

ODSTRAŇOVÁNÍ HALOGENOVANÝCH UHLOVODÍKŮ Z VODY ELEMENTÁRNÍM ŽELEZEM

PETR VAŠEK, JANA BÍŽOVÁ a VÁCLAV JANDA

Ústav technologie vody a prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Vaclav.Janda@vscht.cz

Došlo 11.12.03, přijato 16.2.04.

Klíčová slova: halogenované uhlovodíky, železo, dekontaminace

Obsah

1. Úvod
2. Základní údaje
3. Praktické využití
4. Závěr

1. Úvod

Halogenované uhlovodíky představují jeden z nejzávažnějších problémů znečištění životního prostředí. Nejenom v České republice, ale prakticky po celém světě se vyskytují oblasti s velmi těžkou kontaminací především podzemních vod. Časté jsou i případy, kdy se koncentrace halogenovaného uhlovodíku ve vodě blíží hodnotě nasyceného roztoku a na nepropustném podloží vodonosné vrstvy spočívá organická fáze. Likvidace těchto starých zátěží, které vznikly haváriemi, nedbalostí, pracovní a technologickou nekázni, je velmi nákladná, a proto se hledají nové, efektivnější a především levnější způsoby jejich odstraňování.

V posledních několika letech jsou zkoumány parametry a možnosti technologického využití reakce kovového železa s halogenovanými uhlovodíky ve vodě. Sumární reakce je velmi prostá: za anaerobních podmínek redukuje kovové železo chlorované organické látky za vzniku chloridů. Předpokládá se, že na dehalogenaci se podílí dva základní reakční mechanismy:

1. Hydrogenolýza: $RX + 2e^- + H^+ = RH + X^-$
Při této reakci dochází u polychlorovaných látek k postupnému odstraňování organického halogenu přes níže chlorované meziprodukty, přičemž rychlost reakce je nižší pro látky s nižším stupněm chlorace^{1,2}.
2. Reduktivní eliminace: $-CHX-CHX- + 2e^- = -CH=CH- + 2X^-$

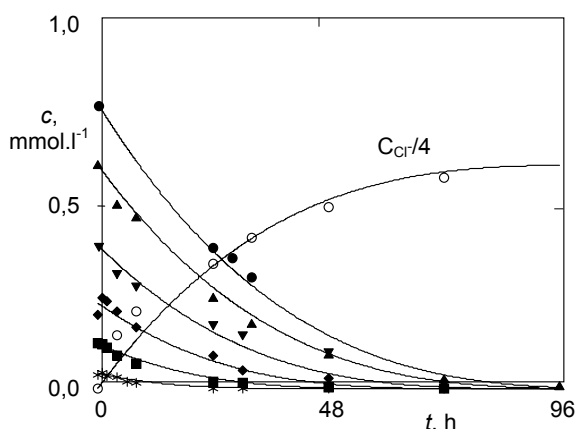
Zde je zapotřebí, aby atom halogenu byl přítomen na dvou sousedních atomech uhlíku. V obou případech slouží jako redukční činidlo kovové železo, které se oxiduje za anaerobních podmínek na Fe^{+II} .

2. Základní údaje

Průběh dehalogenační reakce byl studován především pro těkavé halogenované uhlovodíky. Při redukcí chlorovaných ethenů se při dechloraci uplatňují oba výše naznačené mechanismy. Převažuje však pravděpodobně druhý, takže meziprodukty hydrogenolýzy se vyskytují ve vodě vždy v daleko nižší koncentraci než mateřské látky. To je zvláště důležité u vinylchloridu, který je toxičtější než trichlorethen a tetrachlorethen.

V nejjednodušším přiblížení lze sumárně rychlost odstraňování halogenovaných uhlovodíků popsat kinetikou prvního řádu³⁻⁷. Někteří autoři doporučují kombinaci kinetické rovnice 1. a 2. řádu⁵, popřípadě kinetické rovnice necelistvých řádů⁸. Na obr. 1 je uveden výsledek laboratorního experimentu s různou počáteční koncentrací tetrachlorethenu v demineralizované vodě. Přírůstek koncentrace chloridů ve vodě je kvůli přehlednosti obrázku uveden jen pro jednu koncentraci tetrachlorethenu. Křivky modelují rychlost reakce pomocí mocninné kinetiky⁸. Uspořádání pokusů bylo vsádkové, objem reaktoru 22 ml, hmotnost železa 5 g, jeho zrnění 150 μm , specifický povrch 0,66 $m^2 \cdot g^{-1}$, teplota 22 °C.

