RUSKO, M. – BALOG, K. [Eds.] 2008:
Manažérstvo životného prostredia 2008 ▼▲▼ Management of Environment ´2008
Zborník z VIII. konferencie so zahraničnou účasťou konanej 5.-6.12. 2008 v Bojniciach
Proceedings of the International Conference, Bojnice, December 5 - 6, 2008.
Žilina: Strix et VeV. Prvé vydanie. ISBN 978-80-89281-34-3.

OZONIZÁCIA METYLÉNOVEJ MODREJ KATALYZOVANÁ ČERVENÝM KALOM A LÚŽENCOM

MARIÁN ŠUDÝ - MICHAL ŠUDÝ

OZONIZATION OF METHYLENE BLUE CATALYZED OF RED MUD AND BLACK MUD

ABSTRAKT
Ozonizácia patrí medzi progresívne oxidačné metódy, ktoré vykazujú vysokú účinnosť s minimálnym negatívnym vplyvom na životné prostredie. V dôsledku toho má mnohostranné využitie pri úprave pitnej vody, čistení odpadových vôd a sanácii podzemných vôd a priemyselných odpadových vôd. Cieľom článku je experimentálne overenie účinnosti ozonizácie pri odstraňovaní metylénovej modrej. Ako účinné katalyzátory procesu sa použili odpady vznikajúce pri výrobe kovov, červený kal a lúženec.
Kľúčové slová: *ozonizácia, metylénová modrá, lúženec*

ABSTRACT
Ozonization is advanced oxidation process which shows high efficiency with minimal negative impact to environment. Ozonization has huge utilization in treatment of drinking water, wastewater treatment and sanitation of ground water and industrial waste-water. The goal of article is experimental check of ozonization efficiency in process remove of methylene blue. As catalyzers were used wastes that are produced in manufacturing of metal as are red mud and black mud.
Key words: *ozonization, methylene blue, black mud*

TEORETICKÁ ČASŤ

Ozón a ozonizácia

Ozón je najsilnejším používaným oxidačným, dezinfekčným a bieliacim činidlom. Aplikácia ozónu je ekologicky čistá. Na rozdiel od iných činidiel, ako je napr. chlór, nezanecháva ozón žiadne toxické rezíduá, ktoré musia byť odstraňované a zneškodňované, pretože produktom ozonizácie sú iba oxidované produkty a kyslík.

Ozón je výrazne najúčinnejším dezinfekčným činidlom a predovšetkým jediným činidlom, ktoré zaručuje účinnú inaktiváciu cyst a iných parazitujúcich prvokov rodu Giardia, Cryptosporidium a iné. Rýchlo a spoľahlivo ničí veľmi odolné druhy patogénnych mikroorganizmov, ktoré chlór a iné dezinfekčné prostriedky nie sú schopné inaktivovať za prijateľných podmienok, t.j. akceptovateľnej koncentrácie dezinfekčného činidla a doby inaktivácie.

Oxidačné schopnosti ozónu sú výrazne vyššie než v prípade chlóru a ďalších činidiel, preto efektívne odstraňuje organické i anorganické kontaminanty. Oxidácia organických látok má za následok mikroflokulačný efekt, ktorý v spojení s vhodnou technikou zlepšuje účinnosť filtrácie. V prípade kombinácie ozónu s peroxidom vodíka alebo s UV žiarením sa dezinfekčné a oxidačné účinky ďalej zvyšujú v dôsledku tvorby OH• radikálov. Ozón preto nachádza stále širšie uplatnenie pri výrobe

pitnej vody a úprave minerálnych vôd, čistení odpadových vôd, riešení ekologických problémov, čistení a dezodorizácii vzduchu a v ďalších aplikáciách vrátane ozónoterapie [4] .
Ozón je selektívny oxidant a jeho použitie závisí od druhu znečistenia a od chemickej podstaty látok. Hlavné výhody a nevýhody ozonizácie môžeme zrhnúť nasledovne [4].

Výhodami použitia ozinizácie sú:

- výrazné oxidačné účinky,
- krátky reakčný čas,
- oxiduje železo i mangán,
- odstraňuje riasy,
- reaguje so všetkými organickými látkami,
- vo vode podlieha rýchlemu rozkladu,
- napomáha procesu koagulácie pri odstraňovaní niektorých typov zákalu.

