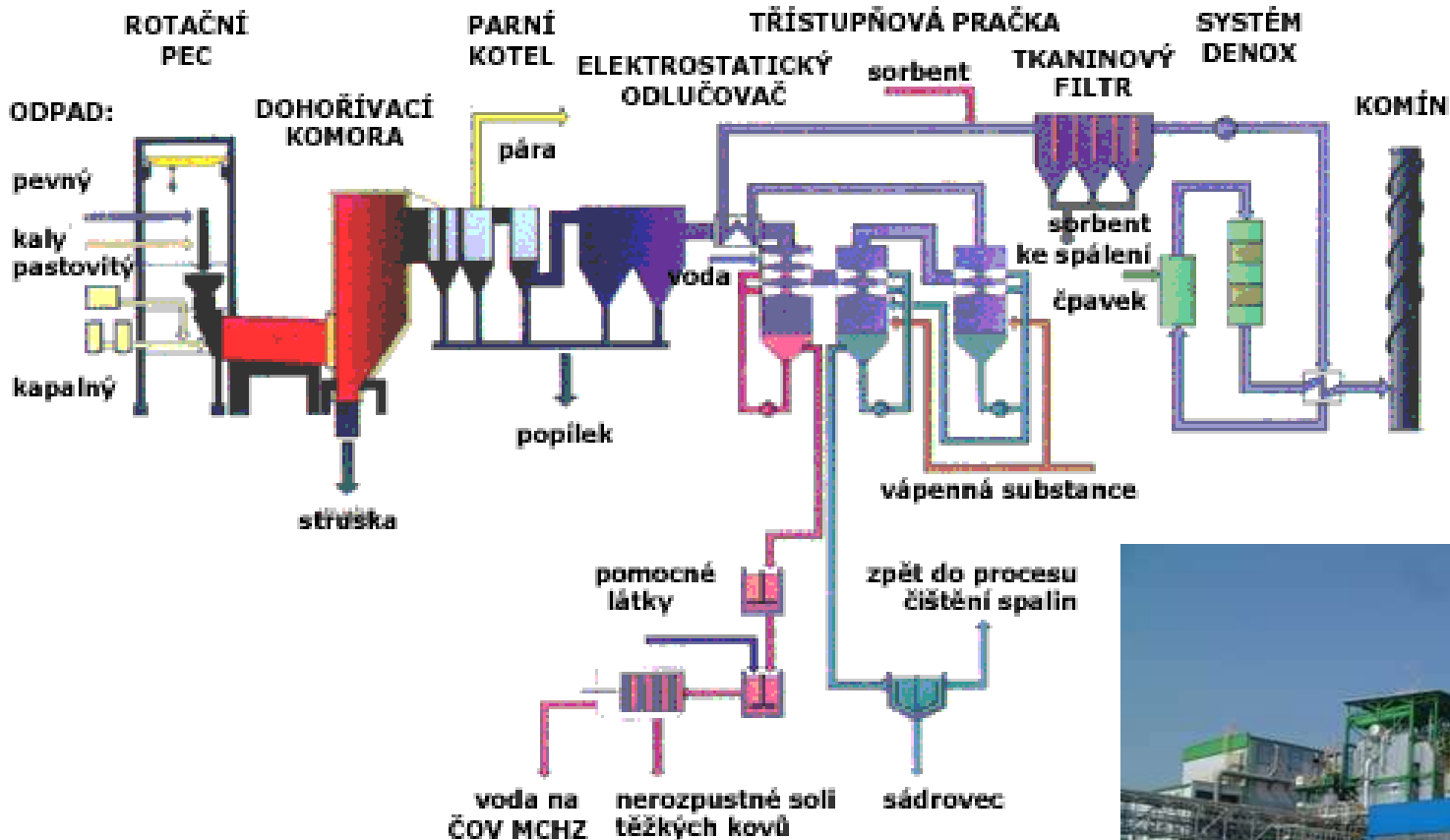


Fig. 5: Residual PCB concentration profile in the soil layer after 8 months of flushing

Fig. 7: Concentrations of the PCBs and of the surfactant in the soil leachate during the flushing in the pilot-scale demonstration.

