

Reduktivní dehalogenace jako jednoduchá on-site metoda pro přeměnu obtížně biodegradovatelných halogenovaných aromatických a/nebo polyaromatických kontaminantů na biodegradovatelné produkty

TOMÁŠ WEIDLICH, BARBORA KAMENICKÁ, MICHAL HEGEDÜS

SKUPINA CHEMICKÝCH TECHNOLOGIÍ

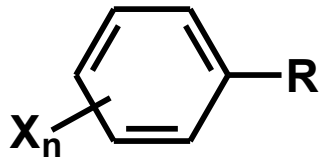
Fakulta chemicko-technologická, UECHI

Univerzita Pardubice

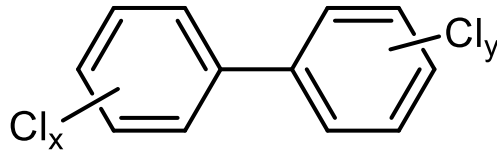
TOMAS.WEIDLICH@UPCE.CZ

Aromatické halogenované AOX = perzistentní => budoucí potenciál dalších sanačních zásahů !

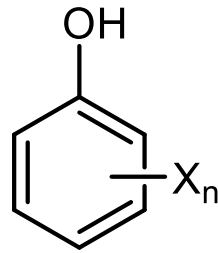
- U halogenovaných aromatických sloučenin problém se stabilitou vazeb C_{arom} -halogen, velmi špatně biodegradovatelné
- Např. chlorované benzeny, aniliny, fenoly a PCB:



X=Br, Cl; n = 1-6
R = OH, NH₂, COOH,
SO₃H, X, H + der.

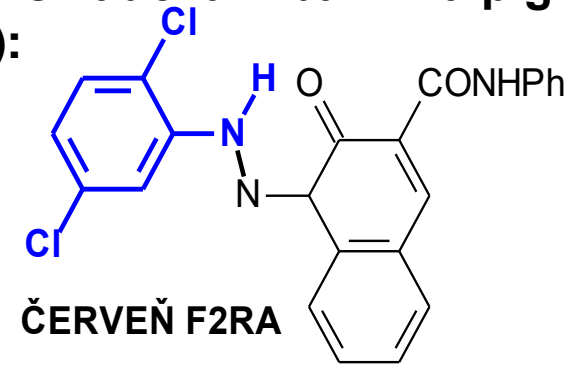


PCBs



halogenované fenoly

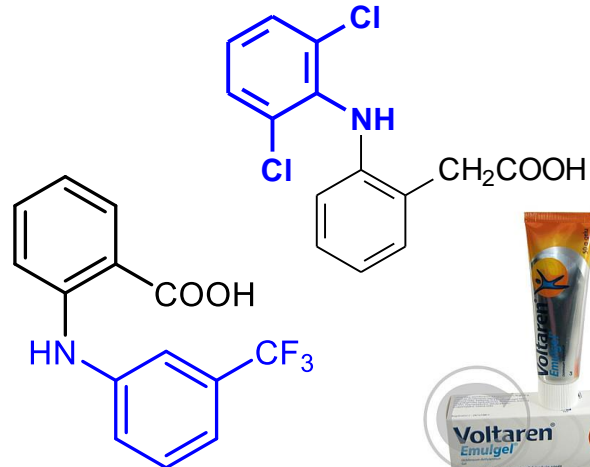
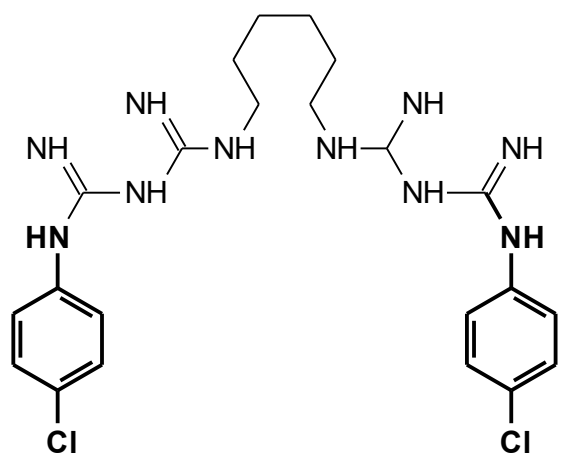
Výroba a skladování barviv a pigmentů (SY, a.s.):



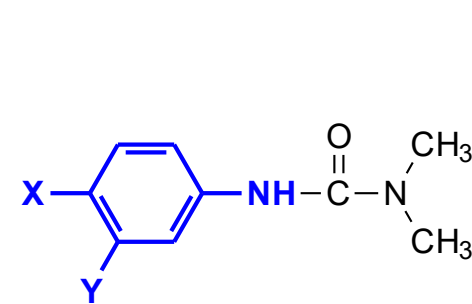
ČERVEŇ F2RA

Výroba léčiv a antibakter. Přísad (Diclofenak (Voltaren), Chlorhexidin):

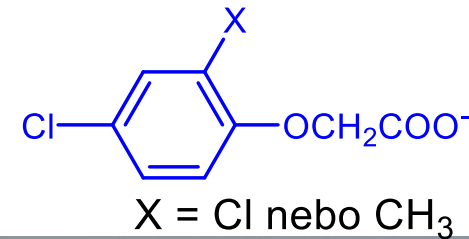
Chlorhexidin:

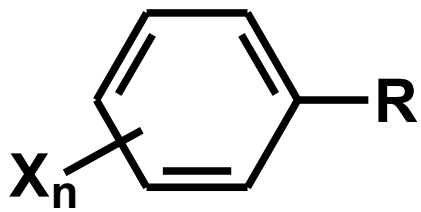


Výroba a skladování herbicidů:

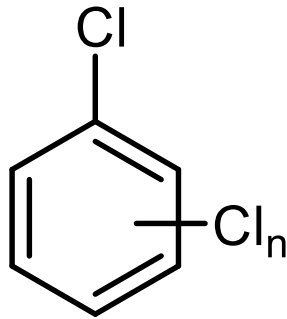


X = Br, Y = H **Bromuron**
X = Cl, Y = H **Monuron**
X = Cl, Y = Cl **Diuron**
X = CH₃, Y = Cl **Chlorotoluron**

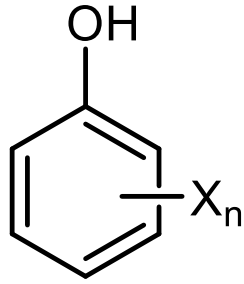




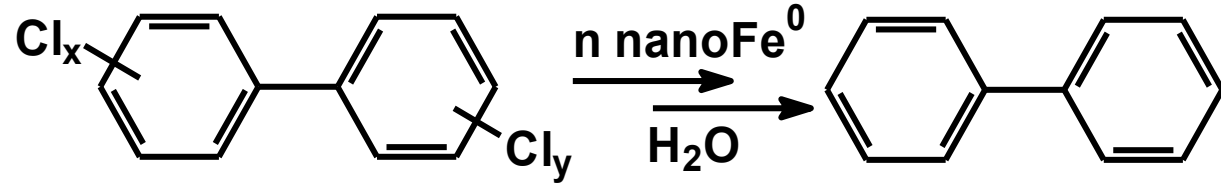
X=Br, Cl; n = 1-6
R = OH, NH₂, COOH,
SO₃H, X, H + der.



chlorované
benzeny



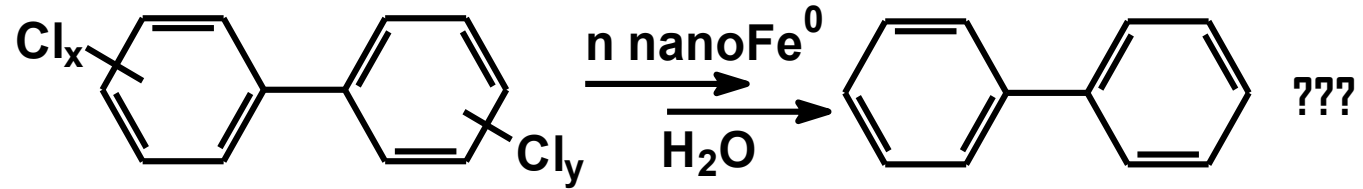
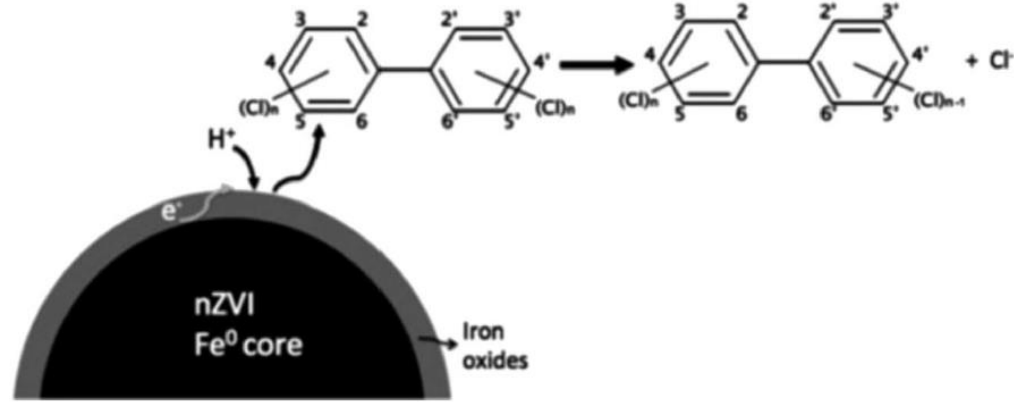
halogenované
fenoly



Proč řešit rozklad halogenovaných (poly)aromatických kontaminantů reduktivní metodou (hydrodehalogenací)?

