



národní
úložiště
šedé
literatury

Likvidace bromovaných retardátorů hoření z odpadních vod

Vajglová, Zuzana
2012

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-112203>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 19.04.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .

Likvidace bromovaných retardátorů hoření z odpadních vod

Zuzana Vajglová¹, Hana Vychodilová¹, Petr Kotas², Vladimír Jiříčný¹

¹Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Oddělení separačních procesů, Rozvojová 135, 165 02, Praha 6 – Suchbátka, e-mail: vajglova@icpf.cas.cz, tel. +420 220 390 235

²Centrum výzkumu globální změny AV ČR, v. v. i., & Katedra Biologie Ekosystémů, Jihočeská Univerzita, Přírodovědecká Fakulta, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice

Abstrakt

Bromované retardátory hoření (BFR z angl. brominated flame retardant) obsahují ve své molekule 50 až 80 hm. % bromu. Jsou to látky, které výrazně snižují bezpečnostní rizika hoření. Mezi nejdůležitější z nich řadíme polybromované difenyl étery (PBDE). PBDE se používají především v plastech, díky jejich tepelné stabilitě a nízké ceně. Jedná se o látky globálně rozšířené, ale vysoce toxické, stabilní a bioakumulativní. Roční produkce se pohybuje v desítkách tisíc tun [1]. Od 70. let 20. století byly PBDE i další bromované zpomalovače hoření intenzivně sledovány a nalezeny prakticky ve všech složkách životního prostředí i lidském těle [2]. Za účelem snížení zátěže životního prostředí a minimalizace šíření těchto látek potravinovým řetězcem jsou zkoumány různé metody jejich odbourávání. Studie naznačují, že přes fotolytické a mikrobiální degradační procesy probíhající v životním prostředí může docházet k degradaci a konečnému odstranění PBDE.

V této práci jsme se zaměřili na metody degradace s vysokým potenciálem odbourávání polybromovaných difenyl éterů z vodního prostředí. Z ověřovaných metod bylo dosaženo velmi dobrých výsledků u chemické metody odbourávání s použitím nanostrukturovaného železa. Nejlepší výsledky poskytla elektrochemická metoda odbourávání PBDE. V rámci této metody byl poprvé použit elektrochemický mikroreaktor, jehož aplikace v tomto procesu nebyla v literatuře dosud popsána. Získané originální experimentální výsledky potvrzují významně vyšší účinnost a rychlost odbourávání PBDE v elektrochemickém mikroreaktoru.

Klíčová slova

Polybromované difenyl étery, elektrochemická degradace, mikroreaktor, chemická degradace nanostrukturovaným železem, retardátory hoření

Abstract

Brominated flame retardants contain 50 to 80 %wt. bromine. These are the substances that significantly reduce the safety risks of burning. The most important of them are the polybrominated diphenyl ethers (PBDE). PBDE are mainly used in plastics, due to their thermal stability and low cost. These substances are globally widespread but highly toxic, stable and bioaccumulative. Production is tens of thousands of tons per year [1]. Since the 1970's, PBDE and other brominated flame retardants have been intensively monitored and found in almost all environments and even in humans [2]. With the purpose of diminishing the burden for the environment and minimization of the spread of these substances various means of their degradation have been investigated. Studies have indicated that the photolytic and microbial degradation processes occurring in the environment may lead to degradation and final remove PBDE.

In this work we focused on the degradation method with a high potential for degradation of polybrominated diphenyl ethers from liquid waste. Very good results were

achieved with the chemical degradation methods using nanostructured iron. Electrochemical method gave the best results of degradation of PBDE. Within the frame of this work we have used for the first time an electrochemical microreactor whose application in this context has not been described in the literature. The obtained original experimental results confirm the significantly higher efficiency and speed of degradation in comparison with the classic electrochemical reactor and chemical methods of PBDE degradation.

