



národní
úložiště
šedé
literatury

**Využití pokročilých oxidačních procesů pro dekontaminace silně znečištěných
podzemních vod**

Krystyník, Pavel
2012

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-161340>

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

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

Datum stažení: 22.06.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .

VYUŽITÍ POKROČILÝCH OXIDAČNÍCH PROCESŮ PRO DEKONTAMINACE SILNĚ ZNEČIŠTĚNÝCH PODZEMNÍCH VOD

ADVANCED OXIDATION PROCESSES UTILIZATION FOR THE DECONTAMINATION OF HIGHLY POLLUTED GROUNDWATERS

Pavel Krystyník¹⁾, Petr Klusoň¹⁾, Pavel Mašín²⁾

1) Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 2/135, 165 02 Praha 6 – Suchdol,
e-mail: krystynik@icpf.cas.cz

1) Institute of Chemical Process Fundamentals of the ASCR, v. v. i., Rozvojova 2/135,
165 02 Prague 6 – Suchdol, Czech Republic, e-mail: krystynik@icpf.cas.cz

2) Dekonta a.s., Dřetovice 109, 273 42 Stehelčevy, e-mail: masin@dekonta.cz

2) Dekonta a.s., Dřetovice 109, 273 42 Stehelceves, Czech Republic, e-mail: masin@dekonta.cz

Abstrakt:

Tato práce je zaměřena na využití pokročilých oxidačních procesů pro odstraňování organických látek ze silně znečištěných podzemních vod, konkrétně systém využívající UV-C záření a peroxid vodíku. Organické polutanty mohou být v laboratoři nahrazeny modelovými sloučeninami, jakou je např. 4-chlorfenol. Jejich fotoindukovaná degradace s využitím UV-C záření o vlnové délce 254 nm je sledována pomocí UV-VIS spektrofotometrie, HPLC chromatografie s absorpční a fluorescenční detekcí a stanovením TOC. Výsledky s modelovými sloučeninami jsou velice slibné, neboť se dosahuje takřka nulových hodnot TOC. Reálně kontaminované vody jsou také úspěšně zpracovány, neboť hlavní sledované kontaminanty se podařilo oxidativně zcela odstranit.

Abstract:

This paper is focused on the utilization of advanced oxidation processes for groundwater treatment contaminated with various organic substances, namely UV-C/H₂O₂ system. These pollutants can be easily replaced in the laboratory by model organic compounds, such as 4-chlorophenol. Their photo-induced degradation initiated by UV-C irradiation with a wavelength of 254 nm is monitored. Analyses of reaction mixture were performed by UV-VIS absorption spectrophotometry, liquid chromatography with absorption and fluorescence detection and determination of total organic carbon (TOC). The results with model compounds are very promising because no TOC content in water is achieved. Real contaminated waters are also successfully treated and all the major contaminants were removed.

Klíčová slova:

Procesy AOP, fotodegradace, hydroxylový radikál, peroxid vodíku, UV-C záření, zpracování vody, dekontaminace

Keywords:

AOP, photodegradation, hydroxyl radical, hydrogen peroxide, UV-C irradiation, water treatment, decontamination

Úvod

V současné době existují nejen v České republice oblasti se silným znečištěním horninového prostředí. Taková místa lze nalézt zpravidla v blízkosti chemických provozů, dále tam, kde byly po dlouhou dobu deponovány nebo nevhodně skladovány ropné produkty, agrochemikálie, rozpouštědla, nebo místa, kam byly různé chemické sloučeniny dlouhodobě nevhodně odkládány. Na mnoha takových lokalitách dosahují průměrné koncentrace kontaminantů velmi vysokých hodnot.