1. Halogenované aromáty jsou běžnou součástí řady biocidů (pesticidů, konzervantů), léčiv, barviv a pigmentů, aditiv do plastů (zpomalovačů hoření, apod. (viz. i přednáška Ing. Martiny Siglové, Ph.D. z EPS biotechnology, s.r.o.)
2. Halogenované aromáty bývají **toxické a obtížně biologicky odbouratelné** (často **bioakumulativní**) sloučeniny převážně antropogenní povahy
3. **ALE: Analogické sloučeniny bez vázaných halogenů jsou biologicky odbouratelné** => možnost využití potenciálu BCOV

Dechlorace PCBs a s práškovým elementárním železem potaženým palladiem (Pd/ZVI):



Inlet concentration ^a (mg/L)	Final concentration ^b (mg/L)	Conversion ^c (%)
20	3–5	82
40	4–6	87.5
100	8–12	89

^bLower and upper limits, the concentration of PCBs given is the sum of 7 indicative congeners (PCB IUPAC numbers 28, 52, 101, 118, 138, 153 and 180. According to the Czech environmental regulations the sum of mentioned congeners of PCBs is considered as the general index of PCB-contamination of wastes).

^cThe average from 3 measurements

F. Kaštánek et al. / Desalination 211 (2007) 261-271:
5g of Pd(1 mmol)/Fe was mixed with 10 ml of the aqueous mixture of PCBs (including only traces of methanol + acetone (1:1) to enhance the solubility of PCBs):

The biggest problem was fouling of the catalyst with a reaction product (the presence of biphenyl at the surface of the catalyst has been detected) at the extremely high concentrations of PCBs treated.

...Kromě katalýzy palladiem při užití ZVI někdy funguje i katalýza niklem:

Generování nanoFe redukcí příslušných solí s tetrahydridoboritanem:

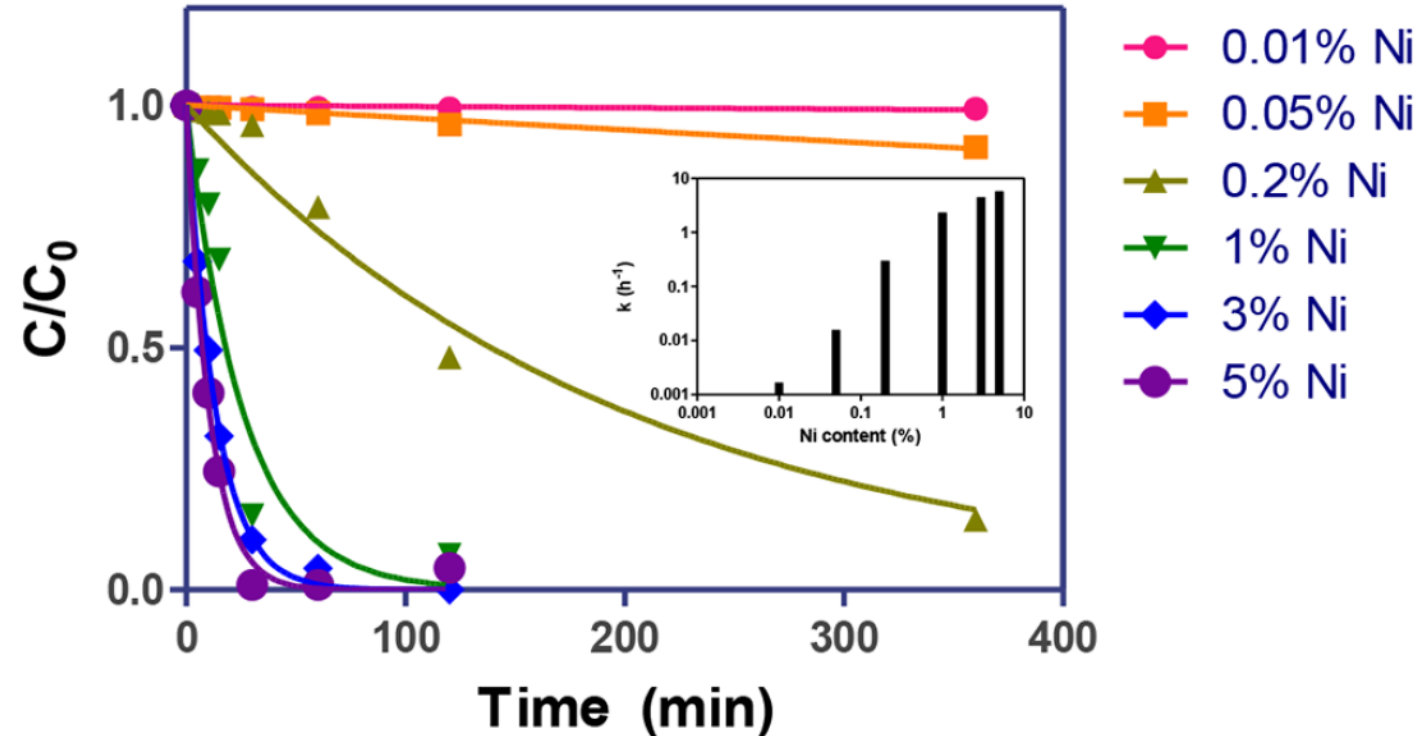
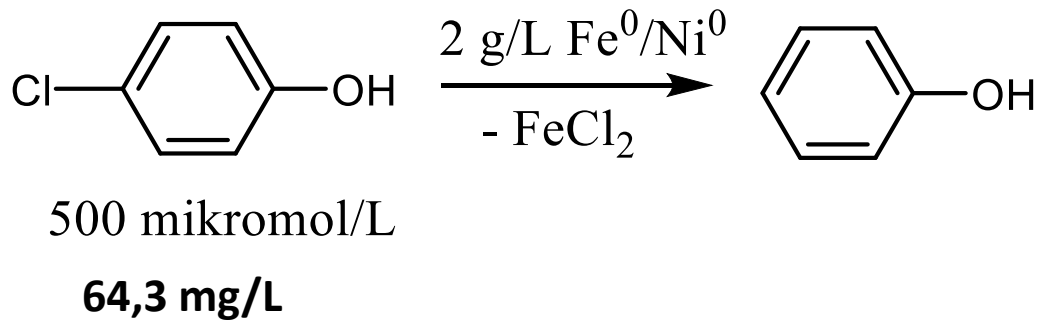


Fig. 3. Effect of nickel content on 4-chlorophenol reduction by nZVI. Derived rate constants by curve-fitting are plotted on a log10-scale in the inset. Note that the curves are fitted with pseudo-first-order

A co místo železa (ZVI) použít hliník (ZVAL)?

Potenciální výhody hliníku Al^0 oproti Fe^0 :

- Al^0 je méně ušlechtilý než $\text{Fe}^0 \Rightarrow$ účinnější redukční činidlo jak v kyselém, tak v alkalickém prostředí
- Rozpustné Al-soli se v mírně kyselém prostředí koagulují/flokulují na $\text{Al}(\text{OH})_3$
- **Popsána vysoká redukční účinnost Pd/Al či Cu/Al**

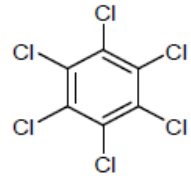
viz.: P.V. Nidheesh et al.: Chemosphere 200 (2018) 621-631

- Komerčně dostupné práškové slitiny s katalyticky účinnými kovy Cu nebo Ni (Dewardova Al_2Cu a Raneyova $\text{Al}_3\text{Ni}/\text{Al}_3\text{Ni}_2$ slitina) vyráběny a používány pro jejich výrazné redukční účinky

