

## ODSTRAŇOVANIE 3,5- DICHLÓRFENOLU Z ODPADOVEJ VODY ALTERNATÍVNYMI SORBENTMI

HANA KOBETIČOVÁ - MAREK LIPOVSKÝ - MAROŠ SOLDÁN

### REMOVING 3,5- DICHLOROPHENOL FROM WASTEWATER BY ALTERNATIVE SORBENTS

#### ABSTRAKT

Cieľom práce bolo preskúmanie sorpčných vlastností nízkonákladových sorbentov pri odstraňovaní 3,5- dichlórfenolu z roztokov. Predmetom štúdie boli odpady pochádzajúce z výroby a spracovania kovov – lúženec (Sered') a červený kal (Žiar nad Hronom). Experimentom sme zistili, že červený kal má vyššiu sorpčnú účinnosť ako lúženec.

**KLúčové slová:** červený kal, lúženec, sorpcia

#### ABSTRAKT

The aim of the study was to review the sorption properties of low-cost sorbents for the removal of 3,5-dichlorophenol solutions. The study was waste from the production and processing of metals – Black nickel (Sered') and Red mud (Žiar nad Hronom). Experiments we found that the Red mud has a higher efficiency than Black nickel mud sorption.

**Key words:** Red mud, Black nickel mud, sorption

## ÚVOD

Chlórfenoly sú organické zlúčeniny pozostávajúce z benzénového kruhu, OH skupiny a atómov chlóru. Celá skupina chlórfenolov zahŕňa desiatky zlúčenín vzájomne sa odlišujúcich molekulovou štruktúrou, chemickými, fyzikálnymi vlastnosťami aj predovšetkým toxicitou. Výskumy stavu environmentálneho znečistenia uskutočneného na celom svete potvrdili prítomnosť chlórfenolov v mnohých ekosystémoch: povrchových aj spodných vodách, spodných sedimentoch, atmosférickom vzduchu a v pôde. Znečistenie týchto ekosystémov je spôsobené širokým používaním chlórfenolov v priemysle, konkrétne pri výrobe herbicidov (napr. Triadimefon, pesticidov, insekticidov, fungicidov, konzervačných prostriedkov pri spracovaní dreva, dezinfekčných prípravkov (napr. Triclosan), farmaceutík a farbív. K vzniku chlórfenolov dochádza aj pri dezinfekcii vody chlóróm [1].

## DEGRADÁCIA A ODSTRAŇOVANIE CHLÓRFENOLU VO SVETE

Pre degradáciu a odstraňovanie chlórfenolu bolo navrhnutých niekoľko technológií, ktoré je možné rozčleniť do nasledovných skupín [2].

### Fyzikálne metódy

Fyzikálne metódy sú väčšinou nedeštruktívne. Využívajú proces adsorpcie alebo rozdielnej distribúcie látok medzi dve rôzne fázy. Pre spracovanie odpadových vôd sa využíva ako polárne, tak nepochárne sorbenty, ktorými sú napríklad prírodné sedimenty, hliny typu aluminomontmorillonit, pórovité látky ako je aktívne uhlie, popolček a bentonit. Nevýhodou je potreba následného spracovania sorbentu so zachytenými látkami. Riešením je následná oxidácia chlórfenolu na povrchu MnO<sub>2</sub> [2].

### Chemické metódy

Podstatou chemických metód je chemická reakcia, ktorá vedie k premene chlórfenolu na menej toxické produkty deštruktívnou alebo nedeštruktívnou cestou, pričom sa využívajú oxidačno-redukčné pochody. Veľmi používanou technológiou pre deštrukciu chlórovaných arómátov je spaľovanie. Vysoká teplota a dlhší čas sú obvyčajne dostačujúce pre rozklad chlórfenolov. Nevýhodou je požiadavka veľmi citlivého nastavenia podmienok spaľovania, tak aby v oblasti chladenia spálených plynov nevznikali nežiaduce sekundárne produkty ako PCB, PCDD/F [2].

### Elektrochemické spracovanie a $\gamma$ - ožarovanie

Elektrochemické metódy sú založené na elektrolyze vody. Najrozšírenejšia je anodická oxidácia. Na anóde sa adsorbuje hydroxylový radikál OH, ktorý sa ďalej veľmi aktívne zúčastní deštrukcie chlórfenolu. Druhou možnosťou, ktorú elektrochemické metódy poskytujú, je využitie chemisorpcie vodíka na povrchu katódy, ktorú tvorí uzavretá uhlíková

elektroda s Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> či Rh/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Táto katalytická hydrogenácia prebieha v alkalickom prostredí za vzniku fenolu alebo cyklohexanolu [2].