Toto znečištění tvoří přímé ohrožení zdrojů podzemní vody a může souviset s kontaminací zdrojů pitné vody. Projekt „Reaktivní chemické bariéry pro dekontaminaci silně znečištěných podzemních vod“ (RECHEBA) se zabývá zmíněnou problematikou a tato práce je jeho významnou součástí. Jejím cílem je odstranit škodlivé organické látky z podzemních vod. Kontaminanty vyskytující se v podzemních vodách lze v laboratoři nahradit modelovými látkami, mezi něž můžeme zařadit např.

4-chlorfenol (Vlková, 2005), který je pro fotochemické a fotokatalytické účely mezinárodně zavedenou modelovou sloučeninou, 1-naftol jako zástupce kondenzovaných aromatických sloučenin a mnoho dalších.

Principem fotochemické oxidace organických sloučenin je fotoindukovaná degradace peroxidu vodíku iniciovaná UV-C zářením za vzniku $\cdot\text{OH}$ radikálů. Princip vzniku hydroxylových radikálů je znázorněn následujícími rovnicemi (Legrini, 1993):



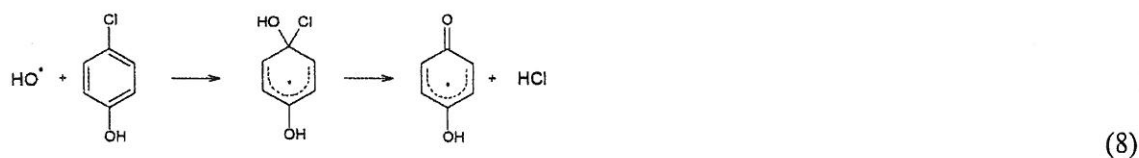
Atak organických molekul hydroxylovým radikálem může probíhat několika různými mechanismy v závislosti na typu organické molekuly (Dušek, 2010; Androozzi, 1999). První možností je atak organické molekuly doprovázený přenosem protonu. Z polutantů se stává organický radikál, který dále reaguje s kyslíkem vytvoří organický peroxyradikál:



Další možností je atak doprovázený přenosem elektronu. Tímto způsobem dochází k ataku molekul, které neobsahují dvojně vazby, ale obsahují vazbu C-X (kde X je halogen) a dojde ke vzniku hydroxylového aniontu a organohalogenovaného kationradikálu:

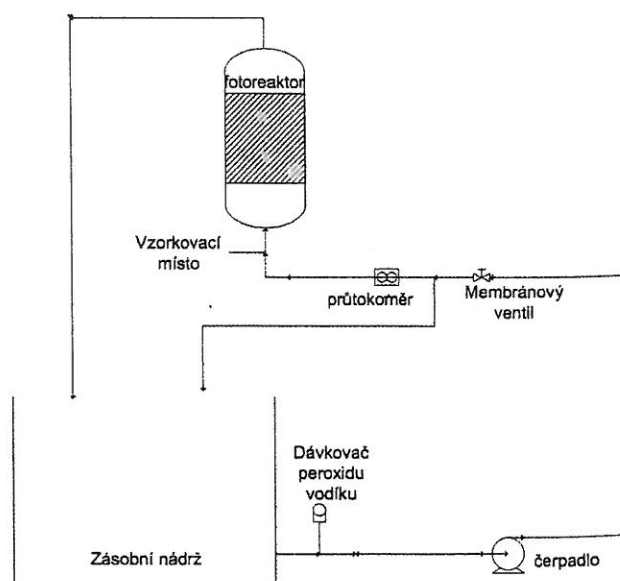


Poslední možností je atak ve smyslu elektrofilní adice a uplatňuje se především u látek obsahující dvojnou vazbu. Tímto způsobem také dochází k ataku chlorfenolů a dalších substituovaných aromatických sloučenin:



Metodika

Fotochemické oxidace jsou prováděny v průtočném reaktoru, který je tvořen trubicí z křemenného skla obklopenou 12 nízkotlakými germicidními UV-C zářivkami s maximem vyzařování při 254 nm (výrobce NARVA B.E.L./ČR, s.r.o., zářivý výkon 8 W, rozměry 16 x 288,3 mm, střední životnost 16 000 h, typ patice G5). Reakční zóna má délku 300 mm, vnitřní průměr 50 mm. Vzdálenost UV lamp od reakční zóny činí 10 mm. Vstup do reakční zóny je opatřen redistributorem kapaliny a sérií vodních sít, zaručujících rovnoměrný tok reakční zónou. Reakční uspořádání je zobrazeno na obrázku 1.

