

APPLICATION OF POTASSIUM FERRATE FOR THE OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS IN MODEL WASTEWATERS

VYUŽITÍ ŽELEZANU PRO SNIŽOVÁNÍ CHSK VE VODÁCH ZNEČIŠTĚNÝCH ORGANICKÝMI POLUTANTY

Tomáš Weidlich¹⁾, Radovan Rozinek²⁾

1) *University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Institute of Environmental and Chemical Engineering, Chemical Technology Group, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic, e-mail: tomas.weidlich@upce.cz*

2) *Bochemie, a.s., Lidická 326, 735 95 Bohumín, Czech Republic, e-mail: Radovan.Rozinek@bochemie.cz*

Abstract:

Chemical oxidation of halogenated anilines dissolved in model wastewater was tested using potassium ferrate obtained from Bochemie Company. We were observed that at least 6 moles of potassium ferrate is necessary for quantitative oxidation of tested halogenated anilines to the corresponding oxidation products.

Keywords:

Halogenated anilines; chemical oxidation; waste water; halogenated nitrobenzene

Abstrakt:

V práci jsou shrnuty výsledky experimentálního ověřování použití železanu draselného, produkovaného firmou Bochemie, pro chemickou oxidaci halogenovaných anilinů v modelových odpadních vodách. Pro kvantitativní oxidaci testovaných anilinů na oxidační produkty je potřeba použít 6 molů železanu na 1 mol testovaného halogenovaného anilinu.

Klíčová slova:

Chemická oxidace; halogenované aniliny; odpadní voda; halogenované nitrobenzeny

Úvod

Halogenované aniliny jsou do životního prostředí emitovány ve značných množstvích při výrobě a aplikaci chemických specialit, jakými jsou pesticidy, léčiva, barviva a pigmenty (Tarawneh et al.). I přesto, že působí toxicky, se tyto látky dostávají do životního prostředí ve velkém množství, protože jsou součástí prostředků pro ochranu rostlin (např. Amidoflumet, Dicamba, Chlordimeform, Fenazaflor, Fipronil, Fluazuron, Fluvalinat, Fosalon, fenylmočoviny Monuron, Chlorotoluron, Diuron, apod.), léčivých přípravků (Chlorhexidin) nebo barviv a pigmentů. Halogenované aniliny v přírodě vznikají jako produkty biodegradace výše uvedených účinných látek (Field and Alvarez, Monferran et al., Rieger et al., Nagaoka et al.).

Halogenované aniliny se mohou díky své značné rozpustnosti ve vodě (rozpustnost monohalogenanilinů je při 25 °C větší než 0,1g/litr, Yalkowsky and He) vyskytovat především v odpadních vodách vznikajících při výrobě a aplikaci výše zmiňovaných chemických specialit. Proto byla ověřována řada metod, které by bylo možné použít pro odstraňování ve vodě rozpuštěných halogenovaných aromatických sloučenin. Mezi hlavní reprezentanty těchto metod patří chemická oxidace s použitím UV záření obvykle za katalýzy TiO₂, (Enriquez et al., Chen and Dionysiou, Rosenfeldt and Linden), Fentonova oxidace (Benitez et al., Katsoyiannis et al.), ozonizace (Benoit-Guyod et al., Huang et al., Azrague et al., Li et al.), elektrochemická oxidace (Kishimoto et al., Zaror et al., J. Kim and Korshin), působení γ -záření (Zona et al., Bojanowska-Czajka et al.).

Hlavním problémem všech těchto pokročilých oxidačních metod jsou vysoké investiční a provozní náklady a často také nakládání s potenciálně nebezpečnými látkami, jakými jsou výbušný ozon nebo oxid chloričitý. Běžně dostupná silná oxidační činidla, jako je chlor nebo chlornan sodný, při reakci s organickými sloučeninami produkují halogenované organické sloučeniny, které zvyšují parametr

AOX (adsorbovatelné organické halogenderiváty) nebo nežádoucí vedlejší produkty (chloritan, chlorovodíková kyselina).

Železan draselný je znám jako po elementárním fluoru druhé nejsilnější oxidační činidlo (Sharma et al.). Železan je tak silným oxidačním činidlem, že např. oxiduje aniliny při použití ve 2- až 3násobném molárním přebytku vůči anilinu na příslušné nitrobenzeny (Johnson et al.). Ve větším přebytku je železan schopen nitroaromáty degradovat až na oxid uhličitý, vodu a dusík (Wang et al.). Velkou výhodou jeho použití je, že při jeho aplikaci dochází k jeho přeměně na hydratované oxidy železa, které plní roli koagulantu.

