

Andrzej K. Biń

Zastosowanie procesów pogłębionego utleniania do uzdatniania wody

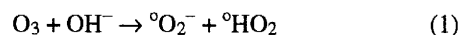
Wzrastające ciągle ilości oraz różnorodność zanieczyszczeń, jakie powstają w wyniku procesów prowadzonych w przemyśle i rolnictwie itd., a które pojawiają się następnie w wodach powierzchniowych i podziemnych, powodują konieczność poszukiwania coraz to skuteczniejszych metod i technologii ich unieszkodliwiania. Jakkolwiek najkorzystniejszym sposobem jest ich biologiczne unieszkodliwienie, to jednak w wielu przypadkach zanieczyszczenia obecne w wodach nie są biodegradowalne. Z tego względu w ostatnich latach znaczną uwagę poświęca się badaniom oraz wdrażaniu metod tzw. pogłębionego (zaawansowanego) chemicznego utleniania (*Advanced Oxidation Processes* – AOP). Okazują się one często wystarczająco skuteczne w eliminacji wielu związków organicznych zawartych w ściekach i wodach, ponieważ umożliwiają ich przekształcenie do dwutlenku węgla i wody, a substancje chemiczne stosowane w tych procesach rozkładają się do nieszkodliwych produktów ubocznych. W temperaturach pokojowych procesy bezpośredniego utleniania związków organicznych za pomocą tlenu są zbyt wolne. W procesach pogłębionego utleniania zmierza się do wytworzenia silnie reaktywnych wolnych rodników, a szczególnie rodników hydroksylowych ($^{\circ}\text{OH}$). W tym celu stosuje się ozon, nadtlenek wodoru, promieniowanie UV, dodatki katalizatorów (np. TiO_2 , MnO_2 , Fe^{2+}), a często ich kombinacje, jeśli występują korzystne efekty synergetyczne.

Mechanizm pogłębionego utleniania

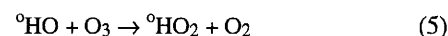
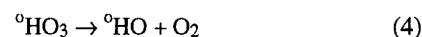
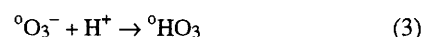
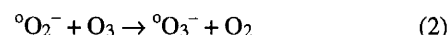
Ozon może oddziaływać na substancje zawarte w środowisku wodnym dwojako, tj. w sposób bezpośredni – selektywny, albo pośredni – przez reakcje wolnorodnikowe, które powstają w obecności rodników $^{\circ}\text{OH}$ lub innych substancji [1,2]. Ozon reaguje bezpośrednio i stosunkowo szybko z siarczynami, azotanami, siarczkami, cyjankami, alkenami, węglowodorami aromatycznymi, aminami. Nienasycone związki alicykliczne tworzą w wyniku utleniania ozonem kwasy dikarboksylowe i ketokwasy. Ozon jest reaktywny względem związków aromatycznych zawierających podstawniki będące donorami elektronów ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$) oraz związków alifatycznych zawierających podwójne wiązanie etylenowe. Obecność grup hydroksylowych zwiększa reaktywność pierścienia aromatycznego względem ozonu.

W środowisku wodnym ozon ulega rozpadowi w wyniku szeregu reakcji łańcuchowych, których przebieg jest zależny od pH oraz od obecności substancji likwidujących wolne rodniki, tzw. wymiataczy (*scavengers*). Mechanizm reakcji łańcuchowych obejmuje szereg etapów:

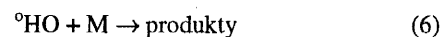
– inicjacja:



– propagacja:

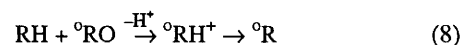
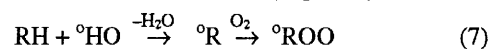


– terminacja:

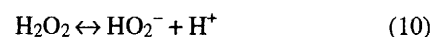


gdzie M oznacza substancję reagującą.

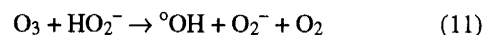
Reakcje pomiędzy związkami organicznymi i rodnikami hydroksylowymi mogą zachodzić na trzy sposoby:



Wymiataczami wolnych rodników są jony węglanowe, fosforanowe, bromkowe, kwas mrówkowy, kwas octowy, alkohol tert-butyłowy itp. W obecności nadtlenu wodoru, który należy do słabych kwasów, dochodzi reakcja jego dysocjacji:



zaś jon hydronadtlenkowy utworzony w tej reakcji reaguje z ozonem tworząc wolne rodniki:



Promieniowanie UV może wywoływać bezpośrednią foto-oksydację szeregu substancji, pod warunkiem stosowania źródeł o długości fali powyżej 200 nm – w przypadku ciśnieniowych lamp UV lub poniżej 200 nm – dla próżniowych lamp UV. Efektywność takiego procesu zależy od czynnego przekroju napromieniowywanej substancji oraz wydajności kwantowej źródła. Procesy fotolizy UV były stosowane do unieszkodliwiania halogeno- oraz nitropochodnych związków aromatycznych, fenoli i innych.

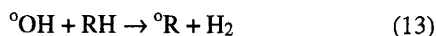
Zastosowanie promieniowania UV prowadzi również do powstawania bardzo aktywnych wolnych rodników w wyniku procesu fotolizy, co szczególnie ma miejsce w procesie

jednoczesnego użycia promieniowania UV oraz nadtlenu wodoru, gdzie powstają dwa rodniki $^{\circ}\text{OH}$:

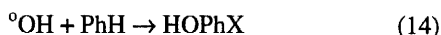


Rodniki te mogą reagować ze związkami chemicznymi na trzy sposoby:

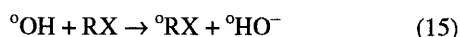
– oderwanie wodoru:



– addycja elektrofilowa:



– przejście elektronu:



Rodnik organiczny powstający w reakcji (13) może tworzyć z tlenem rodniki nadtlenukowe:



Powstałe produkty przejściowe ulegają ostatecznemu rozkładowi do CO_2 , wody i soli nieorganicznych.

Układ ozon/UV uważany jest za jeden ze skuteczniejszych sposobów unieszkodliwiania związków, które nie ulegają praktycznie degradacji przy użyciu wyłącznie samego ozonu. Mechanizmy tego procesu obejmują hemolizę O_3 wywołaną promieniowaniem UV oraz powstawanie rodników $^{\circ}\text{OH}$, które w wyniku rekombinacji tworzą nadtlenek wodoru:

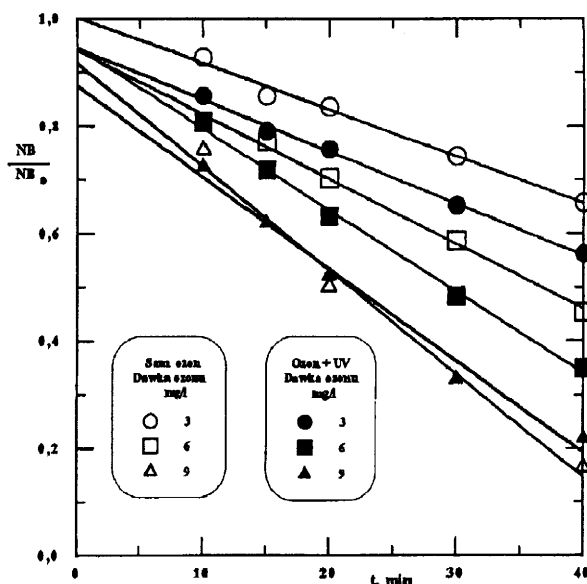


W układzie tym powstają wolne rodniki $^{\circ}\text{OH}$, $^{\circ}\text{OOH}$, $^{\circ}\text{O}_3^-$, $^{\circ}\text{O}_2^-$, $^{\circ}\text{OOR}$, które reagują ze związkami organicznymi. W układzie $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ występują w analogiczny sposób wolne rodniki, z których najbardziej reaktywny jest rodnik $^{\circ}\text{OH}$, inicjujący utleniającą degradację związków organicznych.

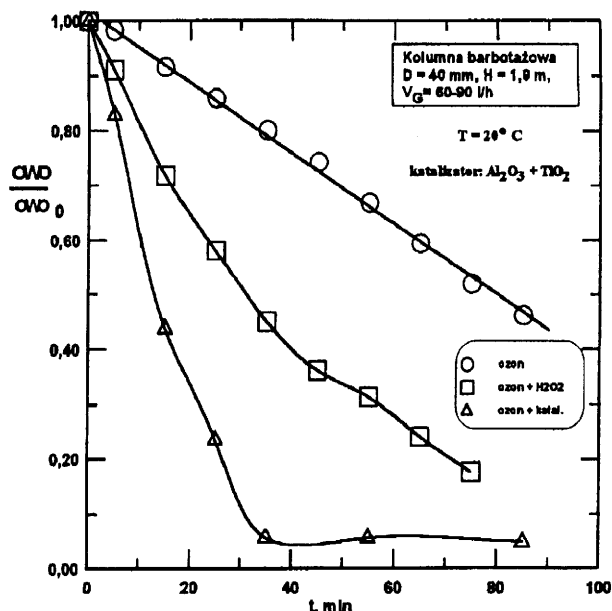
Przykłady badań i realizacji pogłębionego utleniania

Na rysunku 1 porównano skuteczność utleniania nitrobenzenu o początkowym stężeniu $[\text{NB}]_0 = 6 \cdot 10^{-6} \text{ mM}$ za pomocą samego ozonu (dawki $3+9 \text{ gO}_3/\text{m}^3$) oraz w układzie ozon + promieniowanie UV o natężeniu $I_0 = 11 \cdot 10^{-6} \text{ einstein}/\text{dm}^3 \text{ s}$ przy $\text{pH}=7$ i stężeniu węglanów $\text{C}_\text{T} = 0,8 \text{ mM}$ [3]. Przy nieobecności kwasów humusowych układ ozon/UV okazał się bardziej efektywny w utlenianiu śladowych ilości nitrobenzenu niż sam ozon. Na przebiegu utleniania negatywny wpływ miały jony węglanowe (wymiatacze wolnych rodników), przy czym w mniejszym stopniu dotyczyło to układu ozon/UV. Obecność kwasów humusowych wpływała negatywnie na rozkład nitrobenzenu w obu układach.

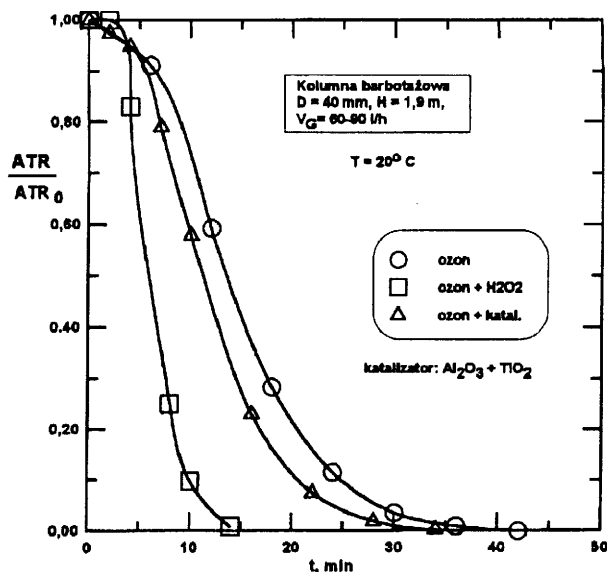
Rysunek 2 przedstawia wyniki badań nad rozkładem kwasu szczawiowego w kolumnie barbotażowej dla trzech stosowanych metod, tj. samego ozonu, ozonu i nadtlenu wodoru oraz ozonu i katalizatora ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) [4]. Obrazuje on wpływ zastosowanej metody rozkładu kwasu (mierzonego za pomocą OWO) dla następujących warunków: $\text{pH}=8$, $[\text{OWO}]_0 = 12 \text{ gC}/\text{m}^3$ oraz stosunku molowego $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5$. Jak można było łatwo stwierdzić, najskuteczniejsza okazała się metoda katalityczna.



Rys. 1. Wpływ metod utleniania na rozkład nitrobenzenu [3]



Rys. 2. Wpływ metod utleniania na rozkład kwasu szczawiowego [4]

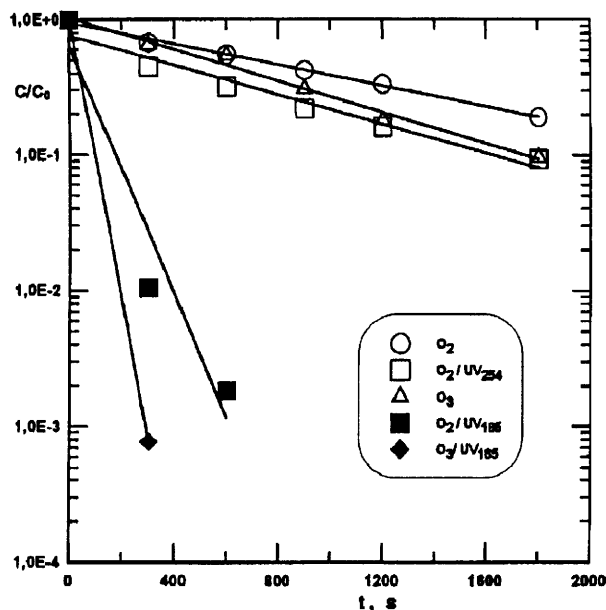


Rys. 3. Wpływ metod utleniania na rozkład atrazyny [4]

Podobne badania nad usuwaniem atrazyny (rys.3) wykazały najlepszą skuteczność w przypadku kombinacji O_3/H_2O_2 , przy czym wysokie skuteczności eliminacji tego pestycydu (min. 90%) wymagały użycia około 10 g O_3 /g atrazyny [4]. Wniosek ten był zgodny z wynikami badań [5], które potwierdzają największą skuteczność tego wariantu utleniania spośród czterech przebadanych. Zalecana optymalna wartość stosunku molowego wynosiła $O_3/H_2O_2=0,9+2,0$, zaś wpływ pH na przebieg procesów pogłębionego utleniania okazał się złożony – najkorzystniejsze warunki usuwania atrazyny dla wariantu O_3/H_2O_2 występowały przy pH=7,5+8,0. Eliminacja atrazyny przebiegała według reakcji pierwszorzędowej, zaś wartość pozornej stałej szybkości była wprost proporcjonalna do dawki ozonu. Podobne wnioski można rozciągnąć na inne pestycydy z grupy s-triazyn [6].

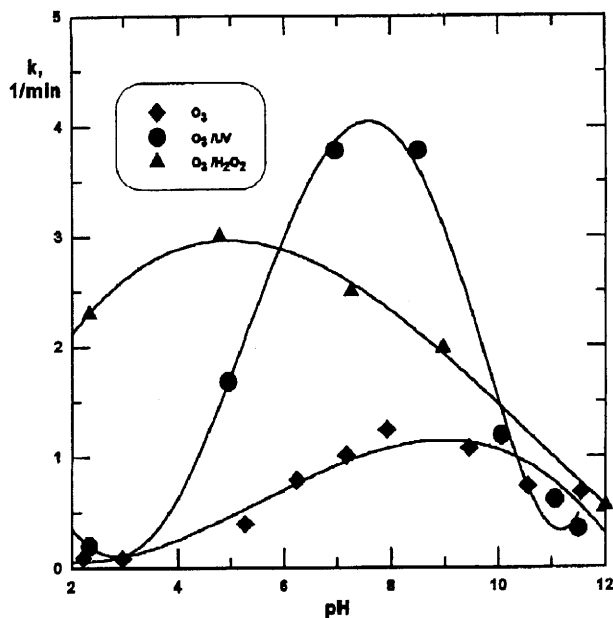
Podczas badań nad usuwaniem WWA z wody stwierdzono praktycznie nieistotny wpływ dodatku H_2O_2 lub promieniowania UV, w porównaniu do użycia samego ozonu [7,8]. Z punktu widzenia produktów utleniania (związków przejściowych) nie stwierdzono większej różnicy pomiędzy procesami utleniania samym ozonem, nadtlenkiem wodoru lub z użyciem promieniowania UV. Jako najkorzystniejsze dla usuwania WWA zaleca się środowisko obojętne.

Badania [9] nad rozkładem trichloroetyleny (rys.4) wskazały, że działanie promieniowania UV było zależne od długości fali – promieniowanie o długości fali 185 nm okazało się znacznie skuteczniejsze od promieniowania o długości fali 254 nm. Stwierdzono również, że zużycie energii przez lampy próżniowe (VUV) spadało w miarę wzrostu stężenia ozonu w gazie doprowadzanym do reaktora do wartości 0,02 Wh/dm³, ale nie warto było przekraczać stężenia ozonu 5 g O_3 /m³.



Rys. 4. Wpływ metod utleniania na rozkład trichloroetyleny [9]

Interesujące wyniki uzyskano w badaniach kilku wariantów pogłębionego utleniania w usuwaniu 1,3,5-trichlorobenzenu [10]. Na rysunku 5 przedstawiono zależność stałej szybkości reakcji jego degradacji w zależności od pH, przy stosunku $O_3/H_2O_2=2$ (jeśli stosowano H_2O_2). Można stwierdzić na podstawie tego wykresu, że przy określonych zakresach wartości pH (6+10) wariant O_3/UV był kinetycznie najkorzystniejszy. Również układ O_3/H_2O_2 cechował się korzystnymi efektami, szczególnie dla pH<8. Znaczący – niekorzystny – wpływ na kinetykę



Rys. 5. Wpływ metod utleniania na rozkład 1,3,5-trichlorobenzenu [10]

utleniania 1,3,5-trichlorobenzenu wywierała obecność kwasów humusowych oraz jonów węglanowych, przy czym wpływ obecności kwasów humusowych był nieistotny, a nawet korzystny, dla układu O_3/H_2O_2 , jeśli ich stężenie nie przekraczało 2 g/m³. Wnioski te pokrywają się z wcześniejszymi, związanymi z zagadnieniem wymiatania rodników $^{\circ}OH$.

Wyniki badań pilotowych nad usuwaniem chloropochodnych węglowodorów (CHC) z wód gruntowych z zastosowaniem różnych wariantów pogłębionego utleniania przedstawiono w pracy [11]. W badaniach tych zastosowano kombinacje O_3/UV , O_3/H_2O_2 i UV/H_2O_2 . Na podstawie badań przeprowadzonych dla wód gruntowych (Minden, Hannover, Rotterdam, Düsseldorf) stwierdzono, że zużycie środków utleniających oraz promieniowania UV zależało w znacznym stopniu od jakości wody surowej, a szczególnie od zawartości CHC oraz ich budowy. Pochodne węglowodorów nasyconych były trudniejsze do utlenienia, w porównaniu ze związkami nienasyconymi. W optymalnych warunkach, tzn. przy dawce 25 g H_2O_2 /m³ oraz zużyciu energii 1 kWh/m³ dla promieniowania UV, było możliwe uzyskanie ponad 95% usunięcia CHC, przy ich początkowej zawartości rzędu 1 g/m³ w wodzie surowej.

Bardzo interesujący przegląd prac przedstawionych na symposium nt. pogłębionego utleniania, zorganizowanym przez EPRI w 1996 r. w San Francisco, zawiera jeden z ostatnich zeszytów *Ozon News* [12]. Zwraca uwagę liczna grupa prac dotyczących usuwania nitropochodnych aromatycznych, które należą do związków trudno degradable. Najbardziej korzystnym wariantem w takich przypadkach okazał się proces O_3/H_2O_2 [13], występujący w literaturze pod nazwą *Peroxone*. W przypadku usuwania śladowych zanieczyszczeń toluenu oraz TNT w wodzie korzystny był zakres pH=6+10 oraz stosowanie znacznego nadmiaru H_2O_2 . Możliwe było uzyskanie degradacji, np. TNT powyżej 90%, stosując dawkę H_2O_2 w ilości 10 ppm oraz stężenie ozonu w gazie wlotowym powyżej 1% mas. [13].

Na dalszą uwagę zasługują metody katalityczne [4,14,15]. Już wcześniej zamieszczone dane (rys. 2 i 3) wskazywały na efektywność tego wariantu utleniania. Oferowany jest komercyjnie proces *Ecoclear*[®] [14], w którym stosuje się katalizator w postaci cząstek odpowiednio spreparowanego węgla aktywnego, nie zawierającego dodatków metali ciężkich. Proces ten

był sprawdzony do uzdatniania wód gruntowych (usuwanie chlorowcopochodnych) oraz oczyszczania odcieków z wysypisk. W pierwszym przypadku zużycie ozonu wynosiło 1,7 gO₃/gChZT, zaś zawartość chlorowcopochodnych węglowodorów obniżono do poziomu poniżej 10 mg/m³. W drugim przypadku proces prowadzono przy zużyciu ozonu w ilości poniżej 1,6 gO₃/gChZT, a ponadto zaproponowano stosowanie etapu biologicznego usuwania zanieczyszczeń (proces *Biomembrat*[®]).

Wnioski

♦ Technologie unieszkodliwiania zanieczyszczeń obecnych w środowisku wodnym, oparte na wykorzystaniu procesów pogłębionego utleniania (AOP), umożliwiają osiąganie skutecznych efektów odpowiadających obecnym standardom ochrony środowiska oraz wymogom norm sanitarnych.

♦ Z uwagi na złożony wpływ wielu parametrów, takich jak skład wody oraz obecność tzw. wymiataczy wolnych rodników, na przebieg procesów utleniania, niezbędne jest wykonanie badań rozpoznawczych, również w dłuższym przedziale czasu, które pozwolą na dobór odpowiedniego wariantu utleniania oraz optymalizację warunków jego prowadzenia, z uwzględnieniem etapów biologicznego oczyszczania i/lub sorpcji (biofiltry, kolumny z węglem aktywnym itp.).

LITERATURA

1. J. PROUSEK: Advanced oxidation processes for water treatment. Chemical processes. Photochemical processes, Chem. Listy, 1996, Vol. 90, No. 4, pp. 229–237, No. 5, pp. 307–315.
2. E. ROQUES [Ed.]: Chemical Water Treatment Principles and Practice. VCH Publ. Inc., New York 1996.
3. A. AKATA: Oxidation of water pollutants by ozone photolysis: Studies of nitrobenzene as a model compound. Ph.D. thesis, Drexel University, 1994.

4. H. ALLEMANE: Oxidation de quelques composés organiques en milieu aqueux par ozonation et ozonation catalitique. Ph.D. thesis, Université de Poitiers, 1994.
5. C. GOTTSCHALK, M. JEKEL: Ozone and advanced oxidation processes for the removal of micropollutants in drinking water. Regional Conf. on Ozone, UV-Light, Advanced Oxidation Process in Water Treatment, Amsterdam 1996, pp. 465–476.
6. N. CHRAMOSTA: Etude de l'oxidation de s-trizines en milieu aqueux par ozonation en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène. Ph.D. thesis, Université de Poitiers, 1993.
7. F. J. BELTRAN, G. OVEJERO, J. RIVAS: Oxidation of PAHs in water. 2. UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, Vol. 34, No. 5, pp. 1607–1615.
8. F. J. BELTRAN, G. OVEJERO, J. RIVAS: Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 3. UV radiation combined with hydrogen peroxide; 4. Ozone combined with hydrogen peroxide. Ind. Eng. Chem. Res., 1996, Vol. 35, No. 3, pp. 883–890, Vol. 35, No. 3, pp. 891–898.
9. H. YAMADA, M. SHINYA, S. MATSUI, Y. YAMAKOSHI: Some aspects on the decomposition of chlorinated organic compounds by ozone/ultraviolet radiation. Proc. of the 12th World Congress of IOA, Lille 1995, Vol. 1, pp. 313–323.
10. S. J. MASTEN, M. J. GALBRAITH, S. H. R. DAVIES: Oxidation of 1,3,5-trichlorobenzene using advanced oxidation processes. Ozone Sci. Eng., 1997, Vol. 18, No. 6, pp. 535–547.
11. K. SCHWÄMMLEIN, O. LEITZKE: Field tests for the elimination of chlorinated hydrocarbon compounds in ground water by combined oxidation processes. Proc. of the 12th World Congress of IOA, Lille 1995, Vol. 1, pp. 325–336.
12. Ozone News, 1996, Vol. 24, No. 4, pp. 20–38.
13. C. H. KUO, M. E. ZAPPI, S. M. CHEN: Factors affecting destruction rates of toluene and 2,4,6-trinitrotoluene by peroxone oxidation process. Proc. of 13th World Congress of IOA, Kyoto 1997.
14. J. P. KAPTJUN, J. H. J. ANNEE: The Ecoclear[®] process. Results from full-scale installations. Regional Conf. on Ozone, UV-Light, Advanced Oxidation Process in Water Treatment, Amsterdam 1996, pp. 451–463.
15. R. MAROTTA: Catalytic ozonation of organic pollutants in water. Ph.D. thesis, University of Naples, 1996.

Application of Advanced Oxidation Processes to Water Treatment

The paper provides an account of uses where advanced oxidation processes (AOP) are applicable, particular consideration being given to the removal of hazardous pollutants from water taken in for municipal supply. Examples of AOP development are given as well. The general principle of the AOP is to form highly reactive free radicals (specifically hydroxyl radicals) in the aqueous medium. To produce these species use is

made of ozone, hydrogen peroxide, UV radiation, catalysts (TiO₂, MnO₂, Fe²⁺) – single or in combinations – if beneficial synergetic effects are observed. The mechanisms governing the AOP process, as well as a variety of engineering applications, are discussed in detail. The AOP is particularly useful in removing non-biodegradable water pollutants which are resistant to conventional treatment.