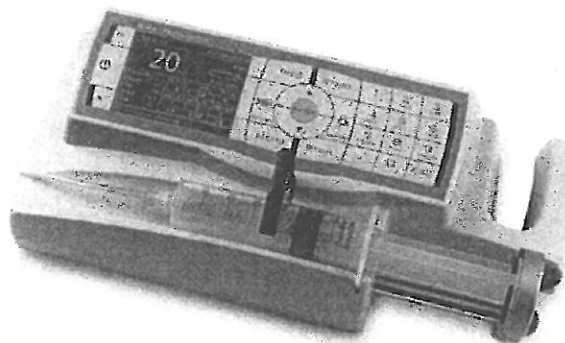


Obr. 1: Experimentální uspořádání fotooxidačního reaktoru

Ze zásobní nádrže se odstředivým čerpadlem přivádí zásobní roztok do spodní části reaktoru, kde je zajištěn rovnoměrný tok. Po průchodu reakční zónou je zásobní roztok přiváděn zpět do zásobní nádrže. Dále je do zásobního roztoku přes trojcestný ventil dávkován peroxid vodíku ještě před hlavním čerpadlem a do reaktoru již putuje společně s čištěnou kapalinou. Odstředivé čerpadlo a následně reaktorový redistributor napomáhají homogenizaci zásobního roztoku a peroxidu vodíku tvořící reakční směs.

Experimentální část probíhala s modelovými sloučeninami, jakými může být např. 4-chlorfenol, který je pro fotochemické a fotokatalytické experimenty mezinárodně uznávaným standardem. Obsahuje aromatické jádro, které je obecně obtížněji rozložitelné než alifatické uhlovodíky, dále obsahuje chlor a -OH skupinu, která napomáhá dobré rozpustnosti ve vodných prostředích. Po ověření pracovního režimu oxidační jednotky s modelovými látkami se přistoupilo také na experimenty s reálně kontaminovanými vodami, kde jako kontaminanty dominovaly především polyaromatické nebo polychlorované uhlovodíky.

Byly prováděny dva typy fotooxidačních experimentů, v jednom byl peroxid vodíku do reakční směsi přidán pouze na začátku experimentu, v druhém byl přidáván kontinuálně konstantní rychlostí. Pro kontinuální dávkování peroxidu byla použita infuzní pumpa Technic I. Hlavní výhodou injekční pumpy zobrazené na obrázku 2 je široká škála rychlosti dávkování, neboť její rozsah je 1-999 ml/h a trvale udržuje konstantní rychlost. Displej ukazuje okamžitý stav dávkování a lze jej v průběhu experimentu kdykoliv změnit podle potřeby.



Obr. 2: Injekční pampa pro dávkování peroxidu vodíku

Při oxidativním rozkladu organických látek se vychází z předem definovaných podmínek, které shrnuje tabulka 1.