Ako nevýhody sa môžu uviesť:

- vysoké náklady v porovnaní s chlóraciou,
- náročné prevádzkovanie,
- ozonizáciou sa môžu produkovať nežiaduce aldehydy a ketóny pri reakcii s niektorými organickými látkami,
- potreba zariadenia na zachytávanie únikov ozónu,
- toxicita.

Ozón reaguje s organickými znečisteninami vo vode dvomi cestami:

- priamou cykloadičnou reakciou, ktorá v konečnom dôsledku vedie k oxidácii alkénu na zodpovedajúce karbonylové zlúčeniny (aldehyd),
- reaguje nepriamymi reakciami, pomocou reaktívnych kyslíkových radikálov, ktoré v závislosti od pH prostredia v priebehu ozonizácie vznikajú.

Zistilo sa, že v prítomnosti dusitanov sa z niektorých menej toxických aromatických zlúčenín tvoria toxickejšie nitroaromáty. V prípade oxidácie anilínu s ozónom bol pozorovaný vznik mutagénnych azobenzénových a benzidínových derivátov [5].

Červený kal

Surovinou, ktorá sa používa pri výrobe hliníka, resp. oxidu hlinitého je bauxit. Pri jeho spracovaní však vzniká odpad vo forme červeného kalu, ktorý nepriaznivo vplýval na životné prostredie. Z tohto dôvodu sa stal záujmom spracovateľov ako suroviny na získavanie niektorých jeho zložiek. Červený kal predstavuje zvyšok po lúhovaní bauxitu, ktorý je spojený s výrobou oxidu hlinitého Bayerovým spôsobom. V podmienkach ZSNP Žiar nad Hronom vznikalo ročne asi 70 000 t červeného kalu. Podobný, tzv. hnedý kal vzniká pri spekacej metóde. Na rozdiel od hnedého kalu je červený kal v prachovej forme, čím je jeho negatívne pôsobenie na životné prostredie ešte výraznejšie. Typické zloženie červeného kalu je v tabuľke 1 [1].

Tabuľka 1. Typické zloženie červeného kalu [1]

Hlavná zložka	w [hm %]	Minoritná zložka	w [hm %]
Fe_2O_3	30 – 35	V_2O_5	0,20 – 0,40
Al_2O_3	16 – 20	P_2O_5	0,05 – 0,10
SiO_2	8 – 13	Cr_2O_3	0,05 – 0,10
Na_2O	2 – 10	MnO_2	0,05 – 0,10
TiO_2	4 – 18	MgO	0,05 – 0,10
CaO	4 – 12	ZnO	0,01 – 0,05

Lúženec

Pri spracovaní niklu a kobaltu vzniká odpad vo forme čierneho kalu, ktorý podobne ako aj červený kal predstavuje hrozbu pre životné prostredie. V niklovej huti v Seredi (v ktorej bola výroba definitívne zastavená v roku 1994) sa vyrábal nikel s albánskej železo-niklovej rudy s obsahom niklu okolo 1 %. Rozdrvená ruda sa mlela a redukovala v etážových peciach vodným plynom. Vyredukované častice niklu boli rozptýlené v matrici Fe_3O_4. Preto sa praženec lúhoval v roztoku karbonátu amónneho, po čom prešiel do roztoku vo forme amokomplexu. Z roztoku sa odfiltrovalo nerozpustné železo a pôsobením vodnej pary sa získal nerozpustný zásaditý karbonát nikelnatý, ktorý sa odfiltroval. Karbonát nikelnatý sa rozpustil v kyseline sírovej a z roztoku sa elktrolyticky získaval nikel.

Lúženec vzniká pri vylúhovaní niklu a kobaltu z lateritickej železoniklovej rudy. Tento lúženec s obsahom chrómu a zvyšku niklu je v podstate železný koncentrát nasledovného chemického zloženia (tabuľka 2).

Ročný výskyt lúženca bol okolo 300 kt a jeho zásoby si odhadujú na 5,6 milióna ton. Hoci sa výroba niklu a kobaltu v Niklovej huti Sereď už zastavila, zostali po nej nedoriešené problémy. Okrem odlučovania škodlivín z exhalátov táto výroba produkovala tuhý odpad – lúženec s obsahom 78 % železa vo forme oxidu železnatého a železitého. Hoci predstavuje takmer 95 % oxidov železa, je nepoužiteľný vo výrobe železa pre obsah (do 3 %) chrómu [2].

