

Možnosti nakládání s koncentrovanými proudy kontaminovaných vod

Tomáš Weidlich, Barbora Kamenická

Skupina chemických technologií, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice,
Studentská 95, 532 10 Pardubice. E-mail: tomas.weidlich@upce.cz

Souhrn

V současnosti průmysl i zemědělství kladou velký důraz na dodržování principů oběhového hospodářství (resp. cirkulární ekonomiky). Snaha o recyklaci se projevuje i v oblasti nakládání s vodami, což souvisí i se stále častějším výskytem nedostatku povrchovým i podzemních vod způsobeného nedostatkem srážek. Nejradiálnějším projevem této snahy je filozofie tzv. zero liquid discharge (ZLD), která má za cíl produkovat nulové množství kapalných odpadů (respektive nulové objemy vypouštěných odpadních vod) za účelem dosažení maximální udržitelnosti provozovaných průmyslových činností. Tyto snahy spolu s rostoucím zájmem o použití vody jako ekologického rozpouštědla vede k produkci koncentrovaných proudů odpadních vod vystupujících ať už jako procesní voda z průmyslové či zemědělské činnosti, nebo jako koncentrát (retentát) z membránových technologií čištění vod. Takové vody často mívají vysokou koncentraci nejen organických kontaminantů, ale i anorganických solí a není snadné s nimi jednoduše a ekonomicky přijatelně nakládat. Tento příspěvek se bude věnovat akademickou sférou vyvinutými technikami přinášejícími ekonomicky přijatelná řešení.

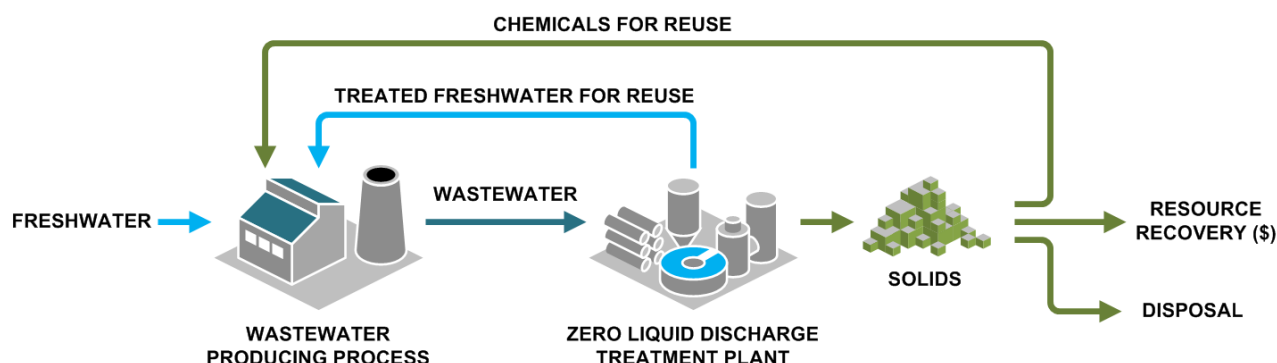
Klíčová slova: retentát; koncentrát; membránová separace; destilační zbytek; vodné výluhy

Keywords: retentate, concentrate; membrane separation; distillation residue; leachate

Zdroje koncentrovaných proudů kontaminovaných vod

Dokument o nejlepších dostupných technikách čištění odpadních vod¹ uvádí, že při použití vody jako rozpouštědla v chemickém průmyslu uvádí, že takové procesní vody tvoří sice 10-30 % celkového objemu produkovaných odpadních vod, ale obsahují až 90 % veškerého zatížení znečišťujícími látkami produkovanými při této výrobě. Konvenční strategie nakládání s odpadními vodami využívala naředění silně znečištěných vod velkými objemy málo znečištěných vod, které byly následně vedeny do centralizovaného čištění odpadních vod využívajícího obvykle především biologické metody čištění (BČOV). S rostoucí dostupností citlivých analytických technik, jako jsou GC-MS nebo LC-MS, se postupně ukázalo, že řada kontaminantů není při použití uvedené strategie odstraněna, ale pouze naředěna a bez větších změn je vypouštěna do recipientu. Proto moderní strategie čištění odpadních vod cílí na čištění vod u zdroje jejich vzniku, kde vysoké koncentrace známých kontaminantů lze účinně a ekonomicky odstraňovat speciálními technikami čištění umožňujícími zahuštění a případnou recyklaci separovaných kontaminantů nebo účinnou destrukci s využitím vhodné chemické metody degradace nebo srážení kontaminantu. Význam strategie nakládání s koncentrovanými proudy malých objemů odpadních vod vzrostl v souvislosti s filozofií zero liquid discharge (ZLD), která vychází z principů oběhového hospodářství (cirkulární ekonomiky) při nakládání s průmyslovými vodami. Tato filozofie si bere za cíl substituovat přirozený koloběh vody v přírodě v malém při nakládání s firemními vodami tak, aby byla možná jejich maximální recyklace. Tato filozofie nabyla na významu především s rozvojem membránových technik čištění vod. Aplikací ZLD může být recyklován zajímavý objem vod, na druhou stranu ale vzniká malý objem silně kontaminovaných koncentrátů (retentátu), který vyžaduje následné zpracování (či, jak optimisté neuznávající zákon zachování hmoty uvádějí, jejich odstranění nebo likvidaci). Státy, které mají to štěstí, že jejich hranici tvoří moře, s oblibou odstraňují takové koncentráty vypuštěním do moří a oceánů (viz. metody nakládání s koncentráty po odsolování mořské vody nebo odpadních vod z výroby sody). Vnitrozemské státy takové štěstí nemají, a proto si při současných evropských regulacích některé výroby nemohou dovolit (v ČR výroba sody a její ukončení ve firmě TONASO). Ve vodě rozpustné anorganické soli získané odpařením diskutovaných koncentrátů totiž není možné skládkovat, protože bez solidifikace/stabilizace nesplňují výluhové třídy. Ukládání takového