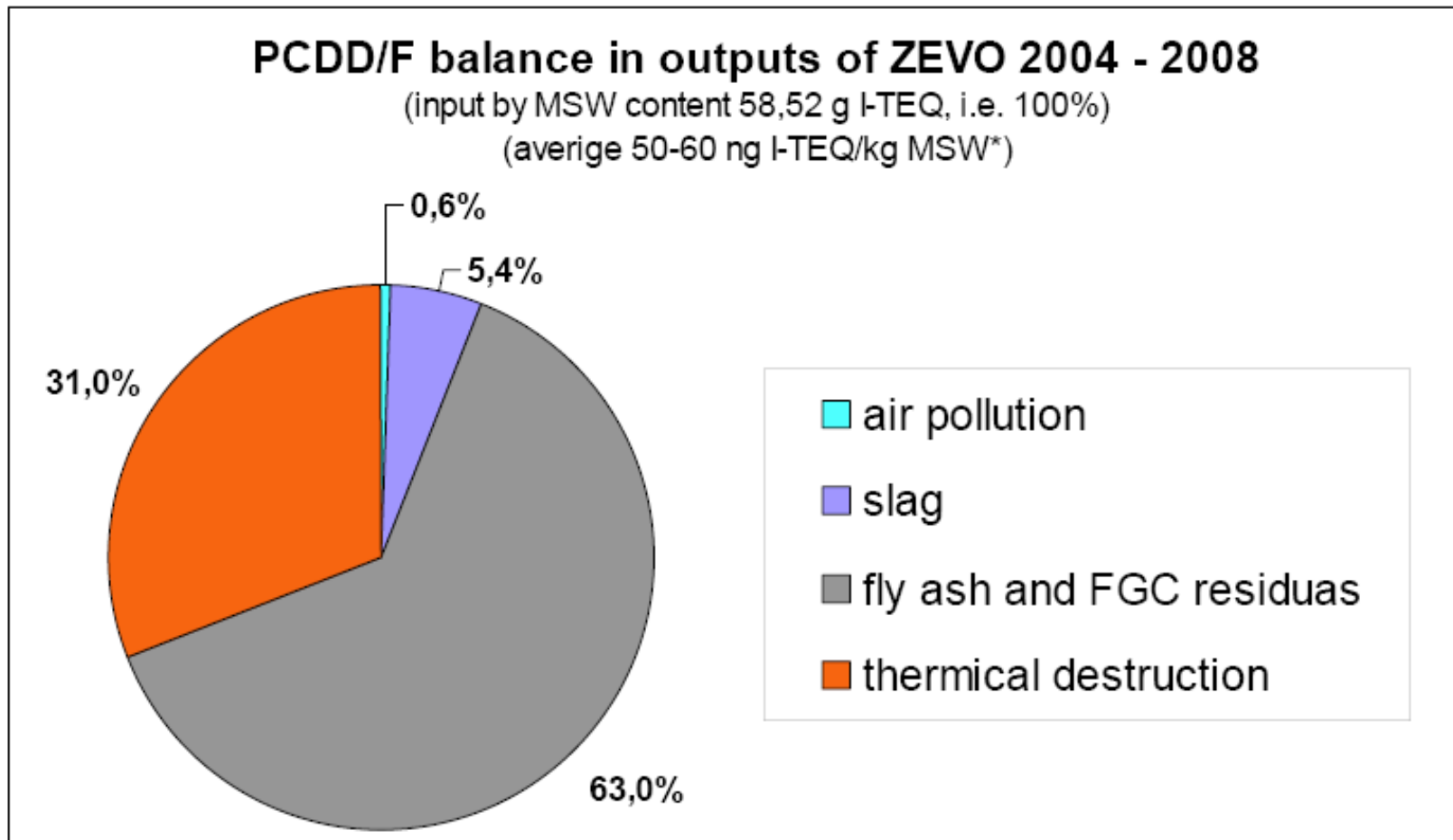
OXIDATIVNÍ ROZKLAD PCBs OBSAŽENÝCH V KALU (14 kg z 2,7 t zeminy) Z ČIŠTĚNÍ VOD: (JE ODSTRAŇOVÁNÍ VE SPALOVNÁCH OPTIMÁLNÍ ŘEŠENÍ?):



JE ODSTRAŇOVÁNÍ CHLOROVANÝCH POLYAROMÁTŮ VE SPALOVNÁCH OPTIMÁLNÍ ŘEŠENÍ?:

PCDD/F balance of WtE

...ZEVO removes PCDD/F from environment



*(Source: Müllverbrennung- die thermische Behandlung von Abfällen, 2002)

SPOLANA NERATOVICE:



Tzv. dioxinové baráky A1030 a A1320
(koncentrace TCDD až 15900 ng/g)



Obsah budov – procesní zařízení



Obsah budov – chemické odpady



SPOLANA: Historie výroby chloraromátů a způsob dekontaminace:

- r. 1961: Spolana zahájila produkci lindanu (**hexachlorcyklohexanu**), **hexachlorbenzenu pro fungicid Agronal (pentachlorfenolát sodný) herbicidu Arboricid E50 a EC50 na bázi kyseliny 2,4,5-trichlorfenoxyoctové**, hl. složky herbicidů Arboricid E50 a EC50.
- r. 1968: identifikace původu výskytu chlorakné (VŠCHT Pardubice), uzavření výrobních prostor
- r. 2001: fa. Aquatest: hledání způsobu řešení => konstrukce budov (beton a cihly) kontaminovány v koncentracích, které neumožňují skládkování => **víc než 32 tisíc tun stavebního materiálu je nutné dekontaminovat.**