Ionizujúce  $\gamma$ -žiarenie (Co) spôsobuje rozklad vody a vznik reaktívnych častíc, tj. hydratovaného elektrónu a hydroxylového radikálu. Následne prebieha jedoelektrónová redukcia chlórphenolu na fenol [2].

### Fotochemický rozklad

Priamym ožarovaním polychromatickým svetlom dochádza pri chlórphenole k rozkladným reakciám. Transformácie prebiehajú cez fotoexcitované stavy s následným homolytickým štiepením väzieb C-Cl a O-H za tvorby chlórphenoxylových radikálov. Redukčnou dechloráciou vznikajú menej chlórované fenoly. Adícia hydroxylového radikálu vedie ku vzniku katecholov, hydrochinónov a benzochinónov. V prípade oxidácie aromatického jadra je produktom dichlórmaleinová kyselina. Nevýhoda tejto metódy spočíva v možnosti vzniku PCDD/F a celkovo je účinnosť mineralizácie nízka. Ďalšou možnosťou je využitie fotochemického generovania hydroxylového radikálu, ktorý sa vo vyššie zmienených procesoch AOP<sub>8</sub> uplatňuje pri totálnej oxidácii látok. Účinnosť mineralizačných systémov klesá v rade UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> > UV/O<sub>3</sub> > UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Veľmi rozšírenou metódou degradácie a mineralizácie chlórphenolov je fotokatalýza na povrchu polovodičov (TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>). Nevýhodou je však nízky kvantový výťažok a kontaminácia fotokatalyzátora. V prítomnosti fotosenzibilátorov (bengálska červeň, porfyríny, metylénová modrá) prebieha fotooxidácia chlórphenolu pomocou singletového kyslíka O<sub>2</sub>, ktorý je veľmi aktívnym oxidačným činidlom [2].

### Mikrobiálna degradácia

Mikroorganizmy majú schopnosť čerpať z pestrej palety chemikálií uhlík, ktorý je potrebný k ich životu. Túto vlastnosť možno využiť pre degradáciu chlórovaných fenolov. Je však nevyhnutnou podmienkou, aby daný organizmus produkoval enzým dehalogenázu, ktorý katalyzuje štiepenie C-Cl väzieb. Vznikajú tak látky, kde je chlór substituovaný vodíkom alebo hydroxylovou skupinou. Rýchla adaptácia mikroorganizmov k novému zdroju potravy dovoľuje široký výber kmeňov vhodných pre degradáciu škodlivín. Dehalogenačné enzýmy sa môžu podľa mechanizmov zúčastniť redukčnej alebo oxidačnej dehalogenácie [2].

Redukčná dehalogenácia chlórphenolu ako elektrónakceptoru (ArX + e<sup>-</sup> → ArX<sup>-</sup>) prebieha za anaeróbných podmienok, kde sa tieto látky môžu kompletne degradovať na oxid uhličitý a metán (metanogénne a sulfidogénne kmene).

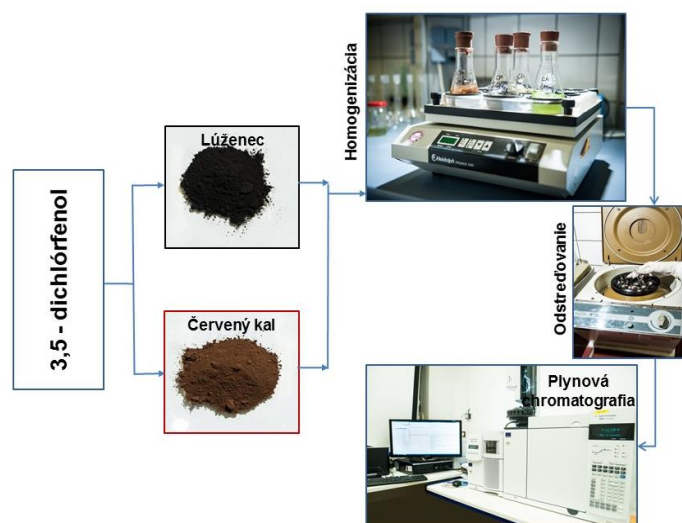
Oxidačná dehalogenácia chlórphenolu ako elektrónodonoru (ArX → ArX<sup>-</sup> + e<sup>-</sup>) prebieha za aeróbných podmienok a je katalyzovaná monoxygenázami. Konečnými produktmi sú katecholy či chinóny [2].

