

OZONIZÁCIA FENOLU KATALYZOVANÁ LÚŽENCOM

OZONIZATION OF PHENOL CATALYZED BY BLACK MUD

Autori: Ing. Maroš Soldán, PhD., Bc. Monika Chelebčoková
Pracovisko: Katedra environmentálneho a bezpečnostného inžinierstva,
Materiálovotechnologická fakulta STU
Adresa: J. Bottu 24, 917 24 Trnava, Slovensko
Tel/Fax.: 00421 33 5521063, E-mail: maros.soldan@stuba.sk

Abstract

Ozonizácia je často používanou metódou pri úprave vody. Patrí medzi tzv. progresívne oxidačné metódy, ktoré vykazujú maximálnu účinnosť pri minimálnom negatívnom vplyve na životné prostredie. Priemyselné odpadové vody bývajú veľmi často znečistené fenolickými látkami, ktoré predstavujú značné environmentálne aj zdravotné riziká. Lúženec je odpad z výroby niklu, ktorý je v súčasnosti nevyužívaný. Keďže je zložený v prevažnej miere z oxidov vykazujúcich dobré katalytické vlastnosti, zamerali sme sa na jeho využitie pri zvýšení účinnosti odstraňovania fenolu ozonizáciou.

Ozonization is wide used in the technology of water treatment. It is a progressive oxidation method which exhibits maximum efficiency with minimal negative influence on environment. Industrial wastewaters are often contaminated with phenolic compounds that have serious environmental and health risks. Black mud is a waste from nickel production which is unused nowadays. It consists of several oxides with excellent catalytic properties. Therefore we aimed our study on its use for improvement of phenol removal by ozonization.

Key words

fenol, lúženec, ozonizácia, katalyzátor

phenol, black mud, ozonization, catalyst

Úvod

V niklovej huti v Seredi (v ktorej bola výroba definitívne zastavená v 1994 roku) sa vyrábala 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 uhličitanu amónneho, po čom prešiel do roztoku vo forme amokomplexu. Z roztoku sa odfiltrovalo nerozpustné železo a pôsobením vodnej pary sa získal nerozpustný zásaditý uhličitan nikelnatý, ktorý sa odfiltroval. Uhličitan nikelnatý sa rozpustil v kyseline sírovej a z roztoku sa elektrolyticky získaval nikel.

Lúženec vznikol po vylúhovaní niklu a kobaltu z lateritickej železoniklovej rudy. Tento lúženec s obsahom chrómu a zbytku niklu je v podstate železný koncentrát nasledovného

chemického zloženia (tab. 1). Ročný výskyt lúženca bol okolo 300 kt a jeho zásoby sa odhadujú na 5.6 milióna ton.

ZLOŽENIE LÚŽENCA

Tabuľka 1

Zložka	w [hm %]	Zložka	w [hm %]
SiO ₂	17,57	FeO	25,63
C	0,50	BaO	< 0,01
Al ₂ O ₃	4,99	Fe ₂ O ₃	38,50
S	0,017	Ni	0,24
Mo	3,19	Cr ₂ O ₃	3,31
CaO	3,20	Cu	< 0,01
K ₂ O	0,35	Pb	0,01
MnO	0,52	TiO ₂	0,17
Na ₂ O	0,23	Zn	0,01

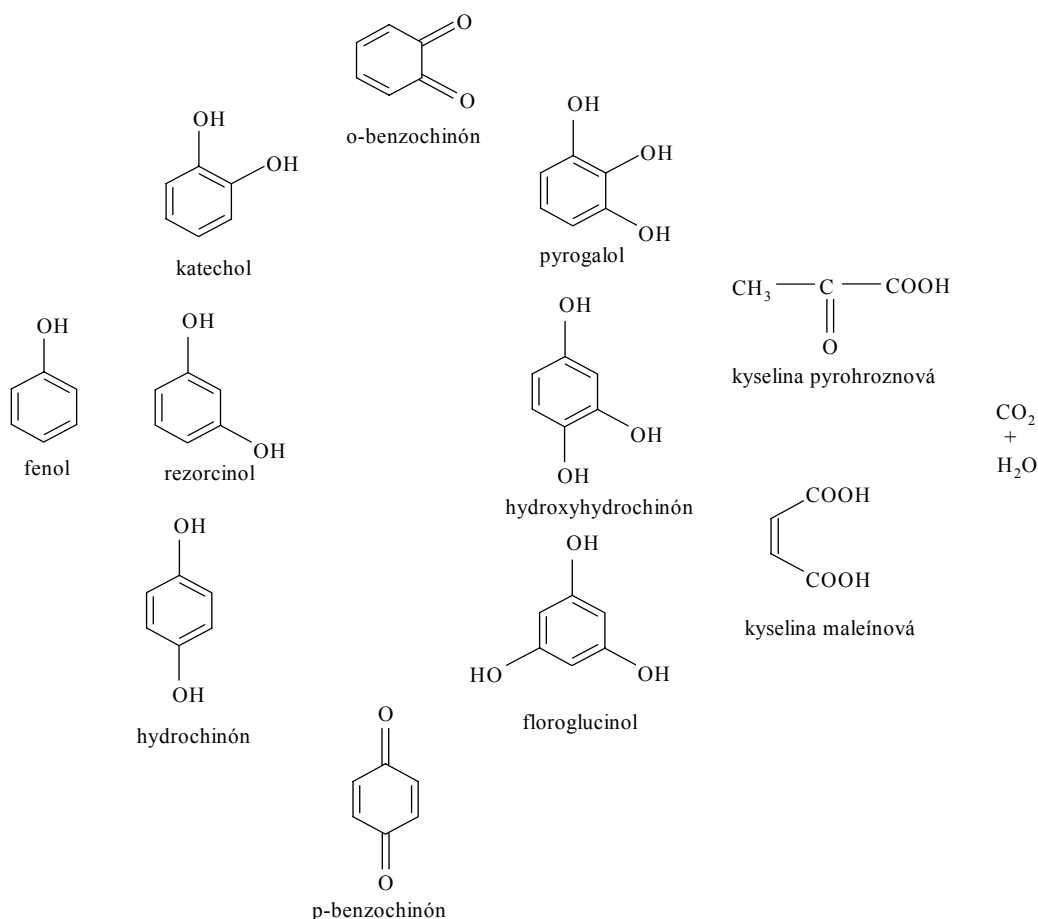
Hoci sa výroba niklu a kobaltu v NH Sered' už zastavila, ostali po nej nedoriešené problémy. Okrem odlučovania škodlivín s exhalátov táto výroba produkovala tuhý odpad - lúženec s obsahom 78 % železa vo forme oxidu železitého a železnateho. Hoci predstavuje temer 95 % oxidov železa, je nepoužiteľný vo výrobe železa pre obsah (do 3 %) chrómu.