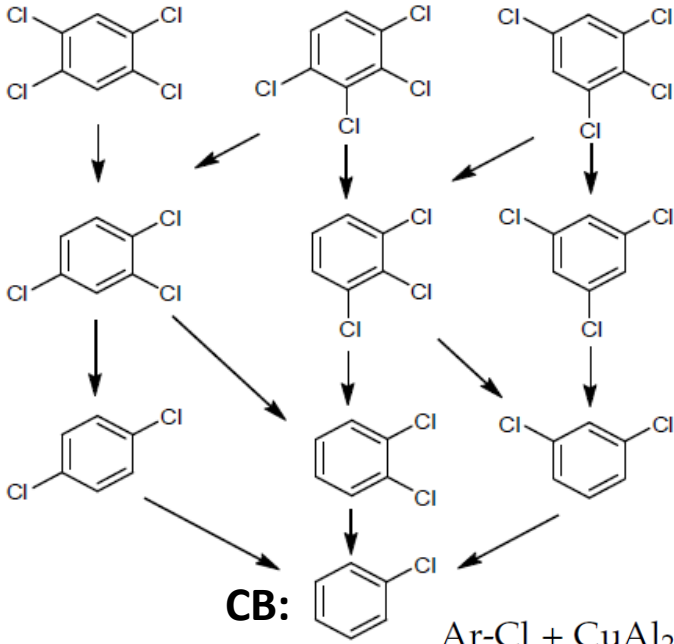
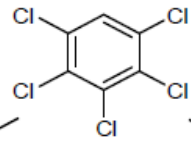
Srovnání aktivity Devardovy Al_2Cu a Raneyovy $\text{Al}_3\text{Ni}/\text{Al}_3\text{Ni}_2$ slitiny:

Devardova Al₂Cu způsobuje pouze dílčí dechloraci polychlorovaných benzenů (1.5 g Al₂Cu a 2 g NaOH ve 200 mL vodného (či 1:1 CH₃OH : H₂O) roztoku obsahujícího 10 μmol studovaného Ar-Cl):

HCB:



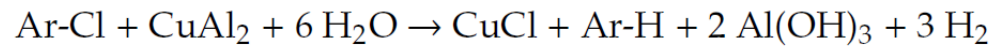
Penta CB:



CB:

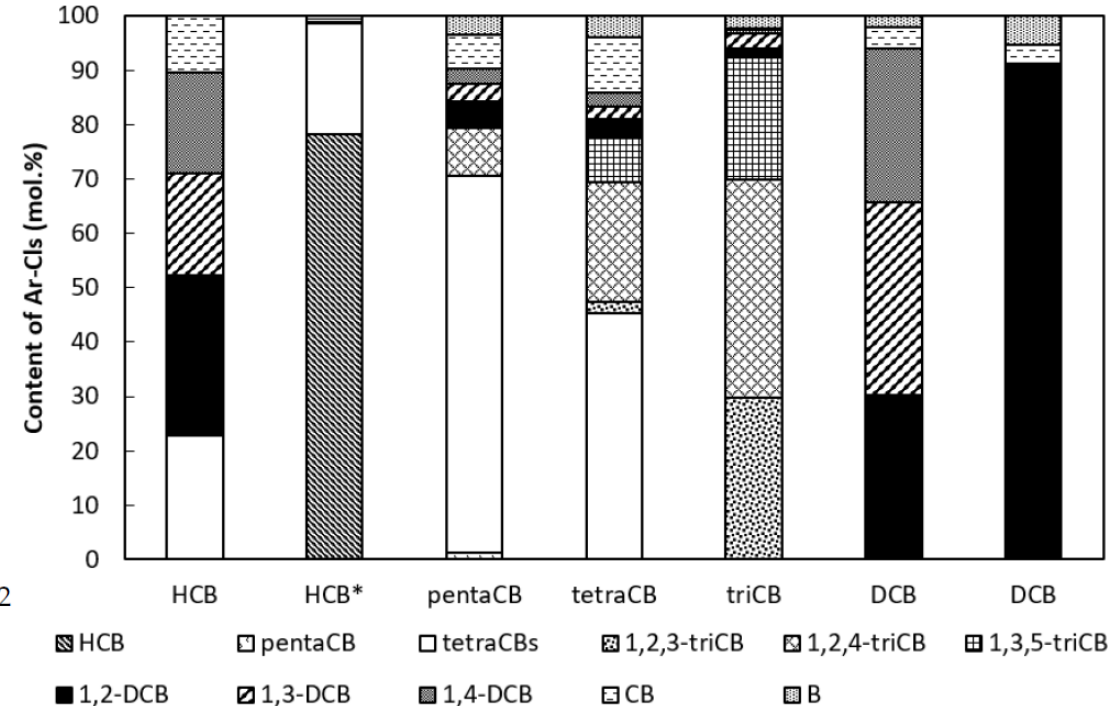


B:



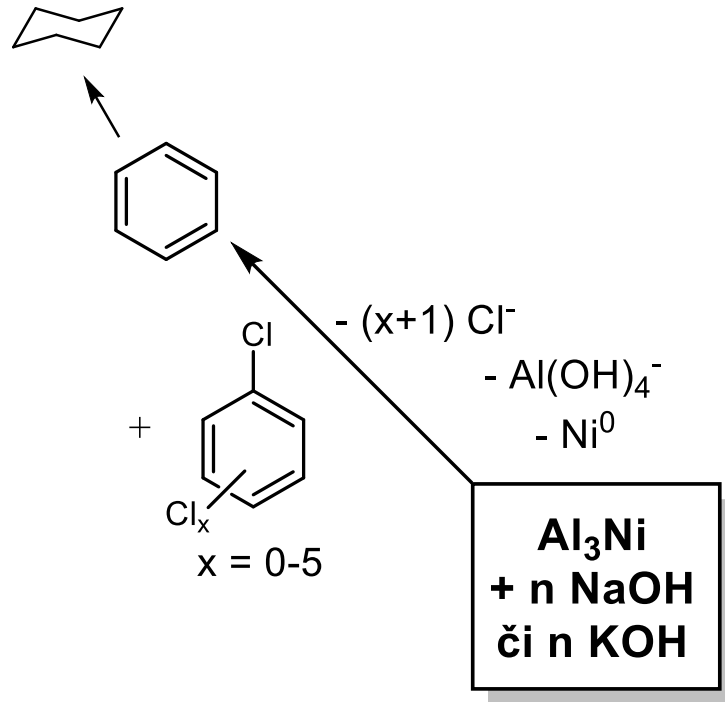
HDC treated	Ar-Cl distribution after HDC reaction (mol. %)										
	Ar-Cl	HCB	penta CB	Tetra CB	1,2,3-triCB	1,2,4-triCB	1,3,5-triCB	1,2-DCB	1,3-DCB	1,4-DCB	CB
HCB	0	0	22.90	0	0	0	29.40	18.70	18.70	10.30	0
HCB*	78.20	0	20.40	0.30	1.10	0.02	0	0	0	0	0
Penta CB	-	1.27	69.40	0	8.64	0	4.90	3.35	2.67	6.27	3.50
Tetra CBs	-	-	45.40	2.00	22.10	8.10	3.30	2.50	2.40	10.30	3.90
triCB	-	-	-	29.86	40.06	22.48	1.57	2.71	0.72	0.25	2.36
DCB	-	-	-	-	-	-	30.33	35.31	28.24	4.14	1.98
DCB	-	-	-	-	-	-	90.6	0.27	0.35	3.40	5.40

* 0.3 g of the Devardas alloy and 1.2 g NaOH was used

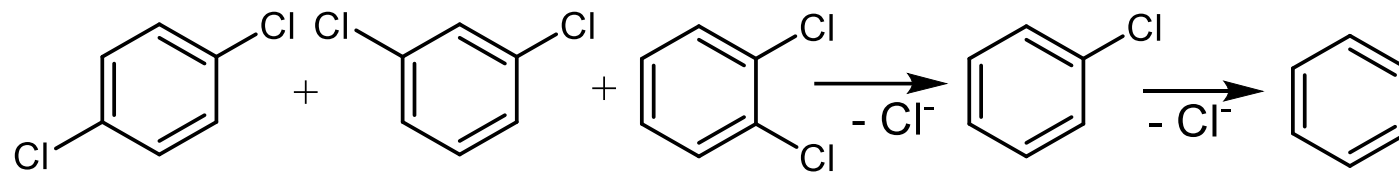


* 0.3 g Devarda's alloy / 1.2 g NaOH

VYUŽITÍ Al-Ni
slitiny (Al_3Ni)
pro rychlé a
účinné rozklady
halogenovaných
kontaminantů na
biodegradovatelné
produkty
hydrodehalogenací:

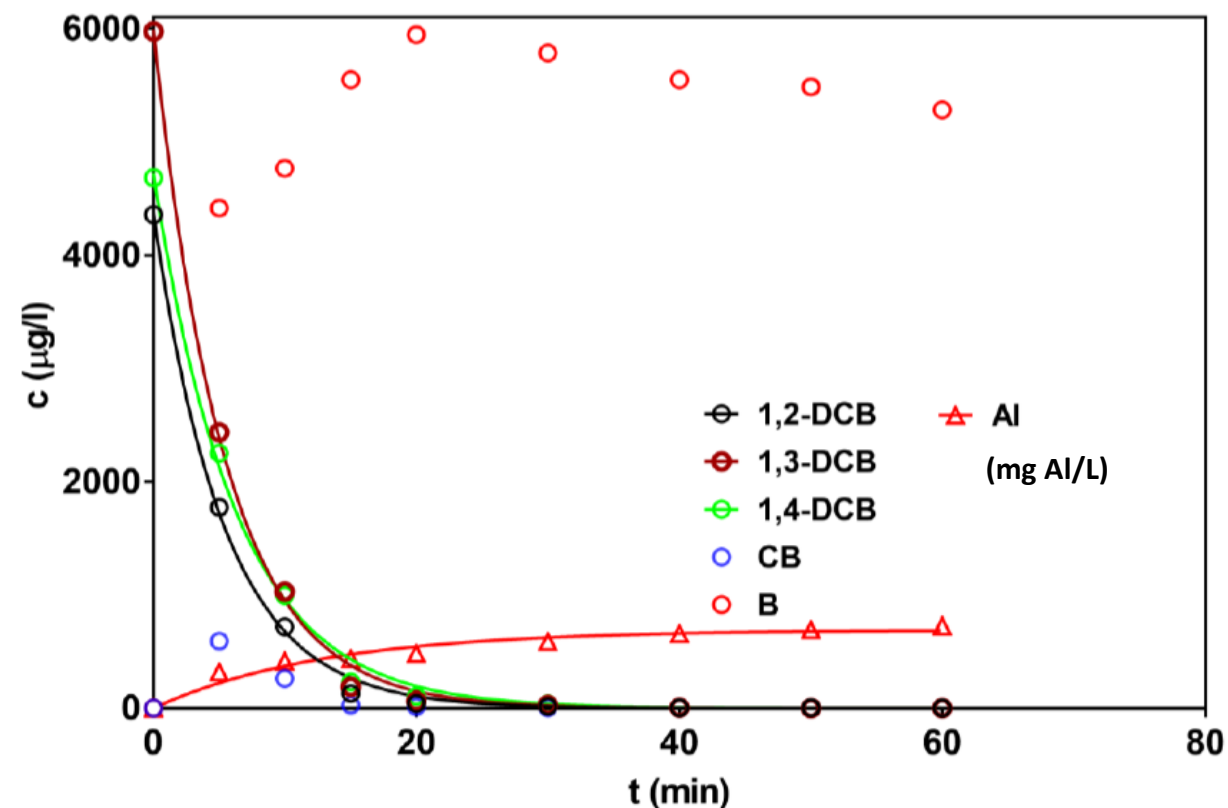


Reduktivní dechlorace dichlorbenzenů působením Raneyovy Al-Ni slitiny ve vodném 1%NaOH roztoku:



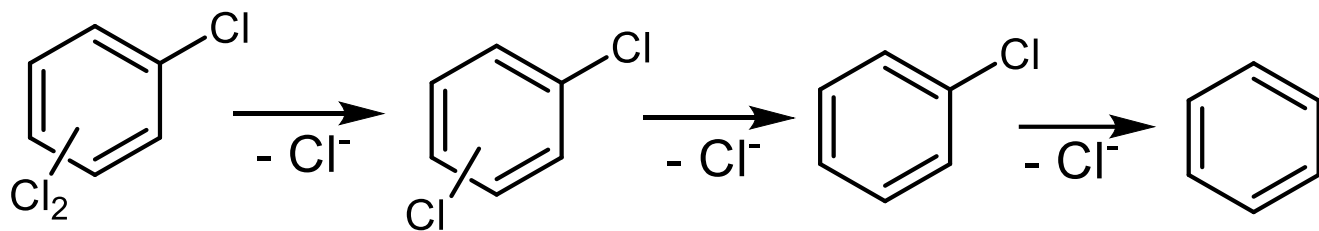
K roztoku regioizomerů (*o*-, *m*-, *p*-) dichlorbenzenů (1 mmol každého DCB) rozpuštěných v 1 litru methanolu přidáno 5.4 g Raneyovy Al-Ni slitiny. K suspenzi byl přidán za intenzivního míchání 1 litr 0.6 M vodného NaOH a za konstantního míchání byly v uvedených časových intervalech odebírány vzorky reakční směsi (50 m) a analyzovány na GC-MS.

Observed rate constants for removal of dichlorobenzenes (DCBs) via HDC described in using the Raney Al-Ni alloy, evaluated based on a non-linear regression analysis (fitted to the first order model):



Reactant	Rate Constant of DCB Removal k_{obs} \pm SD (min^{-1})	c_0 ($\mu\text{g/L}$) Calculated	c_0 ($\mu\text{g/L}$) Determined	R^2
1,2-DCB	$0.1861 \pm 5.7 \times 10^{-3}$	4374	4358	0.9984
1,3-DCB	$0.1841 \pm 5.7 \times 10^{-3}$	5993	5975	0.9983
1,4-DCB	$0.1593 \pm 6.5 \times 10^{-3}$	4724	4683	0.9968

Reduktivní dechlorace trichlorbenzenů působením Raneyovy Al-Ni slitiny ve vodném 1%NaOH roztoku:



K roztoku regioizomerů (1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,5-) trichlorbenzenu (1 mmol každého TCB) rozpuštěných v 1 litru methanolu + 5.4 g Raneyovy Al-Ni slitiny. K suspenzi byl přidán za intenzivního míchání 1 litr 0.6 M vodného NaOH a za konstantního míchání byly v uvedených časových intervalech odebírány vzorky reakční směsi (50 m) a analyzovány na GC-MS.

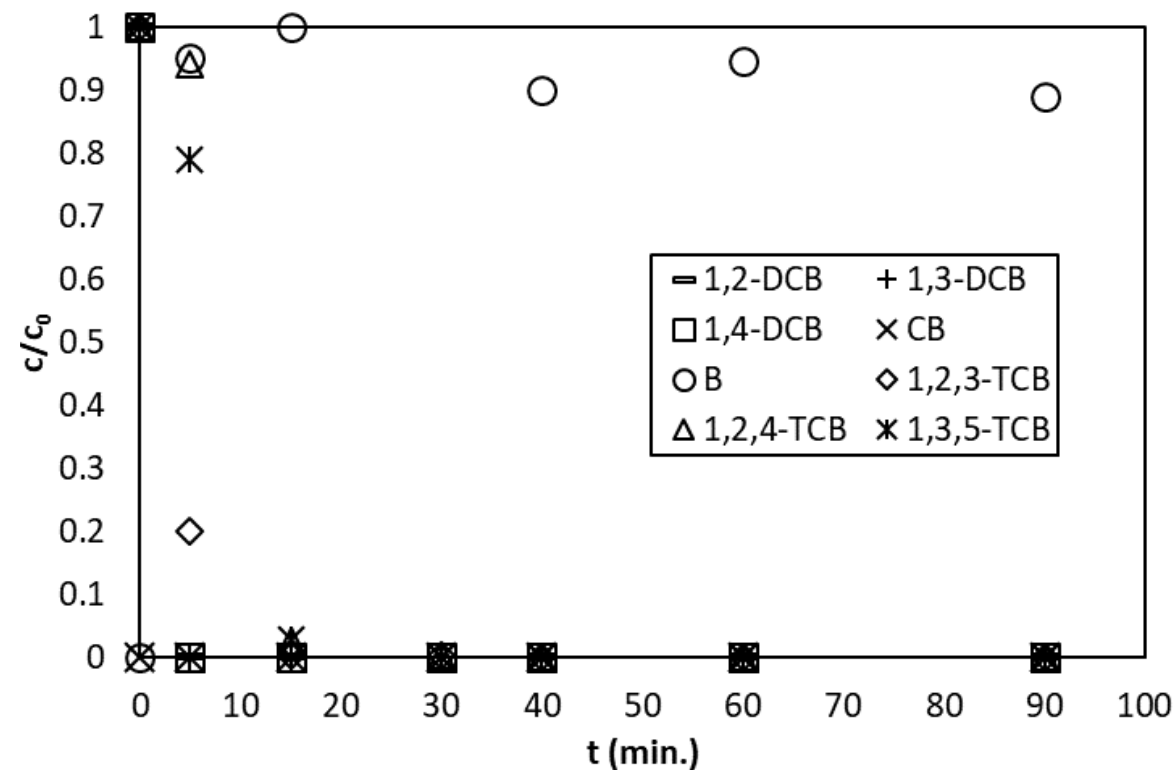
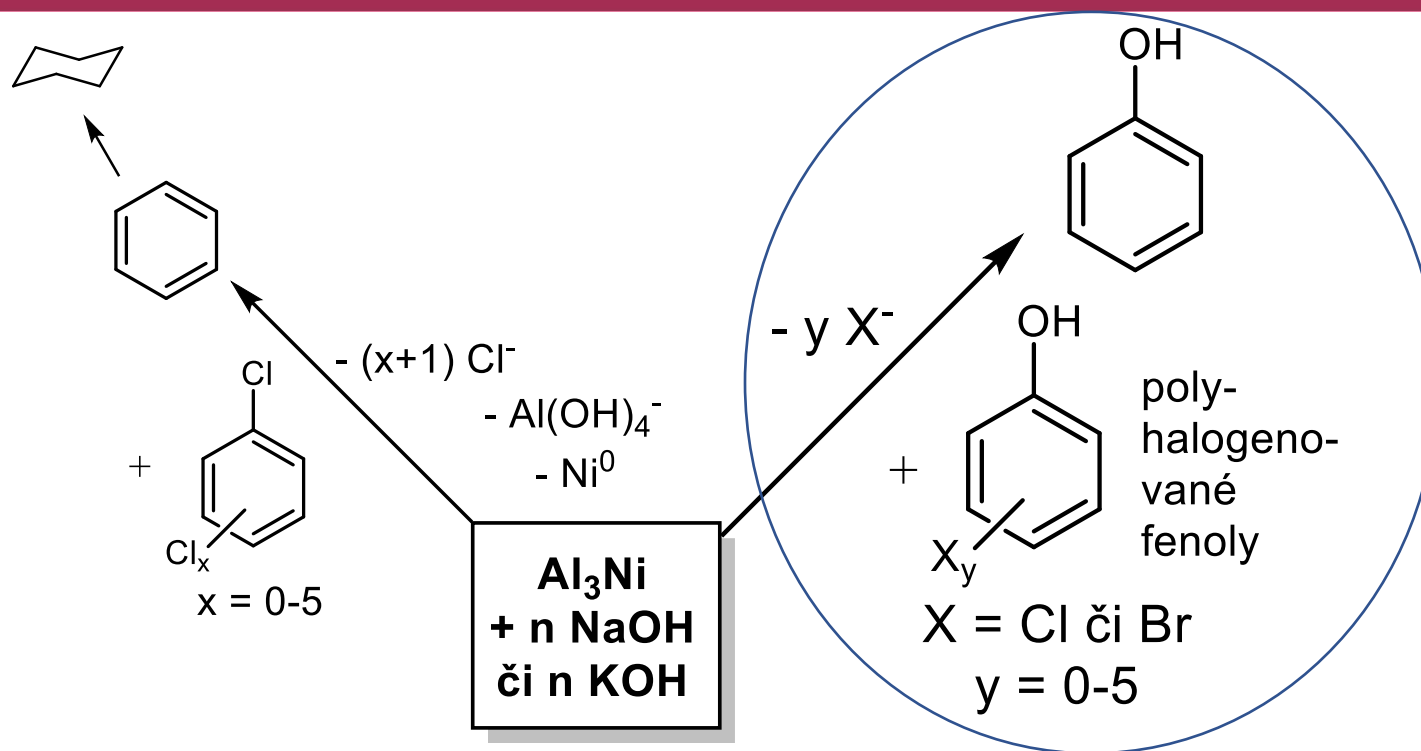