odpadu ve vytěžených solných dolech v SRN může být velmi nákladnou metodou nakládání. Nabízí se proto najít v rámci spolupráce akademické sféry s firmami podnikajícími v ČR cesty pro další využití koncentrovaných vod po jejich úpravě.



Obr. 1. Schématické znázornění idealizované aplikace principů zero liquid discharge (ZLD), staženo z:

https://en.wikipedia.org/wiki/Zero_liquid_discharge#/media/File:What_is_Zero_Liquid_Discharge_Diagram.png

Metody úpravy koncentrátů kontaminovaných vod odstraněním organického znečištění oxidačními procesy^{1,2}

Nejběžněji studovanými metodami odstraňování organického znečištění z koncentrátů kontaminovaných vod bývá membránová separace organických sloučenin od anorganických solí (mikro- nebo ultrafiltrace), adsorpce nebo chemická oxidace. Zatímco membránové techniky a adsorpce vedou k dalšímu zakoncentrování (separaci) organického znečištění za současného snížení obsahu anorganických solí, chemická oxidace je destruktivní technika směřující k rozkladu organických látek na anorganické oxidační produkty. V současnosti jsou velmi atraktivní především tzv. pokročilé oxidační techniky (Advanced Oxidation Techniques, AOPs), které obvykle využívají různých způsobů generování velmi reaktivních hydroxylových či jiných radikálů pro účinnou oxidaci organických kontaminantů na konečné oxidační produkty. Teoreticky lze takto získat vodný roztok anorganických solí jako konečný relativně netoxický výstup z takového čištění. Prakticky při aplikaci takových AOPs technik na vodné roztoky obsahující anorganické chloridy dochází vlivem AOPs k tvorbě termodynamicky velmi stabilních a biologicky obtížně odbouratelných organických halogenderivátů (adsorbovatelných organických halogenderivátů, AOX), jejichž další odstranění z koncentrátů čištěných pomocí AOPs může být velmi nákladné a vyžaduje obrovské přebytky použitých oxidačních činidel. Proto se několikastupňový proces čištění založený na oddělení anorganických solí od organického znečištění s následnou oxidací koncentrátů organických podílů jeví často jako levnější než přímé použití oxidace.

Metody úpravy koncentrátů kontaminovaných vod zvýšením biologické odbouratelnosti organického znečištění chemickou redukcí^{1,3-13}

Skupina chemických technologií na Fakultě chemicko-technologické se dlouhodobě intenzivně zabývá možností odstraňování koncentrátů biologicky obtížně odbouratelného organického znečištění z vod chemickou redukcí s využitím katalýzy mědi nebo niklu. Tento postup vede k rozkladu obtížně biologicky odbouratelných halogenovaných nebo polyaromatických sloučenin na snadno biologicky odbouratelné hydrogenované nebo hydrodehalogenované produkty.

Možnosti využití anorganických solí z vodných koncentrátů

Největší slabinou všech technik používaných v rámci filozofie zero liquid discharge (ZLD) je produkce koncentrovaných vodných roztoků směsi anorganických solí. S takovými roztoky se často nakládá v režimu nakládání s nebezpečným odpadem, přičemž je známo, že odpadářské společnosti takový odpad za poplatek vypouštějí do nátoků na BČOV, kde po naředění tyto vody bez jakéhokoliv odstranění anorganických solí odtékají do recipientu. Alternativní metodou nakládání, která se studuje, je elektrodialýza na bipolárních membránách, která umožňuje přeměňovat směs anorganických solí na zředěné roztoky příslušných anorganických bazí a kyselin. Otázkou pak zůstává další využití těchto produktů.

