

Efektivní postup odstraňování perzistentních AOX z vod

Tomáš Weidlich, Barbora Kamenická, Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Skupina chemických technologií, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, e-mail: tomas.weidlich@upce.cz

Souhrn

Příspěvek se zabývá problematikou odstraňování nežádoucích a biologicky obtížně odbouratelných kontaminantů přítomných v technologických vodách a odpadech, jakými jsou polární i nepolární aromatické halogenderiváty a podobné sloučeniny. Odstraňování je založeno na využití komerčně dostupných a levných anorganických koagulantů pro sorpci za vzniku produktů podléhajícím následné reduktivní degradaci za běžného tlaku a běžné teploty. Použitá činidla je potenciálně možné recyklovat.

Summary

The lecture is focused on the removal of undesirable and/or biologically non-degradable contaminants produced in technological effluents and solid wastes. The typical representatives of these contaminants are polar and non-polar aromatic halogenated derivatives and similar compounds. The removal of contaminants is based on application of low-cost commercially available inorganic coagulants for sorption with appropriate subsequent reductive degradation of obtained products at room temperature and ambient pressure. The applied reagents are potentially recyclable.

Klíčová slova: hlinité soli; hydrodehalogenace; Al-Ni slitina; biodegradace.

Keywords: aluminium salts; hydrodehalogenation; Al-Ni alloy; biodegradation.

Úvod

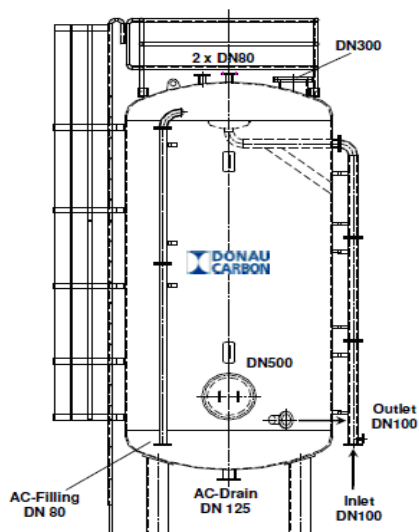
Organické halogenderiváty bývají velmi často obtížně biologicky odbouratelné sloučeniny, proto jsou jejich emise do životního prostředí monitorovány. V současné době je v ČR pro posouzení množství do ŽP emitovaných organických halogenderivátů používán souhrnný parametr AOX (adsorbovatelné organické halogenderiváty). Dle informací dostupných z integrovaného registru znečištění¹ jsou do ŽP ČR ročně emitovány desítky tun chloru vázaného ve formě organických halogenderivátů ve formě úniků ve vypouštěných průmyslových vodách, přenosem v odpadech nebo formou úniků do ovzduší.

Organické halogenderiváty obvykle vznikají jako nežádoucí vedlejší produkty (chlorfenoly při bělení celulosy a papíru chlorem a chlornanem) nebo jsou cíleně vyráběny průmyslovou činností, protože nacházejí využití jako důležitá rozpouštědla (perchlorethylen, dichlorbenzeny), meziprodukty a produkty používané jako polymery (PVC, teflon, chloroprenový kaučuk), barviva a pigmenty, biocidní přípravky v zemědělství (pesticidy) i medicíně (léčiva), jako potravinové doplňky (umělé sladidlo sukralosa) a speciální tenzidy pro textilní průmysl (např. soli fluorovaných organických kyselin pro hydrofobní úpravu tkanin)².

Jednou z cest, jak zředěné proudy organických halogenderivátů např. z odpadních vod zakonzentrovat je použití adsorpce, obvykle na aktivní uhlí. Existuje několik v EU působících firem, které garantují jak dodávky, tak i následnou regeneraci vyčerpaného sorbentu. V současnosti navíc výrobci sorbentů na bázi aktivního uhlí často vycházejí z biomasy jako obnovitelného zdroje nepolárních průmyslových sorbentů. Příkladem může být firma Donau Carbon³.