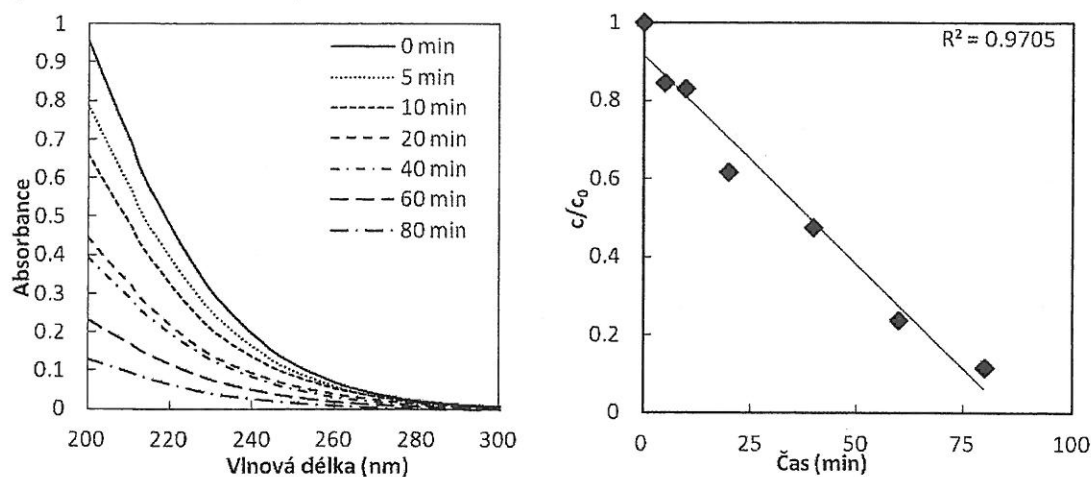
Tab. 1: Základní reakční podmínky

| Parametr | Hodnota |
|----------------------------|--|
| Objem reakční směsi | 20 l až 40 l v závislosti na typu měření |
| Teplota | Laboratorní |
| Průtok | 25,5 l/min |
| Koncentrace modelové látky | 0,1 – 1 mmol/l (odpovídá cca 10 – 100 ppm TOC) |
| Čas experimentu | 300 min |
| Počet UV lamp | 12 |
| Množství peroxidu vodíku | 25 ml (jednorázový i kontinuální přídavek) |

Z tabulky 1 také vyplývají jednotlivé procesní parametry, které byly v rámci modelových sloučenin testovány. Průběh fotooxidačních experimentů byl sledován pomocí UV-VIS spektrofotometrie, byl zjišťován celkový organický uhlík (TOC), pokles koncentrace modelových látek se sledoval pomocí HPLC (kapalinová chromatografie).

Výsledky a diskuze

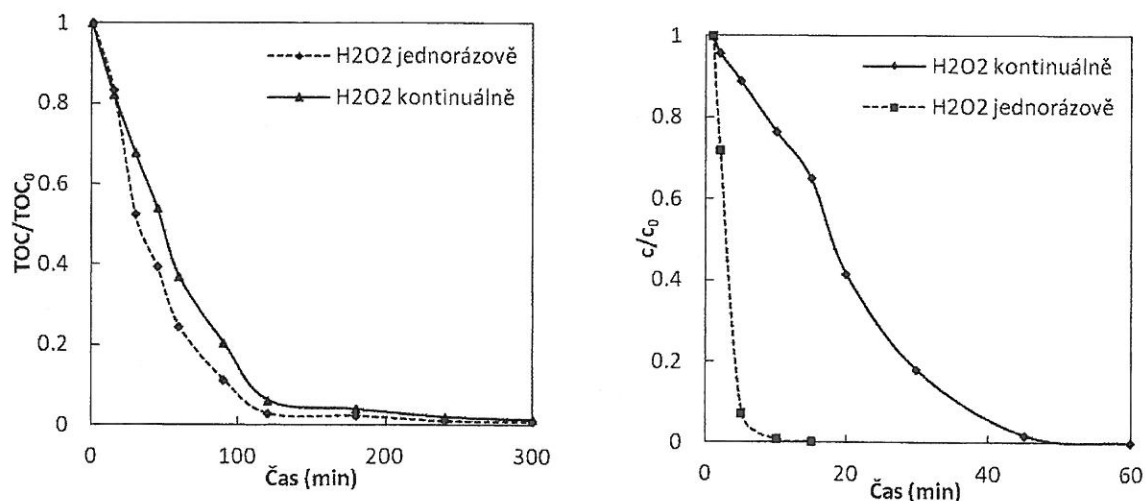
Základní provozní charakteristika reaktoru se zjišťuje pomocí degradace vodného roztoku peroxidu vodíku. Tento slepý experiment udává informaci o rychlosti rozkladu peroxidu vodíku v daném reakčním systému a poskytuje údaje o dílčí kinetice procesu. Základní slepý pokus byl prováděn s reakčním objemem 10 l, kde objem peroxidu vodíku činil 10 ml, jeho počáteční koncentrace tak činila 10 mmol/l. Průběh degradace vodného roztoku peroxidu se sleduje pomocí UV-VIS spektrofotometrie.