Protože se jedná o heterogenní reakci, je její rychlost přímo úměrná specifickému povrchu železa. Není prozatím jednoznačně zjištěno, který pochod je pro celkový průběh reakce limitující: adsorpce na povrchu železa nebo samotná chemická reakce. Hodnoty aktivačních energií jsou uváděny v rozmezích 30–80 $kJ \cdot mol^{-1}$ (cit.^{6,9}) podle typu halogenovaného uhlovodíku. Konečným produktem rozkladu jsou pak jednoduché uhlovodíky jako methan (v případě jednouhlíkatých halogenovaných uhlovodíků) ethen, ethan a acetylen (v případě dvouhlíkatých³⁻⁹) – viz



Obr. 1. Úbytek tetrachlorethenu ve vodě reakcí s kovovým železem

Tabulka I

Zastoupení plynných produktů (v molárních procentech) rozkladu trichlorethenu během vsádkového laboratorního experimentu¹⁰ v závislosti na době reakce

Čas [h]	Složení [mol. %]									
	methan	ethan	ethen	propan	propen	butan	cis-2- -buten	trans-2- -buten	1-buten	isobutan
6	0,0	20,2	64,2	1,7	2,3	2,5	1,4	4,1	1,2	2,4
24	0,6	35,1	48,3	2,0	2,9	2,7	1,4	4,1	0,5	2,5
72	2,5	81,0	1,1	2,9	2,4	3,6	1,4	2,4	0,4	2,3

Tabulka II

Zastoupení plynných produktů (v molárních procentech) rozkladu trichlormethanu během vsádkového laboratorního experimentu¹⁰ v závislosti na době reakce

Čas [h]	Složení [mol. %]				
	methan	ethan	ethen	propan	propen
6	80,2	4,8	7,4	2,6	5,1
40	78,4	5,7	7,2	2,8	5,8
72	77,1	8,3	5,7	3,2	5,6

tabulky I a II (cit.¹⁰). Kromě těchto plynných produktů dehalogenace je v plynné fázi přítomno také značné množství vodíku, který vzniká reakcí železa s vodou.

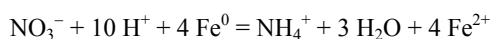
Dekontaminace vod elementárním železem není omezena jen na těkavé halogenované uhlovodíky. Někteří autoři prokázali, že ji lze aplikovat i na vody s obsahem DDT (cit.¹¹), popřípadě jiných pesticidů¹². U některých chlorovaných látek (např. chlorfenolů nebo chlorovaných chinonů) však pravděpodobně dochází pouze k sorpci z vody na povrchu železa, aniž by došlo k následné dehalogenační reakci^{13,14}. Některé práce však ukazují, že např. v případě pentachlorofenolu je dehalogenační reakce velmi pomalá¹⁵.

Při dehalogenační reakci a redukci vody železem dochází k růstu hodnoty pH vodního roztoku. V anaerobním prostředí se vylučuje hydroxid železnatý a dehalogenační reakce nakonec probíhá v nasyceném roztoku Fe(OH)₂, jehož hodnota pH je zhruba 9,5. Nárůst hodnoty pH je samozřejmě závislý i na aktuální koncentraci halogenovaných uhlovodíků ve vodě a přirozené neutralizační kapacitě reálné vody (tlumičem je systém hydrogenuhlíčitany-oxid uhlíčitý). Je-li přirozený systém tlumen slabší, může během dehalogenační reakce vzrůst pH vody až nad 10 (cit.¹⁶).