Tabuľka 2. Zloženie lúženca [2]

Hlavná zložka	w [hm. %]	Minoritná zložka	w [hm. %]
SiO_2	17,57	FeO	25,63
C	0,50	BaO	< 0,01
Al_2O_3	4,99	Fe_2O_3	38,50
S	0,017	Ni	0,24
Mo	3,19	Cr_2O_3	3,31
CaO	3,20	Cu	< 0,01
K_2O	0,35	Pb	0,01
MnO	0,52	TiO_2	0,17

Metylénová modrá

Je to heterocyklická aromatická zlúčenina, ktorá pozostáva z tmavozelených kryštálov alebo z kryštalického prášku bronzového lesku. Pri zmiešaní s vodou alebo alkoholom vytvára roztok tmavomodrej farby. Metylénová modrá sa používa ako bakteriologické farbivo a ako indikátor. V minulosti sa používala pri liečbe otravy kyanidom [3].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V experimente sa použili roztoky metylénovej modrej s koncentráciou 50 mg/l, ktoré boli podrobené ozonizácii v rôznych časových intervaloch.

Ozón sa pripravoval v komerčnom ozonizátore Dezoster, ktorého princíp činnosti je založený na tichom výboji pôsobením vysokého napätia s vysokým kmitočtom v atmosfére kyslíka. Koncentrácia ozónu v reaktore bola stanovená o-tolidínovou metódou (0,023 mg/l).

Na urýchlenie degradačného procesu bol do roztoku pridávaný červený kal a lúženec v rôznych množstvách (0,1 a 0,5 g).

Priebeh degradácie bol monitorovaný pomocou UV/Vis spektrofotometra Genesys™ 8 pri rozsahu vlnových dĺžok od 450 do 800 nm.

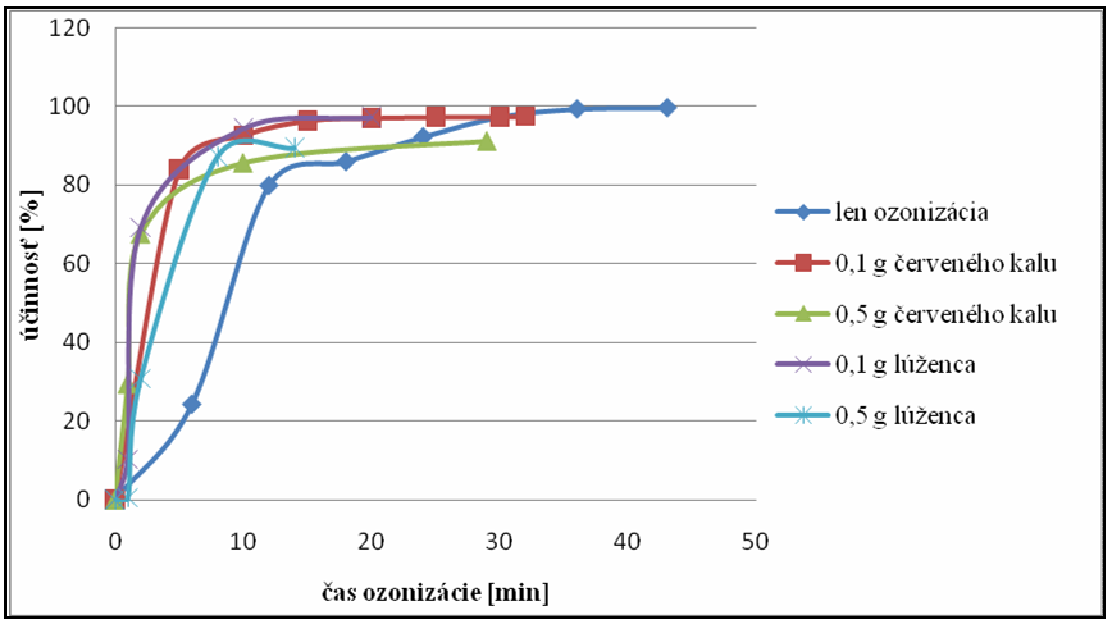
Výsledky a diskusia

Katalytické vlastnosti červeného kalu a lúženca sú dané predovšetkým veľkosťou častíc, plochou povrchu, schopnosťou adsorbovať látky, distribúciou pórov a kryštalickou formou. Katalytická ozonizácia organických zlúčenín na povrchu katalyzátora môže prebiehať štyrmi spôsobmi:

- medzi dvoma adsorbovanými časticami,
- medzi radikálom v roztoku a adsorbovaným substrátom,
- medzi radikálom viazaným na povrchu častice a substrátom v roztoku,
- medzi časticami v roztoku [6], [7].