Obr. 3: Fotodegradace vodného roztoku peroxidu vodíku: vlevo – změna absorpčního spektra v čase; vpravo – kinetika degradace

Z obrázku 3 je zřejmé, že ozařování vodného roztoku peroxidu vede k jeho okamžitému rozkladu. Z levé části obrázku 3 je zřejmá postupná změna absorbance reakční směsi, kterou dokládá pravá část obrázku 3, která znázorňuje kinetiku rozkladu peroxidu vodíku. Z jejího přímého průběhu tak vyplývá, že sleduje trend reakcí probíhající kinetikou nultého řádu, tzn. že fotodegradace peroxidu vodíku UV-C zářením je nezávislá na jeho počáteční koncentraci. Obrázek také dokládá, že po spuštění ozařování reakční směsi dochází k rozkladu na hydroxylové radikály (rovnice 1), které následně poslouží k okamžitému ataku organických molekul (rovnice 5, 7, 8).

Základní sledovaný parametr byl způsob dávkování peroxidu vodíku. Vycházelo se z reakčních podmínek uvedených v tabulce 1, kde jednorázový přírůstek peroxidu vodíku 25 ml na počátku experimentu odpovídal rychlosti 5 ml/h. Obrázek 4 pak ukazuje jednak průběh TOC a jednak rychlost úbytku koncentrace výchozí látky v obou případech.



Obr. 4: Vliv způsobu dávkování peroxidu vodíku: vlevo – vliv na průběh TOC; vpravo – vliv na kinetiku odbourávání výchozí látky 4-CP

Z levé části obrázku 4 vyplývá, že způsob dávkování peroxidu vodíku nemá příliš velký vliv na průběh TOC křivek. Je vidět, že jejich průběhy jsou si velmi podobné a rozdíly mohou být zapříčiněny pouze analytickou chybou přístroje. Naproti tomu pravá část obrázku znázorňuje kinetiku odbourávání 4-CP jako modelové sloučeniny a je zřejmé, že způsob dávkování peroxidu vodíku tuto kinetiku ovlivňuje značným způsobem. Pro výpočet kinetiky odbourávání organických látek se vycházelo z obyčejné diferenciální rovnice:

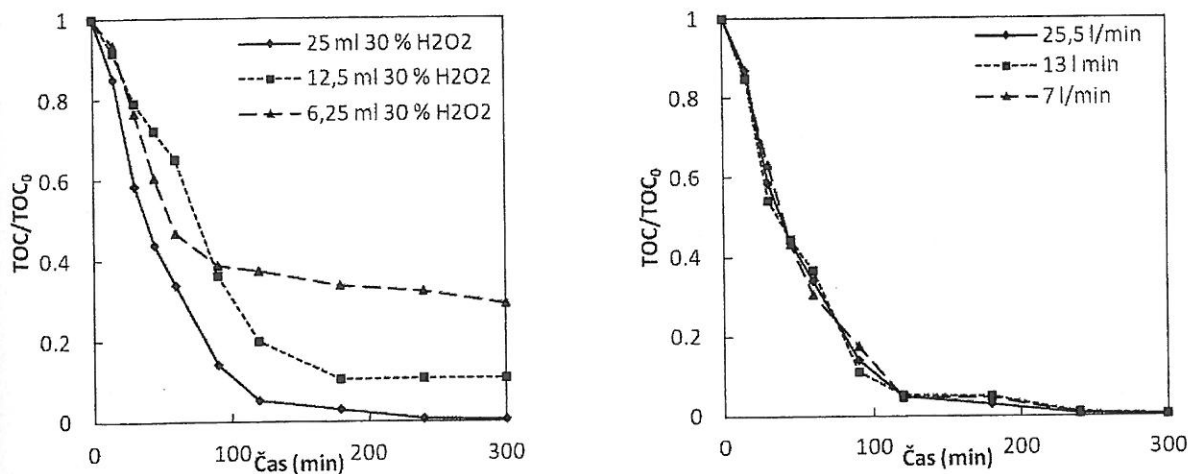
$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^n \quad (9)$$

