

## THE AOX DEHALOGENATION BY ZERO-VALENT NANOIRON IN WASTE WATER

### DEHALOGENACE AOX NULMOCNÝM ŽELEZEM V PRŮMYSLOVÝCH ODPADNÍCH VODÁCH

**Lenka Lacinová 1), Tomáš Lederer 2)**

1) TUL, FM, NTI, Studentská 2, 461 14 Liberec, e-mail: lenka.lacinova@tul.cz

2) AQUATEST a.s., Geologická 4, 152 00 Praha 5

#### **Abstract:**

AOX (Asorbable Organically Bound Halogens) is group of halogenated compounds (both plain molecules as trichlormethane, chlorphenols, chlorbenzenes and complex molecules as furanes and dioxines). Some of this compounds are toxic, carcinogenic and have the bioaccumulative effect. This compounds have the anthropogenic origin, main AOX producers are paper mills, less textile and chemical industries.

There were cooperation of VITO (Belgium) and AQUATEST (CR) on project AQUFIT4USE. One part of this project was testing new way of dehalogenation of AOX by different type of zero valent iron in different type of waste water.

In this articles are presented some information and results of concentration and kinetic batch tests, which was provided on 15 waste water samples with using 5 types of zero valent iron (granular, 2 types of powder iron and 2 types of nanoiron) in laboratory TUL.

The best effectiveness of AOX dehalogenation and dehalogenation velocity was for nanoiron, effectiveness varied by type of waste water. Next step will be design of pilot plant reactor and long-term testing in this reactor.

#### **Keywords:**

AOX, zero valent iron, waste water

#### **Úvod**

Organické sloučeniny označované jako AOX (Adsorbable Organically Bound Halogens) jsou velká skupina halogenovaných látek, které mohou být adsorbovány z vody na aktivní uhlí. Mezi tyto látky patří jak jednoduché těkavé látky jako chloroform, chlorfenoly a chlorbenzeny, tak složité molekuly jako furany a dioxiny. Tyto látky se mohou velmi lišit svými toxickými vlastnostmi, některé z nich jsou vysoce nebezpečné, toxické a karcinogenní a mohou mít schopnost bioakumulace. Jedná se o látky antropogenního původu, přičemž hlavním zdrojem látek AOX je průmysl papíru a celulózy, v menší míře pak mohou vznikat při chlorování vody, v textilním a chemickém průmyslu.

Ve spolupráci s výzkumným ústavem VITO (Belgie) a firmou AQUATEST a.s. byly v laboratoři TU prováděny testy použitelnosti nulmocného železa (ZVI) na dehalogenaci AOX. Nejprve byly prováděny screeningové testy pro zjištění účinnosti metody a pro výběr vhodného materiálu pro další testy (ZVI, odpadní vody). Dále byly prováděny koncentrační a kinetické testy na vybraných odpadních vodách.

Pro testování bylo použito celkem pět různých typů ZVI o různé velikosti částic, a to granulované železo (označení G), mikroželezo (označení P1 – Sweeden a P2 – BASF) a dále nanoželezo Nanofer 25 (označení OL) a RNIP - 10E (označení TODA).

Testování bylo prováděno na celkem 15 vzorcích odpadních vod, které se lišily původem, složením matrice (obsah barviv, bromovaných látek, organická fáze atd.) a celkovým obsahem AOX. Přehled použitých odpadních vod je uveden v tabulce č. 1.

**Tabulka č. 1** Přehled použitých odpadních vod

Vzorek	Průmyslový zdroj	Typ odpadní vody	AOX (ppm)
1	Chemický podnik 1	Nátok na čističku	1.7
2	Chemický podnik 1	Odtok z čističky	0.22
3	Papírenský podnik 1	Nátok na čističku	0.32
4	Papírenský podnik 1	Odtok z čističky	0.18
5	Textilní podnik 1 Jablonec	Nátok na čističku	2.3
6	Textilní podnik 1 Jablonec	Odtok z čističky	0.3
7	Textilní podnik 2 Tekstina	Odtok z podniku	0.81
8	Textilní podnik 3 Svlanit	OV ze světlého barvení	0.71
9	Textilní podnik 3 Svlanit	OV z tmavého barvení	1.6
10	Chemický podnik 1	Koncentrovaný vzorek 2	28000
11	Chemický podnik 1	Koncentrovaný vzorek 6	23
12	Textilní podnik 4 vzorek 18	Odtok	0.67
13	Textilní podnik 5 vzorek 19	Odtok	1.5
14	Textilní podnik 6 vzorek 20	Koncentrovaný vzorek	4600
15	Textilní podnik vzorek 21	Koncentrovaný vzorek	6500