Negatívom tejto metódy je, že si vyžaduje dlhší čas, aby prišlo k rozkladu kontaminantu.

### METÓDY EXPERIMENTU

Na obr. 1 je zobrazená hlavná schéma experimentu s cieľom efektívne zníženie koncentrácie 3,5- dichlórphenolu vo vode vyhovujúcim nízkonákladovým sorbentom. Zvolili sa nasledovné sorbenty s návažkom 2,5 g :

- lúženec (Sered' - odpad z výroby kovov),
- červený kal (Žiar n.Hronom. - odpad z výroby kovov).



Obr. 1 - Schéma pracovného postupu znižovania koncentrácie 3,5- dichlórphenolu

## CHARAKTERISTIKA SORBENTOV

### Červený kal

Pri výrobe oxidu hlinitého vznikajú tuhé odpady: hnedý kal z procesu výroby  $Al_2O_3$  spekacím spôsobom a červený kal z výroby  $Al_2O_3$  Bayerovým spôsobom, pri ktorom sa bauxit pri zvýšenom tlaku a teplote lúhuje hydroxidom sodným, rozpustený hlinitan sodný sa po vyčerení v ďalších krokoch precipituje a kalcinuje [3]. Oba druhy kalov sú stabilné zmesi chemických zlúčenín a subjekty so stabilnou štruktúrou so známym a typickým chemickým zložením [4, 5].

Hlavné zloženie červeného kalu je možné vidieť v tab. 1. Chemické zloženie a množstvo červeného kalu sa mení podľa toho z akej lokality a procesu výroby pochádza.

Tab. 1 - Zloženie červeného kalu (%) [6].

Chemické zloženie (%)	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$CaO$	$Na_2O$	$TiO_2$	$K_2O$	$Sc_2O_3$	$V_2O_3$	$Nb_2O_5$	Straty
Bayerov proces	26,41	18,94	8,52	21,84	4,75	7,40	0,068	0,76	0,34	0,008	9,71
Spekací proces	7,95	10,36	17,29	40,22	3,53	7,14	0,053	0,16	0,024	0,020	12,95

### Lúženec

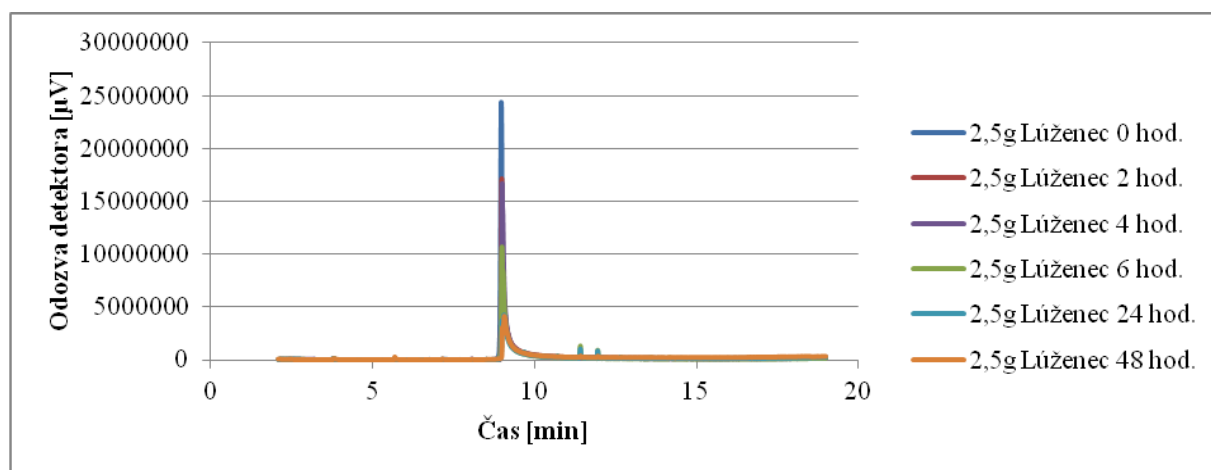
Lúženec predstavuje odpad z procesu výroby niklu a kobaltu na báze dovážanej albánskej železniklovej lateritickej rudy s obsahom 1 % niklu v tone. Ide o jemný materiál s prevahou frakcie pod 0,01 mm. Niklová huta, š.p., Sered' spracovávala počas svojej existencie od roku 1963 albánsku železniklovú rudu [7, 8].