O spôsobe reakcie rozhoduje chemická povaha reagujúcich častíc resp. ich schopnosť adsorpcie na povrchu katalyzátora.

Experimenty potvrdili dobré katalytické vlastnosti červeného kalu a lúženca. Z nasledujúceho grafu možno vidieť účinnosť odstránenia metylénovej modrej v závislosti od času (obr. 1).



Obr. 1. Závislosť účinnosti odstraňovania metylénovej modrej od času ozonizácie pri rôznych prídavkoch červeného kalu a lúženca

ZÁVER

Ozonizácia sa ukázala ako vhodná metóda pri odstraňovaní metylénovej modrej, pričom čas potrebný na úplné odstránenie metylénovej modrej bol 43 minút. Vzhľadom na to, že proces prebiehal veľmi pomaly, snažili sme sa ho urýchliť použitím vhodných katalyzátorov.

Pri prídavku 0,1 g červeného kalu do roztoku sa znížil čas potrebný na úplné odstránenie metylénovej modrej na 32 minút a pri použití 0,5 g červeného kalu sa znížil na 29 minút.

Účinok lúženca v porovnaní s červeným kalom bol o niečo vyšší. Pri použití 0,1 g lúženca sa čas degradácie znížil na 20 minút a pri pridaní 0,5 g lúženca proces úplného odstránenia metylénovej modrej prebehol za 14 minút.

Z experimentu sme zistili, že červený kal a lúženec môžu byť použité ako vhodné katalyzátory pri urýchlení odstraňovania organických látok ozonizáciou. Tento spôsob síce nepredstavuje definitívne

riešenie problému s uvedeným odpadom, ale dáva aspoň čiastočnú možnosť jeho využitia pre zlepšenie kvality životného prostredia.

POUŽITÁ LITERATÚRA

[1] MAITRA, P.K. 1993. Recovery of Titanium Dioxide from Red Mud. UNEP Industry and Environment. p. 42 – 45
[2] HAVLÍK, T. 1996. Spracovanie a detoxikácia odpadov. [online]. [cit. 2009-10-10; 10:32 SEČ] Dostupné na internete: <http://www.tuke.sk/hf-knkaso/slovak/U-text/SaDO/sado1.doc>.
[3] PubChem Compound. Methylene Blue. [online]. [cit. 2009-10-10; 10:56 SEČ] Dostupné na internete: < http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=6099>.
[4] WANG, L.K., HUNG, Y., SHAMMAS, N.K. 2005. Physicochemical Treatment Processes. Totowa, New Jersey : Humana Press Inc. 723 p. ISBN 1-59259-820-X.
[5] GOTTSCHALK, C., LIBRA, J.A., SAUPE A. 2000. Ozonation of Water and Waste Water. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH. 202 p. ISBN 3-527-30178-X.
[6] VILLASENOR, J. – REYES, P. – PECCHI, G. 2002. In Catalysis Today. 76, p. 121 – 131
[7] ESPLUGAS, S., GIMENEZ, J., CONTRERAS, S., PASCUAL, E., RODRIGUEZ, E. 2002. In Water research. 36, p. 1034 – 1042.

ADRESA AUTOROV:

Ing. Michal Šudý, PhD., Katedra environmentálneho manažérstva, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, E-mail: sudy@fpv.umb.sk

Ing. Marián Šudý, Ústav bezpečnostného a environmentálneho inžinierstva, Materiálovotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita v Bratislave so sídlom v Trnave, Botanická 49, 917 24 Trnava, E-mail: marian.sudy@stuba.sk

RECENZENT:

prof. Ing. Milan Piatrik, PhD., Katedra environmentálneho manažérstva, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, E-mail: piatrik@fpv.umb.sk