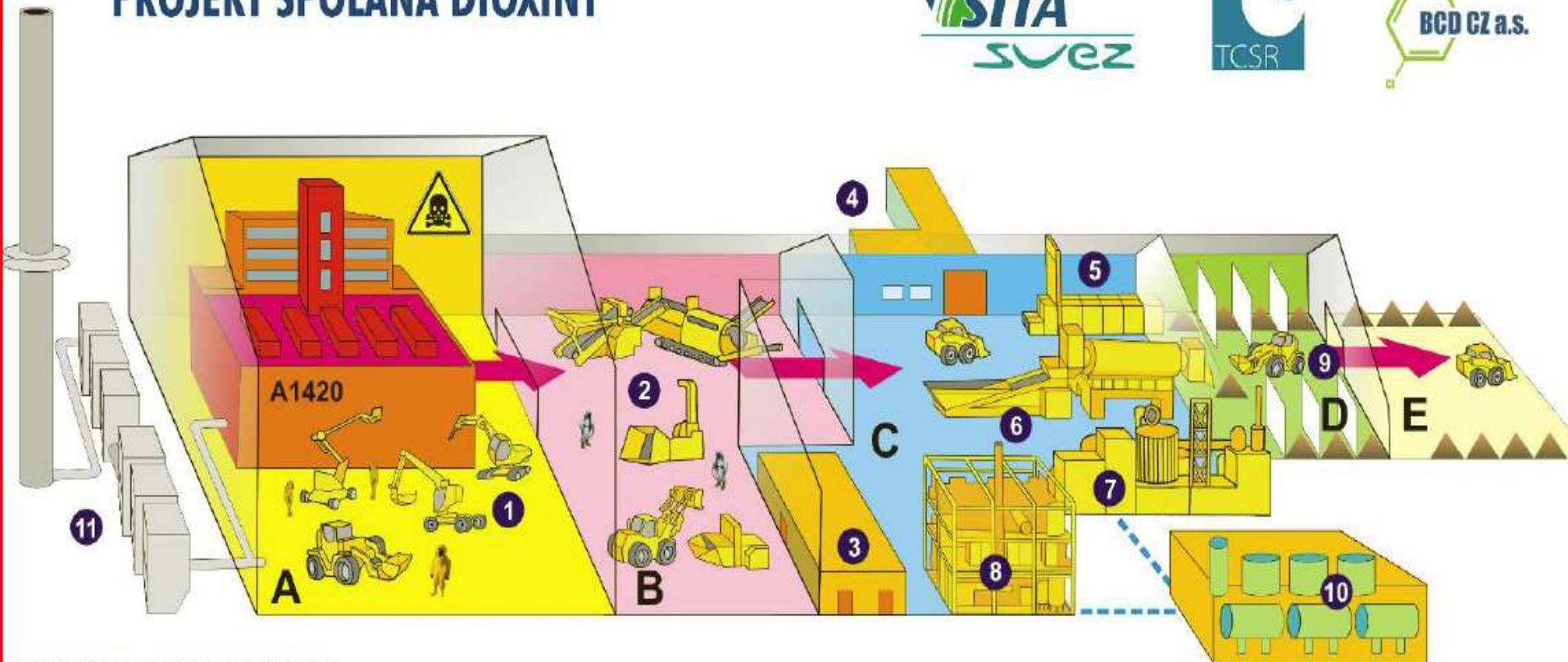
Možné způsoby dekontaminace = termická desorpce a:

- 1) spálení mimo Spolanu (vč. spálení ve spalovně NO v Rybitví)
- 2) postavení speciální spalovny v areálu Spolany
- 3) **chemický rozklad metodou BCD**

Náklady odhadovány na 2,7 mld. Kč

Technologie BCD aplikovaná ve Spolaně Neratovice na degradaci Ar-Cl:

PROJEKT SPOLANA DIOXINY



POPIS SCHEMA – SCHEME DESCRIPTION

A
Nejrizikovější zóna
 Demontáž provozního zařízení, demolice budovy, odtěžení kontaminované zeminy.

B
 Předúprava směsného stavebního odpadu, třídění, drcení a úprava odpadů.
Pre-treatment of mixed construction waste.

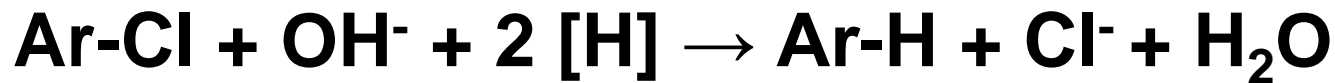
C
 Provoz sanačních technologií.
Operation of waste treatment equipment.