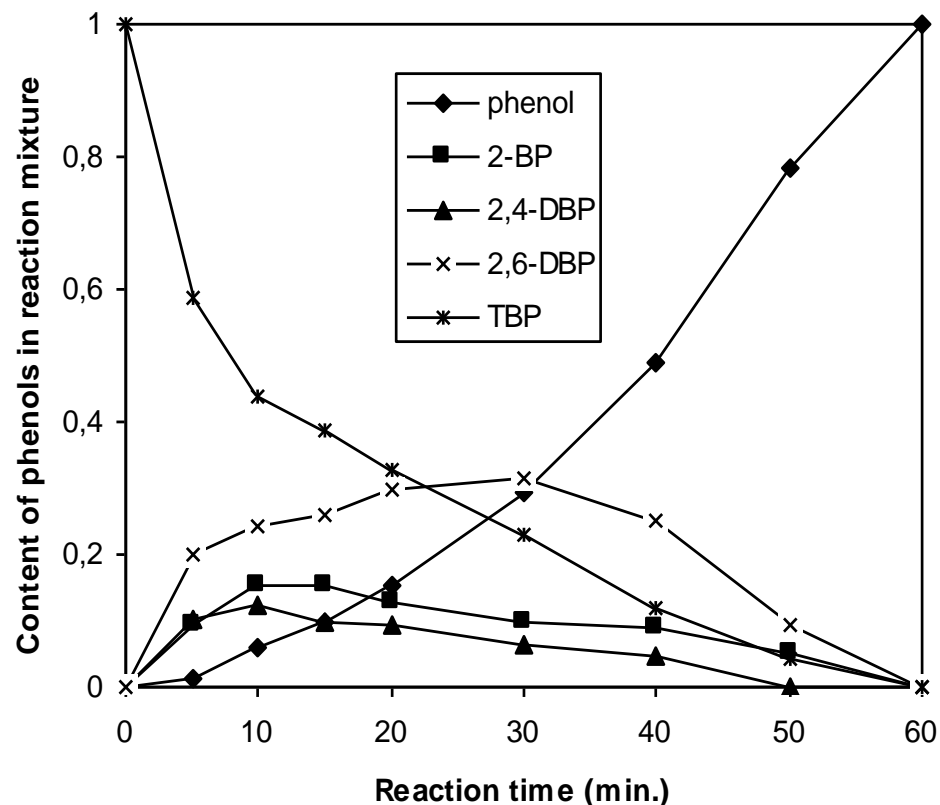
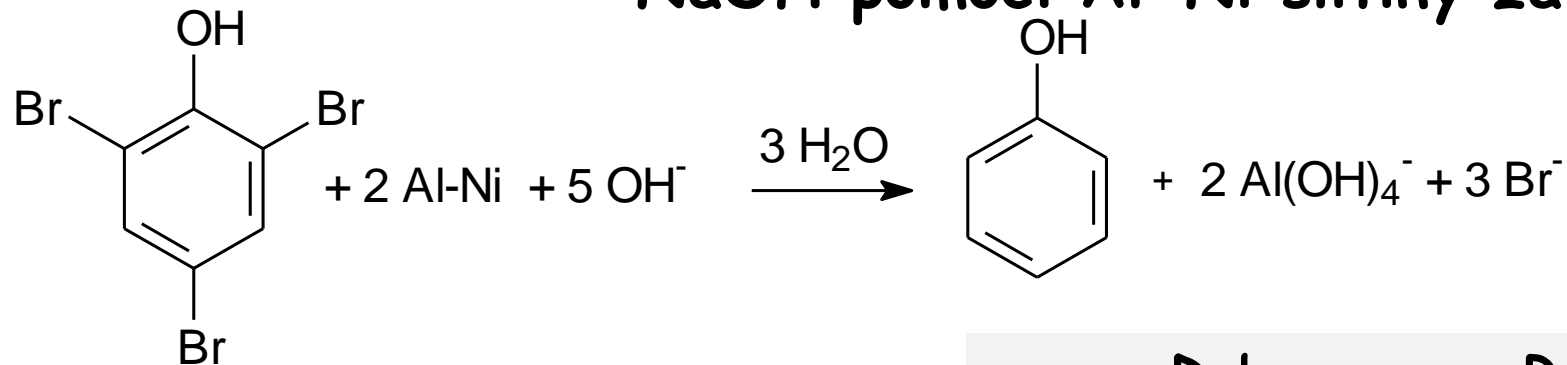
Table 3. Observed rate constants (k_{obs}) for removal of trichlorobenzenes (triCBs) via HDC described in Figure 5, evaluated based on a non-linear regression analysis (fitted to the first order kinetic model).

Reactant	Rate Constant of Tricb Removal $k_{\text{obs}} \pm \text{SD} (\text{min}^{-1})$	c_0 ($\mu\text{g/L}$) Calculated	c_0 ($\mu\text{g/L}$) Determined	R^2
1,2,3-triCB	$0.3205 \pm 1.6 \times 10^{-3}$	27,602	27,600	0.9999
1,2,4-triCB	$0.1008 \pm 2.48 \times 10^{-2}$	29,775	26,790	0.9130
1,3,5-triCB	$0.1122 \pm 2.08 \times 10^{-2}$	20,114	18,800	0.9500

VYUŽITÍ Al-Ni
slitiny
pro rychlé a
účinné rozklady
halogenovaných
kontaminantů na
biodegradovatelné
produkty
hydrodehalogenací:



Kinetika hydrodebromace (HDH) tribromfenolu v 2% vodném NaOH pomocí Al-Ni slitiny za lab.T :



Debromace s Raney Al-Ni slitinou vyžaduje:
 1,9x přebytek Al-Ni oproti stechiometrii
 2,5x přebytek NaOH oproti stechiometrii

Na rozklad 1 kg tribromfenolu ($M_r=330,8 \text{ g/mol}$) se spotřebuje:

0,65 kg Al-Ni slitiny

+ 1,5 kg NaOH

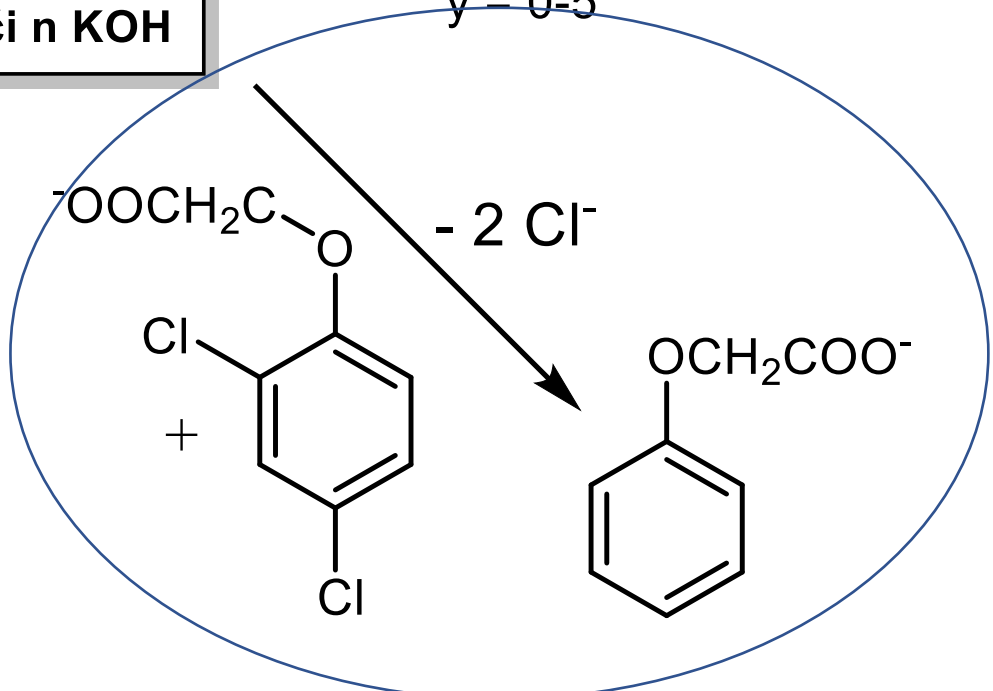
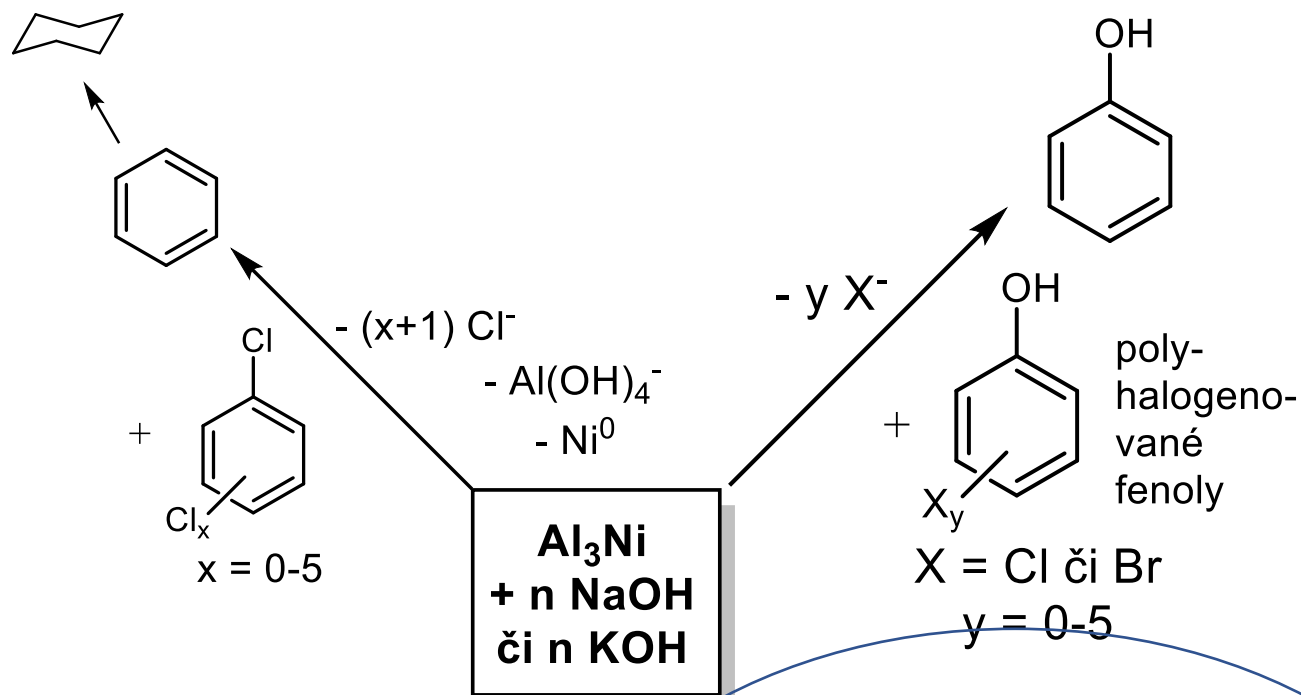
...na následnou neutralizaci:

+ 1,9 kg konc.kyseliny sírové (či 1.65 kg CO_2)

Vznikne:

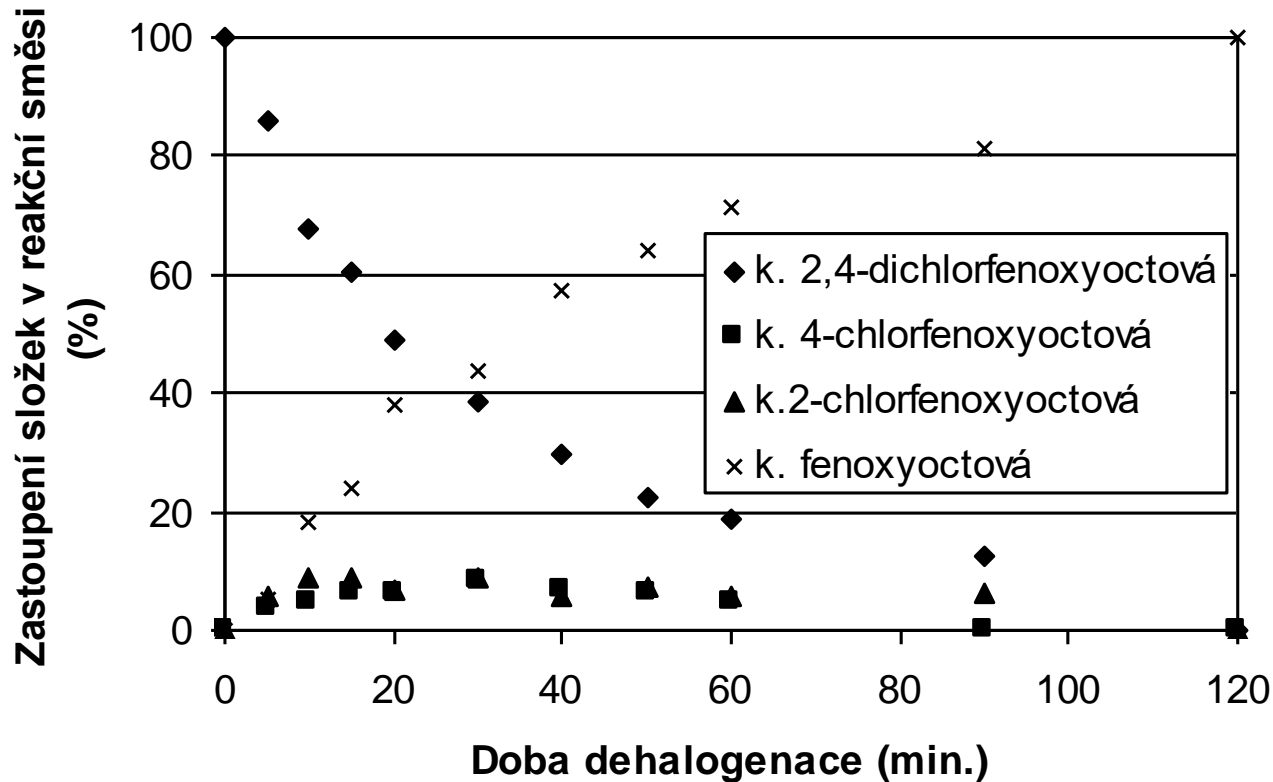
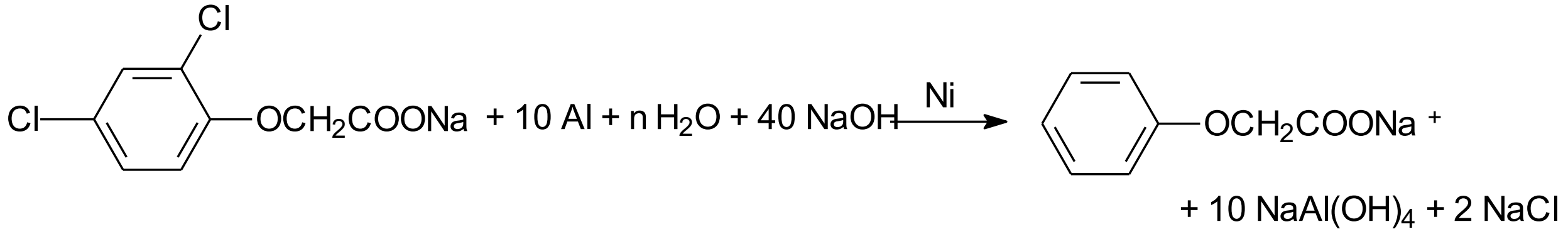
Recyklovatelný Ni kal + použitého Al-koagulantu