Lúženec s obsahom chrómu a zvyšku niklu je v podstate železný koncentrát nasledovného chemického zloženia 50 - 80 % Fe, 3,2 - 3,5 %  $Cr_2O_3$ , 6 - 8 %  $SiO_2$ , 6 - 8 %  $Al_2O_3$ , 2,5 - 3,5 % CaO, 0,06 - 0,18 %  $P_2O_3$ , 0,28 - 0,3 % Ni [9].

## ANALYTICKÉ STANOVENIA

### Stanovenie úbytku chlórphenolu

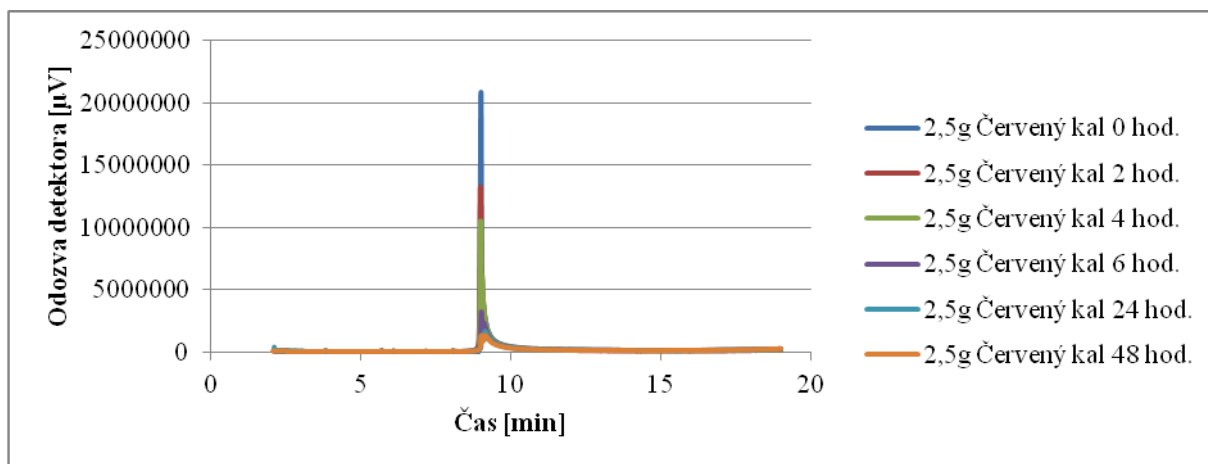
Na stanovenie úbytku 3,5- dichlórphenolu bude použitý plynový chromatograf s MS detektorom GC-MS Agilent 5975C vybavený s kapilárnou kolónou (30 m x 0,250 mm vnútorný priemer) s filmom 0,25  $\mu m$  a mobilnou fázou He. Parametre boli zvolené pre metódu na stanovenie fenolických látok podľa EPA Methods 82 70. Na obr. 2, 3 môžeme vidieť grafické znázornenie sorpcie 3,5- dichlórphenolu lúžencom a červeným kalom. Percentuálna účinnosť daného procesu pri jednotlivých časoch a typoch sorbentu je uvedená v tab. 2 a 3. Východisková koncentrácia 3,5- dichlórphenolu bola 4  $mmol l^{-1}$ .



Obr. 2 - Sorpcia 3,5- dichlórphenolu lúžencom

Tab. 2 – Účinnosť odstraňovania 3,5– dichlórphenolu lúžencom

Lúženec		
	Odozva detektora [ $\mu\text{V}$ ]	Účinnosť procesu [%]
Vzorka t=0 hod.	24 319 496	
Vzorka t=2 hod.	17 054 722	29,87
Vzorka t=4 hod.	16 743 971	31,15
Vzorka t=6 hod.	10 728 168	55,89
Vzorka t=24 hod.	4 192 824	82,76
Vzorka t=48 hod.	4 100 090	83,14



Obr. 3 – Sorpcia 3,5– dichlórphenolu červeným kalom

Tab. 3 – Účinnosť odstraňovania 3,5– dichlórphenolu červeným kalom

Červený kal		
	Odozva detektora [ $\mu\text{V}$ ]	Účinnosť procesu [%]
Vzorka t=0 hod.	20 878 818	
Vzorka t=2 hod.	13 315 020	36,23
Vzorka t=4 hod.	10 484 893	49,78
Vzorka t=6 hod.	3 173 426	84,80
Vzorka t=24 hod.	1 679 721	91,95
Vzorka t=48 hod.	1 329 493	93,63