### Metodika testů

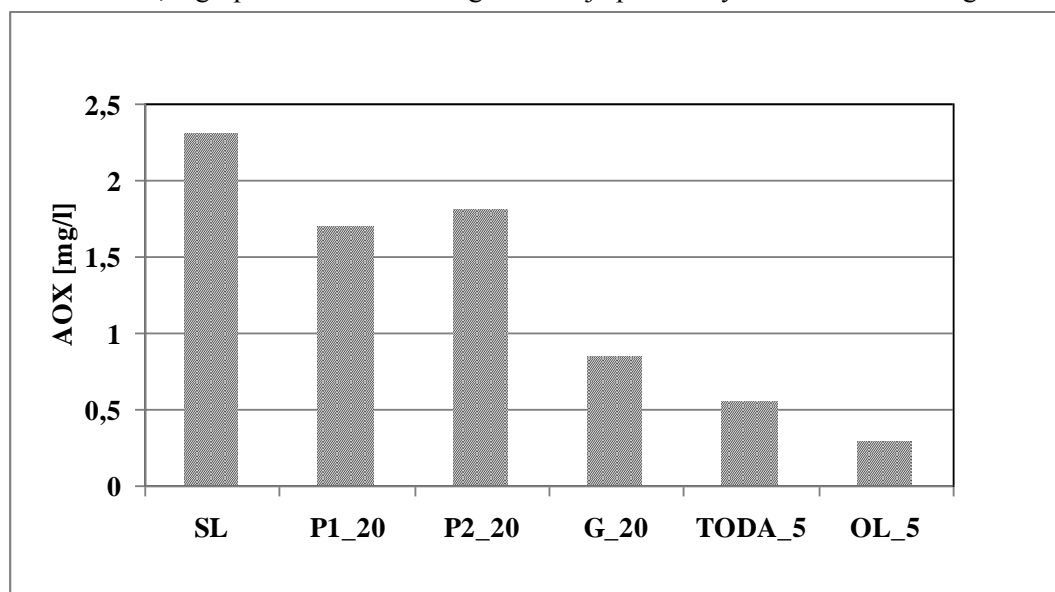
Pro testy byly používány 500ml skleněné reakční nádoby s teflonovým uzávěrem, vzorky byly třepány na rotační třepače s dobou zdržení v krajní pozici 1 minuta, při 20°C.

Práškové a granulované železo bylo dávkováno navažováním, suspenze nanoželeza pipetováním, vždy bylo souběžně prováděno slepé stanovení. Pro screening a koncentrační test byly vzorky odebírány pro analýzu po 72 hodinách po aplikaci ZVI, pro kinetický test celkem v 6 odběrových časech (pro každý odběrový čas byla k dispozici vzorkovnice se slepým stanovením a vzorkovnice s nadávkovaným ZVI). Ve stejném okamžiku jako odběr vzorků probíhalo měření pH a ORP. Analýza byla prováděna v akreditované laboratoři firmy AQUATEST a.s. podle ČSN EN ISO 9562.

Vyhodnocování testů probíhalo na základě změn v obsazích AOX. Pomocnými parametry byly hodnoty pH a ORP.

### Screeningové testy

Test byl proveden celkem na 9 vzorcích odpadních vod z textilního, papírenského a chemického průmyslu, testováno bylo 5 typů nulmocného železa. Použitá koncentrace byla 20 g/l pro mikro- a granulované železo, 5 g/l pro nanoželezo. Na grafu č. 1 je příklad vyhodnocení screeningového testu.