D
Standardní pracovní prostředí
 Dočasné umístění zpracovaného odpadu před jeho využitím.

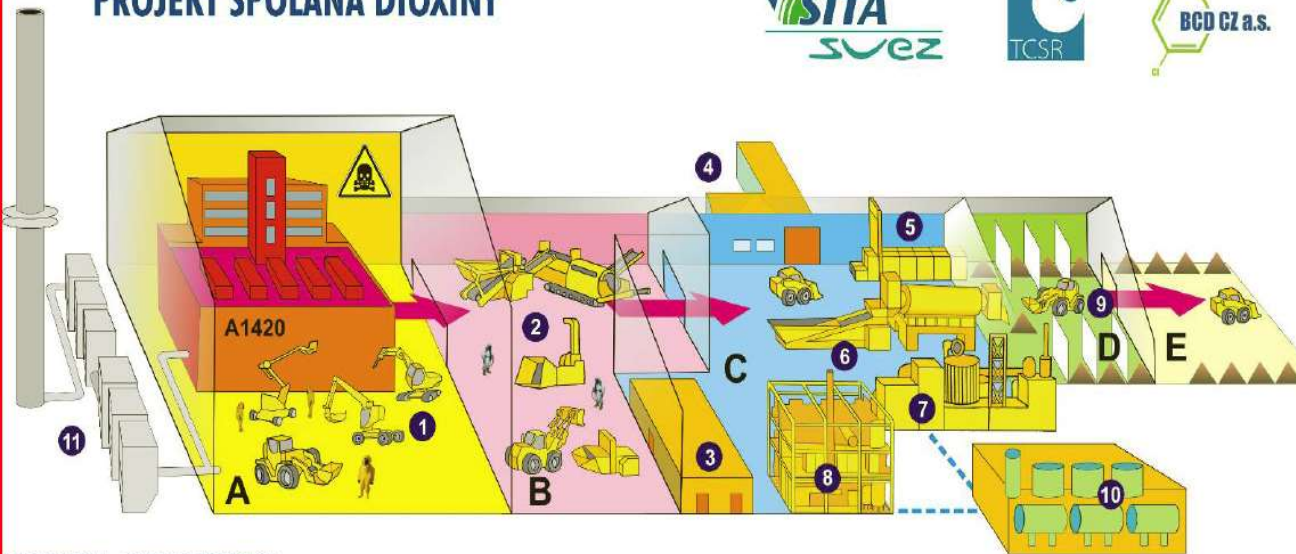
E
 Shromaždiště validovaného stavebního směsného odpadu před využitím k zpětnému zásypu.

Reduktivní rozklad Ar-Cl technologií BCD aplikovaná ve Spolaně na degradaci Ar-Cl:

- Katalytická dehalogenace v alkalickém prostředí
- **Vyžaduje:**
- katalyzátor + donor vodíků (např. parafín) + bázi
- **Provozní podmínky:** katalyzátor, 200-400°C/0,5-3h



PROJEKT SPOLANA DIOXINY



POPIS SCHEMA – SCHEME DESCRIPTION

A

Nejrizikovější zóna
Demontáž provozního zařízení; demolice budovy,
odtěžení kontaminované zeminy.

B

Předúprava směsného stavebního
odpadu, třídění, drobení a úprava odpadů.

Pre-treatment of mixed construction waste,

C

Provoz sanačních technologií.

Operation of waste treatment equipment.

D

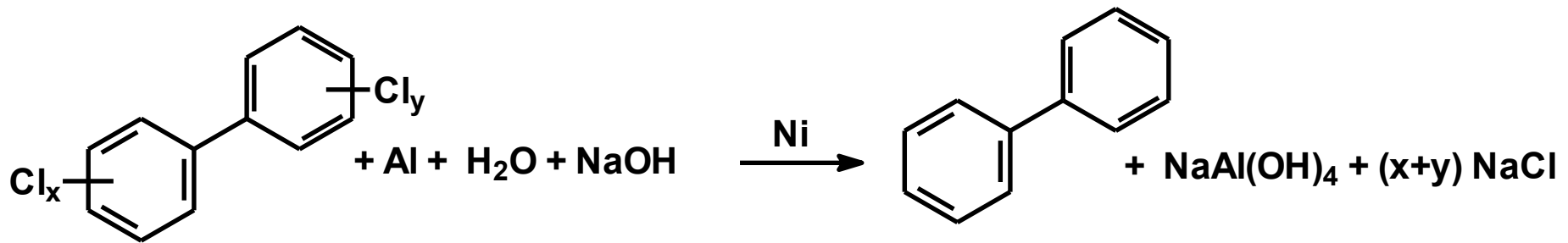
Standardní pracovní prostředí
Dočasné umístění zpracovaného odpadu
před jeho využitím.