kteřá byla upravena na integrální tvar, kde koncentrace výchozí látky je funkcí času:

$$c_A = c_{A0} \cdot [1 + (n-1) \cdot c_{A0}^{n-1} \cdot k \cdot t]^{-\frac{1}{n-1}} \quad (10)$$

kde: c_A je koncentrace výchozí látky v čase t , c_{A0} je počáteční koncentrace výchozí látky, k je rychlostní konstanta, n je řád reakce. Z výsledků těchto rovnic vyplývá, že způsob přidavku peroxidu vodíku ovlivňuje řád reakce vzhledem k výchozí látce. Zatímco při jednorázovém přidavku peroxidu vodíku vykazovala kinetika degradace 4-CP nultý řád, při kontinuálním přidavku pak kinetika vykazovala nultý až první řád, tzn., že má prvky z obou kinetik, ale ani jedna není v majoritě. Podobně byla také prokázána kinetika nultého řádu pro degradaci peroxidu vodíku, jež je reprezentována pravou částí obrázku 3.

Dále probíhalo testování různých procesních parametrů na průběh oxidací, např. vliv počáteční koncentrace výchozí látky, rychlost průtoku, objem reakční směsi, relativní intenzita vyzařování UV lamp (nahrazena různým počtem zapnutých lamp), množství přidaného peroxidu vodíku. Některé parametry pak měly významný vliv na rychlost totální oxidace, některé byly méně významné.



Obr. 5: Vliv některých procesních parametrů na TOC: vlevo – vliv množství přidaného peroxidu vodíku; vpravo – vliv průtoku

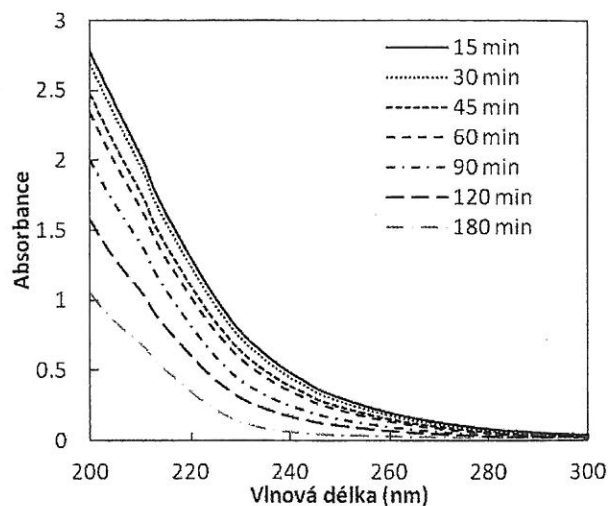
Obrázek 5 zobrazuje vliv některých procesních parametrů. Levá část znázorňuje vliv přidávaného množství peroxidu vodíku do kontaminované vody, přičemž je vidět, že vliv je velmi významný. Při snížení množství peroxidu vodíku dojde k jeho úplné spotřebě pro reakci a bez jeho přítomnosti žádné další oxidační reakce nebudou, a tudíž se nedosáhne úplné oxidace organických látek. Naproti tomu pravá část ukazuje vliv průtoku, který se ukázal jako zástupce nevýznamných parametrů. Snižováním průtoku se zvyšuje doba zdržení v aktivní reakční zóně a z výsledků vyplývá, že ve stávajícím reakčním uspořádání dochází ke vzájemné kompenzaci. Ve své podstatě se tento reakční systém blíží dokonale míchanému vsádkovému reaktoru a zřejmě z toho důvodu je vliv průtoku zanedbatelný.

