

Zvýšení účinnosti separace halogenovaných sloučenin na adsorpčních kolonách

Weidlich Tomáš <tomas.weidlich@upce.cz>, **Kamenická Barbora** <barbora.kamenicka@student.upce.cz>, Skupina chemických technologií, Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, Česká republika

Souhrn

Výroba organických chemických specialit je velmi často založena na použití halogenovaných sloučenin, což vede ke kontaminaci technologických vod, která se projeví mimo jiné i nárůstem $CHSK_{Cr}$ a AOX. Pro zamezení kontaminace vod organickými halogenderiváty se používá adsorpce na aktivní uhlí, což je relativně jednoduchý, levný a účinný proces pro odstranění takového znečištění. Nevýhodou použití adsorpce na aktivní uhlí však je nízká účinnost sorpce polárních halogenovaných sloučenin schopných disociace, protože aktivní uhlí je nepolární sorbent.. Na druhou stranu lze takové sloučeniny relativně snadno separovat pomocí iontové výměny. Kombinace použití adsorpce a následné impregnace použité náplně kolony iontovými kapalinami vede k prodloužení životnosti adsorpční náplně.

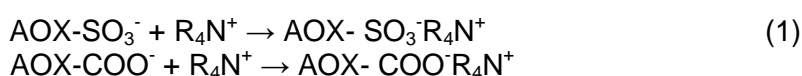
Klíčová slova: AOX, adsorpce, iontová výměna, chlorované kyseliny

Úvod

Výroba organických chemických specialit je velmi často založena na použití halogenovaných sloučenin. Výroba a použití organických halogenovaných derivátů má za následek mimo jiné i emise těchto obvykle obtížně biologicky odbouratelných sloučenin do technologických vod, u nichž způsobují mimo nárůst souhrnných parametrů chemické spotřeby kyslíku ($CHSK_{Cr}$) a adsorbovatelných organických halogenů (AOX). Pro zamezení kontaminace vod organickými halogenderiváty se používá adsorpce na aktivní uhlí, což je relativně jednoduchý, levný a účinný proces pro odstranění takového znečištění [1]. Nevýhodou použití adsorpce na aktivní uhlí však je nízká účinnost sorpce polárních halogenovaných sloučenin schopných disociace, protože aktivní uhlí je nepolární sorbent [2], navíc zmiňované polárních halogenderiváty mají obvykle velmi nízkou těkavost, což znemožňuje snadnou regeneraci nasycené sorpční náplně stripováním vodní parou. To dokládá např. srovnání různé sorpční kapacity aktivního uhlí pro polární a nepolární kontaminanty odstraňované z modelových vodných roztoků, jak je uvedeno v Tabulce 1-2. Navíc, účinnost separace látek schopných disociace je velmi závislá na pH (Obr. 2) [3,4]. Přitom účinnost adsorpce sloučenin schopných disociace je velmi závislá na pH kontaminovaných vod, Reálné výsledky použití adsorpce AOX na aktivní uhlí v provozních podmínkách pak dokládá Obr. 3. Pro regeneraci sorpční náplně nasycené s netěkavými halogenovanými sloučeninami je nutné využít procesu pyrolýzy vedoucí k rozkladu sorbovaných organických látek, tato technologie je prováděna např. firmou Donau Carbon v rakouském Pischelsdorfu [5].

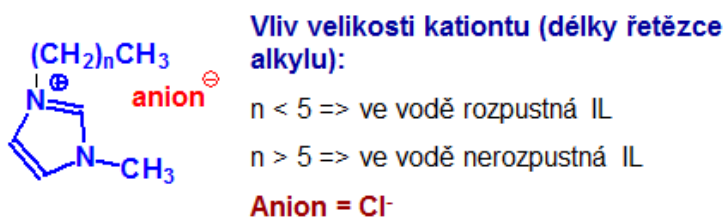
Na druhou stranu lze halogenované sloučeniny schopné disociace relativně snadno separovat pomocí iontové výměny. Nevýhodou je však nemožnost opakované recyklace nasycených polymerních iontoměničů [6, 7].

Kromě poměrně nákladných polymerních iontoměničů, které jsou obvykle založeny na využití chemické funkcionalizace organických polymerů, je možné iontovou výměnu provádět též s použitím kapalných iontoměničů, jakými jsou tzv. iontové kapaliny [8]. Iontová výměna na nich pak probíhá dle rovnice 1.