E

Shromáždění validovaného stavebního
směsného odpadu před využitím
k zpětnému zásypu.

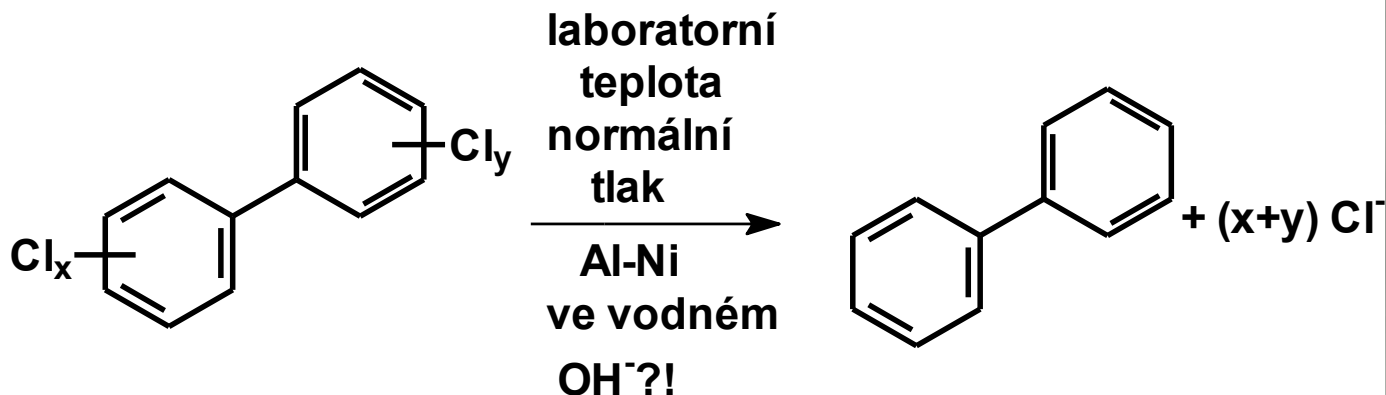


SPOLEČNÝ VÝZKUM UPCE+GEOTEST: Dechlorace PCBs s hliníkovou slitinou:



...probíhá v alkalickém vodném roztoku za běžné teploty, s reakční dobou desítky minut



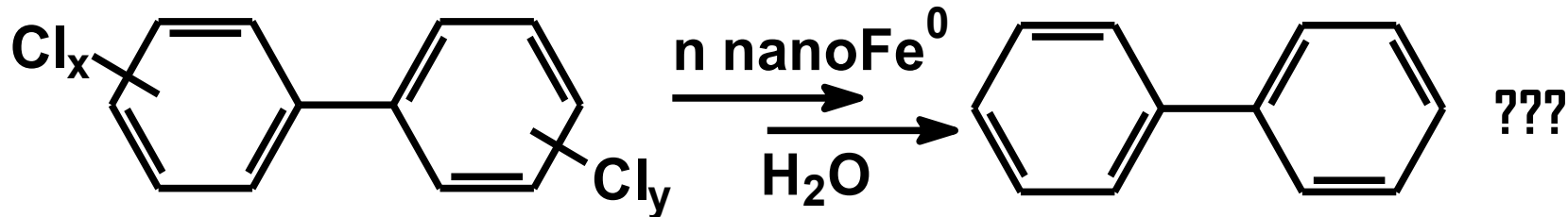


Bylo by možné provádět efektivně redukční dehalogenaci?

- bez použití sodíku,
- bez platinových kovů (1 kg Pd ~ 25 000 USD)
- bez použití nestabilních nanočástic kovů...?



Srovnání s nanoFe⁰



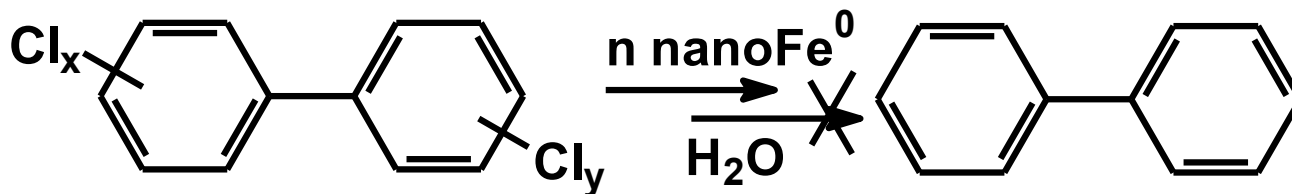
Viz.: <http://www.nanoiron.cz/cs/kontaminanty>

Citace: „Tabulka obsahuje kontaminanty, u kterých byla účinnost nanočástic Fe(0) již prokázána.“ ?!?

