

PERZISTENTNÍ ORGANICKÉ LÁTKY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ A TECHNOLOGIE PRO JEJICH ODSTRAŇOVÁNÍ

LUKÁŠ FILIP a ARAM ZOLAL

*Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
filipu@vscht.cz, zolala@vscht.cz*

Došlo 30.5.16, přepracováno 24.4.17, přijato 11.5.17.

Klíčová slova: POP, odstraňování, technologie, perzistentní látky

Obsah

1. Úvod
2. Termální technologie
 - 2.1. Spalování za vysokých teplot
 - 2.2. Cementářská pec
 - 2.3. Technologie Plascon
3. Redukční technologie
 - 3.1. Bazicky katalyzovaná destrukce
 - 3.2. Alkalický rozklad
 - 3.3. Redukce v plynné fázi
 - 3.4. Katalytická hydrodechlorace
 - 3.5. Fotochemická degradace a katalytická dechlorace
4. Bioremediace
5. Závěr

1. Úvod

Perzistentní organické látky (POP) zahrnují vysoce chlorované látky, jako polychlorované bifenylly (PCB), polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny a dibenzofurany (PCDD/F), organochlorované pesticidy (OCP) a další podobné chlorované sloučeniny^{1,2}. POP byly a v některých případech stále jsou vyráběny záměrně jako pesticidy či chemikálie s dalším průmyslovým využitím, ale také neúmyslně jako vedlejší produkty při chemických syntézách a spalování^{3,4}. POP jsou toxické, lipofilní látky odolávající degradaci se schopností bioakumulace. Mohou se přenášet vzduchem, vodou a migrujícími živočišnými druhy na značné vzdálenosti přes mezinárodní hranice a ukládat se v zemských a vodních ekosystémech daleko od místa jejich původního uvolnění⁴⁻⁹. Nebezpečí, jež představují tyto organické sloučeniny, bylo uznáno Spojenými národy ve Stockholmské úmluvě o perzistentních organických látkách, která vstoupila v platnost 17. května 2004 a jejím cílem je ochrana lidského zdraví a životního prostředí^{1,10-12}. Signatáři

Stockholmské úmluvy se zavázali k eliminaci nebo minimalizaci produkce a používání POP (cit.^{10,11}). Za účelem vyřešení problému nakládání s POP byla vyvinuta řada destrukčních technologií¹³.

Hlavní dostupné technologie lze rozdělit podle principu na termální a redukční metody. Termální metody využívají jako primární energii k destrukci toxického odpadu teplo. Redukční technologie využívají chemické reakce, při nichž je nahrazen atom halogenu jiným atomem, převážně vodíkem¹⁴.

2. Termální technologie

2.1. Spalování za vysokých teplot

Spalování za vysokých teplot (HTI) je jednou ze základních historických technologií pro degradaci POP. Spalování byla jedna z nejpoužívanějších metod pro remediaci různých materiálů obsahujících pesticidy, PCB a další toxické látky¹⁵. HTI spolu s metodou destrukce v cementářské peci jsou na základě Basilejské úmluvy doporučeny k likvidaci rizikového odpadu¹⁶. Spalování patří do kategorie termální remediace¹⁷.

Spalovny nebezpečných odpadů využívají kontrolovaného procesu spalování k likvidaci nebezpečných organických látek a jsou vhodné pro destrukci jakýchkoliv POP. Konstrukce spaloven může být uzpůsobena pro likvidaci kapalných, plynných a pevných odpadů či kalů¹⁸. Vstupní surovina se může dávkovat přímo do spalovací komory nebo lze v závislosti na typu odpadu využít předúpravu vstupní suroviny ve formě mletí, drcení, mísení a odvodňování^{15,18}. Teplota ve spalovacím zařízení se pohybuje v rozmezí 870 až 1200 °C. V průběhu ohřevu odpadu na tuto teplotu dochází k odpaření škodlivých organických látek a v přítomnosti kyslíku jsou tyto látky spalovány. Produkty spalování jsou v ideálním případě látky reprezentované především CO₂ a vodní parou^{15,17,18}. Částice unášené kouřovými plyny se odstraňují v cyklonech, elektrostatických odlučovačích, pračkách a dalších podobných separačních zařízeních. Zachycený popílek a struska vyniklé spalovacím procesem jsou v závislosti na své povaze dále zpracovávány nebo mohou být uskladněny na speciálně upravených skládkách. Mezi speciální požadavky spalování patří dostatečné množství chladicí vody a látky pro neutralizaci kyselých kouřových plynů vzniklých při spalování. Rizika této technologie jsou spojená s jejím provozem za vysokých teplot. Spalovny nebezpečných odpadů jsou k dispozici jak v mobilním, tak ve statickém uspořádání¹⁸.

Moderní spalovny jsou označovány jako velmi efektivní technologie k odstraňování POP, nechlorovaných

pesticidů a podobných organických látek¹⁵. Během spalování nicméně mohou probíhat bočné reakce a spalovny tedy samy o sobě mohou být zdrojem polychlorovaných dibenzo-*p*-dioxinů a furanů^{17,19}. Některé testy prokázaly, že spalovny nemusí dosahovat destrukční účinnosti nespalovacích metod¹⁵. Při nedostatečném přebytku kyslíku či nedostatečné teplotě spalování chlorovaných organických látek může docházet k tvorbě PCDD/F zapříčiněné nedostatečnou degradací prekurzorů těchto látek. Vznik PCDD/F je zachycen na schématu 1 (cit.^{17,19}).