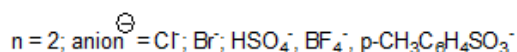
Rovnice 1 popisuje tvorbu iontových párů mezi anionty halogenovaných kyselin (AOX-SO_3^-) a kationty iontových kapalin (R_4N^+). Z uvedené rovnice je zřejmé, že v ideálním případě interaguje 1 mol aniontů halogenovaných aniontů AOX-SO_3^- s jedním molem kationtu iontové kapaliny.

Rozpustnost iontových kapalin ve vodě je závislá jak na struktuře kationtu, tak je ovlivňována i velikostí aniontu, jak dokládá Obr. 1.

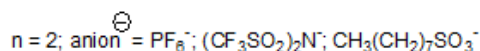


Vliv struktury aniontu = s rostoucí hmotností aniontu (při stejném počtu polárních (solubilizačních) skupin) klesá rozpustnost ve vodě:

Ve vodě rozpustné pro: kation 1-butyl-3-methylimidazolium (BMIM):



Ve vodě nerozpustné:



Obrázek 1 Srovnání rozpustnosti 1-alkyl-3-methylimidazoliových iontových kapalin (IL) v závislosti na délce alkyly a druhu aniontu ve vodě.

Tabulka 1. Limity a omezení použití adsorpčních kolon pro čištění vod [2].

ADSORPCE:	Limity / omezení adsorpčních kolon:
TNL	<20 mg/l pro adsorbéry s fixním ložem
koncentrace znečišťujících látek	<100 g/l (bez rekuperace adsorbentu) <500 g/l (s rekuperací adsorbentu)
polarita	s růstem polarity se snižuje účinnost
rozpustnost ve vodě	s růstem rozpustnosti se snižuje účinnost
stupeň disociace	s růstem disociace se snižuje účinnost

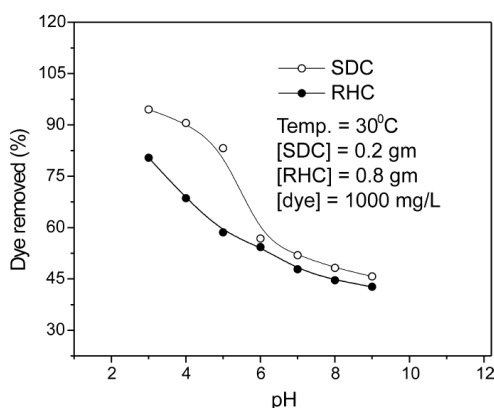


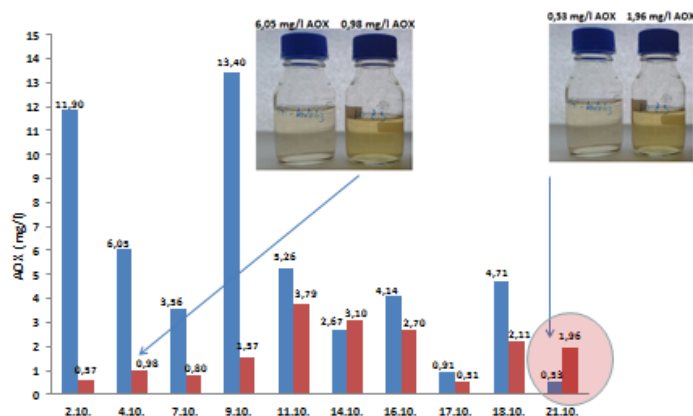
Fig. 7. Effect of pH for the adsorption of Acid Yellow 36 on RHC and SDC.

Obrázek 2 Efekt pH na účinnost odstraňování barviva Acid Yellow 36 na dvou vzorcích aktivního uhlí označovaného RHC a SDC [3,4].

Tabulka 2 Srovnání účinnosti sorpce různých sloučenin na aktivním uhlí [2-4].