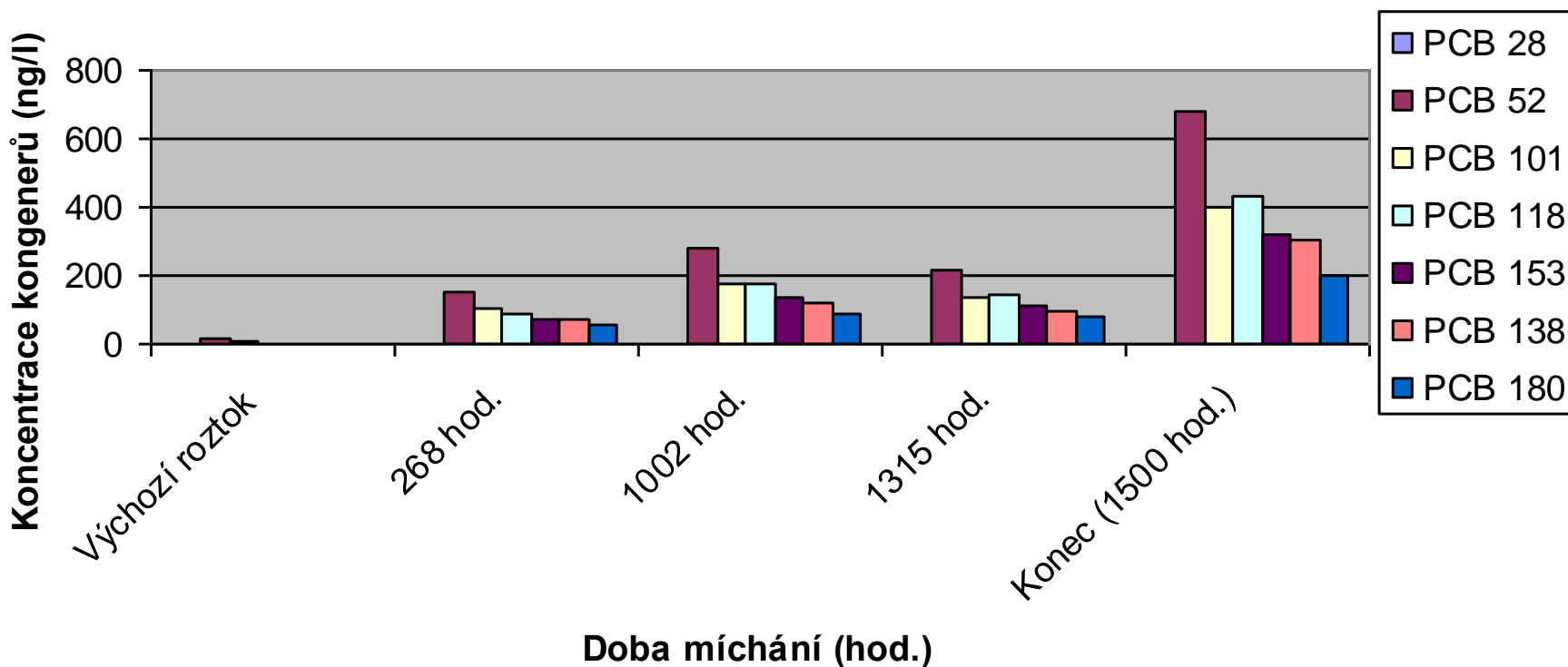
Skupina	Název kontaminantu	Další názvy kontaminantu
Chlorované benzeny	Dichlorbenzen Trichlorbenzen Tetrachlorbenzen Pentachlorbenzen Hexachlorbenzen	Benzen tetrachlorid, TCB PeCB Perchlorbenzen, HCB
Další organické kontaminanty	Polychlorované bifenyly Dioxiny	PCB, PCBs



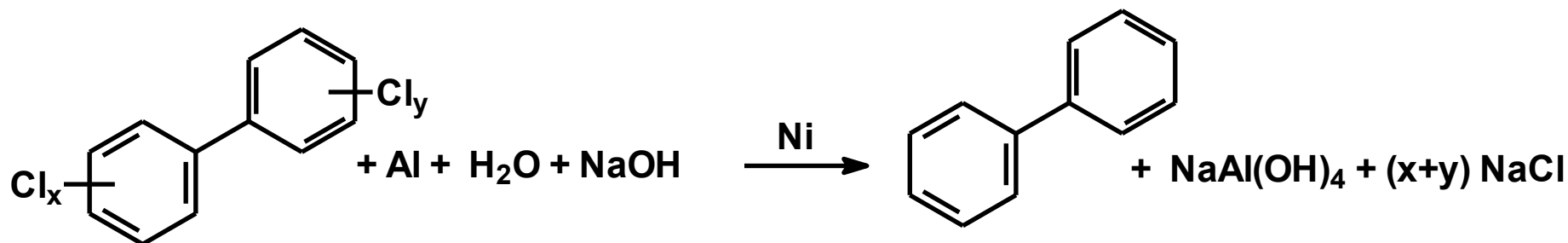
PRO SROVNÁNÍ: Hydrodechlorace s nanoFe⁰ ?!