Keywords

Polybrominated diphenyl ethers, electrochemical degradation, microreactor, chemical degradation by nano zero-valent iron, flame retardant

Úvod

Celosvětová výroba i úniky polybromovaných difenyl éterů do prostředí, navzdory uvedeným skutečnostem toxicity a zákazu výroby dvou ze tří komerčně vyráběných směsí PBDE, nadále rostou. Nezanedbatelná množství se stále vyskytují v existujících nebo importovaných produktech, stejně tak jako v odpadech.

Ze studií, které se zabývají problematikou odbourávání PBDE vyplývá, že stále existuje řada neprobádaných oblastí, které je nezbytné přezkoumat k úplnému pochopení a nalezení optimálních podmínek likvidaci PBDE z odpadních vod a kalů. Například **biodegradační metody** se jeví jako extrémně pomalé (stovky dní). Pomalejší proces odbourávání PBDE biodegradační metodou byl zaznamenán u více bromovaných DE, to je odlišné se všemi ostatními studovanými metodami. U méně bromovaných DE docházelo k rychlejší degradaci (jednotky dní), při níž docházelo k úplnému rozkladu PBDE na 4-bromokatechol a 4-bromofenol. **Fotochemická degradace** je metoda neinvazivní a v porovnání s biodegradační metodou několikanásobně rychlejší (minuty). Nicméně aby se předešlo tvorbě nežádoucích vedlejších produktů a značnému postupnému zpomalování degradace (stovky dní), je vhodné tuto metodu vést pouze do stupně odbourávání na hexaBDE. První studie dehalogenačních metod PBDE **mikrovlnným ozařováním a mokrou oxidací vzduchem** ukazují možnou cestou jak PBDE likvidovat, nevýhodou je však nutnost použití vysokých teplot (120 – 250 °C). Tyto metody nebyly ještě dostatečně prozkoumány. **Chemické reduktivní degradace** PBDE jsou možnou alternativou k fotodegradačním metodám, protože jsou účinnější a méně nákladné. Avšak nevýhodou těchto metod bývá upřednostňovaná adsorpce PBDE na povrch použitého redukčního činidla nebo povrch katalyzátoru před samotnou degradací. U **elektrochemické degradace** jsou informace značně omezeny, nicméně první publikované experimenty ukazují velmi pozitivní výsledky. K úplnému odbourávání dochází již během několika minut a to i bez použití katalyzátoru.

V této práci jsme se zaměřili na studium metod degradace s vysokým potenciálem odbourávání PBDE, tedy na metodu chemické reduktivní degradace PBDE nanostrukturovaným železem bez použití katalyzátoru a elektrochemické metody degradace PBDE. V rámci elektrochemické metody byl poprvé použit elektrochemický mikroreaktor.

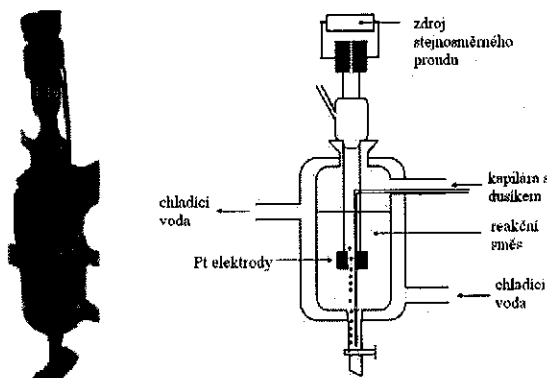
Metodika

Chemická metoda

Vsádkové experimenty chemické redukce dekaBDE nanostrukturovaným železem byly prováděny s nasyceným methanolickým roztokem dekaBDE s různou délkou trvání a různých hodnotách pH. Experimenty probíhaly při teplotě 25 °C a atmosférickém tlaku. Během experimentů byly průběžně sledovány hodnoty teploty a pH reakční směsi bylo upravováno přidávkem HCl.