Na aktivní uhlí sorbovaná látka (M_r):	kapacita [mg/g] (mmol/g)
Chlorbenzen ($M_r=112,5$)	660 (5,86)
Toluen ($M_r=92$)	570 (6,19)
<i>p</i> -xylen ($M_r=106$)	570 (5,38)
Trichlorethylen ($M_r=131,4$)	790 (6,0)
Barvivo Acid Yellow 36 ($M_r= 375,4$)	180 (0,48)

Účinnost odstranění AOX na provozních adsorpčních kolonách, 10/2013:



Modrá = obsah AOX ve vodách před průchodem adsorpční kolonou
Červená = obsah AOX ve vodách po průchodu adsorpční kolonou

Obrázek 3 Kolísající koncentrace na vstupu a výstupu adsorpční kolony v závislosti na čase

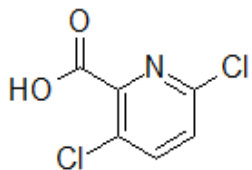
Známost skutečností také je, že iontové kapaliny se dobře sorbují na běžné sorbenty, jakými je aktivní uhlí nebo silikagel [9]. Toho bylo využito při experimentech zaměřených na možnost zvýšení účinnosti adsorbentu přidávkem vhodné iontové kapaliny.

Experimentální část

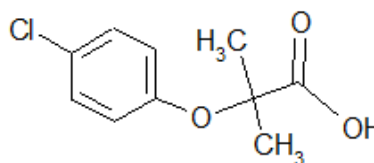
K experimentům byly použity tyto chemikálie a materiál: 1 mM vodný roztok Clopyralidu (připravený Lontrelu naředěním koncentráty herbicidu Lontrel 300 a 1 mM roztok klofibrové kyseliny v 5 mM vodném KOH, práškové aktivní uhlí Silcarbon CW20, kationaktivní tenzidy (iontové kapaliny) - Methyltrioktylamonium chlorid, Dilauryldimethylamonium bromid, Hexadecyltrimethylamonium chlorid,

Benzalkonium chlorid (Sigma-Aldrich, USA), Aliquat 336, Arquad 2HT-75 (dialkyl-dimethylamonium-chlorid (dodavatel Brenntag s.r.o, Praha, výrobce AkzoNobel).