Tvorba sraženin na povrchu kovového železa, které samozřejmě zpomalují dehalogenační reakci¹⁷, je závislá na složení podzemní vody. Hlavní precipitační reakcí, která probíhá, je srážení Fe(OH)₂ ($K_s = 8,10 \cdot 10^{-16}$, cit.^{16,18}). V podzemních vodách obsahujících vyšší koncentrace oxidu uhličitého a hydrogenuhlíčanů lze očekávat i tvorbu FeCO₃ ($K_s = 3,2 \cdot 10^{-11}$) a CaCO₃ ($K_s = 2,8 \cdot 10^{-9}$, cit.^{16,18}). Je-li v podzemní vodě vyšší koncentrace sulfidů (sulfanu),

pak může dojít ke srážení FeS ($K_s = 1,59 \cdot 10^{-19}$, cit.¹⁸). Sulfan může vznikat i redukcí síranů, pokud hodnota redox potenciálu odpovídá anaerobním podmínkám (nižší než zhruba –50 mV). Redox potenciál při dehalogenaci železem činí až –500 mV (cit.¹⁰). Hydroxid železnatý je poměrně nestabilní a v přítomnosti rozpuštěného kyslíku nebo jiných oxidačních činidel podléhá zvláště při vyšších hodnotách pH snadno oxidaci na Fe(OH)₃ ($K_s = 2,64 \cdot 10^{-39}$) případně na Fe₃O₄ ($K_s = 1,70 \cdot 10^{-52}$, cit.¹⁵). Přítomnost hydroxidů nebo oxidů železa na povrchu kovového železa způsobuje také jeho pasivaci. Tato vrstva zabraňuje přesunu elektronů a omezuje tak průběh dehalogenačních reakcí¹⁹. Pro rozrušení oxidové vrstvy v laboratorních podmínkách někteří autoři používají předčištění kovového železa roztokem kyseliny chlorovodíkové, který byl nejprve zbaven rozpuštěného kyslíku probubláním inertním plynem. Ve všech případech byly po předčištění pozorovány vyšší hodnoty rychlostních konstant. Pokusy s komplexací železa například kyselinou ethylendiamintetraoctovou²⁰ nebo přidávkou ethanolu²¹ nedopadly nijak přesvědčivě (naproti tomu je popsán kladný katalytický vliv pyritu na dehalogenační reakci – S^{-II} centra zřejmě slouží jako přenašeč elektronů²²). Komplexotvorné látky mohou naopak podporovat desorpci chlorovaných uhlovodíků z povrchu železa a snižovat tak rychlost reakce na jeho povrchu. Naproti tomu preparace povrchu železa některými kovy (Pt, Cu, Ni, Pd) vede k urychlení dehalogenační reakce^{21,23}. Využití této skutečnosti v praxi však nebude zřejmě nijak masové. Příčinou zvýšené reaktivity povrchu může být i důlková koroze železa způsobená chloridovými ionty. Dalším faktorem, který ovlivňuje dostupnost povrchu pro dehalogenační reakce je vznik vodíku reakcí železa s vodou. Vodík může vytvářet při povrchu železa tenký film, který brání kontaktu odstraňovaných látek s reaktivním povrchem¹⁸.

Kromě srážecích reakcí dochází i k dalším vedlejším reakcím, které ovlivňují složení vody po dehalogenaci. Například reakcí železa s dusičnany dochází za anoxických podmínek k prakticky kvantitativní redukci dusičnanů na amonné ionty^{10,24} podle rovnice:



Tato reakce může ovlivňovat rychlost dechlorace chlorovaných uhlovodíků²⁵.

Vedle železa dochází k reduktivní dechloraci halogenovaných uhlovodíků ve vodě i jinými elementárními kovy – hliníkem, mědí nebo hořčíkem^{26,27}. Pro praktické účely jsou však tyto kovy i v budoucnosti zřejmě neupotřebitelné.