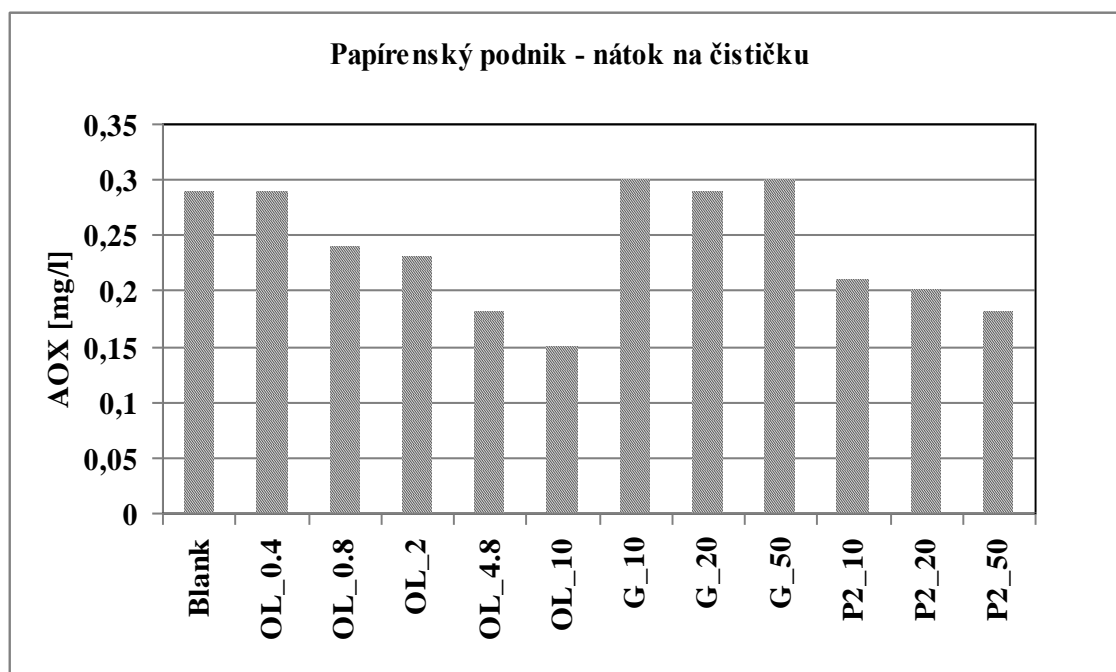
**Graf č. 1** Vzorek z textilního podniku ČR - nátok na čističku – screeningový test

Účinnost jednotlivých ZVI se lišila podle typu odpadní vody. Na základě provedených testů lze říci, že čím složitější byla matrice (neplatí pro českou textilku), tím méně průkazné byly výsledky testů. Dále lze konstatovat, že nanoželeza byla i při 4x nižší koncentraci ve všech případech mnohem účinnější než práškové a granulované ZVI. S výjimkou odpadní vody z chemického průmyslu bylo nanoželezo Nanofer (značené OL) účinné ve všech případech. Prášková železa P1 a P2 mají srovnatelný účinek, granulované ZVI mírně horší nebo srovnatelný účinek.

Pro další testy koncentrační a kinetické byla vybrána železa označená jako G, P2 a OL.