Tyto toxické látky pak zamořují ovzduší, zeminu a následně taktéž rostliny a živočichy v okolí spalovny¹⁵. Největší množství toxických POP vypouštěných ze spaloven je absorbováno v popílku a do jisté míry i ve struse^{18,20}. V závislosti na použité kontrole znečištění vypouštěných plynů může popílek obsahovat i více než 80 % celkového vznikajícího množství PCDD/F (cit.²⁰). Při dodržení podmínek stanovených U.S. EPA (doba zdržení 2 s při teplotě 1200 °C a 3% přebytku kyslíku, nebo alternativně 1,5 s při 1600 °C, 2% přebytku kyslíku) lze pro PCB a dioxiny dosáhnout destrukční účinnosti a odstranitelnosti 99,9999 % (cit.¹⁵). Problémy spojené se spalováním těchto škodlivých látek vedly k vývoji nových technologií pracujících za mírnějších podmínek a minimalizujících tvorbu PCDD/F (cit.¹⁷).

2.2. Cementářská pec

Výroba cementu využívá velké objemy vstupních surovin a její provozní podmínky jsou shodné s reakčními podmínkami nutnými k destrukci POP (cit.²¹). Cementářské pece se využívají pro spoluspalování komunálního, nebezpečného a průmyslového odpadu^{7,22}. Pro likvidaci odpadů se cementářské pece používají již více než 30 let, jedná se o běžnou a dostupnou metodu ve většině zemí světa^{7,23}. Proces destrukce POP v cementářské peci je uznáván jako způsob likvidace těchto látek v EU, US a mnoha jiných zemích²³. POP a další škodlivé organické látky jsou při likvidaci v cementové peci používány jako přídavek do paliva (s ohledem na kvalitu produkovaného cementu) nutného pro ohřev suroviny²². Z tohoto důvodu není metoda vhodná pro remediaci velkých objemů kontaminovaných zemin, kdy je obsah hořlavé organické látky příliš nízký. Výhřevnost takovéto suroviny je nízká a provozovatelé cementářských pecí obecně tyto suroviny nepřijíma-

jí. Proces je vhodný i pro likvidaci kapalných vstupních surovin²¹.

Proces výroby cementového slínku může být dělen na mokrý a suchý¹⁵. U mokrého způsobu tvoří pecní vsádku suspenze přiváděná přímo do pece. U suchého je surovina vysušena pecními plyny během jejího mletí²¹. Velmi vysoká teplota v cementové peci spolu s dlouhou dobou zdržení až okolo 8 s je příslibem dobré destrukční účinnosti škodlivých organických látek^{7,15}. Destrukce je účinná pro PCB i jiné zástupce kategorie POP. Množství likvidovaných nebezpečných látek je obvykle limitováno na 40 % produkce tepla. Je však třeba dodat, že pece s vysokou propustností mohou likvidovat značná množství nebezpečných látek¹⁸. Teplota v cementářské peci se běžně pohybuje nad hranicí 1400 °C (cit.²²). Pec je ve tvaru válce o délce 50 až 150 m s náklonem okolo 3 až 4 % a otáčí se frekvencí 1 až 4 ot. min⁻¹. Materiál se postupně sesouvá z horního konce pece vlivem otáčení a sklonu, protiproudě jdou kouřové plyny z hořáku umístěného u spodní části pece²³. Surovina postupuje pecí a dochází k jejímu vysušení a pyroprocesním reakcím za vzniku cementářského slínku. Vzniklé kouřové plyny z cementářské pece je třeba zbavit prachu, organických sloučenin, oxidu siřičitého, oxidů dusíku a také přebytečného tepla, aby se zabránilo zpětné tvorbě PCCD a PCDF (cit.¹⁸). Odstraněný prach je vrácen do vsádky, nebo uskladněn na skládce odpadů či v hlubinném dole^{18,23}. Pevný toxický odpad nemůže být dávkován spolu se vsádkou na horní chladný konec pece, protože by nedošlo k dostatečné destrukci toxických organických látek. Existují dva způsoby dávkování kontaminovaných pevných materiálů²¹. Prvním způsobem jsou pevné látky obsahující POP dávkovány doprostřed pece, kde je teplota okolo 1100 °C a postupně se zvyšuje, jak se materiál posouvá ke spodní části pece. Jedná se o významnou modifikaci cementářské pece a je nutná důkladná kontrola úplné destrukce chlorovaných organických sloučenin. Druhý způsob zahrnuje tepelnou předúpravu odpadu (termální desorpce). Takto upravený odpad je následně přímo dávkován jako vstupní surovina a kapalný kondenzát je začleněn do kapalného proudu¹⁵.

