

Oxidačné metódy odstraňovania organického znečistenia z vôd

*Prof.Ing.Josef Kriš, PhD., Doc.Ing.Oskar Čermák, PhD.,
Doc.Ing.Marta Čermáková, PhD.*

Katedra zdravotného inžinierstva , Stavebná fakulta STU,
Radlinského 11, 813 68 Bratislava

ABSTRAKT

Oxidačné metódy sa dobre uplatňujú pri odstraňovaní organického ale aj anorganického znečistenia z kontaminovaných vôd. Článok podrobnejšie popisuje možnosti eliminácie organického znečistenia akým sú pesticídy pomocou UV žiarenia ako samostatného oxidačného činidla, alebo v kombinácii s peroxidom vodíka (H_2O_2). Laboratórne testy boli vykonané za účelom degradácie herbicídov ako funkcie pH vody, dávky oxidačného činidla, doby trvania jeho pôsobenia (aplikácie).

Kľúčové slová

Oxidačné metódy, UV žiarenie, peroxid vodíka (H_2O_2), herbicídy

1. ÚVOD.

Neustále narastanie znečistenia vodného prostredia vyúsťuje nakoniec k prísnejším kritériam kvality vody pre pitné účely, ale zároveň k vývoju a uplatneniu nových technológií v úprave vody, ktoré sú schopné tieto znečistenia odstrániť. Pribúdajúce znečistenie vôd, zväčša antropogenného pôvodu, nie je možné často vôbec odstrániť klasickými technológiami úpravy vody. Preto sa čoraz viac začínajú uplatňovať nové technologické procesy vychádzajúce z princípu oxidácie, adsorpcie alebo separácie membránovými technológiami.

2. OXIDAČNÉ METÓDY ODSTRÁŇOVANIA ORGANICKÝCH LÁTOK.

Oxidačné metódy sa dobre uplatňujú pri odstraňovaní organického, ale aj anorganického znečistenia z kontaminovaných vôd. Vývoj v ich používaní sa neustále zdokonaluje s narastajúcim znečistením organického aj anorganického pôvodu a poznatkami o ich účinku za účelom jeho najefektívnejšieho odstránenia.

Podľa princípu na akom pracujú je možné oxidačné metódy odstraňovania znečistenia vo vodách rozdeliť nasledovne :

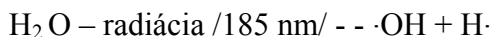
- Fyzikálne metódy (prevzdušnenie, O_2 , UV žiarenie, ultrazvuk)
- Chemické metódy (O_3 , Cl_2O_3 , $KMnO_4$, H_2O_2 atď.)
- Biologické (GAC).

2.1. FYZIKÁLNE METÓDY.

Fyzikálne oxidačné metódy pracujú na princípe zmeny formy zlúčenín tj. zmeny rozpustnej formy na nerozpustnú. Oxidácia sa robí najčastejšie vzdušným kyslíkom alebo dávkovaním O_2 . Metóda je vhodná na oxidáciu sírnikov, prchavých organických látok, železa, prípadne mangánu.

Medzi fyzikálne oxidačné metódy tiež patria fotochemické reakcie vyvolané svetlom, (zložkami slnečného žiarenia) – UV žiarením, kde zásadou je molekulový

rozpad a tým produkcia vysokoreaktívneho radikálu hydroxylového, ktorý oxiduje organické zložky znečistenia. Keď voda pohltí UV fotóny, molekula vody sa rozštiepi na OH radikál a atóm vodíka