Závěr

Moderní techniky nakládání s produkovanými odpadními vodami cílí v rámci filozofie tzv. cirkulární ekonomiky k aplikaci techniky zero liquid discharge, která sice umožňuje recyklovat část produkovaných odpadních vod ve výrobním procesu, ale tato technika je energeticky náročná a produkuje malé objemy těžko využitelných koncentrátů silně kontaminovaných vod.

Pojďme se v rámci našeho setkání sejit a využít zkušenosti a možnosti jak akademické, tak i komerční sféry pro společný návrh řešení dalšího využívání získaných koncentrátů vod produkovaných při moderních procesech čištění tak, abychom dokázali maximálně využít potenciálu zakoncentrovaných anorganických a organických složek v zemědělských a průmyslových odvětvích ČR a EU.

Použitá literatura

1. Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách (BAT) pro společné systémy čištění odpadních vod a odpadních plynů a nakládání s nimi v odvětví chemického průmyslu. Dostupné na: <https://www.mpo.cz/ippc/bref/--143226/>
2. Ronei de Almeida, Raphael Ferreira Porto, Bianca Ramalho Quintaes, Daniele Maia Bila, Maria Cristina Lavagnolo, Juacyara Carbonelli Campos: A review on membrane concentrate management from landfill leachate treatment plants: The relevance of resource recovery to close the leachate treatment loop. *Waste Management & Research : The Journal for a Sustainable Circular Economy*, 2022, published on-line. Dostupné na: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0734242X221116212>
3. Bendová H., Kamenická B., Weidlich T., Beneš L., Vlček M., Lacina P., Švec P.: Application of Raney Al-Ni Alloy for Simple Hydrodehalogenation of Diclofenac and Other Halogenated Biocidal Contaminants in Alkaline Aqueous Solution under Ambient Conditions. *MATERIALS*, 2022, Vol. 15, Article No.: 3939. Dostupné na:
4. Weidlich T.: Applicability of nickel-based catalytic systems for hydrodehalogenation of recalcitrant halogenated aromatic compounds. *CATALYSTS*, 2021, Vol. 11, Article No.: 1465.
5. Weidlich T., Kamenicka B., Benes L., Cicmancova V., Komersova A., Cermak J., Svec P.: Cu-catalyzed hydrodehalogenation of brominated aromatic pollutants in aqueous solution. *CATALYSTS*, 2021, Vol. 11, Issue. 6, Article No.: 699.
6. Hegedus M., Gaborova K., Weidlich T., Kalivoda P., Briancin J., Tothova E. Rapid hydrodehalogenation of chlorinated benzoic acids using mechano-thermally prepared Raney alloy with enhanced kinetics. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL AND CHEMICAL ENGINEERING*, Vol. 9, Issue: 4, Article Number: 105764, Published: 2021.
7. Weidlich, T. The Influence of Copper on halogenation/dehalogenation reactions of aromatic compounds and its role on the destruction of polychlorinated aromatic contaminants. *CATALYSTS* 2021, Vol. 11, Issue: 3, Pages: 1-35, Published: 2021.
8. Hegedus, M., Lacina, P., Ploteny, M., Lev, J., Kamenicka, B., Weidlich, T., Fast and efficient hydrodehalogenation of chlorinated benzenes in real wastewaters using Raney alloy. *JOURNAL OF WATER PROCESS ENGINEERING* Vol. 38, Article Number: 101645, 2020.

9. Weidlich, T., Kamenicka, B., Melanova, K., Cicmancova, V., Komersova, A., Cermak, J., Hydrodechlorination of Different Chloroaromatic Compounds at Room Temperature and Ambient Pressure-Differences in Reactivity of Cu- and Ni-Based Al Alloys in an Alkaline Aqueous Solution. *CATALYSTS* Vol. 10, Issue: 9, Article Number: 994, 2020.
10. Perko, J., Kamenicka, B., Weidlich, T., Degradation of the antibacterial agents triclosan and chlorophene using hydrodechlorination by Al-based alloys. *MONATSHFTE FUR CHEMIE* Vol. 149, Issue: 10, Pages: 1777-1786, 2018.
11. Bendova, H., Weidlich, T., Application of diffusion dialysis in hydrometallurgical separation of nickel from spent Raney Ni catalyst. *SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY* Vol. 53, Issue: 8, Pages: 1218-1222, 2018.
12. Weidlich, T., Oprsal, J., Krejcova, A., Jasurek, B., Effect of glucose on lowering Al-Ni alloy consumption in dehalogenation of halogenoanilines. *MONATSHFTE FUR CHEMIE*, Vol. 146, Issue: 4, Pages: 613-620, 2015.
13. Weidlich, T., Prokes, L., Pospisilova, D., Debromination of 2,4,6-tribromophenol coupled with biodegradation. *CENTRAL EUROPEAN JOURNAL OF CHEMISTRY* Vol. 11, Issue: 6, Pages: 979-987, 2013.