Při správném řízení procesu lze dosáhnout v cementářské peci rozkladu organických chlorovaných látek vyšší než 99 %, ovšem mnoho starších typů cementářských pecí není k destrukci POP vhodných¹⁵. Proces odstraňování POP v cementářské peci lze považovat za

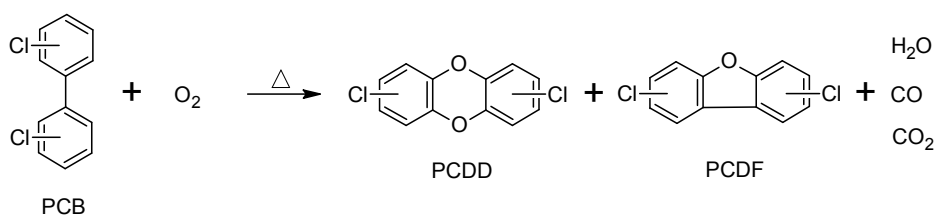


Schéma 1. Vznik PCDD/F z PCB

relativně bezpečný, pokud je systém dávkování paliva řádně navržen. V případě nedodržování primárních opatření mohou cementářské pece vypouštět nadlimitní množství POP do životního prostředí. Zásadní vliv na množství nově vznikajících PCDD/F po spalování má rychlé ochlazení spalin²¹.

2.3. Technologie Plascon

Mezi základní termální reaktory na bázi plazmatu patří PACT (Plasma Arc Centrifugal Treatment), Plascon (In-Flight Plasma Arc System) a STARTECH (Plasma-electric waste converter)¹⁵. Technologie Plascon je komerčně využívána od roku 1992 a je používána k destrukci POP v řadě zemí světa. Využívá se k destrukci kapalného, plynného či pevného odpadu^{18,24}. V případě likvidace pevného odpadu je možná předúprava vstupní suroviny ve formě termální desorpce nebo extrakce¹⁸. Technologie destrukce rizikového odpadu na bázi plazmy má řadu výhod oproti běžně využívanému spalování za vysokých teplot. Zdrojem energie v plazmových reaktorech je elektrická energie a technologie je proto nezávislá na typu likvidovaného odpadu. Další výhodou absence paliva je též menší objem kouřových plynů k následnému čištění²⁵. Vyšší teplota a hustota energie umožňuje kratší dobu zdržení a možnost velkých průtoků i v malých reaktorech. Nespornou výhodou této metody destrukce je relativně snadná integrace do výrobních procesů²⁶. Hlavní nevýhodou použití technologie plazmy jsou relativně vysoké náklady, zejména v důsledku nákladů na elektrickou energii. Nicméně, existuje mnoho aplikací, v nichž jsou plazmové systémy ekonomicky výhodné²⁵. Proces Plascon je dostupný v mobilním i statickém uspořádání¹⁸.

Plazma může být vytvořena použitím stejnosměrného či střídavého elektrického oblouku mezi dvěma elektrodami, radiofrekvenční anebo mikrovlnou energií²⁶. Proces Plascon využívá plazmového oblouku za teploty přesahující 3000 °C. Odpady jsou dávkovány spolu s argonem přímo do plazmového oblouku¹⁸. Injektáží odpadu dochází k jeho velmi rychlému zahřátí na teplotu 3100 °C. Při takto vysoké teplotě dochází k pyrolýze odpadu, která trvá okolo 20 ms (cit.²⁴). Vysoká teplota způsobí štěpení odpadu na ionty a atomy. V chladnější části kolony pak následuje ochlazení za tvorby jednoduchých molekul¹⁸. Rychlé ochlazení alkalickým roztokem je důležité pro eliminaci tvorby toxických látek, jako jsou dioxiny^{24,26}. Odpadní plyny obsahují převážně CO₂, Ar a vodní páru^{18,24}. Zbytky zahrnují roztoky anorganických solí, jako je NaCl, NaF a Na₂CO₃ (cit.²⁴).

Testováním olejů s obsahem 60 % PCB bylo dosaženo účinnosti v rozmezí 99,9999 až 99,999999 % (cit.^{15,18}). Je třeba ovšem zmínit, že během experimentů byly nalezeny stopy PCDD ve vodní pračce a v zásobníku plynů v řádu jednotek ppt (cit.¹⁸). Na komerční jednotce PlasconTM, provozované v Austrálii k likvidaci široké škály odpadů zahrnujících většinu pesticidů a PCB, je dosahováno koncentrace PCB v odpadní vodě z technologie pod limitem 2 ppb (cit.^{18,24}).

3. Redukční technologie

3.1. Bazicky katalyzovaná destrukce

Proces bazicky katalyzované destrukce (BCD) byl vyvinut US EPA Risk Reduction Engineering Laboratory ve spolupráci s National Facilities Engineering services Center (NFESC) k odstraňování vysoce chlorovaných organických látek (speciálně PCB, PCDD/F) z kapalin, zemin, kalů a sedimentů¹⁵. Bylo prokázáno, že technologií BCD je možné likvidovat PCB obsažené v dřevě, papíru a na kovovém povrchu transformátorů¹⁸. Původně byl proces BCD vyvinut pouze k odbourávání chlorovaných organických látek, ovšem nyní, s vylepšenou chemií procesu dochází k destrukci i nechlorovaných heteroatomů²⁷.