Elektrochemická metoda s využitím elektrochemické cely

Vsádkové experimenty elektrochemického odbourávání dekaBDE byly prováděny v elektrochemické vodivostní cele s nasyceným methanolickým roztokem dekaBDE a s podpurným elektrolytem KF pro zvýšení vodivosti reakční směsi (Obrázek 1). Experimenty probíhaly bez katalyzátoru s různou dobou trvání v amperostatickém módu, při teplotě 25 – 33 °C, atmosférickém tlaku a kontinuálním promíchávání dusíkem z tlakové nádoby.



Obrázek 1 Schéma elektrochemického odbourávání PBDE ve vodivostní cele.

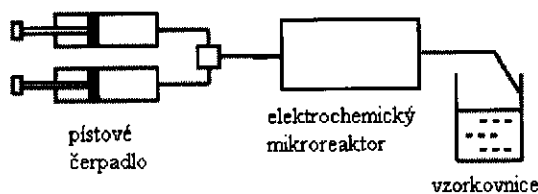
Elektrody o rozměrech 1 x 1 cm a vzdálenosti elektrod 1 cm byly pokryty Pt černí. Reakční směs byla po celou dobu chlazená vodou v duplikovaném plášti elektrochemické cely. V průběhu pokusů byl průběžně sledován odpar rozpouštědla, hodnoty napětí na vodivostní cele, teplota a pH reakční směsi.

Elektrochemická metoda s využitím elektrochemického mikroreaktoru

Kontinuální experimenty elektrochemického odbourávání dekaBDE byly prováděny v mikroreaktoru (EMR, Obrázek 2, 3) s nasyceným methanolickým roztokem dekaBDE. Roztok obsahoval KF, pro zvýšení elektrické vodivosti. Pokusy probíhaly bez katalyzátoru s dobou zdržení 19,6 s při různých proudech a konstantním průtoku výchozí suroviny. Jednotlivé experimenty probíhaly v amperostatickém módu, při teplotě 25 °C a atmosférickém tlaku. Elektrody o rozměrech 29 x 9 mm umístěné paralelně ve vzdálenosti elektrod 0,1 mm byly vyrobeny ze skelného uhlíku.



Obrázek 2 Elektrochemický mikroreaktor (EMR).