3. Praktické využití

Těkavé halogenované uhlovodíky patří k nejčastějším kontaminantům podzemních vod. V ČR se jedná především o tetrachlorethen (PCE) a trichlorethen (TCE), které byly a jsou používány jako průmyslová rozpouštědla pro odmašťování nebo při povrchové úpravě kovů. Pro odstranění těchto látek z vod bývají nejčastěji používány sorpční postupy, např. sorpce na granulovaném aktivním uhlí při úpravě vlastností pitné vody, odvětrávací postupy nebo postupy biologické^{28–30}. Katalytické postupy *in situ*³¹ jsou prozatím v počátcích. Všechny uvedené metody vykazují určité a v některých případech principiální nevýhody. Sorpční hmoty jsou drahé a mají omezenou sorpční kapacitu, odvětrávací postupy přemísťují zátěž z vody do vzduchu a mají poměrně vysoké provozní náklady a biologické procesy jsou v případě halogenovaných uhlovodíků účinné jen v anaerobním prostředí a navíc jsou pomalé. Při využití biologických postupů je také nepříjemné to, že sekvence biochemických reakcí mnohdy končí na produktu, který má srovnatelnou nebo dokonce vyšší toxicitu než látka, kterou jsme si dali za úkol odstraňovat. Za přítomnosti kovového železa však lze předpokládat, že na rozkladu se podílí jak mikroorganismy, tak Fe^0 (cit.³²). Problematické jsou také všechny postupy dekontaminace podzemních vod se starými zátěžemi. Pokud je kontaminovaná voda čerpána ze zvodnělé vrstvy a upravována konvenční technologií na povrchu a zasakována zpět (systém nazývaný také „pump and treat“), nebo vypouštěna do vodoteče, pak mnohdy musíme úpravářskou technologii dimenzovat na nepříjemně velké kapacity, abychom vzhledem k obrovskému objemu kontaminované podzemní vody dosáhli v reálném čase vůbec nějaký pozorovatelný výsledek. Pak je na místě uvažovat o uplatnění technologií *in situ*, tedy o úpravě vlastností podzemní vody přímo ve zvodnělé vrstvě.

Alternativou k výše naznačeným postupům pro odstranění halogenovaných uhlovodíků z podzemní vody je právě zde diskutovaná abiotická reakce halogenovaných uhlovodíků ve vodě s elementárním kovovým železem. V zásadě jsou uvažovány dvě alternativy technologie: (1.) průtok podzemní vody přes permeabilní bariéru granulovaného železa při době zdržení vody v bariéře na úrovni několika desítek hodin³³ nebo (2.) využití jemných částic elementárního železa. Při druhém způsobu se díky vysokému specifickému povrchu železa dosahuje daleko vyšších reakčních rychlostí a podle konkrétní hodnoty specifického povrchu postačují k efektivní dechloraci doby zdržení na úrovni několika jednotek až desítek minut³⁴. Ideou je injektování jemných částic železa přímo do kontaminovaného horninového prostředí zvodnělé vrstvy. Plnoprovoz-

ně nebyl tento způsob doposud aplikován.

4. Závěr

Ukazuje se, že reakce halogenovaných uhlovodíků ve vodě s kovovým železem je použitelná pro odstraňování těchto kontaminantů z podzemních vod. Jako technologické řešení se nabízejí především pasivní permeabilní bariéry granulovaného železa, přes které kontaminovaná podzemní voda samovolně protéká. Ve srovnání s doposud konvenčně používanými technologiemi pro dekontaminaci podzemních vod vykazuje tento postup určité výhody.

Práce byla vytvořena v rámci grantového projektu GA ČR 203/03/0925.

LITERATURA

- Matheson L. J., Tratnyek P. G.: Environ. Sci. Technol. 28, 2045 (1994).
- Johnson T. L., Fish W., Gorby Y. A., Tratnyek P. G.: J. Contam. Hydrol. 29, 379 (1998).
- Burris D. R., Campbell T. J., Manoranjan V. S.: Environ. Sci. Technol. 29, 2850 (1995).
- Johnson T. L., Scherer M. M., Tratnyek P. G.: Environ. Sci. Technol. 30, 2634 (1996).
- Wüst W. F., Köber R., Schlicker O., Dahmke A.: Environ. Sci. Technol. 33, 4304 (1999).
- Deng B., Buris D. R., Campbell T. J.: Environ. Sci. Technol. 33, 2651 (1999).
- Weerasooriya R., Dharmasena B.: Chemosphere 42, 389 (2001).
- Janda V., Vašek P., Bižová J., Bělohav Z.: Chemosphere 54, 917 (2004).
- Schreier C. G., Reinhard M.: Chemosphere 29, 1743 (1994).
- Vašek P.: *Diplomová práce*. VŠCHT Praha, Praha 2001.
- Sayles G. D., You G., Wang M., Kupferle M. J.: Environ. Sci. Technol. 31, 3448 (1997).
- Ghauch A., Gallet C., Charef A., Rima J., Martin-Bouyer M.: Chemosphere 42, 419 (2001).
- Svobodová H.: *Diplomová práce*. VŠCHT Praha, Praha 2003.
- Bižová J., Mádlová H., Janda V.: *Sborník z 5. mezinárodní bienální konference Odpadní vody – Wastewater 2003, Olomouc 13. – 15. 5. 2003*, str. 309. Asociace čistírenských expertů, Olomouc 2003.
- Kim Y. H., Carraway E. R.: Environ. Sci. Technol. 34, 2017 (2000).
- Liang L., Korte N., Gu B., Puls R., Reeter C.: Adv. Environ. Res. 4, 273 (2000).
- Ruiz N., Seal S., Reinhart D.: J. Hazard. Mater. 80, 107 (2000).
- Mackenzie P. D., Horney D. P., Sivavec T. M.: J. Hazard. Mater. 68, 1 (1999).
- Gottpagar J., Lyuksyutov S., Cohn R., Grulke E., Bhat-tacharya D.: Langmuir 15, 24 (1999).