BCD je metoda založená na destrukci toxických látek v přítomnosti reakční směsi, skládající se z donoru vodíku, hydroxidu alkalického kovu a vhodného katalyzátoru¹⁸. Technologie BCD je dvoustupňový proces. Po předúpravě materiálu ve formě mletí a drcení na menší částice je tento smísen s uhličitánem sodným v poměru 1:10 pro snížení teploty desorpce organických látek a zároveň dochází k částečné likvidaci POP při jejich vzájemné reakci. Výsledná směs je zahřívána na teplotu 200 až 400 °C. Za této teploty dochází k termické desorpci, tj. odpaření toxických organických látek, které kondenzují a jsou zachyceny v druhé části technologie. Vyčištěná vstupní surovina se může vrátit na své původní místo¹⁵. Ke z kondenzovaným parám v reaktoru pro kapalnou fázi se přidá uhlovořík s vysokým bodem varu, jako je např. topný olej číslo 6, vhodný katalyzátor a hydroxid sodný. Následuje zahřátí této směsi na reakční teplotu přibližně 300 °C, při které v reakční směsi vzniká vysoce reaktivní atomární vodík. Atomární vodík následně štěpí chemické vazby toxických látek a snižuje jejich toxicitu^{15,18}. Proces pracuje za inertní atmosféry dusíku a bez přístupu vzduchu²¹. Produkty BCD zahrnují uhlík a sodné anorganické soli vznikající při rozkladu POP. Uhlíkaté a anorganické látky jsou odstraněny z nezreagovaného topného oleje centrifugací a vysušením. Topný olej je poté použit při dalším cyklu destrukce BCD. Pevný zbytek může být od anorganických solí odstraněn promytím vodou. Uhlíkový zbytek je netoxický, neobsahuje žádné heteroatomy a produkty technologie BCD mohou být skládkovány jako netoxické materiály²⁷. Proces BCD nabízí oproti dalším dehalogenačním metodám řadu výhod, především nižší provozní náklady, o nichž se předpokládá, že budou méně než čtvrtinové oproti spalování, což je v současné době nejpoužívanější proces k destrukci POP (cit.¹⁵). Z hlediska bezpečnosti je vhodnými opatřeními třeba zabránit přístupu vzduchu do reaktoru, v jehož důsledku by při reakční teplotě mohlo dojít k samovznícení topného oleje. Proces BCD je neekonomický pro remediaci velkých vodních objemů²¹.

Metodou BCD lze dosáhnout destrukční účinnosti 99,9999 % pro DDT, PCB, PCDD a PCDF. Praktickými pokusy bylo zjištěno, že je možné snížení koncentrace chlorovaných organických látek na méně než 2 mg kg⁻¹, nicméně za teplot okolo 200 až 300 °C dochází

v alkalickém prostředí k tvorbě PCDD/F v řádu minut^{10,18}. Proto je důležité porovnání rychlosti destrukce prekurzorů PCDD/F a PCDD/F samotných a rychlosti jejich tvorby při těchto reakčních podmínkách. Dlouhá doba zdržení u procesu BCD (v řádu hodin) naznačuje, že rychlost destrukce těchto škodlivých látek je relativně nízká¹⁰. Z tohoto důvodu je důležitý monitoring, aby byla zajištěna úplná kontrola destrukce těchto látek²¹. V roce 1997 objevil tým C. Rogers a A. Kornela nový, efektivnější katalyzátor, se kterým je dosahováno při obsahu PCB 20 % reakční doby 20 až 30 min oproti staršímu katalyzátoru, který při koncentraci PCB 10 % potřeboval k destrukci až 3 hodiny. Při koncentraci PCB 30 % je reakční doba nového katalyzátoru 60 až 90 min (cit.²⁷). Mezi další faktory, které mohou negativně ovlivnit proces BCD, patří obsah kyselin a vysoký obsah organických látek¹⁵. Vysoká koncentrace vytvořených solí může reakci degradace POP předčasně ukončit. U vysokých koncentrací POP v matrici je proto nutné nařazení vstupní suroviny²¹.

3.2. Alkalický rozklad

V roce 1978 Franklin Research Institute objevil reakční činidlo schopné štěpit vazbu halogen-uhlík v molekule PCB (cit.¹⁴). Technologie alkalického rozkladu (APEG) je primárně určená k likvidaci chlorovaných organických látek v půdě, kalcích, sedimentech a olejích²⁸. Proces APEG je extrémně hygroskopický a přítomnost vody snadno deaktivuje PEG bázi¹⁴.

Proces využívá reakčního činidla zvaného APEG. APEG se skládá z hydroxidu alkalického kovu (A v APEG) a polyethylenglykolu (PEG). Nejběžněji používanými hydroxidy jsou sodný a draselný (KPEG). Proces detoxifikace kontaminované zeminy spočívá v jejím smísení s činidlem APEG a zahřátím směsi na reakční teplotu¹⁵. Během zahřívání reaguje APEG s halogenovanou organickou látkou za vzniku glykoetheru anebo hydroxylované sloučeniny a halogenu alkalického kovu. Výsledné produkty jsou rozpustné ve vodě²⁸. Proces detoxifikace metodou APEG zahrnuje pět fází (příprava, detoxifikace, separace, promývání a odvodnění)¹⁵. Během přípravy je kontaminovaná půda vykopána a zbavena velkých kamenů a dalších nečistot. Po přípravě je upravená vstupní surovina smíšena s reakčním činidlem APEG a zahřívána v reaktoru na teplotu 100 až 180 °C po dobu 1 až 5 hodin. Reakční doba závisí na typu, množství a koncentraci toxických látek. Před zahřátím na reakční teplotu je nutné směs dokonale promíchat, nedostatečně homogenizovaná směs vede k neúplné destrukci POP (cit.²⁸). Vzniklé páry jdou přes kondenzátor, kde kondenzuje voda, a plynné nečistoty pokračují přes filtry z aktivního uhlí, kde jsou zachyceny zbylé toxické látky. Směs půdy s činidlem APEG jde do separátoru, ve kterém je odděleno činidlo a recyklováno pro další použití. Po separaci stále půda obsahuje produkty reakce detoxifikace. Tyto produkty spolu se zbytky APEG jsou odstraněny z půdy ve vodní pračce vodou zkondenzovanou v předchozím kroku. Voda je od půdy separována a čištěna před vypuštěním do odpadních vod. Vysušená

půda je testována na přítomnost škodlivých látek a je vrácena na původní místo¹⁵.