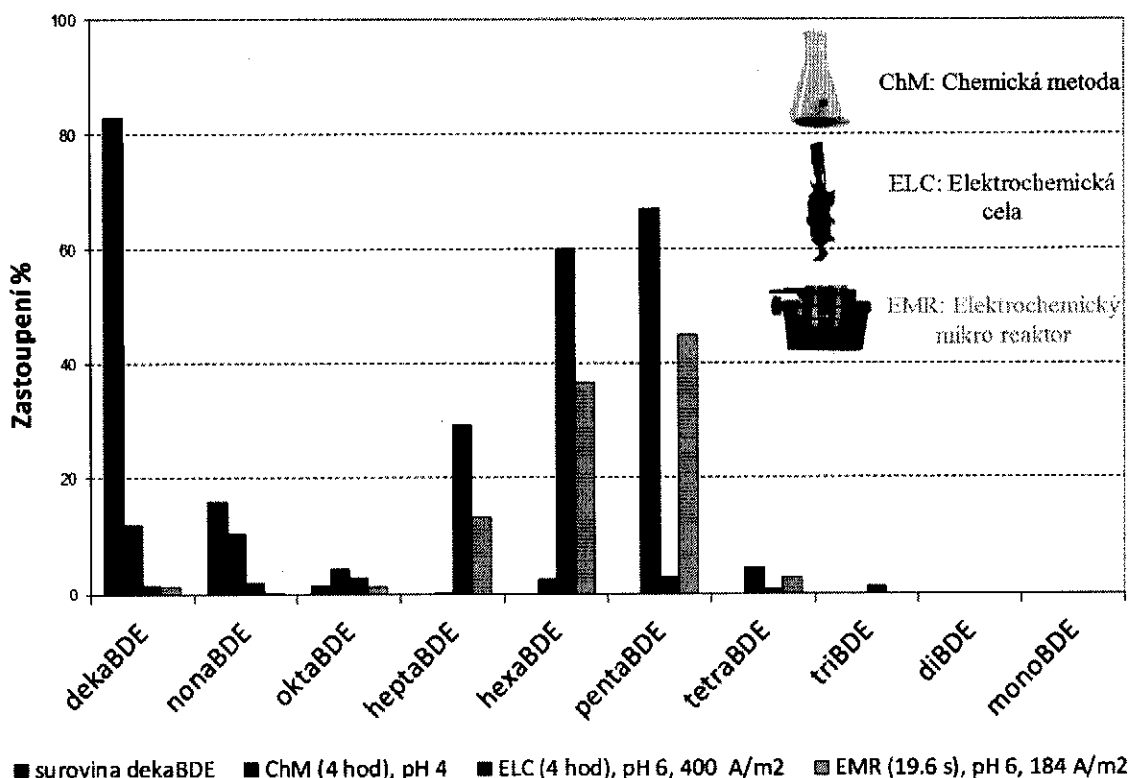


Obrázek 3 Schéma elektrochemického odbourávání PBDE v mikroreaktoru.

Výsledky a diskuze

Všechny experimenty byly prováděny s dekaBDE, který je od roku 2004 v EU jako jediný povolený PBDE zpomalovač hoření. Vzhledem k obtížím spojeným s analýzou PBDE v čistě vodných roztocích byly pokusy s vybranými metodami odbourávání prováděny s nasyceným methanolickým roztokem dekaBDE o koncentraci 4000 ng/ml.

Z porovnání vybraných metod odbourávání PBDE (Obrázek 4) je zřejmé, že použití nanoFe poskytuje velmi dobré výsledky odbourávání dekaBDE. Výhodou této metody pro odbourávání PBDE v odpadních a skládkových vodách je obecně silný degradační efekt nanoFe na další organické látky s minimálním přídatkem solí železa do zpracovaných vod a eliminace katalyzátoru. Nejlepší výsledky byly dosaženy s elektrochemickou metodou odbourávání PBDE. Byly testovány dva typy nerozdělených elektrochemických cel, kdy roztok při průchodu elektrodovým prostorem je v přímém kontaktu s oběma elektrodami.



Obrázek 4 Porovnání vybraných metod odbourávání PBDE

Klasický elektrolyzátor je reprezentován elektrochemickou celou se vzdáleností elektrod 1 cm. Výsledky experimentů jasně dokumentují účinnost odbourávání PBDE. V závislosti na koncentraci a délce pokusu probíhá odbourávání velmi rychle na úroveň hepta, hexa a pentaBDE kongenerů. Experimenty ukazují na možnost hlubšího odbourávání na tetraBDE a triBDE kongenery s prodloužením experimentu. V případě nerozdělené cely probíhá odbourávání PBDE jak oxidačním tak zřejmě i redukčním mechanismem. Vzájemný podíl mechanismů jsme neidentifikovali.

Druhým testovaným aparátem je EMR. Jde opět o nerozdělenou celou s paralelními deskovými elektrodami. Na rozdíl od výše popsané cely je zásadní výhodou EMR velký poměr povrchu elektrod k objemu mezielektrodového prostoru daný malou vzdáleností elektrod 0,1 mm. Dalším rozdílem je skutečnost, že se jedná o průtočnou celou umožňující kontinuální proces. V našich experimentech jsme sledovali účinnost odbourávání PBDE po

jednom průchodu roztoku suroviny mikroreaktorem. Z relace mezi geometrií mikroreaktoru je střední doba prodlení elektrolytu v EMR 19,6 s.

Výsledky experimentů ukazují, že po jednom průchodu roztoku suroviny EMR (19,6 s.) je účinnost odbourávání srovnatelná s výsledky získanými s elektrochemickou vodivostní celou po 6 hodinovém vsádkovém experimentu, přičemž míra odbourávání je hlubší na dominantní podíl pentaBDE a indikovatelný podíl tetraBDE kongenerů.