Po ověření funkčnosti oxidační jednotky s modelovými sloučeninami se přistoupilo na experimenty s reálně kontaminovanou vodou. Tato voda byla jímána z areálu bývalé DEZA Ostrava, kde hlavní kontaminanty vycházejí z řad polyaromatických uhlovodíků (naftalen, phenatren, anthracen, fluoranthen, pyren a další), dále BTEX frakce. Pro experimenty s reálně kontaminovanou vodou byl pro zpracování použit podobně jako v předchozích případech reakční objem 20 l a celkový

jednorázový přírůvek na počátku experimentu 25 ml. Doba experimentu byla stanovena na 180 min. Jak je z tabulky 1 zřejmé, oxidace organických látek v reálně kontaminované vodě je účinná. Postupné odbourávání těchto látek z vody bylo zachyceno spektrální analýzou, která dokládá postupný pokles absorbance reakční směsi v závislosti na době oxidačního experimentu a tato závislost je znázorněna na obrázku 6.

Tab. 2: Příklad vstupních a výstupních dat pro reálně kontaminovanou vodu z lokality DEZA Ostrava

| | Vstup | Výstup | Jednotky |
|------------------|-------|--------|----------|
| ΣPAH | 66,7 | < 0,03 | μg/l |
| Naftalen | 0,648 | < 0,03 | μg/l |
| Phenantren | 48,8 | < 0,03 | μg/l |
| Antracen | 4,62 | < 0,03 | μg/l |
| Fluoranthen | 8,16 | < 0,03 | μg/l |
| Pyren | 4,09 | < 0,03 | μg/l |
| Benzo(a)antracen | 0,212 | < 0,03 | μg/l |
| Chrysen | 0,164 | < 0,03 | μg/l |
| Σ BTEX | 200 | < 1 | μg/l |
| Toluen | 9,2 | < 1 | μg/l |
| Ethylbenzen | 1,3 | < 1 | μg/l |
| Xyleny | 189 | < 1 | μg/l |



Obr. 6: Vývoj absorbance DEZA vody při oxidačním experimentu

Závěr

Ze získaných výsledků je zřejmé, že fotoindukovaná degradace organických látek má velký potenciál, neboť na modelových sloučeninách byla prokázána totální oxidace, čili výsledný stupeň TOC byl nižší než 1 mg/l. Z testování procesních parametrů je zřejmé, že ve stávajícím reakčním uspořádání mají některé významný vliv, některé pak již méně významný. Užitečnost a aplikovatelnost této metody na reálné kontaminace dokládají výsledky testované vody z lokality DEZA Ostrava, kde se podařilo snížit obsah kontaminantů pod mez detekce, tudíž je z vody zcela odstranit.

Poděkování

Práce byly realizovány za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu (projekt Recheba, ev. č. FR-TII/065).

Literatura:

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. 1999. Advanced oxidation processes for water purification and recovery. Catal. Today 53, pp 51-59.

Dušek L. 2010. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chem. Listy* 104, pp. 846-854.

Legrini O., Oliveros E., Braun A. M., 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93, pp. 671-698.

Vlková L., Círka V., 1999. Chlorované fenoly a způsoby jejich degradace. *Chem. Listy* 99, pp. 125-130.

16496 (23/10/13

SBORNÍK KONFERENCE

INOVATIVNÍ SANAČNÍ
TECHNOLOGIE
VE VÝZKUMU A PRAXI
V

PRAHA, 17.-18. 10. 2012