V mnohých krajinách sa ozón používa na dezinfekciu pitnej vody a na oxidáciu niektorých polutantov priemyselných odpadových vôd. Ozón je selektívny oxidant a záleží od druhu znečistenia a od chemickej podstaty látok či môžeme na oxidačnú degradáciu výhodne použiť ozón. Ozón reaguje s organickými znečisteninami vo vode dvomi cestami: priamou cykloadičnou reakciou (ide najmä o nenasýtené systémy ako sú alkény a azofarbivá), ktorá v konečnom dôsledku vedie k oxidácii alkénu na odpovedajúce karbonylové zlúčeniny, alebo reaguje nepriamymi reakciami, pomocou reaktívnych kyslíkových radikálov (ROS), ktoré v závislosti od pH prostredia v priebehu ozonizácie vznikajú (napríklad hydroxylový radikál HO[•]). Produkcia hydroxylových radikálov týmto oxidačným systémom je dôležitým krokom pre degradáciu organického znečistenia vody [2].

Na obrázku 1 je znázornený mechanizmus degradácie fenolu ozónom.

Experiment

Vzorky fenolu s počiatočnou koncentráciou 100 mg/l boli podrobené ozonizácii v rôznych časoch. Koncentrácia ozónu v reaktore bola stanovená o-tolidínovou metódou (0,023 mg/l). Na urýchlenie ozonizačného procesu bol pridávaný lúženec v rôznych množstvách (0,1 – 1 g). Koncentrácia fenolu po ozonizácii bola stanovená chromatograficky prístrojom HPLC Hitachi (kolóna SEPARON SGX, 7µm, mobilná fáza metanol/voda (7:3), UV detektor (280 nm)).



Obr. 1. Mechanizmus oxidačnej degradácie fenolu

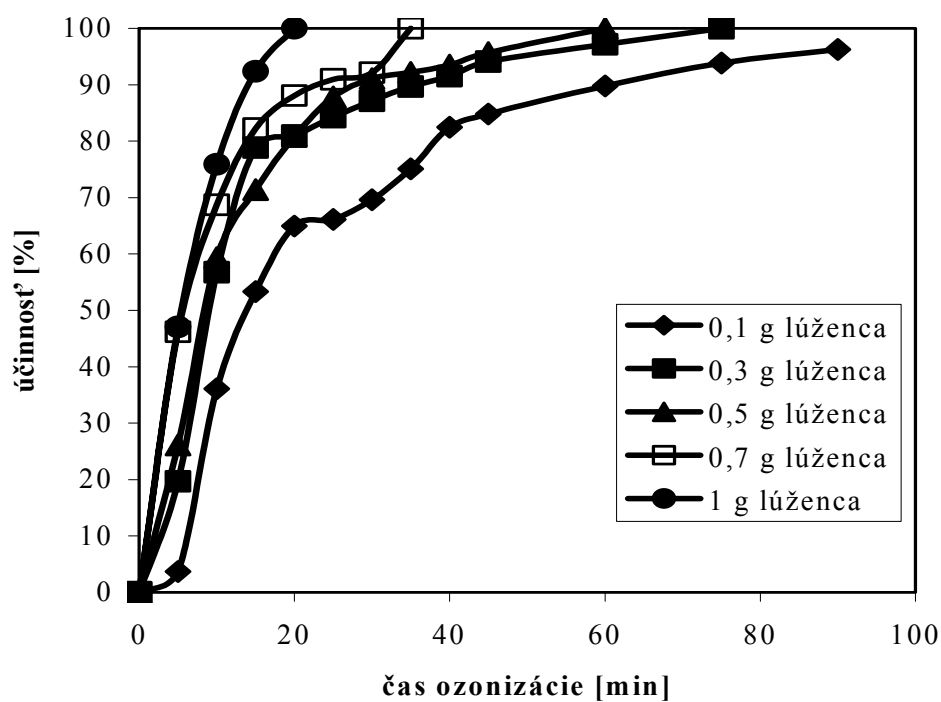
Výsledky a diskusia

Katalytické vlastnosti 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 [3, 4]:

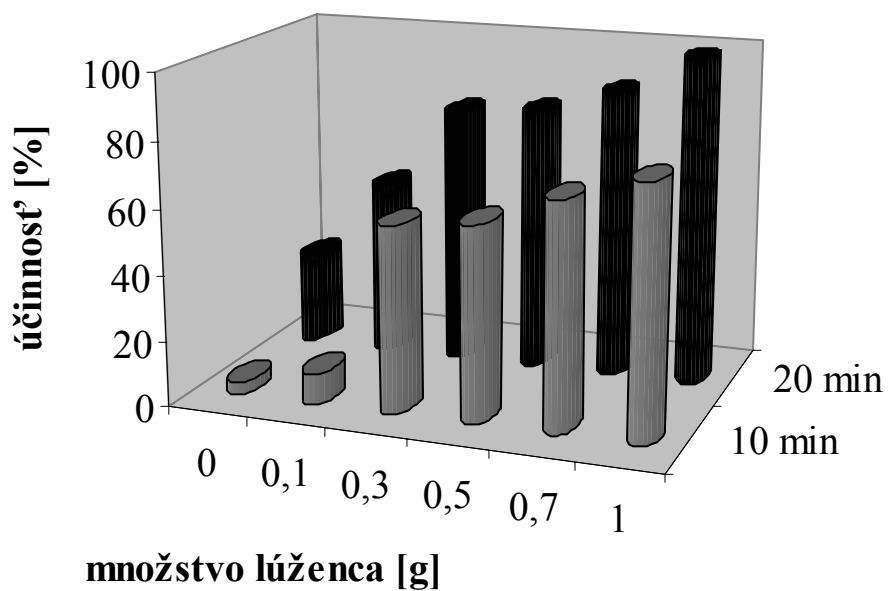
- medzi dvoma adsorbovanými časticami,
- medzi radikálom v roztoku a adsorbovaným substrátom,
- medzi radikálom viazaným na povrchu častice a substrátom v roztoku,
- medzi časticami v roztoku.

O spôsobe reakcie rozhoduje chemická povaha reagujúcich častíc resp. ich schopnosť adsorpcie na povrchu katalyzátora. Častice katalyzátorov, ktoré sa nachádzajú v lúženci a červenom kale majú obvykle nízku schopnosť adsorbovať organické polutanty, a preto sa organické látky, označované ako terčové, vyskytujú v nízkych koncentráciách na adsorpčných centrách katalyzátora, kde samotná degradácia prebieha. Dalo by sa predpokladať, že ozonizácia nebude použitím týchto katalyzátorov výrazne urýchlená [5].

Experimenty však potvrdili vynikajúce katalytické vlastnosti lúženca. Z nasledovných grafov možno vidieť, že čas potrebný na úplne odstránenie fenolu sa radikálne zmenšil (prídavkom 1 g lúženca z 90 na 20 minút). Pozorovala sa tiež závislosť od množstva pridaného katalyzátora, pričom so stúpajúcim množstvom bola účinnosť ozonizácie vyššia.



Obr. 3. Závislosť účinnosti odstraňovania fenolu od času ozonizácie pri rôznych prídavkoch lúženca



Obr. 4. Porovnanie účinnosti odstraňovania fenolu ozonizáciou s prídavkom a bez prídavku lúženca v rôznych časoch pôsobenia ozónu

Záver

Zistili sme, že lúženec môže byť využitý ako katalyzátor 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.

Zoznam bibliografických odkazov:

- [1] MICHALÍKOVÁ, F. In *Acta Montanistica Slovaca*, 1999, 4, s. 281-288.
- [2] MURRAY Ch. A., PARSONS S.A. In *Chemosphere*, 2004, 54, s. 1017-1023.
- [3] VILLASENOR J., REYES P., PECCHI G. In *Catalysis Today*, 2002, 76, s. 121-131.
- [4] ESPLUGAS S., GIMENEZ J., CONTRERAS S., PASCUAL E., RODRIGUEZ E. In *Water Research*, 2002, 36, s. 1034-1042.
- [5] MICHALÍKOVÁ, A., SOLDÁNOVÁ, Z. Úprava odpadových vôd s obsahom fenolových látok. In *Zborník prednášok z V. odborného seminára Monitorovanie a hodnotenie stavu životného prostredia*. Zvolen: 2004, s. 109-113.