## ZÁVER

Jedným zo základných kritérií aplikovateľnosti sanačných postupov v praxi je aj ich finančná náročnosť. Preto v súčasnosti môžeme sledovať narastajúci trend rozvoja používania alternatívnych nízkonákladových sorbentov ako reakciu na požiadavku nahradiť tradičné sanačné metódy a sorbenty, ktoré sú efektívne pri odstraňovaní polutantov, ale sú finančne veľmi náročné.

Medzi nízkonákladové sorbenty môžeme zaradiť navrhnutý sorbent - červený kal a lúženec, ktoré sú odozvou na vzniknutý problém využívať alternatívne sorbenty.

Na základe zostavenej schémy pracovného postupu, boli sledované sorbenty: červený kal a lúženec. Všetky sledované sorbenty efektívne znížili koncentráciu 3,5 – dichlórphenolu, pričom sa zistilo, že najlepšie výsledky dosahujú v dlhších časoch pôsobenia sorbentu.

## ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] GERNÁTOVÁ, M., JANDERKA, P. 2006. *Elektrochemická degradácia chlórphenolov*. Brno: Chem. Listy 100. s. 877-881
- [2] VLKOVÁ, L., ČÍRKVA, V. 2005. *Chlorované fenoly a způsoby jejich degradace*. Praha: Chem. Listy 99. s. 125-130
- [3] HIND, A. R., BHARGAVA, S. K., GROCCOTT, S. C. 1999. *The surface chemistry of Bayer process solids: a review*. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 146, Issue 1-3. p. 359-374



- [4] CENGEL, P. 1996. *Niekoľko poznámok k spracovaniu kalov po výrobe hliníka*. Životné prostredie. Bratislava: Ústav krajinskej ekológie SAV, ročník 1996, číslo 5. ISSN 0044-4863
- [5] SCHWARZ, M., LALÍK, V. 2011. *Biologické účinky, vyluhovateľnosť a testovanie ekotoxicity odpadového kalu z výroby oxidu hlinitého*. Chem. Listy 105. s. 518-523
- [6] WANG, P., LIU, D. 2012. *Physical and Chemical Properties of Sintering Red Mud and Bayer Red and the Implications for Beneficial Utilization*. Materials, 5, p. 1800-1810. ISSN 1996-1944
- [7] MICHAELI, E. et al. 2012. *Skládka priemyselného odpadu lúženca ako príklad environmentálnej záťaže pri bývalej Niklovej hute v Seredi*. Životné prostredie, ročník 46, číslo 2, s. 63-68
- [8] MICHAELI, E., BOLTIZIAR, M. 2010. *Vybrané lokality environmentálnych záťaží v Slovenskej republike*. [cit. 2014-01-03]. Dostupné na internete:  
[http://geografia.science.upjs.sk/images/geographia\\_cassoviensis/articles/GC-2010-4-2/19Michaeli\\_Boltiziar.pdf](http://geografia.science.upjs.sk/images/geographia_cassoviensis/articles/GC-2010-4-2/19Michaeli_Boltiziar.pdf)
- [9] SOLDÁNOVÁ, Z., SOLDÁN, M., ČAPLOVIČ, L. 2009. *Štúdium kinetiky adsorpcie Cr<sup>VI</sup> červeným kalom a lúžencom*. Waste forum, ročník 2009, číslo 2, s. 58-65

#### ADRESY AUTOROV

**Hana KOBETIČOVÁ, Ing.**, Ústav bezpečnosti, environmentu a kvality, Paulínska 16, 917 24 Trnava, e-mail:  
>hana.kobeticova@stuba.sk<

**Marek LIPOVSKÝ, Ing.**, Ústav bezpečnosti, environmentu a kvality, Paulínska 16, 917 24 Trnava, e-mail:  
>marek.lipovsky@stuba.sk<

**Maroš SOLDÁN, prof. Ing. PhD.**, Ústav bezpečnosti, environmentu a kvality, Paulínska 16, 917 24 Trnava, e-mail:  
>maros.soldan@stuba.sk<

#### **RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU**

*Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.*

#### **REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS**

*Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.*