Bezpečnost procesu APEG musí být brána v potaz. Dehalogenace některých alifatických chlorovaných látek o vysokých koncentracích metodou APEG může vytvářet potenciálně explozivní sloučeniny. Použití DMSO nebo podobných látek může vést k tvorbě vysoce hořlavých těkavých látek. Je také nutno vzít v úvahu korozivitu při spojení DMSO a reakčního činidla APEG²⁸. Přítomnost reaktivních kovů, jako je například kovový hliník, je za alkalických podmínek škodlivá pro dehalogenační reakci a může dojít k produkci plynného vodíku^{28,29}. Pokud jsou ve vstupní surovině tyto kovy přítomny, je třeba použít vhodnou předúpravu suroviny pro jejich odstranění²⁹. Metodou APEG lze dosáhnout destrukční účinnosti 99,999 % pro aldrin, chlordan a PCB. Byla též prokázána destrukce PCB v transformátorových olejích pod hranici 2 ppm (cit.¹⁸).

3.3. Redukce v plynné fázi

Na základě kombinací nejlepších vlastností metody BCD a APEG vznikl patentovaný způsob chemické redukce v plynné fázi (GPCR)¹⁴. Proces vyvinula ELI EcoLogic International, Inc.³⁰. Metoda redukce v plynné fázi je vhodná pro destrukci všech POP z vodných i olejových kapalin, půd, sedimentů a též pro destrukci nebezpečných látek v transformátorech a kondenzátorech. Technologie GPCR je dostupná v mobilní i statické konfiguraci¹⁸.

Proces chemické redukce v plynné fázi je dvoufázový³¹. V závislosti na typu odpadu je vybrána vhodná metoda předúpravy vstupní suroviny. Speciální předúprava je nutná pro velké kondenzátory a kontaminovanou stavební suť¹⁸. Během první fáze dochází k desorpci organických polutantů z kontaminované zeminy za teploty 600 °C. Páry odpařených organických rozpouštědel jsou vedeny do GPCR reaktoru, kde během druhé fáze dochází k jejich destrukci redukcí vodíkem za teploty vyšší než 850 °C (cit.³¹). Chlorované organické látky jsou redukovány až na methan, plynný chlorovodík a menší množství nízkomolekulárních uhlovodíků. Chlorovodík může být neutralizován hydroxidem sodným během prvního chlazení pracovních plynů nebo může být využit k výrobě kyseliny chlorovodíkové³². Z plynů opouštějících reaktor je odstraněna voda, oxid uhličitý a kyseliny. Pevné zbytky po dekontaminaci jsou vhodné k uložení na skládce odpadů¹⁸. Na rozdíl od oxidačních procesů je reakce degradace POP umocněna přítomností vody, která slouží jako zdroj vodíku i teplosměnné médium. Proto není nutné u procesu GPCR z výchozí matrice odstraňovat přebytečnou vodu. Voda zároveň posouvá rovnováhu reakcí produkujících vodík a oxidy uhlíku³¹. Proces v případě využití určitých odpadů může být nezávislý na dodávkách plynného vodíku do technologie. U vysoce koncentrovaných odpadů jako je Askarel může proces GPCR vytvářet nadbytek vodíku¹⁵. Protože reakce probíhá v přítomnosti vodíkové atmosféry, je nutné zajistit vhodnou kontrolu a zabezpečení reaktoru proti vzniku výbušné směsi vodíku a kyslíku. Zkušenosti

s provozem technologie GPCR ukazují, že lze tento proces operovat bezpečně¹⁸.

Pro vstupní surovinu kontaminovanou DDT, HCB, PCB, PCDD a PCDF je dosahováno destrukční účinnosti metodou GPCR 99,9999 % (cit.¹⁸). Při dekontaminaci odpadů obsahujících arsen a rtuť dochází ke vzniku elementárních kovů v plynné fázi, což představuje problém při čištění a odvodu plynů do atmosféry. Potenciální nebezpečí vzbuzují i velké objemy plynného vodíku nutného pro reakci dekontaminace³¹. Vzhledem k využití redukční atmosféry je opětovný vznik PCDD a PCDF limitován¹⁸.