Tabulka 1 Porovnání vybraných metod odbourávání PBDE

Metoda	Čas	Degradace dekaBDE	Výtěžek hexa, penta a tetraBDE	Hlavní složka
ChM	4 hod	86%	74%	pentaBDE
ELC	4 hod	98%	63%	hexaBDE
EMR	19.6 s	99%	84%	pentaBDE

Tabulka 1 shrnuje procentuální úspěšnost odbourávání jednotlivých metod počátečního zastoupení kongeneru BDE-209 během reakční doby s příslušným výtěžkem nižších kongenerů hexa, penta a tetraBDE a výslednou dominantní složkou v reakční směsi.

Chemickou redukcí dekaBDE nanostrukturovaným železem bylo odstraněno 86% počátečního zastoupení BDE-209 (kongeneru s 10 bromy) během 4 hodin při pH = 4 za vzniku 74% nižších kongenerů hexa, penta a tetraBDE s dominantní složkou pentaBDE ve výsledné reakční směsi.

Elektrochemickou degradací dekaBDE v elektrochemické cele bylo odstraněno 98% počátečního zastoupení BDE-209 (kongeneru s 10 bromy) během 4 hodin při pH = 6 a proudové hustotě 400 A/m² za vzniku 63% nižších kongenerů hexa, penta a tetraBDE s dominantní složkou hexaBDE ve výsledné reakční směsi.

Elektrochemickou degradací dekaBDE v elektrochemickém mikroreaktoru bylo odstraněno 99% počátečního zastoupení BDE-209 (kongeneru s 10 bromy) během 19.6 sekund při pH = 6 a proudové hustotě 184 A/m² za vzniku 84% nižších kongenerů hexa, penta a tetraBDE s dominantní složkou pentaBDE ve výsledné reakční směsi.

Závěr

Z uvedeného pojednání a obrázku (Obrázek 4), kde jsou porovnány různé postupy odbourávání, je výhoda mikroreaktoru zřejmá jak z hlediska času tak účinnosti procesu.

V reálné aplikaci má elektrochemická metoda větší omezení. V případě vodných roztoků bude třeba pracovat s rozdělenou celou, a využívat především katodickou stranu cely, neboť literatura indikuje ještě větší účinnost odbourávání v případě katodické redukce. Dalším omezením je případná přítomnost organických látek, které se mohou odbourávat preferenčně. Přítomnost koloidních suspenzí může tvořit potahy na povrchu elektrod a snižovat účinnost procesu. Zejména přítomnost disperze tuhé fáze je limitujícím faktorem pro použití EMR.

Získané výsledky z použití vybraných metod odbourávání PBDE ukazují, že všechny použité metody jsou více či méně účinné v odbourávání BDE-209 do úrovně pentaBDE kongenerů. I když pentaBDE jsou stále toxická pro životní prostředí patří do degradační řady dekaBDE.

Z hlediska praktické aplikace je potřeba prověřit možnosti těchto metod na hlubší stupeň odbourávání na úroveň preferenčně diBDE a monoBDE (které jsou i v přírodě produkovány rostlinami [3]), případně totální eliminaci bromu, případně dále. Je pravděpodobné, že k ekonomicky přijatelné debromaci PBDE na tyto úrovně bude nutné kombinovat více metod.

Poděkování

Výzkum degradace polybromovaných difenyl éterů je podporován grantovou agenturou České republiky GAČR, projekt č. GA104/09/0880.

Literatura

1. WHO/ICPS, *Conquering Suffering Enriching Humanity*, 1997, WHO: Geneve.
2. Darnerud, P.O., et al., *Polybrominated diphenyl ethers: Occurrence, dietary exposure, and toxicology*. *Environmental Health Perspectives*, 2001. **109**: p. 49-68.
3. Carte, B. and D.J. Faulkner, *Polybrominated diphenyl ethers from *Dysidea-herbacea*, *Dysidea-chlore* and *Phyllospongia-foliascens**. *Tetrahedron*, 1981. **37**(13): p. 2335-2339.