VYUŽITÍ Al-Ni slitiny pro rychlé a účinné rozklady halogenovaných kontaminantů na biodegradovatelné produkty hydrodehalogenací:



Kinetika dehalogenace herbicidu 2,4-D:

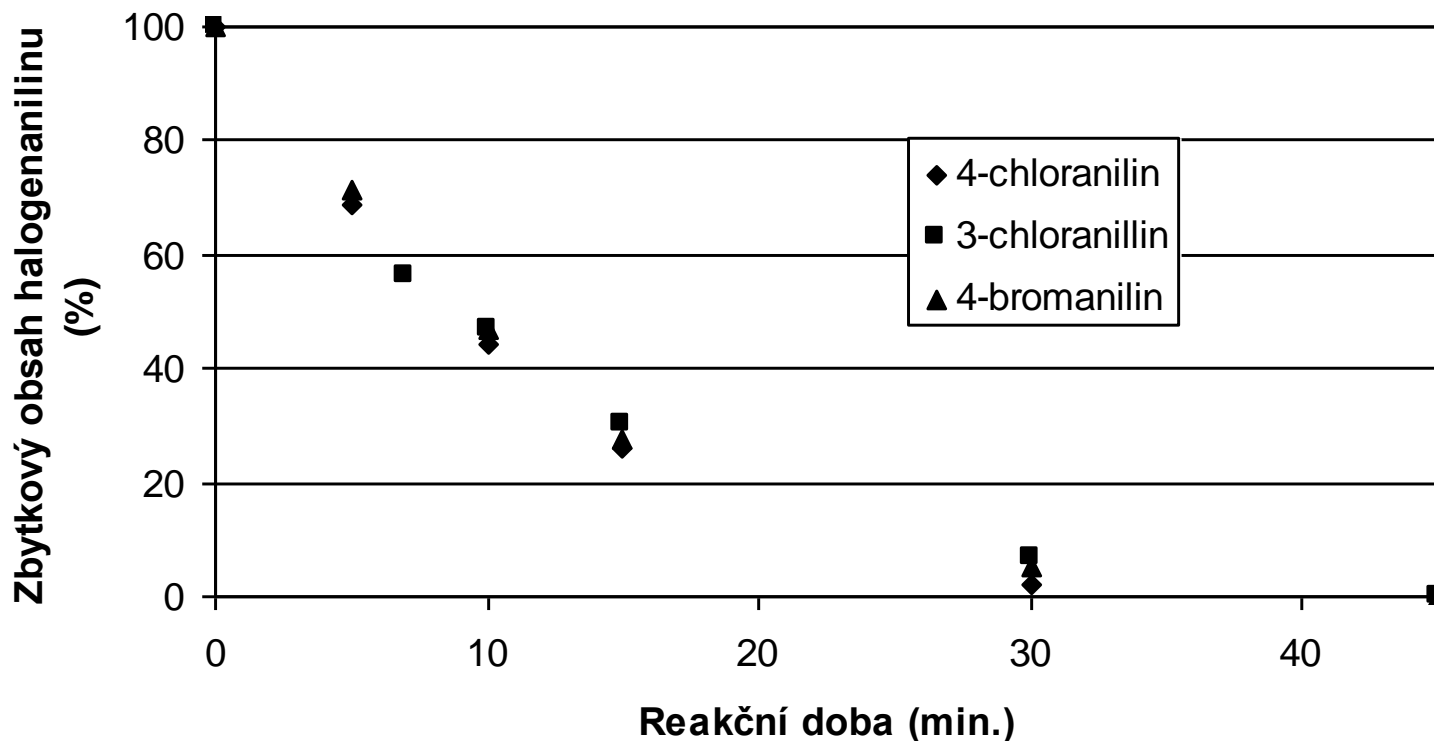
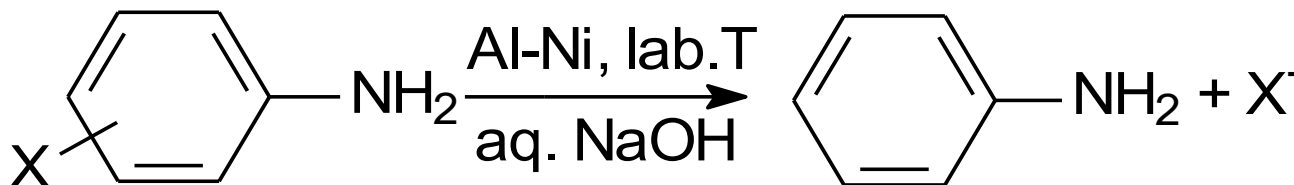
Při násadě Al-Ni slitiny 3,75-násobné oproti stechiometrii 100 % účinnost



Na rozklad 1 kg 2,4-D
($M_r=221$ g/mol) se spotřebuje:
2,1 kg Al-Ni slitiny
+ 8 kg NaOH
...na následnou neutralizaci:
+ 10 kg konc. kyseliny sírové
(či 8,7 kg CO_2)

Vznikne:
Recyklovatelný Ni kal + $Al(OH)_3$

**Kinetika hydrodehalogenace (HDH) halogenanilinů (XANů) s
Al-Ni v 1% vodném KOH:
(molární poměr reaktantů XAN : Al : OH⁻ = 1 : 2,5 : 12,5):**