3.4. Katalytická hydrodechlorace

Katalytická hydrodechlorace (CHD) je v současné době uznávána jako nejuniverzálnější metoda pro dekontaminaci odpadů obsahujících halogenované organické látky³³. CHD nevede k úplné degradaci organických polutantů, ale převádí nebezpečné POP na méně toxické produkty, které mohou být následně snadněji biodegradovány nebo mohou mít další komerční využití^{33,34}. Katalytická hydrodechlorace je použitelná pro kapalné i plynné vstupní suroviny³⁵. Technologie CHD je použitelná i pro destrukci PCB z použitých kondenzátorů. Vzhledem k přítomnosti plynného vodíku, který vytváří s kyslíkem výbušnou směs, je nutné vzít v potaz bezpečnost procesu¹⁸. CHD má potenciální ekonomické a ekologické výhody ve srovnání s jinými dostupnými metodami destrukce POP, protože pracuje při nízkých teplotách, atmosférickém tlaku a reakční produkty jsou méně nebezpečné než ty, které vyplývají z dalších technik⁸.

Před samotným procesem je třeba předúpravy vstupní suroviny, která zahrnuje odstranění nízkovroucích látek jako je voda či alkoholy. V případě pevné vstupní suroviny mohou být chlorované organické látky ze vstupní suroviny extrahovány, odpařeny nebo rozpuštěny ve vhodném rozpouštědle¹⁸. Destrukce POP katalytickou hydrodechlorací zahrnuje reakci plynného vodíku s halogenem navázaným na organické sloučenině za vzniku halogenovodíku a nehalogenované organické sloučeniny³⁶. Reakci mohou katalyzovat různé typy kovů, jako je např. Pd, Pt, Ru, Rh a Ni nanesené na vhodných nosičích. Jako nosiče aktivní složky katalyzátoru se používají převážně alumina, aktivní uhlí a oxid křemičitý³⁴. Reakce CHD probíhá za teploty 180 až 260 °C. Katalyzátoru se na reakci používá 0,5 hm.% (cit.¹⁸).

Destrukční účinnost PCB katalytickou hydrodechlorací se pohybuje v rozmezí 99,98 až 99,9999 %. Destrukci lze docílit snížením obsahu PCB na méně než 0,5 mg kg⁻¹ (cit.¹⁸). Je však potřeba zmínit, že je obtížné porovnávat výsledky katalytické hydrodechlorace katalyzované různými typy katalyzátorů a za odlišných reakčních podmínek³³. Nejvyšší katalytické aktivity dosahují za mírných podmínek katalyzátory na bázi Pd. Hlavním problémem technologie CHD je deaktivace katalyzátoru, která může být způsobena adsorcí halogenu, modifikací povrchu katalyzátoru či tvorbou oligomerů³⁴. K deaktivaci katalyzátoru dochází při reakci v plynné i kapalné fázi a její příčina je

závislá na reakčních podmínkách. Při CHD v kapalné fázi je třeba nižší teploty a je jednodušší neutralizovat vznikající chlorovodík³³. Za účelem snížení vlivu vznikajícího halogenovodíku na katalyzátor je technologie CHD většinou provozována v bazickém prostředí³⁴.

3.5. Fotochemická degradace a katalytická dechlorace

Fotokatalytická dechlorace (PCD) organických látek přitahuje v poslední době pozornost, protože dochází k využití sluneční energie a reakce probíhá za mírných podmínek (okolní teplota a atmosférický tlak)³⁷. Patentová práva k technologii fotokatalytické dehalogenace (CD) drží Toshiba Corporation. Technologie PCD a CD jsou vhodné pro dekontaminaci transformátorových a kondenzátorových olejů, které jsou kontaminovány PCB o vysokých koncentracích, PCDD a PCDF (cit.¹⁸).

Elektrická zařízení kontaminované PCB, jako jsou cívky a izolace, vyžadují určitou předúpravu pro odstranění PCB z kontaminovaného materiálu. PCB jsou extrahovány z těchto materiálů uhlovodíky, jako je např. dekan. Směs rozpouštědla a PCB je v následném kroku rozdělena destilací a rozpouštědlo opakovaně využito. PCB jsou ředěny směsí NaOH a isopropylalkoholu na koncentraci PCB v řádu několika hmotnostních procent a jsou následně likvidovány dvěma nezávislými procesy PCD a CD. Oba pracují za teploty menší než 75 °C a atmosférického tlaku¹⁸. K degradaci POP metodou PCD a CD může být jako katalyzátor použit TiO₂ (cit.³⁸). Reakce destrukce PCB produkuje NaCl, bifenyl, aceton a vodu. V průběhu destrukce nedochází ke vzniku vodíku. Chlorid sodný se ze směsi odstraní filtrací. Použitý a separovaný katalyzátor se promyje vodou pro odstranění zbytků NaCl a je znovu využit¹⁸.

Destrukční účinnost pro PCB se pohybuje v rozmezí 99,99 až 99,9999 % a pro PCDD a PCDF od 99,9999 až 99,999999 % (cit.¹⁸). Pro efektivní destrukci PCB je potřeba kontinuálně odstraňovat chloridy z reakční směsi malým přebytkem NaOH či jinou vhodnou bází³⁷. Vznik PCDD a PCDF v průběhu technologie PCD a CD se nepovažuje za teoreticky možný. Technologie PCD a CD není vhodná k dekontaminaci půd a kalů¹⁸.