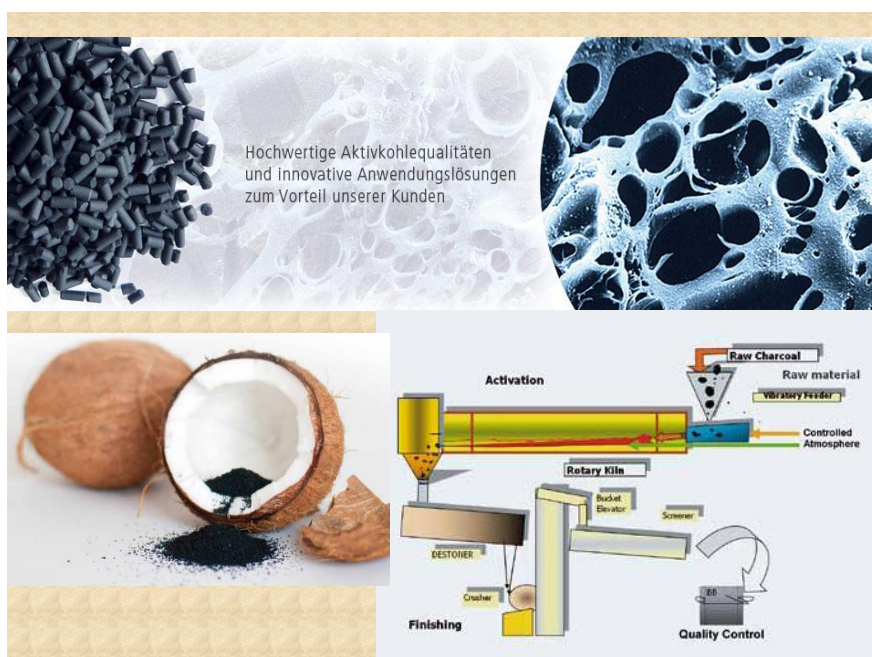
Problémem však zůstává poměrně nákladné zpracování vyčerpaného sorbentu, protože v ČR dosud není dle dostupných informací v provozu žádná desorpční jednotka na regeneraci aktivního uhlí pyrolýzním procesem s využitím tepelné desorpce/pyrolýzy sorbovaných halogenovaných organických látek. To se v praxi projevuje tak, že dle platné legislativy firma, která zajišťuje regeneraci

vyčerpaného sorbentu, vyváží z ČR nebezpečný odpad a následně po regeneraci aktivního uhlí v zahraničí do ČR zpět dováží regenerovaný sorbent jako výrobek, což je mimo jiné administrativně velmi náročné. Proto se logicky nabízí buď možnost přepracování vyčerpaného sorbentu v místě spotřeby s cílem dosažení přinejmenším dílčího odstranění adsorbovaných AOX s možností prodloužení životnosti používaného sorbentu s tím, že bude použita metoda chemické degradace na sorbentu zakonzentrovaných AOX nebo využití techniky předúpravy odpadních vod před nátokem na adsorpční kolony za účelem separace většiny AOX.

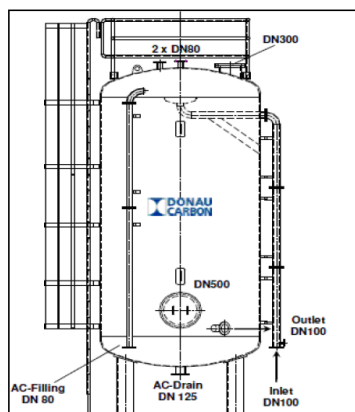


Příklad aplikace adsorpčních kolon firmy Donau Carbon plněných granulovaným aktivním uhlím získávaným pyrolýzou kokosových skořápek

Obr. 1: Viz. [www.donau-carbon.com/](http://www.donau-carbon.com/getattachment/76f78828-2139-496f-9b80-6b6b9bdc6acc/aktivkohle.aspx)
<http://www.donau-carbon.com/getattachment/76f78828-2139-496f-9b80-6b6b9bdc6acc/aktivkohle.aspx>



Pro odstraňování AOX z technologických vod = adsorpce na aktivní uhlí:

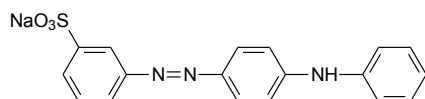


Simpson E.J.: Ind. Eng. Chem. Res. 32(1993)2269-2276;

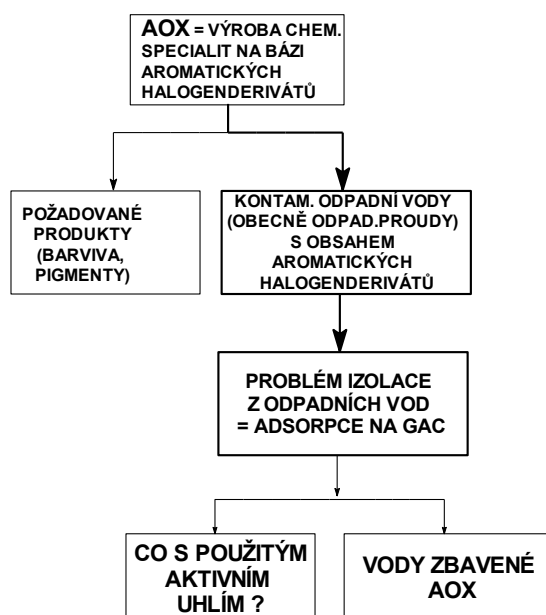
Malik P.K.: Dyes and Pigments 56(2003)239-249;