Metodika

Oxidační reakce byly prováděny s použitím 250ml kulatých baněk opatřených elektromagnetickým mícháním s použitím Starfish nástavce pro provádění reakcí za stejných podmínek současně v pěti reakčních baňkách. Hrdla baněk byla připojena na adsorpci plněnou granulovaným aktivním uhlím. Reakce probíhaly při teplotě na 25 °C.

Zásobní roztoky železnanu draselného (50 mM nebo 60 mM) v 0,5M vodném KOH byly připravovány vždy čerstvé, nejpozději 1 hodinu před aplikací, z železnanu draselného dodaného firmou Bochemie, a.s., jehož čistota byla 50, resp. 57%.

50 mM roztok železnanu draselného byl připraven dle následujícího postupu:

0,28g KOH bylo rozpuštěno v 90 ml demineralizované vody. Do označené 100 ml odměrné baňky byly naváženy 2,0 g (0,005 mol) K_2FeO_4 (obsah 50%), poté byl do odměrné baňky přidán vodný roztok KOH, vše doplněno demi vodou po rysku, uzavřeno skleněnou zábrusovou zátkou, dobře promícháno do rozpuštění.

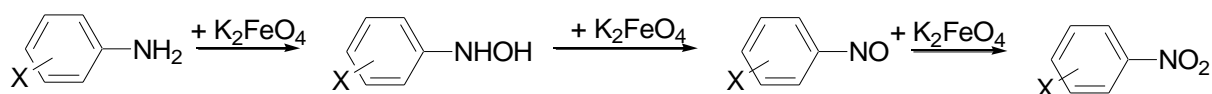
60 mM roztok železnanu draselného byl připraven dle následujícího postupu:

0,28g KOH bylo rozpuštěno v 90 ml demineralizované vody. Do označené 100 ml odměrné baňky naváženy 2,1 g (0,006 mol) K_2FeO_4 (obsah 57%), poté byl do odměrné baňky přidán vodný roztok KOH, vše doplněno demi vodou po rysku, uzavřeno skleněnou zábrusovou zátkou, dobře promícháno do rozpuštění.

Do míchaných reakčních baněk na Starfish nástavci byla předložena odpovídající množství halogenovaných aromatických sloučenin a následně byl do baňky za míchání přidán roztok železnanu draselného v KOH (podrobnosti jsou uvedeny v tabulkách).

Reakční směsi byly míchány při 500 ot.⁻¹, v tabulkách uvedených časových intervalech od přidavku roztoku železnanu byly z reakční směsi odebírány pipetou 20ml vzorky, které byly přidány do kádinky s 5 ml 0,1M roztoku hydrogensířičitanu draselného, a vzniklá suspenze byla zfiltrována přes skládaný filtr.

Pro identifikaci a kvantifikaci zbytkového halogenanilinu a vznikajících produktů byly zfiltrované vzorky reakční směsi opakovaně extrahovány deuterovaným chloroformem (2×0.5 ml) obsahujícím 0,4 obj. % cyklohexanu jako vnitřního standardu. Chloroformový extrakt byl následně analyzován s pomocí ¹H NMR, případně ¹³C NMR spektroskopie (Maniara et al., Ríos et al., Weidlich et al.).



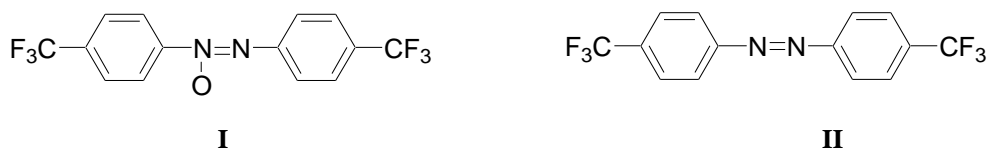
Obř. 1: Chemická oxidace substituovaných anilinů ve vodném roztoku (Johnson et al.)

Výsledky

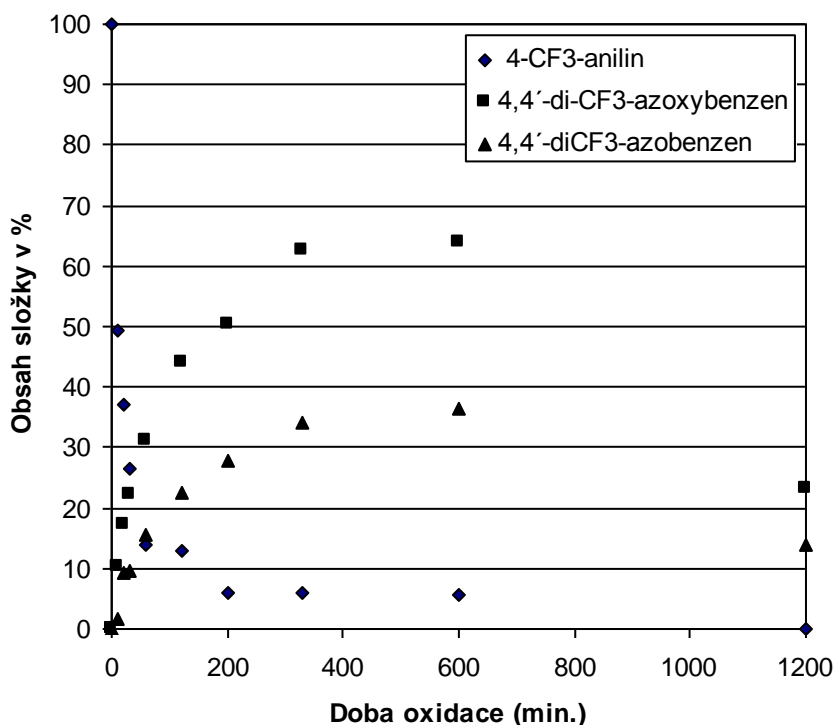
Srovnání výsledků aplikace dvou různých molárních poměrů použitého železnanu draselného a halogenovaných anilinů uvádí následující tabulka.

Diskuse

Při aplikaci železnanu draselného do modelových odpadních vod s obsahem halogenovaných anilinů byl za pomoci NMR spektroskopie pozorován vznik oxidačních produktů s aromatickým jádrem, srovnáním spekter se spektry čistých látek lze prokázat, že při oxidaci 3-chlor- a 4-chloranilinu vznikají odpovídající chlornitrobenzeny jako stabilní produkty reakce. Naproti tomu při oxidaci 2-chlor- a 2,5-dichloranilinu nebyl pozorován vznik většího množství aromatických produktů reakce, při oxidaci je pravděpodobně aromatické jádro oxidačně degradováno na alifatické produkty. Při oxidaci 4-trifluormethylanilinu vznikaly 2 produkty, 4,4'-di(trifluoromethyl)-azoxybenzen a 4,4'-di(trifluoromethyl)-azobenzen (viz obr. 2). Rychlost přeměny 4-trifluormethylanilinu působením šestinásobného molárního přebytku železnanu draselného ilustruje obr. 3.

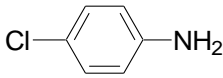
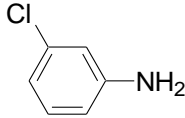
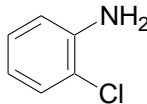


Obr. 2: Produkty oxidace 4-trifluormethylanilinu železanem draselným, příslušné azoxy **I** a azo **II** sloučeniny



Obr. 3: Průběh oxidace 4-trifluormethylanilinu železanem draselným při vzájemném molárním poměru 1:6

Tab. 1: Zbytkový obsah monochloranilinů v reakční směsi při oxidaci železanem v závislosti na molárním poměru chloranilin : železan draselný a době reakce

Exp.	Molární poměr CAN : K ₂ FeO ₄ (doba reakce)			
1	1:5 (10 min.)	10,1%	22,5%	48,3%
2	1:5 (20 min.)	3,5%	17,4%	35,1%
3	1:5 (40 min.)	1,6%	16,3%	-
4	1:5 (100 min.)	0%	6,1%	19,5%
5	1:5 (600 min.)	0%	0%	12,6%
6	1:6 (10 min.)	1,37%	11,7%	37,4%
7	1:6 (20 min.)	0%	6,12%	26,4%
8	1:6 (40 min.)	0%	3,55%	19,7%
9	1:6 (100 min.)	0%	1,4%	0%
10	1:6 (600 min.)	0%	0%	0%

Závěr

Alkalický vodný roztok železanu draselného je možné použít pro rychlou oxidaci různých halogenovaných anilinů rozpuštěných ve vodě, přičemž ke kvantitativní oxidaci studovaných halogenovaných anilinů dochází i za laboratorní teploty s použitím šestinásobného molárního přebytku železanu draselného vůči halogenovanému anilinu.

Poděkování

Příspěvek vznikl díky finanční pomoci Technologické agentury České republiky (TA01010606, Univerzita Pardubice) a projektu MPO programu TIP (FR-TI4/363, Bochemie, a.s.).

Literatura:

Azrague K., S.W. Osterhus, J.G. Biomorgi: Degradation of pCBA by catalytic ozonation in natural water. *Water Sci. Technol.* (2009), 59(6), 1209-1217.

Benitez F.J., F.J. Real, J.L. Acero, C. Garcia, E.M. Llanos: Kinetics of phenylurea herbicides oxidation by Fenton and photo-Fenton processes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (2007), 82(1), 65-73.

Bojanowska-Czajka A., P. Drzewicz, C. Kozyra, G. Nalecz-Jawecki, J. Sawicki, B. Szostek, M. Trojanowicz.: Radiolytic degradation of herbicide 4-chloro-2-methyl phenoxyacetic acid (MCPA) by γ -radiation for environmental protection. *Ecotoxicology and Environmental Safety* (2006), 65(2), 265-277.

Chen Y., D.D. Dionysiou: Correlation of structural properties and film thickness to photocatalytic activity of thick TiO₂ films coated on stainless steel. *Appl. Catal. B:Environmental* (2006), 69(1-2), 24-33.

Contreras D., C. Oviedo, R. Valenzuela, J. Freer, K. Rojo, J. Rodríguez, Tribromophenol degradation by a catechol-driven Fenton reaction, *J. Chil. Chem. Soc.* 54 (2009) 141-143.

Enriquez R., A.G. Alexander, P. Pichat: Probing multiple effects of TiO₂ sintering temperature on photocatalytic activity in water by use of a series of organic pollutant molecules. *Catalysis Today* (2007), 120(2), 196-202.

Howe P., S. Dobson, H. Malcolm, United Nations Environment Programme, World Health Organization, International Labour Organisation, Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals, International Program on Chemical Safety, ISBN:92 4 153066 9, ISSN:1020-6167; World Health Organization, Geneva 2005.

Huang R.H., J. Liu, L.S. Li, Zhang, Z. Qiu Yun; X. Li; P. Lu: Fe/MCM-41 as a promising heterogeneous catalyst for ozonation of p-chlorobenzoic acid in aqueous solution. *Chin. Chem. Lett.* (2011), 22(6), 683-686.

Johnson M. D., Brooks J. H.: Unexpected selectivity in the oxidation of arylamines with ferrate-preliminary mechanistic considerations. *Chem. Commun.* (1996), 965-966.

Katsoyiannis I. A., S. Canonica, U. von Gunten: Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Res.* (2011), 45(13), 3811-3822.

Kim J., G. V. Korshin: Examination of in situ Generation of Hydroxyl Radicals and Ozone in a Flow-through Electrochemical Reactor. *Ozone: Sci. Eng.* (2008), 30(2), 113-119.

Kishimoto N., Y. Morita, H. Tsuno, T. Oomura, H. Mizutani: Advanced oxidation effect of ozonation combined with electrolysis. *Water Res.* (2005), 39(19), 4661-4672.

Li X., Zhang, T. Qiuyun; L. Lili; S. Ping; F. Sun, L. Li: Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid by activated carbon and nickel supported activated carbon prepared from petroleum coke. *J. Hazard. Mater.* (2009), 163(1), 115-120.

Maniara G., K. Rajamoorthi, S. Rajan, G. W. Stockton, Method performance and validation for quantitative analysis by ¹H and ³¹P NMR spectroscopy. Applications to analytical standards and agricultural chemicals. *Anal. Chem.* 70 (1998) 4921.

Rieger P. G., H. M. Meier, M. Gerle, U. Vogt, T. Growth, and H. J. Knackmuss. Xenobiotics in the environment: Present and future strategies to obviate the problem of biological persistence. *J. Biotechnol.* (2002), 94, 101-123.

Ríos S. M., C. M. Barquín, C. N. Nudelman, Hydrocarbons characterization in coastal sediments of the Argentine Patagonia using the nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. *Environ. Chem. Lett.* 8, (2010) 223-229.

Rosenfeldt E. J., K. G. Linden: The R_{OH,UV} Concept to Characterize and the Model UV/H₂O₂ Process in Natural Waters. *Environ. Sci. Technol.* (2007), 41, 2548-2553.

Wang H., Liu S, Zhang X.: Preparation and application of sustained release microcapsules of potassium ferrate(VI) for dinitro butyl phenol (DNBP) wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 448-453.

Weidlich T., A. Krejcová, L. Prokes: Study of dehalogenation of halogenoanilines using Raney Al-Ni alloy in aqueous medium at room temperature. *Monatsh. Chem.* 141 (2010) 1015-1020.

Weidlich T., L. Prokes: Facile dehalogenation of halogenated anilines and their derivatives using Al-Ni alloy in alkaline aqueous solution. *Cent. Eur. J. Chem.* 9 (2011) 590-597.

Yalkowsky S. H., Y. He: *Handbook of Aqueous Solubility Data*. CRC Press, London, 2003, p.350.

Yngard R., Damrongsin S., Osathaphan K., Sharma V. *Chemosphere* (2007), 69, 729.