Provedení reakce v 6-litrové kotvě míchané Kellerově baňce:
120 ml CH₃OH + 6 ml hexan. roztoku PCB (2µg/ml)+ 6 l demi vody
+ 55,2 g 20%ní suspenze nanofer STAR (obsah 82,85% Fe⁰)
tj. 160 mmol nano Fe⁰



Výhody a nevýhody postupu dehalogenace s Al-Ni slitinou ve vodném NaOH či KOH:



- Dehalogenace probíhá selektivně a i při malém přebytku redukčního činidla kvantitativně, reakce probíhá ve vodném roztoku i za laboratorní teploty za intenzivního míchání
- Vznikající **niklový kal** dobře sedimentuje a lze jej kvantitativně separovat filtrací (regenerovatelnost? viz. dále...)
- **Ve vodných filtrátech obsaženy:**
 - a) **Organické produkty** redukce aromatických halogenderivátů (biodegradovatelnost?),
 - b) $\text{Cl}^- + \text{Al(OH)}_4^- + \text{stopy Ni}^{2+} \Rightarrow$ odstranění srážením $\text{Al(OH)}_3 + \text{Ni(OH)}_2$



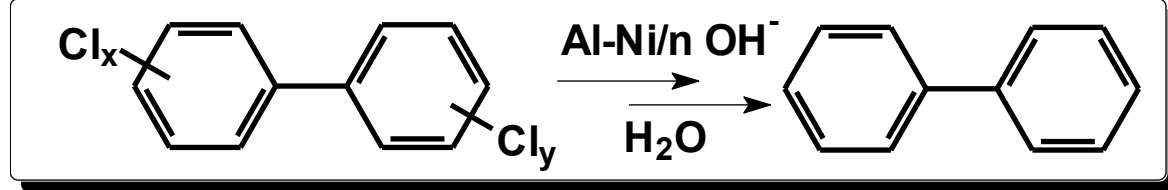


Schéma procesu se zpracováním odpad. proudů:

1) Filtrace Ni kalu, filtráty na BČOV

2) Rozpuštění niklového kalu

3) Srážení $\text{Al}(\text{OH})_3$ při $\text{pH} \sim 6$

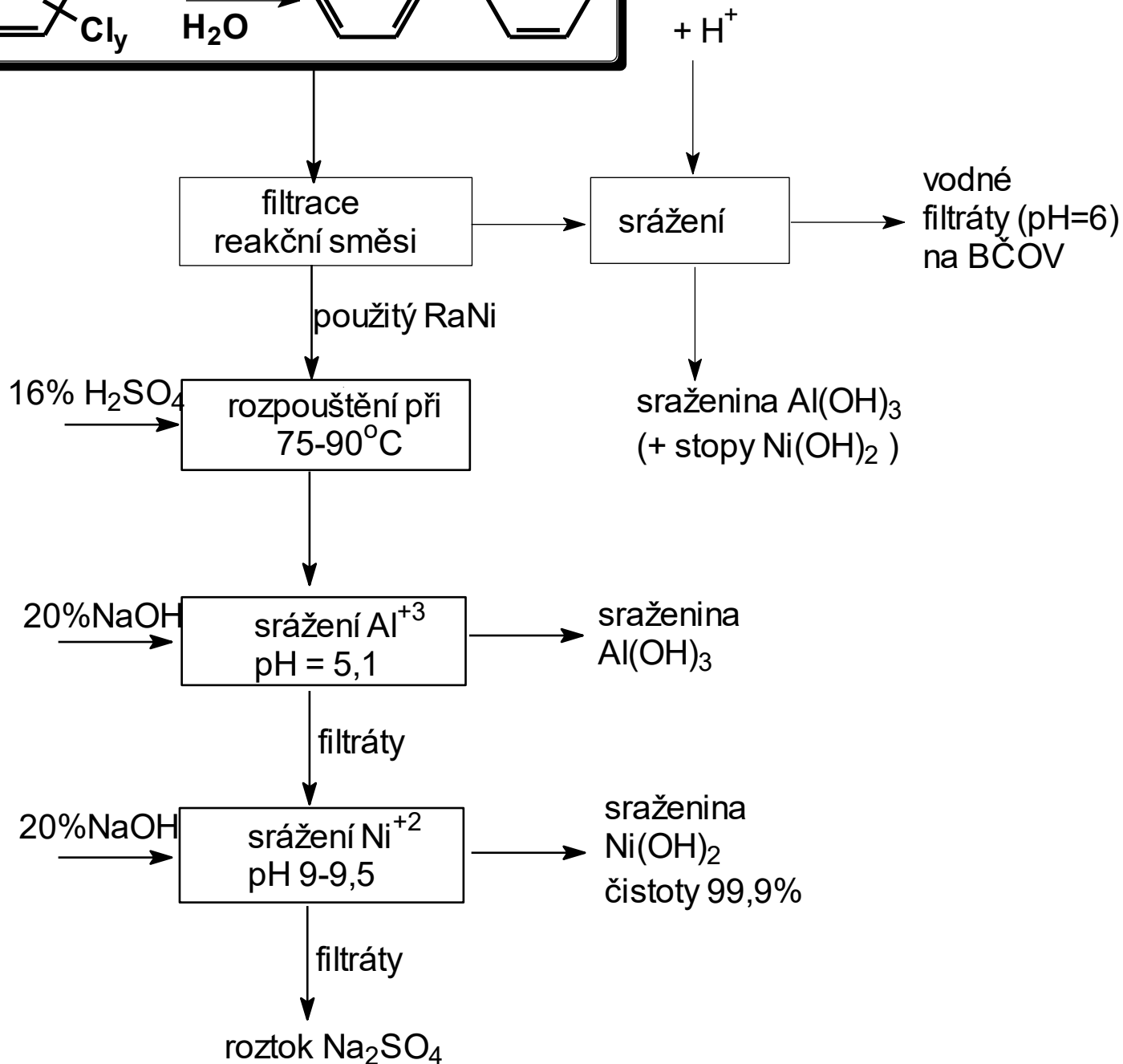
4) Srážení $\text{Ni}(\text{OH})_2$ při $\text{pH} \sim 9$

Výstup z procesu:

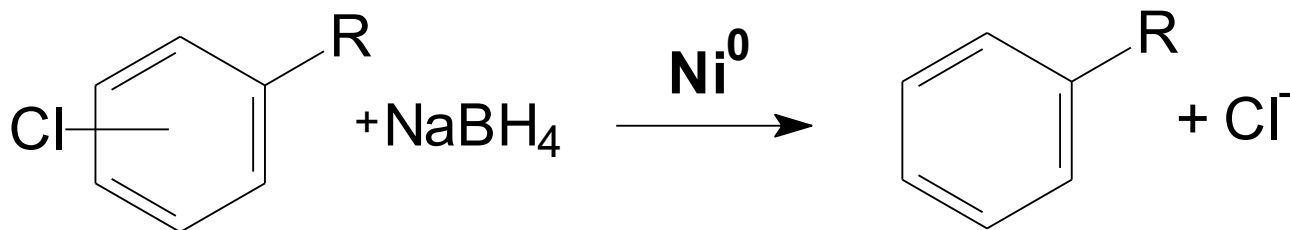
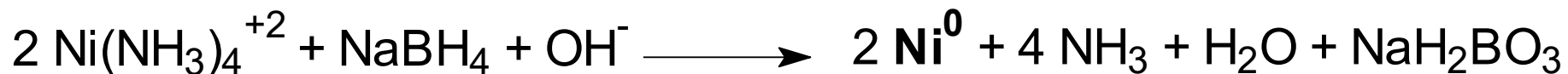
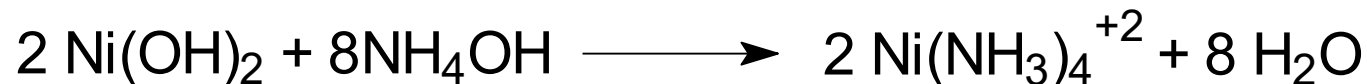
1) $\text{Al}(\text{OH})_3$

2) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ lze recyklovat

3) Vodný Na_2SO_4



Recyklace niklu z $\text{Ni}(\text{OH})_2$:



- **Univerzita Pardubice: Způsob redukční dehalogenace aromatických halogenderivátů CZ 305 586 (2015).**



Závěry:

- **Reduktivní odbourávání PCBs funguje i bez platinových kovů, za běžných teplot a tlaků, katalyzované Raneyovým niklem**
- **Nikl lze regenerovat hydrometalurgicky a znovu využít**
- **Předpoklad využití on site, ex situ**
- **doufáme v možnost v brzké době ověřit technologii procesu reductivní dechlorace v praxi**

Děkujeme Vám za pozornost

tomas.weidlich@upce.cz
lacina@geotest.cz