20. Chen J. L., Al-Abed S., Ryan J. A., Li Z.: J. Hazard. Mater. 83, 243 (2001).
21. Clark II C. J., Rao P. S. C., Annable M. D.: J. Hazard. Mater. 84, 3907 (2002).
22. Weerasooriya R., Dharmasena B.: Chemosphere 42, 389 (2001).
23. Kim Y., Carraway E. R.: Environ. Sci. Technol. 34, 2014 (2000).
24. Cheng I. F., Muftikiiian R., Fernando Q., Korte N.: Chemosphere 35, 2689 (1997).
25. Schlicker O., Ebert M., Fruth M., Weidner M., Wuest W., Dahmke A.: Ground Water 38, 403 (2000).
26. Lien H. L., Zhang W.: Chemosphere 49, 371 (2002).
27. Morales J., Hutcheson R., Cheng I. F.: J. Hazard. Mater. 90, 97 (2002).
28. Furukawa K.: Trends Biotechnol. 21, 187 (2003).
29. Ferguson J. F., Pietari J. M. H.: Environ. Pollut. 107, 209 (2000).
30. Antizar-Ladislao B., Galil N. I.: Water Res. 37, 238 (2003).
31. Centi G., Parathoner S.: Appl. Catal., B 41, 15 (2003).
32. Lampron K. I., Chiu P. C., Cha D. K.: Water Res. 35, 3077 (2001).
33. Morkin M., Delvin J. F., Barker J. F., Bulter B. J.: J. Contam. Hydrol. 45, 283 (2000).
34. Choe S., Lee S. H., Chang Z. Z., Hwang K. Z., Khim J.: Chemosphere 42, 367 (2001).

P. Vašek, J. Bížová, and V. Janda (*Department of Water Technology and Environmental Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Removal of Halogenated Hydrocarbons from Water by Zero-Valent Iron**

Removal of halogenated hydrocarbons from water by zero-valent iron is discussed. *In situ* processes based on filtration of groundwater through a permeable barrier formed by granular iron seem to be an advantageous alternative to traditional methods using, e.g., sorption or air stripping. However, only a few full-scale units for the decontamination of groundwater by the *in situ* “zero-valent” technology have been installed all over the world.



Kontakt 2005

veletrh pracovních příležitostí

**Fakulta ekonomicko-správní,
Fakulta chemicko-technologická**

pořádají dne 17. března 2005 v Aule Arnošta z Pardubic

**setkání zástupců firem působících v ČR se studenty Univerzity Pardubice
s cílem poskytnout jim informace o profilech podniků a možnostech
uplatnění absolventů fakult.
K dispozici bude katalog s informacemi o zúčastněných firmách.**

Bližší informace o veletrhu, přihlášky k účasti a podmínky účasti je možné získat u kontaktních osob Ing. Ivy Ulbrichové, tel. 466 037 514, e-mail: iva.ulbrichova@upce.cz, Ivany Veselé, tel. 466 036 454, e-mail: ivana.vesela@upce.cz, nebo na www.upce.cz