Struktura Clopyralidu



Struktura klofibrové kyseliny

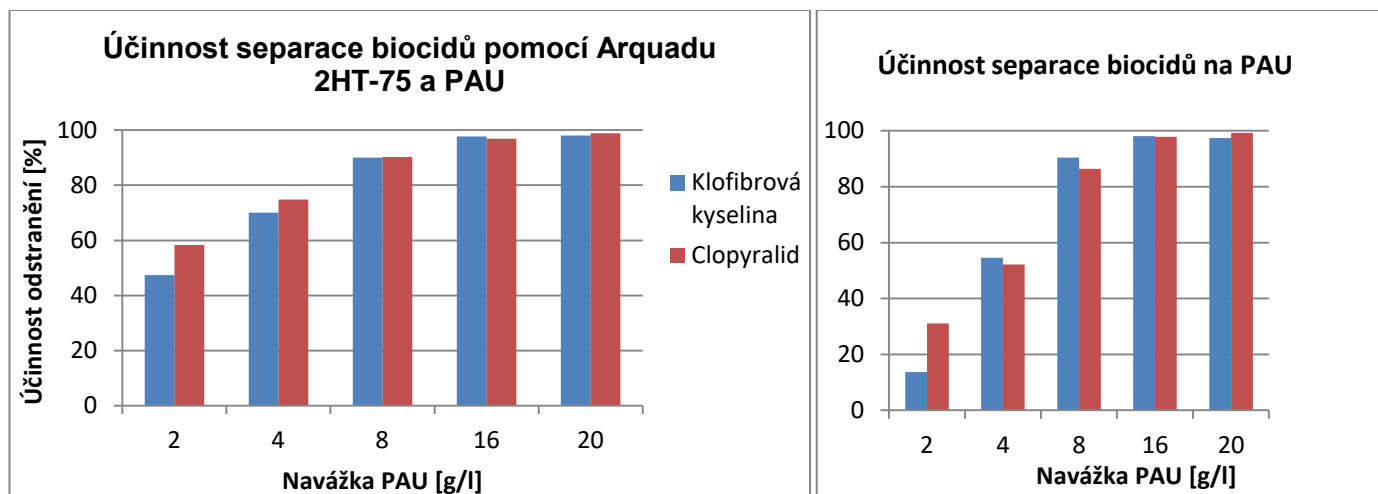


Odstraňování Clopyralidu z 1mM vodných roztoků pomocí uhlíkatých sorbentů a sorbentů za spolupůsobení kationaktivních tenzidů bylo prováděno za míchání s použitím elektromagnetického míchadla s nasazeným Starfish nástavcem, který umožňuje provádět paralelně až pět reakcí najednou. Sorpce byly prováděny za intenzivního míchání (300 ot.⁻¹) v 250 ml kulatých baňkách opatřených zábrusovou trubičkou naplněnou granulovaným aktivním uhlím přes noc. Po provedení adsorpce byly reakční směsi zfiltrány. Obsah Clopyralidu ve filtrátech byl stanoven vyhodnocením parametru AOX.

Výsledky a diskuze

Srovnání účinnosti separace herbicidu Clopyralid z vodného roztoku

Bylo testováno využití aktivního uhlí a kombinace aktivního uhlí s iontovými kapalinami k izolaci biocidních chlorovaných kyselin, jakými jsou např. herbicid Lontrel a léčivo klofibrová kyselina. Výsledky jsou uvedeny níže. Jak je z grafů patrné, největších rozdílů je dosaženo při malé násadě aktivního uhlí, kdy se výrazně uplatňuje tvorba iontových párů $\text{AOX} \cdot \text{COO}^- \text{R}_4\text{N}^+$ dle rovnice 1, které mají lepší afinitu k aktivnímu uhlí než samotné biocidní sloučeniny na bázi karboxylových kyselin.



Efektu tvorby ve vodě málo rozpustných iontových párů pro zvýšení kapacity adsorpční náplně bylo následně využito pro odstraňování dalších kontaminantů, jak bude prezentováno v přednášce [9,10].

Závěr

Kombinace iontových kapalin a aktivního uhlí umožňuje zvýšení účinnosti separace polárních AOX na bázi solí karboxylových a sulfonových kyselin. Tento poznatek byl experimentálně otestován a použitý postup byl patentován [10].

Použitá literatura

- [1] SOTELO, J. L., a kol. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chemical Engineering Research and Design*, 2012, 90.7: 967-974.
- [2] *Běžné čištění odpadních vod a odpadních plynů* [online]. Dokumenty BREF [cit. 2019-02-25]. Dostupné z: https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecistení/referencni-dokumenty-bref/2017/1/cww_10-6- complete.pdf
- [3] SIMPSON E.J.: *Ind.Eng.Chem.Res.* 32, 1993 ,2269-2276;
- [4] MALIK P.K.: *Dyes and Pigments* 56, 2003, 239-249.
- [5] Dostupné z: <https://www.donau-carbon.com/getattachment/76f78828-2139-496f-9b80-6b6b9bdc6acc/aktivkohle.aspx>
- [6] KARCHER S., KORNMULLER A., JEKEL M. Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters. *Water Research* 2002; 36(19): 4717-4724.
- [7] COOPER, P. Removing colour from dye house waste water-a critical review of technology available. *J. Soc. Dyers Colour.* 1993, 109, 97–100.
- [8] WEIDLICH T. et al.: *Sep. Sci. Technol.* 47(9), 2012, 1310-1315.
- [7] YANG, Ralph T. Adsorbents: fundamentals and applications. Hoboken,,: *John Wiley & Sons*, 2003, 410 s. ISBN 0-471-29741-0.
- [8] WEIDLICH, Tomáš a Jana MARTINKOVÁ. Způsob srážení barviv z vodných roztoků. CZ Patent: CZ20120359A. 2013, Praha, Czech republic: Úřad průmyslového vlastnictví.
- [9] ŠIMEK, Miroslav, Petr MIKULÁŠEK, Petr KALENDA a Tomáš WEIDLICH. Possibilities for removal of chlorinated dye Mordant Blue 9 from model waste water. *Chemical Papers.* 2016 70(4), 470-476. ISSN: 1336-9075.
- [10] WEIDLICH T.: Způsob odstraňování adsorbovatelných organických halogenů na bázi halogenovaných aromatických a heterocyklických kyselin a jejich solí z vodných roztoků. Patent Univerzity Pardubice CZ 307282 B6 (2018).