Používanie UV žiarenia bez prísad je obmedzené na odstraňovanie znečisťujúcich látok, ktoré majú dostatočne vysoké molárne koeficienty absorpcie. Naviac, produkty fotolýzy môžu stratiť svoju absorpčnú schopnosť a tak uniknúť ďalšiemu rozkladu. Na odstránenie týchto nedostatkov možno použiť prísady vytvárajúce OH radikály, ako sú H_2O_2 a O_3 . OH radikály sú veľmi reakčné medziprodukty a podnecujú oxidačný rozklad organického materiálu. Vznikajú priamo pri fotolýze H_2O_2 a nepriamo v ozónových systémoch. Keďže reagujú aj s H_2O_2 a O_3 , je dôležité zvoliť koncentráciu týchto prísad tak, aby ich strata bola minimálna v porovnaní so žiadaným čistiacim účinkom. Účinnosť tohto procesu sa zníži aj reakciou OH radikálu so všade prítomným iónom hydrouhličitanu. Ozón je omnoho menej reaktívny a preto viac vyberavý ako OH radikál, pričom rýchlo reaguje iba s malým množstvom znečisťujúcich látok. Avšak reaguje s aniónom peroxida vodíka, ktorý je v rovnováhe s nedisociovaným H_2O_2 , a vytvára OH radikály, čím umožňuje odbúravanie znečisťujúcich látok bez rozdielu. Pôsobenie UV žiarenia na ozón predstavuje obmenu metódy a $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, pretože atóm kyslíka, ktorý je produktom fotolýzy ozónu, sa spojí s molekulou vody a vytvorí H_2O_2 . Takto vzniknuté hydroxylové radikály spolu s atómami vodíka rýchlo reagujú s rozpustenými látkami organického pôvodu tak, že pridávajú dvojité väzby $\text{C}=\text{C}$ a oddelia atómy vodíka viazané na uhlík.

Posledné výskumy preukázali, že pre odstraňovanie znečistení z vody je možné použiť tiež ultrazvuk. Výskumy preukázali schopnosť odstraňovania tetrachloridu a že ho možno použiť i pre degradáciu iných látok ako TCE, chlórbenzenu apod.

2.2. CHEMICKÉ METÓDY.

Chemická oxidácia má významnú úlohu v úprave vody. Môže byť vykonávaná v rôznych stupňoch technologického procesu v závislosti na druhu oxidačného činidla. Na začiatku technologického procesu úpravy vody býva zaradená najčastejšie za účelom odstránenia rias alebo iného biologického znečistenia, ktoré by mohlo spôsobiť problémy v ďalších stupňoch úpravy vody, prípadne aj na samotnom zariadení úpravne vody.

Oxidačné činidlo je možné dávkovať tiež ako prvý stupeň úpravy vody na odstránenie zafarbenia, elimináciu chuti, zápachu, zníženie špecifického organického znečistenia, obsahu kovov vo vodách ako aj na zlepšenie procesu koagulácie. Chemická oxidácia tiež môže byť zaradená za účelom zabránenia oživenia vo filtri, pre odstránenie Mn^{2+} alebo ako prvý stupeň dezinfekcie vody.

Bežne sa oxidačné činidlá používajú ako posledný stupeň úpravy vody na zabezpečenie bakteriálnej a viricidnej nezávadnosti vody. Princípom oxidácie je výmena elektrónov medzi jednotlivými chemickými druhmi a spôsob zmeny mocnosti. Najčastejšie používané oxidačné činidlá sú :

- **Chlór(Cl_2)**

sa v súčasnosti používa ako efektívny dezinfekčný prostriedok. Najúčinnnejšia pri dezinfekcii je jeho forma HClO . Chlór reaguje s celým radom organických látok, ktoré sa nachádzajú vo vode a s amoniakom. Problémy spôsobuje vo vode kde sa nachádzajú prírodné organické látky, s ktorými reaguje a vytvára karcinogenné

zlúčeniny ako trihalometany (THM- chloroform, bromoform atď.). Kinetika reakcie Cl_2 je závislá hlavne na pH vody , teplote , forme amoniaku atď.