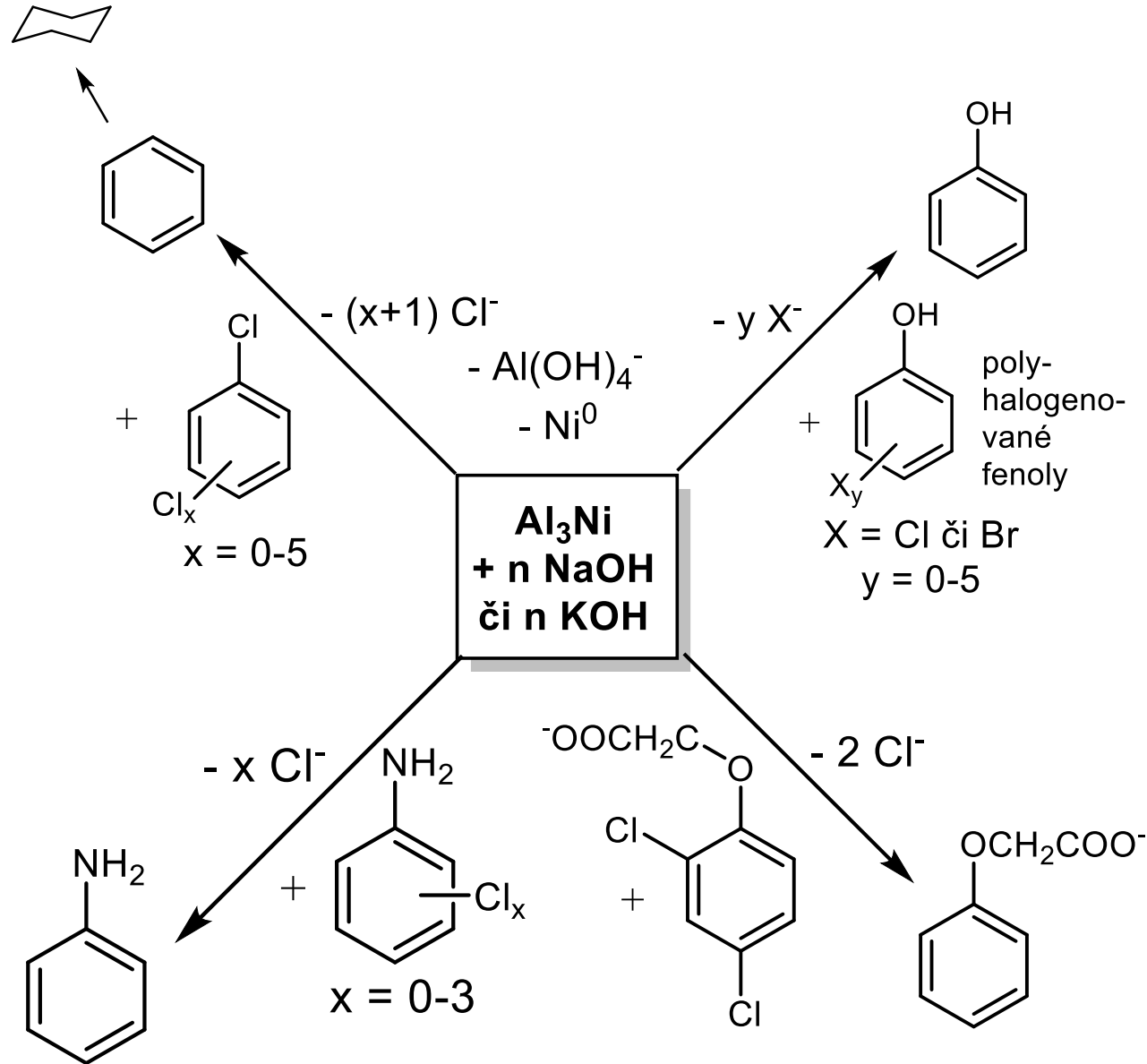


**Na rozklad 1 kg Cl-anilinu
(Mr=127,5 g/mol) se
spotřebuje:**

**1,06 kg Al-Ni slitiny
+ 3,9 kg NaOH**

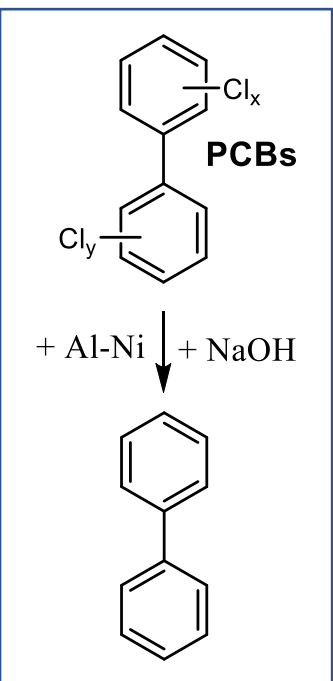
**...na následnou neutralizaci:
+ 4,9 kg konc. kyseliny sírové
(nebo 4,25 kg CO₂)**

**A vznikne:
Recyklovatelný Ni kal + použitý
Al-flokulant**



A CO APLIKACE V REÁLNÝCH ODPADNÍCH VODÁCH, KDE SE VYSKYTUJÍ SMĚSI CHLOROVANÝCH KONTAMINANTŮ??

Výsledky reductivní degradace PCBs v reálné odpadní vodě vznikající při výrobě azopigmentů:



Struktura aromatického halogenderivátu Ar-Cl	Konc. v odpad.vodě (µg/L)	Po redukci Al-Ni/NaOH (µg/L)	Struktura aromatického halogenderivátu Ar-Cl	Konc. v odp.vodě (µg/L)	Po redukci Al-Ni/NaOH (µg/L)
	4380	<100		753	<1
	19	<1		42	<1
	136	<1		58	<1

K dispozici je úspěšně ověřené technologické zařízení pro hydrodehalogenace s Al-Ni slitinou:



SHRNUTÍ: Dostupné možnosti degradace obtížně degradovatelných halogenovaných aromatických sloučenin (PCBs, apod.):

Metody chemické oxidace:

- **Fentonova oxidace** či oxidace peroxosíranem
- Železany (LAC)

Výhody:

Rychlý rozklad bez nutnosti ext. ohřevu

Vedlejší produkty O₂ či síran

Akceptovatelná cena

Technologicky ověřené

Nevýhody:

Vysoká spotřeba činidel (neselektivní reakce)

Štěpení vazeb C-halogen je nejpomalejší

Odstranění sledovaného kontaminantu nemusí znamenat snížení toxicity (např. chlorfenoly se přeměňují na PCDD/Fs)

Metody reduktivní dehalogenace (hydrodehalogenace):

- **ZVI** nebo nanoželezo (aktivované platinovými kovy či Ni)
- **Al a jeho slitiny s Ni v alkalickém prostředí**

Výhody:

rozklad bez nutnosti ext. ohřevu

Selektivní reakce = nízká spotřeba činidel

Užitím účinného činidla rychlé štěpení vazeb C-halogen

Redukční podmínky zabraňují tvorbě toxičtějších produktů (PCDD/Fs)

Vznikající hydratované oxidy kovů jsou účinnými sorbenty

Vznikající Ni kal je možné recyklovat (cena 650 Kč/kg Ni)

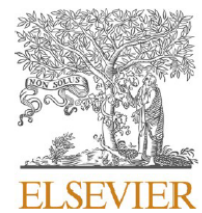
Nevýhody:

v r. 2016 platilo, že byly technologicky nedostatečně ověřené

byly velmi drahé v případě, že jsou pro aktivaci (nano)ZVI používány platinové kovy (cena Pd cca. 1470 Kč/g Pd)

Máte problém se sanací hmot kontaminovaných obtížně odbouratelnými organickými polutanty?

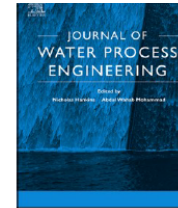
= > Neváhejte se na nás obrátit!



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Journal of Water Process Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jwpe



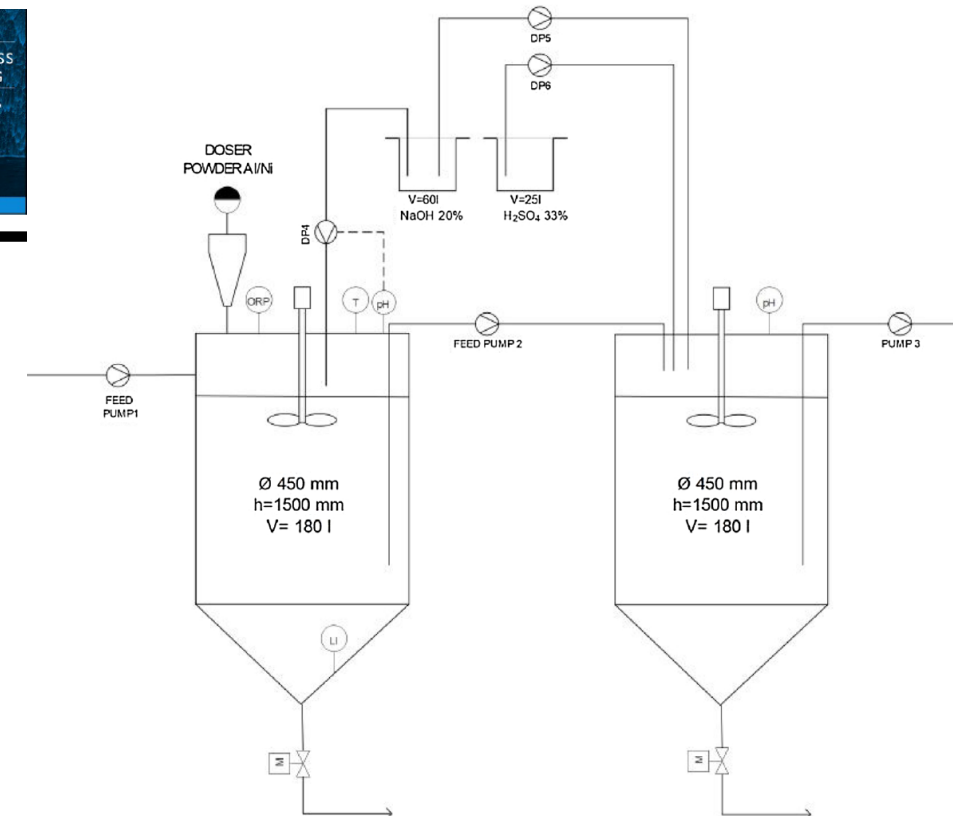
Fast and efficient hydrodehalogenation of chlorinated benzenes in real wastewaters using Raney alloy

Michal Hegedus^{a,c,*}, Petr Lacina^a, Miroslav Plotěný^b, Jaroslav Lev^b, Barbora Kamenická^c, Tomáš Weidlich^c

^a GEOTest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00, Brno-Slatina, Czech Republic

^b ASIOTECH, spol. s.r.o, Kšírova 552/45, 619 00, Brno-jih, Czech Republic

^c Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10, Pardubice, Czech Republic



Scheme 1. A scheme of an automatized device for pilot scale dehalogenation tests.



Děkuji Vám za pozornost

T. Weidlich a kolektiv spolupracovníků

**Poděkování za pomoc při řešení problematiky komercializace
hydrodehalogenační technologie:**

Ing. Petru Lacinovi, Ph.D., Geotest, a.s.

Ing. Jaroslavu Lvovi, Ph.D., ASIOTECH, spol. s.r.o.

Ing. Miroslavu Plotěnému, ASIOTECH, spol. s.r.o.



Redukce fenanthrenu:

