

NEDBRYDNING AF FORURENENDE STOFFER I KÆRGÅRDS UNDERGRUND

KEMISK APPENDIKS TIL FORLØB OM FORURENING I KÆRGÅRD

FORORD: TALER DU KEMISK?

Projekt VOYAGER arbejder med det virkelighedsnære i formidling og undervisning. Den vinkel har vi valgt også at benytte i dette Kemiske appendiks.

Indholdet, tekst, kemi, opgaver og forsøg, er udarbejdet i samarbejde med undervisere og laboranter på Aalborg Universitet Esbjerg. Vi bruger derfor, igennem hele dette appendiks, det sprog, de navne og de betegnelser, som de bruger i deres daglige arbejde. Det betyder at I vil opleve at ikke alle ord og navne lever op til de IUPAC standarder, som I normalt kender fra jeres teoretiske undervisning.

Vi har valgt at fastholde virkelighedens sprog, det sprog som i det daglige benyttes på laboratorier og i virksomheder. Det er vores håb, at det vil ligge op til drøftelser imellem lærere og elever om sprogbrug i faget kemi.

INDHOLD

Del 1: Nedbrydning af forurenende stoffer i Kærgårds undergrund

Del 2: Oxidation i Kærgård

Opgave 1

Opgave 2

Del 3: Forsøg

Del 4: Bakteriel nedbrydning i Kærgård

Opgave 2

Del 5: Facit til opgaverne

NEDBRYDNING AF FORURENENDE STOFFER I KÆRGÅRDS UNDERGRUND

Region Syddanmark og deres samarbejdspartnere har valgt at benytte både en kemisk og en biologisk metode i oprensningen. Forsøg har vist, at de to metoder komplementerer hinanden optimalt således, at man opnår den største effekt, med det mindst mulige forbrug af resurser.

Mange af de uønskede stoffer i Kærgårds gruber kan nedbrydes ved kemisk oxidation. Oxidation er den ene halvdel af de såkaldte redoxreaktioner. Den anden kaldes reduktion. De defineres således, at en oxidation af et stof er ensbetydende med en afgivelse af elektroner, mens en reduktion af et stof er lig en optagelse af elektroner. At reduktion er lig med optagelse kan virke lidt bagvendt, men det skyldes, at afgivelse af elektroner ofte er forbundet med et stofs reaktion med ilt, hvilket har givet anledning til betegnelsen oxidation.

Du kan læse mere om redoxreaktioner i en kemibog fx *Basiskemi C* af Helge Mygind mfl. side 172-188, her findes også opgaver til emnet.

Kemisk rensning er mest effektiv ved høje mængder af forurening, så formålet er her at fjerne mest muligt af den nemmest tilgængelige del af forureningen til niveauer, hvor bakterier kan tage over. Efterfølgende benytter man sig af den biologiske oprensning til at komme helt i mål.

For at biologisk oprensning kan ske effektivt, er det vigtigt, at man først har fjernet den gruppe af stoffer, som kaldes sulfonamider. Disse er en gruppe af syntetiske antibiotika, som fortsat findes i undergrunden i Kærgård, og kan nedbrydes ved hjælp af kemisk oxidation.



Arbejdere i beskyttelsesdragter og med friskluftmasker borer ned i gruberne i Kærgård.

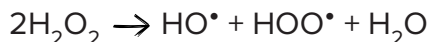
Som oxidationsmiddel bruges en modificeret udgave af Fentons reagens, som er specielt udviklet til oprensning af forurenet jord og grundvand, og som virker effektivt mod netop de stoffer og under de forhold, som findes i Kærgårds undergrund.

Fentons reagens blev oprindeligt udviklet af Henry John Horstman Fenton i 1890'erne til brug i organisk kemi, og er siden blevet videreudviklet til brug i rensningsprocesser. Reagensen består af en sur opløsning af hydrogenperoxid (H_2O_2) tilsat jern(II)-ioner (fx fra jernsulfat (FeSO_4)).

Fentons processen går ud på at få dannet meget reaktive radikaler, der, som stærke oxidanter, kan nedbryde organisk forurening. Kemien i Fentons processen er opsummeret i reaktion 1 og 2. I processen katalyserer jern(II)-ioner (Fe^{2+}) dannelsen af hydroxyl-radikaler ($\text{HO}^\bullet$) ved at bryde peroxid-bindingen i hydrogenperoxid (reaktion 1). Jern(II)-ionerne oxideres til jern(III) (Fe^{3+}), og som biprodukt dannes hydroxid-ioner (OH^-), som i sur opløsning reagerer med oxonium (H_3O^+) til vand (H_2O) (reaktion 2). Jern(III)-ionerne kan også reagere med hydrogenperoxid, hvorved jern(II) regenereres og perhydroxyl-radikalet ($\text{HOO}^\bullet$) dannes (reaktion 3).



Nettoreaktionen bliver altså:



Hydroxyl-radikalet er den primære oxidant, og et hydrogenperoxid-molekyle giver et hydroxyl-radikale. Perhydroxyl-radikalet bidrager dog også lidt til nedbrydning af forureningen.

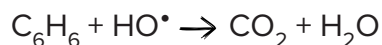
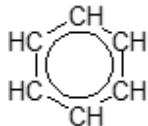
OXIDATION I KÆRGÅRD

Da der figurerer mere end 1300 aktivstoffer i gruberne i Kærgård, giver det ikke mening at gennemgå dem alle, men nedenfor præsenteres to eksempler på oxidation af problematiske stoffer til mere uskadelige stoffer.

For begge reaktioner gælder det, at der vises den ikke-afstemte fuldstændige nedbrydning (oxidation) af stofferne til kuldioxid og uskadelige salte ved reaktion med hydroxylradikaler. Processen er analog til en fuldstændig forbrændingsreaktion, men foregår i vandig opløsning.

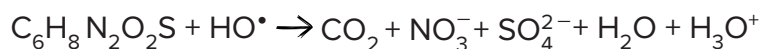
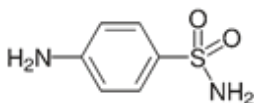
Eksempel 1: Benzen

Benzen er en cirkulær aromatisk karbonhydrid, som vi finder i væsentlige koncentrationer i gruberne. Der findes mange andre lignende stoffer, og du kan læse mere om aromatiske karbonhydrider i en kemibog, fx *Basiskemi C* af Helge Mygind mfl. side 172-188, hvor der også findes opgaver til emnet.



Eksempel 2: Sulfanilamid

Sulfanilamid er et sulfonamid antibiotika, som også findes i høje koncentrationer i grundvandet i gruberne i Kærgård.



OPGAVER

Opgave 1:

Afstem de to redox-reaktioner i sur opløsning. Du kan tage udgangspunkt i oxidationstal -1 for oxygen i hydroxyl-radikalet, -1/3 for karbon i sulfanilamid, -3 for nitrogen og +4 for svovl også i sulfanilamid.

Opgave 2:

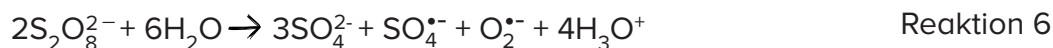
Forestil dig, at du skal rense 100 m³ grundvand, som er forurenet med 5 g/L organisk forurening, repræsenteret ved benzen (35 vægt/volumen %) og sulfanilamid (65 vægt/volumen %), med den beskrevne Fentons proces.

Beregn den støkiometriske mængde af hydrogenperoxid (i ton), der skal tilsættes for at nedbryde forureningen med hydroxyl-radikaler alene.

Hydrogenperoxid tilsættes fra palletanke (1 m³) i en vægt% på 35% vandig opløsning (densitet: 1,13 kg/L). Hvor mange palletanke skal indkøbes til at nedbryde forureningen?

I dag arbejder forskerne også med andre oxidanter, som fx peroxodisulfat (S₂O₈²⁻) ioner, som kan have en endnu bedre effekt på nedbrydningen af de forurenende stoffer. Du kan finde videoer på internettet om denne forskning, fx her: https://youtu.be/n_Fvt3sDs3Q

Kemien ved brug af peroxodisulfat er analog med Fentons processen, da peroxid-bindingen også her skal brydes for at danne kraftigt oxiderende persulfat-radikaler. Dette kalder man aktivering, og det kan ske på tre forskellige måder. Ved temperaturer over 35 °C kan varmekpåvirkningen i sig selv bryde peroxid-bindingen (reaktion 4) og danne radikaler. Reaktionshastigheden øges ved stigende temperatur ved den velkendte sammenhæng givet ved Arrhenius' lov. Jern(II)-ioner kan som i Fentons også aktivere peroxodisulfat ved selv at blive reduceret til jern(III) (reaktion 5), og endelig kan tilsætning af stærk base aktivere peroxodisulfat. Basisk aktivering er den mest anvendte i oprensning af forurenet jord og grundvand. Den præcise kemi i denne form for aktivering er ikke helt forstået, men bedste nuværende bud er opsummeret i reaktion 6 og 7 og resulterer i produktionen af en potent oxidativ blanding af både sulfat- og hydroxyl-radikaler.



FORSØG

Dette forsøg illustrerer brug af Fentons processen til rensning af forurenset vand ved kemisk oxidation. Som model for forurenset vand bruges en opløsning af blå frugtfarve, der gradvist mister farven efterhånden som de organiske stoffer nedbrydes. Forsøget kan gennemføres med og uden brug af spektrofotometer til måling af opløsningens absorbans ved en specifik bølgelængde. Er en sådan ikke til rådighed, fremstilles en blind-opløsning uden blå farve, som der kan sammenlignes med.

Udstyr

Erlenmeyer kolber i 100 mL, 250 mL, 1000 mL

5 mL pipette

100 mL måleglas

Magneter og 2 magnet-omrørere

Stopur

UV/VIS spektrofotometer (hvis muligt)

Reagenser

Brintperoxid ca 1 M (Ca. 3% opløsning)

FeSO_4 0,1 M (2,78 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 1mL H_2SO_4 , koncentreret til 100 mL demineraliseret vand)

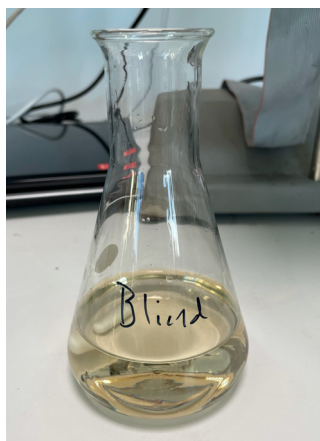
Blå frugtfarve

Forurenset vand

Som model for forurenset vand bruges i dette forsøg blå frugtfarve.



Forureningsopløsning



Blind opløsning

FORSØG

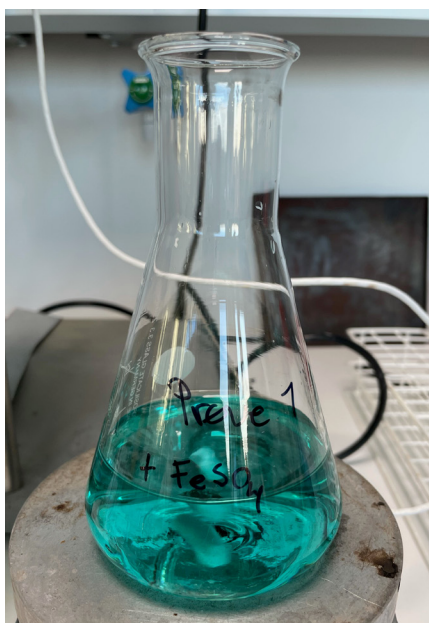
Fremstil en opløsning med blå frugtfarve 2 mL/ L demineraliseret vand (forureningsopløsning).

Fremgangsmåde uden brug af spektrofotometer:



Først fremstilles en "blind" opløsning uden forurening:
75 mL H_2O_2 + 50 mL dem vand + 5 mL FeSO_4 .
Denne opløsning har en svag gulbrun farve. (Skyldes Fe^{3+})

Dernæst fremstilles to testopløsninger i hver sin kolbe, hvor brintperoxid-reagensen og forureningsopløsningen blandes: 75 mL H_2O_2 opløsning + 50 mL forureningsopløsning



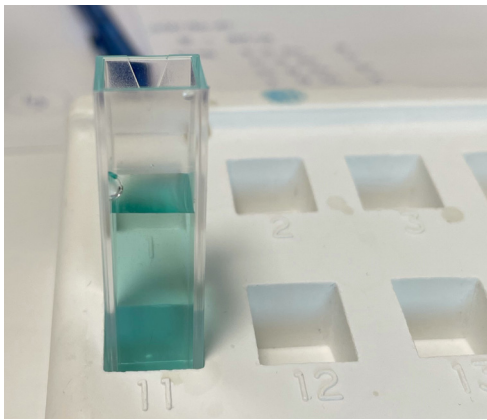
De to kolber sættes nu på hver sin omrører med en magnet. Blind-opløsningen skal ikke omrøres, men skal kun bruges som sammenligningsfarve.

Til den ene testopløsning tilsættes 5 mL FeSO_4 -opløsning og stopuret startes. Rensning med Fentons processen er hermed startet, og den gradvise nedbrydning af det blå farvestof kan nu følges. Når farven er forsvundet og test-opløsningen har helt samme farve som blind-opløsningen, er forsøget færdigt. Bemærk om farven er forsvundet fra testopløsningen uden tilsætning af FeSO_4 . Dette viser, at hydroxyl-radikalerne er meget kraftigere oxidanter end brintperoxid alene.

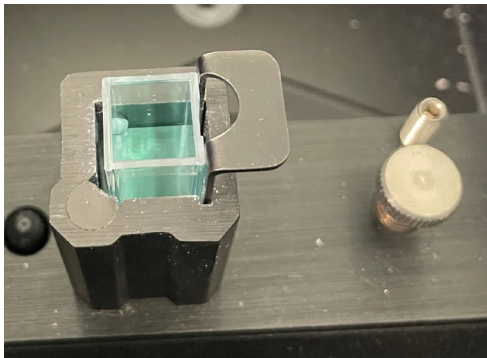
*De to forureningsopløsninger klar til tilsætning
Prøve 1 på magnetomrøreren*

FORSØG

Fremgangsmåde med brug af spektrofotometer:



Kuvette med prøvæske



Kuvette i spektrofotometer

Hvis spektrofotometeret kan scanne, scannes forureningsopløsningen fra 800 nm – 450 nm og målebølgelængden for maks. absorbans bestemmes.

Indstil spektrofotometeret til at aflæse absorbans (Abs) ved den ønskede bølgelængde (ca. 630 nm). Der anvendes en glaskuvette eller en engangskuvette. Den skal kunne rumme ca. 3 mL

Nulstil spektrofotometeret på demineraliseret vand.

I kuvetten blandes 1,5 mL H_2O_2 1 M + 1 mL forureningsopløsning, og absorbansen aflæses. Tilsæt 0,2 mL FeSO_4 til test-opløsningen i kuvetten, mens den sidder i spektrofotometeret, så det blandes op. Aflæs umiddelbart efter absorbansen. Aflæs herefter absorbansen med 30 sek. interval indtil absorbansen ikke falder yderligere.

Absorbansen vil aldrig falde helt til 0, pga. tilstedeværelse af Fe^{3+} , der giver en svag gulbrun farve.

Mål evt. som sammenligning absorbansen på en prøve, hvor forureningsopløsningen er erstattet af demineraliseret vand.

Gentag hele forsøget uden tilsætning af FeSO_4 .

BAKTERIEL NEDBRYDNING I KÆRGÅRD

Trikllorethylen (TCE ; C_2HCl_3), eller bare trikllorethen, er et af de klorerede opløsningsmidler, der er skrevet meget om i medierne i forbindelse med forureningen fra Grindstedværket. Stoffet er i kemisk forstand en organisk halogenforbindelse, hvor kloratomer har erstattet hydrogenatomer i en kulbrinte via en substitutionsreaktion.

De klorholdige opløsningsmidler som TCE, er gode til at opløse fx fedtstoffer og andre upolære stoffer, og er samtidigt ikke nær så brandbare som fx benzin eller andre alkaner/alkener. Derfor har de gennem tiden fundet vej til mange anvendelsesområder. Desværre opkoncentreres de klorerede opløsningsmidler i fedtholdigt væv, som fx findes i nervesystemet, hvor de på sigt kan medføre hjerneskader.

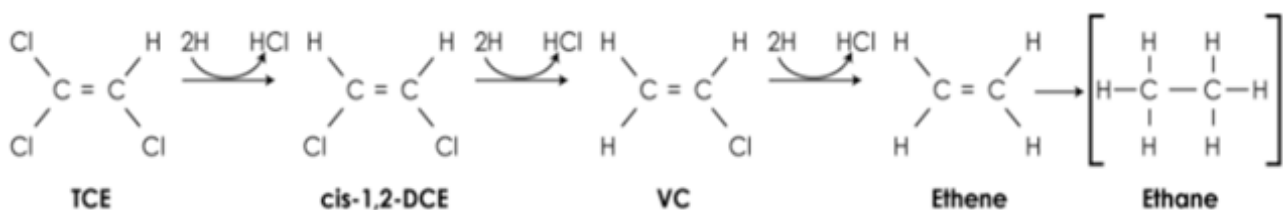
Du kan læse mere om organiske halogenforbindelser i en kemibog, fx *Basiskemi B* af Helge Mygind mfl. side 130-133. Her findes også opgaver til emnet.

Selvom stoffer som TCE kan nedbrydes ved kemisk oxidation, sker dette kun i mindre grad, fordi klorerede opløsningsmidler er meget lidt opløselige i vand og derfor primært findes i en såkaldt fri væskefase, der ikke er blandbar med vand.

Fortsættes >>



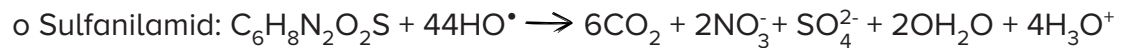
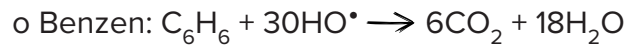
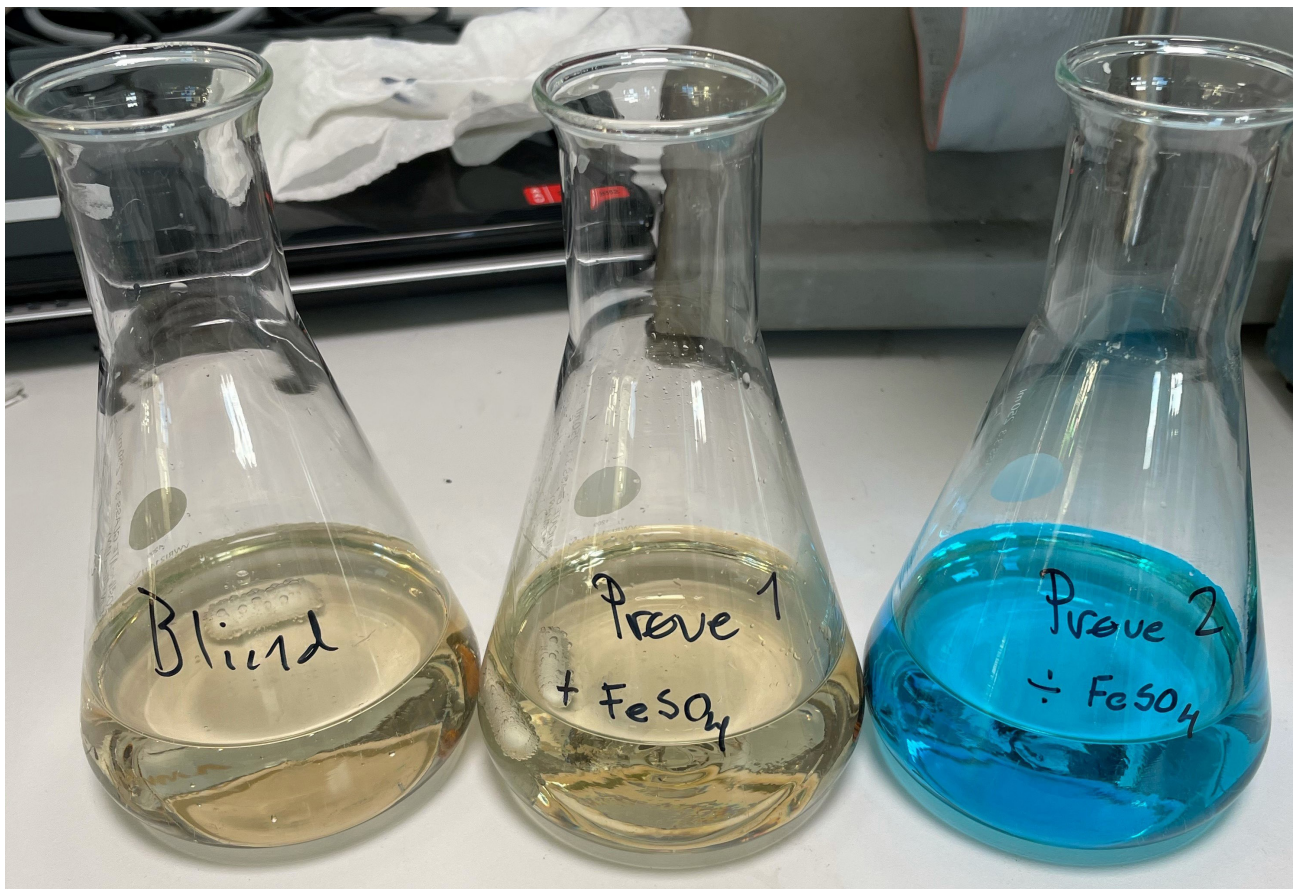
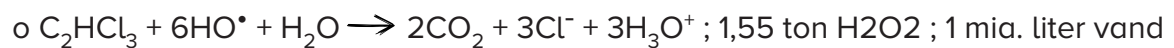
Derfor satser man på en bakteriel nedbrydning af disse stoffer, først ved at fremme den naturligt forekommende bakterielle nedbrydning af bl.a. de klorerede opløsningsmidler og sidenhen ved tilsætning af specifikke bakterier (Dehalococcoides) for at fjerne især vinylklorid (VC), som de klorerede opløsningsmidler nedbrydes til. Naturlige bakterier kan ved såkaldt reduktiv deklorering nedbryde klorerede opløsningsmidler ved at udskifte kloratomerne med hydrogen, men kun indtil der er et kloratom tilbage (vinylklorid). Her går den naturlige proces i stå, da bakterierne mangler generne, der koder for de enzymer, der skal substituere det sidste kloratom. Vinylklorid er et giftigere stof end TCE, og den endelige nedbrydning til uskadeligt ethen og ethan kræver tilstedeværelsen af bakterier af familien Dehalococcoides. Disse er ikke naturligt til stede i Kærgård i høj nok population, så de tilsættes sammen med næringsstof til undergrunden for at nå helt i mål med den biologiske efterpolering. Den reductive deklorering er opsummeret i Figur 1:



Opgave 3:

TCE kan også nedbrydes kemisk ved reaktion med hydroxyl-radikaler produceret ved Fentons processen. Prøv selv at opskrive den afstemte reaktion for fuldstændig nedbrydning af TCE til karbondioxid og klorid. Hvor meget hydrogenperoxid (i ton) skal der støkiometrisk bruges til at fjerne 1 ton TCE? Den tilladte grænseværdi for TCE i vand er ca. 1 µg/L. Hvor mange liter vand kan 1 kg TCE forurene?

OPGAVE

FACIT TIL OPGAVERNE:**Løsning opgave 1:****Løsning opgave 2:****Løsning opgave 3:**

De tre Erlenmeyerflasker med opløsningerne efter forsøget.