Na aktivní uhlí sorbovaná látka (M_r):	kapacita [mg/g] (mmol/g)
Benzen ($M_r=78$)	550 (7,05)
Chlorbenzen ($M_r=112,5$)	660 (5,86)
Toluen ($M_r=92$)	570 (6,19)
p-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)
REÁLNÉ PODMÍNKY CHEMICKÉ VÝROBY:	1/120 AOX(Cl) ($0,235 \times 10^{-3}$)

Struktura barviva AY 36:



Obr. 2: Jednou z nevýhod využití adsorpce na nepolární sorbent jsou nízké účinnosti odstranění polárních AOX z vod, které obsahují další, méně polární organické látky, které se na aktivní uhlí sorbují výrazně lépe.

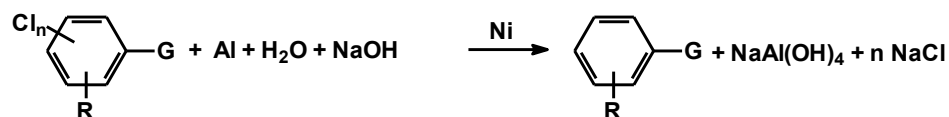


Obr. 3: Naše práce je zaměřená na problematiku účinného a ekonomického odstraňování aromatických halogenovaných kyselin z odpadních vod produkovaných při výrobě chemických specialit.

Ačkoliv existuje několik příkladů využívajících chemický postup destrukce na adsorbent sorbovaných sloučenin, nelze tento postup považovat za univerzálně použitelný⁴.

V případě, že je hlavní podíl emitovaných AOX tvořen disociovanými sloučeninami typu solí sulfonových kyselin, se nabízí možnost využití koagulace a flokulace⁵. Za příznivých podmínek lze takto dosáhnout velmi účinné separace AOX s potenciální možností jejich chemické destrukce⁵⁻¹⁰.

Tento postup je založen na aplikaci reduktivní hydrodehalogenace, přičemž u halogenovaných organických sloučenin dochází reduktivnímu odštěpení halogenu z organickým molekul za vzniku příslušné dehalogenované sloučeniny, jež je výrazně lépe biologicky odbouratelná ve srovnání s původním AOX, viz. Obr. 4.



Obr. 3: Schéma hydrodechlorace AOX prováděná za běžných teplotních i tlakových podmínek.

Použitá literatura

1. www.irz.cz (staženo 15.2.2017).
2. <http://www.mpo.cz/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/prehled-referencnich-dokumentu-o-nejlepsich-dostupnych-technikach-bat---143226/> (staženo 15.2.2017).
3. www.donauchem.cz (staženo 15.2.2017).
4. http://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/referencni-dokumenty-bref/2017/1/BREF_textil.pdf (staženo 15.2.2017).
5. Weidlich T., Krejčová A., Maturová M.: Destrukce halogenovaných aromatických sloučenin redukcí Raneyovou slitinou hliníku s niklem. *Waste Forum* (2009) 117-124.
6. Weidlich T., Krejčová A., Prokeš L.: Study of reactivity of 4-halogenoanilines with metals and metallic alloys in alkaline aqueous solution at room temperature. *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A* 15 (2009) 129–136.
7. Weidlich T., Krejčová A., Prokeš L.: [Study of dehalogenation of halogenoanilines using Raney Al-Ni alloy in aqueous medium at room temperature](#). *Monatsh. Chem.* 141 (2010) 1015-1020.
8. Weidlich T., Prokeš L.: Facile dehalogenation of halogenated anilines and their derivatives using Al-Ni alloy in alkaline aqueous solution. *Centr. Eur. J. Chem.* 9 (2011) 590-597.
9. Weidlich T., Krejčová A., Prokeš L.: Hydrodebromination of 2,4,6-tribromophenol using Devarda's Alloy. *Monatsh. Chem.* 144 (2013) 155-162.
10. Weidlich T., Prokeš L., Pospíšilová D.: Debromination of 2,4,6-tribromophenol coupled with biodegradation. *Cent. Eur. J. Chem.* 11 (2013) 979-987.
11. Weidlich T.: Způsob redukční dehalogenace aromatických halogenderivátů. PV 2014-367 (28.5.2014).