### Koncentrační testy

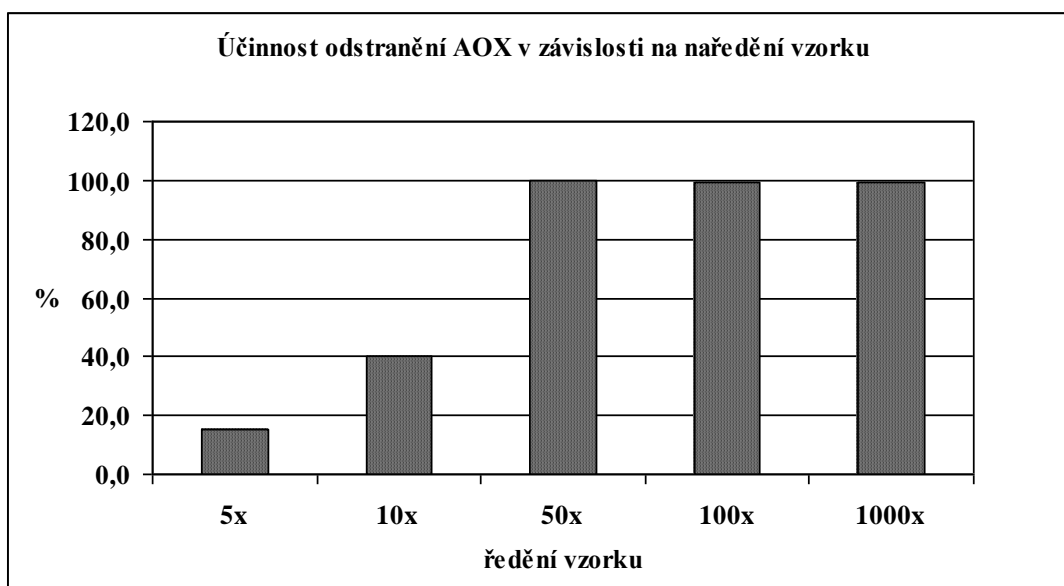
Na základě předchozích screeningových testů bylo pro koncentrační testy vybráno jednak granulované železo G a práškové železo P2, která byla pro tyto testy dávkována ve třech různých koncentracích, a to 10, 20 a 50g/l, a dále nanoželezo NANOFER 25 (označení OL), které bylo dávkováno celkem v pěti různých koncentracích, a to 0,4, 0,8, 2, 4,8 a 10g/l.



**Graf č. 2** Vzorek papírenský podnik - nátok na čističku – koncentrační test

Jasná koncentrační závislost byla pozorována pro nanoželezo u všech testovaných vod, méně zřetelná byla pro práškové (pro 1 vodu) a granulované železo (viz graf č. 2). U extrémně vysokých obsahů AOX není zřetelný žádný efekt použití ZVI vzhledem k použité dávce železa. Přídavek železa ovlivňuje původní obsah AOX v rámci chyby analytického stanovení. Tyto vzorky je nutné předem ředit.

Pro ověření tohoto poznatku byl použit vzorek č. 15, s původním obsahem AOX 6500 mg/l, k němu bylo nadávkováno 5g/l nanoželeza Nanofer 25. Výsledek je uveden na grafu. č. 3.



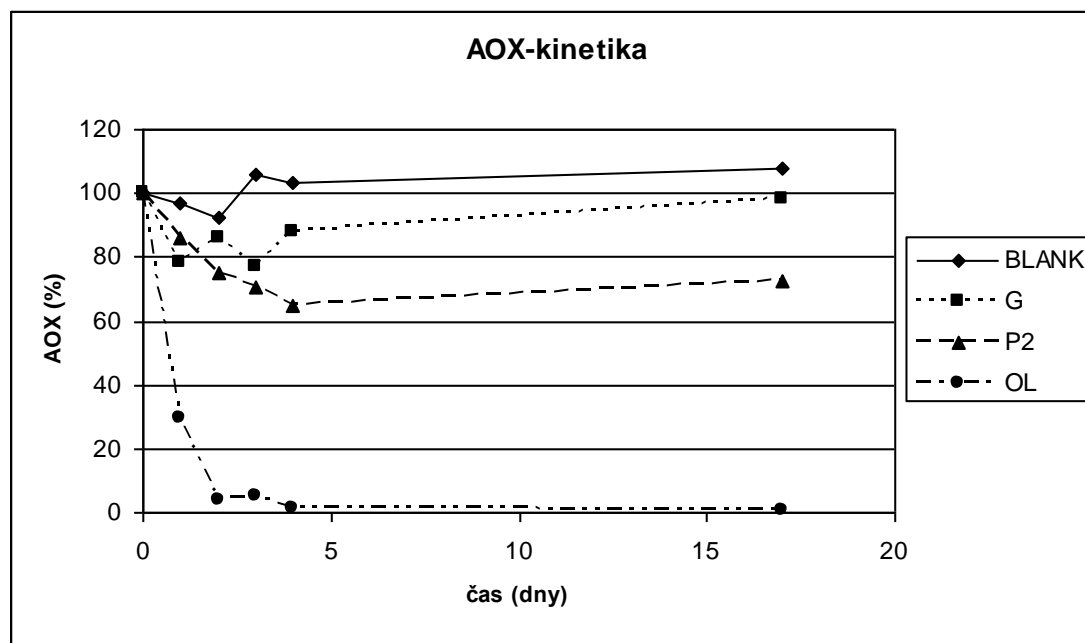
Graf č. 3 Vzorek textilní podnik - vliv ředění vzorku na účinnost odstranění AOX