4. Bioremediace

Bioremediací je označována metoda využívající mikroorganismů pro čištění kontaminovaných míst^{39,40}. Proces bioremediace je závislý na metabolickém potenciálu mikroorganismů degradovat nebo transformovat POP, na přístupnosti a biologické dostupnosti⁴⁰. Mezi základní nedostatky omezující použití bioremediace patří značná časová náročnost odstraňování POP (zahrnující dlouhodobý monitoring) a nedostatečná předvídatelnost procesu v porovnání s ostatními metodami. Bioremediací lze rozdělit na biostimulaci (podpora faktorů ovlivňujících růst původní populace) a bioaugmentaci (zavedení nových druhů)⁴¹. Dále se bioremediace dělí v závislosti na přítom-

nosti kyslíku na proces aerobní a anaerobní⁴².

Bioremediace PCB zahrnuje dva hlavní kroky. Anaerobní reduktivní dechloraci a aerobní destrukci bifenylové struktury, k níž dochází pouze při nižším stupni nachlorování. Anaerobní dechlorace může probíhat různými cestami v závislosti na fyzikálních, chemických a biologických podmínkách⁴². Rychlost a efektivita odstraňování PCB závisí na koncentraci, stupni nachlorování a struktuře PCB, dále pak na vlastnostech půdy a sedimentů, pH, teplotě, typech přítomných mikrobiálních populací atd.^{40,42,43}. Přestože vznikla řada experimentů využívajících bioremediace k odstraňování POP, většina z nich byla provedena v laboratořích, kde ale nelze podchytit všechny faktory ovlivňující bioremediaci v reálném prostředí⁴¹. I během čištění kontaminovaných míst pomocí mikroorganismů může dojít ke vzniku PCCD a PCDF z prekurzorů. Nicméně kvůli rozsahu reakce v řádech ppm či pod hranicí ppm, je riziko vzniku těchto škodlivých látek nízké¹⁰.

5. Závěr

Perzistentní organické látky představují v současné době stále velmi závažný problém, přestože jejich produkce a použití byly omezeny či zakázány na základě mezinárodních úmluv. Jejich eliminace ze životního prostředí představuje dlouhodobý problém i s řadou dostupných technologií pro jejich likvidaci. Všechny technologie pro odstraňování POP jsou spojeny s řadou výhod i nevýhod. Specifické výhody a nevýhody jednotlivých metod musí být brány v potaz při výběru vhodné, konkrétní technologie na předpokládaném místě aplikace.

Termální technologie, ač nejrozšířenější a nejpoužívanější metody pro odstraňování POP, obecně podléhají problému zpětné syntézy POP z jejich prekurzorů. Ke zpětné syntéze dochází při pomalém ochlazení koncových plynů či nedostatečném přebytku kyslíku při spalování, kdy dochází k syntéze především vysoce toxických PCDD a PCDF. Jejich neodborný provoz může vést až ke kontaminaci okolí míst jejich provozu.

Redukční technologie skýtají nebezpečí práce s plyným vodíkem a problémy spojené s deaktivací katalyzátoru. Oproti termálním však katalytické redukční metody pracují za mírnějších podmínek.

V budoucnosti bude kladen důraz převážně na neinvazivní „in situ“ technologie, při kterých odpadá složitá příprava a přeprava vstupní suroviny a lze je též využít plošně na rozsáhlých územích s nízkým stupněm kontaminace POP. Jednou z takových technologií je bioremediace a jejímu výzkumu je přikládán v současné době značný význam. Biodegradaci však ovlivňuje řada proměnných, vyskytujících se v reálném prostředí, jakož i extrémně dlouhá doba odstraňování a nízká předvídatelnost chování procesu.

Tento přehledový článek byl financován z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 20-SVV/2017).

LITERATURA

- Hara J., v knize: *Organic Pollutants Ten Years after the Stockholm Convention: Environmental and Analytical Update* (Puzyn T., Szlichtyng M. A., ed.), kap. 14, InTech, Rijeka 2012.
- Jones K. C., De Voogt P.: *Environ. Pollut.* 100, 209 (1999).
- Breivik K., Alcock R., Li Y.-F., Bailey R. E., Fiedler H., Pacyna J. M.: *Environ. Pollut. (Oxford, U. K.)* 128, 3 (2004).
- Zennegg M., Munoz M., Schmid P., Gerecke A. C.: *Environ. Int.* 60, 202 (2013).
- Finocchio, E., Busca G., Notaro M.: *Appl. Catal., B* 62, 12 (2006).
- Gomes H. I., Dias-Ferreira C., Ottosen L. M., Ribeiro A. B.: *J. Colloid Interface Sci.* 433, 189 (2014).
- Karstensen K. H., Kinh N. K., Thang L. B., Viet P. H., Tuan N. D., Toi D. T., Hung N. H., Quan T. M., Hanh L. D., Thang D. H.: *Environ. Sci. Policy* 9, 577 (2006).
- Alvarez-Montero M. A., Gomez-Sainero L. M., Martin-Martinez M., Heras F., Rodriguez J. J.: *Appl. Catal., B* 96, 148 (2010).
- Bajaj S., Singh D. K.: *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 100, 98 (2015).
- Weber R.: *Chemosphere* 67, S109 (2007).
- The Secretariat of the Stockholm Convention: *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) as amended in 2009*, (Secretariat of the Stockholm Convention 2010).
- United nations: 15. *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*, XXVII 15. Environment (United nations 2016).
- Tundo P., Perosa A., Selva M., Zinovyev S.S.: *Appl. Catal., B* 32, L1 (2001).
- Poillon F. (ed.): *Dioxin Treatment Technologies*. DIANE Publishing, Darby 1991.
- Rahuman M. M. S. M., Pistone L., Trifirò F., Miertus S.: *Remediation Technologies April 2000 and Clean Technologies for the Reduction and Elimination of POPs May 2000*, Proceedings (bez editora), ICS-UNIDO, Padriciano 2000.
- Khumsaeng T., Kim Oanh N. T., Kare K. H., Polprasert C.: *Waste Manage. (Oxford, U. K.)* 33, 833 (2013).
- Laine D. F., Cheng I. F.: *Microchem. J.* 85, 183 (2007).
- The Secretariat of the Basel Convention: *Updated general technical guidelines for the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants (POPs)*, K0760113 180607 (Secretariat of the Basel Convention).
- Van Caneghem J., Block C., Van Brecht A., Wauters G., Vandecasteele C.: *Chemosphere* 78, 701 (2010).
- Weber R., Takasuga T., Nagai K., Shiraiishi H., Sakurai T., Matuda T., Hiraoka M.: *Chemosphere* 46,

- 1255 (2002).
21. <https://www.environment.gov.au/archive/settlements/publications/chemicals/scheduled-waste/swtt/index.html>, staženo 1. února 2016.
 22. Williams P. T.: *Waste Treatment and Disposal*. 2. vyd. J. Wiley, Chichesters 2005.
 23. International HCH and Pesticides Association: *Cement Kiln Co-Processing (High Temperature Treatment)* http://www.ihpa.info/docs/library/reports/Pops/June2009/DEFSBC_LogCEMENTKILN_180608_.pdf, staženo 29. května 2016.
 24. International HCH and Pesticides Association: *Plasma Arc (PLASCON)* http://www.ihpa.info/docs/library/reports/Pops/June2009/SBCPLASCONSBCLoGoDEFCLEANVERSI-ON_190109_.pdf, staženo 29. května 2016.
 25. Murphy A. B., McAllister T.: *Phys. Plasmas* 8, 2565 (2001).
 26. Murphy A. B.: *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 891, 106 (1999).
 27. International HCH and Pesticides Association: *Base Catalyzed Decomposition (BCD)* http://www.ihpa.info/docs/library/reports/Pops/June2009/BCDSBCLoGoMainSheetDEFCLEANVERSI-ON_190109_.pdf, staženo 29. května 2016.
 28. U.S. Environmental Protection Agency: *Chemical Dehalogenation Treatment: APEG Treatment*, EPA-540-2-90-015 (U.S. EPA 1990).
 29. U.S. Environmental Protection Agency: *Summary of Treatment Technology Effectiveness for Contaminated Soil*, (U.S. EPA 1990).
 30. U.S. Environmental Protection Agency: *Eco logic international gas-phase chemical reduction process: The reactor system*, EPA-540-AR-93-522 (U.S. EPA 1994).
 31. U.S. Environmental Protection Agency: *Technology Alternatives for the Remediation of PCB Contaminated Soils and Sediments*, EPA-600-S-13-079 (U.S. EPA 2012).
 32. International HCH and Pesticides Association: *Gas-Phase Chemical Reduction (GPCR)* http://www.ihpa.info/docs/library/reports/Pops/June2009/SBC_LogoGCPDEF_190109_.pdf, staženo 29. května 2016.
 33. Gentsler A. G., Simagina V. I., Netskina O. V., Komova O. V., Tsybulya S. V., Abrosimov O. G.: *Kinet. Catal.* 48, 60 (2007).
 34. Nangoi I. M., Kiyohara P. K., Rossi L. M.: *Appl. Catal., B* 100, 42 (2010).
 35. Amorim C., Yuan G., Patterson M. P., Keane A. M.: *J. Catal.* 234, 268 (2005).
 36. International HCH and Pesticides Association: *Catalytic Hydro-Dechlorination Method (CHD)* http://www.ihpa.info/docs/library/reports/Pops/June2009/SBC_CHDFactSheet_111108_PROV_SBCLogo.pdf, staženo 29. května 2016.
 37. Fuku K., Hashimoto K., Kominami H.: *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* 46, 5118 (2010).
 38. Choi W.: *Catal. Surv. Asia* 10, 16 (2006).
 39. Takagi K., Kataoka R., Yamazaki K.: *JARQ* 45, 129 (2011).
 40. Megharaj M., Ramakrishnan B., Venkateswarlu K., Sethunathan N., Naidu R.: *Environ. Int.* 37, 1362 (2011).
 41. Perelo L. W.: *J. Hazard. Mater.* 177, 81 (2010).
 42. Passatore L., Rossetti S., Juwarkar A. A., Massacci A.: *J. Hazard. Mater.* 278, 189 (2014).
 43. Furukawa K., Fujihara H.: *J. Biosci. Bioeng.* 105, 433 (2008).

L. Filip and A. Zolal (*Department of Organic Technology, University of Chemistry and Technology, Prague*):
Persistent Organic Pollutants in Environment and Technology for Their Removal

Persistent organic pollutants are highly stable and toxic substances with ability of bioaccumulation. The occurrence of persistent organic pollutants in the environment is still an on-going issue despite the wide range of various technologies available to remove such compounds. This review article summarizes the main thermal and reduction technologies, including the technology of biodegradation, designed for removal of these pollutants, and highlights their main advantages and disadvantages, as well as complications associated with their application.