Z grafu je patrná silná závislost účinnosti odstranění AOX na ředění vzorku, resp. absolutní dávce železa vzhledem k přítomné koncentraci AOX, kdy už po naředění 50x stoupne účinnost až na 99 %. Z provedených experimentů je zřejmé, že aplikovaná dávka železa (5 g/l) je dostatečná při 50násobném ředění (130 mg/l AOX), při 10násobném ředění (650 mg/l) dochází k eliminaci pouze 40 % původní koncentrace, tedy cca 260 mg/l AOX.

Optimální míru ředění je nutné zjistit vždy pro konkrétní typ odpadní vody.

#### Kinetické testy

Kinetický test byl proveden zatím na jednom vzorku odpadní vody (vzorek č. 15, 100x naředěný). Výsledky testu ukazují, že reakce je rychlá, k podstatnému poklesu obsahu AOX došlo v prvních pěti dnech po aplikaci ZVI, dále se koncentrace již významně nemění.



Graf č. 4 Vzorek textilní podnik - kinetický test

Výsledky tohoto testu ukazují, že při použitých dávkách železa (5 g/l nanoželezo a 20 g/l mikroželezo) byla eliminace AOX mikroželezem jen částečná, zatímco u nanoželeza došlo k eliminaci více jak 90% AOX v průběhu prvních 2dní.

### **Závěr**

Předmětem experimentální studie byly zkoušky reduktivní dehalogenace AOX s celkem 15 vzorky průmyslových odpadních vod z chemického, textilního a papírenského průmyslu. Práce vychází z postupných kroků, které zahrnují:

- Primární screeningové testy pro vytipování účinných vzorků nano-, mikro- a granulovaného železa a výběr vhodných typů odpadních vod.
- Koncentrační testy pro ověření nutných dávek nulmocného železa vzhledem k přítomné koncentraci AOX.
- Kinetické testy pro zjištění rychlosti reduktivních procesů a následně nutných reakčních objemů.

Na základě screeningových testů bylo zjištěno, že nejvyšší účinnost má nanoželezo Nanofer, s tím, že vzájemné technicko-ekonomické vyhodnocení aplikace nano-, mikro- a granulovaného železa bude provedeno v další fázi na základě komparace efektu čištění a komerční ceny nulmocného železa. Práškové a granulované železo vykazovaly podobné efekty s variací podle typu odpadní vody (typu AOX). Pro následné koncentrační testy byl zvolen vždy jeden zástupce pro každý typ železa (1 granulované, 1 práškové a 1 nanoželezo).

Koncentrační testy ukázaly jednoznačnou závislost účinnosti eliminace AOX na dávce železa pouze u nanoželeza Nanofer. U práškového a granulovaného železa byly zjištěné účinnosti nízké a závislost na dávce nezfetelná.

První provedený kinetický test s naředěnou odpadní vodou z textilního průmyslu pak tyto skutečnosti potvrdil, s tím, že rozhodující jsou první 2 dny reakce.

Dalšími kroky pro finální návrh technologie bude dokončení kinetických testů s různými druhy odpadních vod a dlouhodobé testy v reaktorovém uspořádání, jejichž cílem bude precizace nutné doby zdržení, určení optimálních reakčních koncentrací a celkového technologického uspořádání (jednostupňový nebo vícestupňový proces).

### **Poděkování**

projektu MPO FR-TI1/456 Vývoj a zavedení nástrojů aditivně modulujících proces bioremediace půdy a vody a projektu AQUFIT4USE - Sustainable water use in chemical, paper, textile and food industries v rámci 7. rámcového programu EC.

### **Použitá literatura**

- [1] FRANCIS D. W., TURNER P. A., WEARING J. T. (1997) AOX reduction of kraft bleach plant effluent by chemical pretreatment—Pilot-scale trials. *Water Research* 31, 2397-2404