- **Ozón**

je veľmi silný oxidačný prostriedok používaný pri úprave pitných vôd. Hydroxilový radikál HO vznikajúci ozónom, je schopný reakcie s takmer všetkými organickými zlúčeninami. Jeho oxidačná schopnosť je lepšia pri vyššom pH. Ak však pH dosiahne hodnoty vyššie ako $\text{pH} = 8$ jeho účinnosť sa znižuje, pretože sa tvoria uhličitanové ióny, ktoré pôsobia na OH radikál a redukujú jeho silu. Ozón tiež vytvára vedľajšie produkty, hlavne pri úprave povrchovej vody, ktorá obsahuje prírodné organické znečistenie. Tvoria ho polárne zlúčeniny aldehydy, alifatické a aromatické kyseliny karboxylové a ďalšie polárne zlúčeniny ako sú quinones a peroxidy. Zatiaľ nie sú preukázané účinky týchto vedľajších produktov na zdravie človeka a sú ľahšie odbúrateľné. Ozón v porovnaní s Cl_2 a ClO_2 produkuje menšie množstvo mutagenných vedľajších produktov a má menšie mutagenne účinky. Ozón tvorí bromoform (CHBr_3) a iné bromidové vedľajšie produkty pri reakcii s bromidom v prírodných vodách na formu (HOBr) podľa vzťahu $\text{HOBr} + \text{prírodné organické látky} = \text{CHBr}_3 + \text{ďalšie produkty}$.

- **Clórdioxid(ClO_2)**

je silnejší oxidačný prostriedok ako Cl_2 . ClO_2 je schopný oxidovať Fe^{2+} , Mn^{2+} , odstraňovať farbu vody a má nižšiu schopnosť tvorby trihalometanu (THM). Používa sa na oxidáciu organických a siričitých zlúčenín, ktoré zhoršujú zápach a chuť vody. Tvorba THM nastáva hlavne vtedy ak ClO_2 je v kontakte s Cl_2 . ClO_2 oxiduje organické látky rôznymi spôsobmi. Prítomnosť fenolu v organických zlúčeninách v povrchových vodách spôsobuje pri kontakte s ClO_2 tvorbu TOX. Nevýhodou úpravy vody pri použití ClO_2 , obdobne ako u ozónu, je potreba ich výroby na mieste.

- **Manganistan draselný(KMnO_4)**

je často používaným oxidačným prostriedkom. Oxiduje veľa organických zlúčenín a tiež anorganického znečistenia ako napr. Fe^{2+} , Mn^{2+} atď. Používa sa pri oxidácii fenolov, pri odstraňovaní zápachu, chuti a farby vody. Vo všeobecnosti je treba podotnúť, že nie je schopný odstraňovať ťažko odbúrateľné zlúčeniny, ktoré tvoria zápach a ovplyvňujú chuť vody ako aj tvorbu THM prekursorov. Dávka KMnO_4 musí byť regulovaná a sledovaná, aby nespôsobovala zafarbenie vody do ružová.

- **Peroxid vodíka(H_2O_2)**

je silným oxidačným činidlom, ktorý sa používa často na dezinfekciu vody pri požiadavke potreby ultračistej vody. Používa sa na odstraňovanie zlúčenín síry spôsobujúcej zápach vody. Nevytvára halogénové zlúčeniny. Jeho cena zabraňuje jeho širšie používaniu. Pre oxidáciu sa často používa v kombinácii s ďalšími oxidačnými činidlami ako s ozónom a UV žiarením ap.

2.3. BIOLOGICKÉ SPÔSOBY OXIDÁCIE .

Použitie biologickej oxidácie patrí k najstarším spôsobom úpravy vody. Technologický spôsob úpravy vody narážal na požiadavku veľkých plôch. V súčasnosti sa často používa ako biologicky aktívne GAC . Má niekoľko výhodných aspektov. Niektoré špecifické zlúčeniny môžu byť odstránené pomocou biologickej oxidácie. Sú to fenoly, zápach spôsobujúce zlúčeniny geosmin a metylisorboneol (MIB), p – nitrofenol a kyselina salicilová, amoniak a mnoho iných zlúčenín. Známe sú prípady odstraňovania chlorovaných benzénov, aromatických hydrogénuhličitanov a čiastočnej oxidácie rozpusteného organického uhlíka (DOC).

Biologická schopnosť oxidovať organické látky je lepšia v letnom období, ak je teplota vody 25- 35 ° C, v zimnom období pri teplote vody 8-12⁰ C účinnosť klesá. Dobré výsledky úpravy vody sa preukázali pri odstraňovaní organických látok použitím GAC hlavne v kombinácii s O₃.

Účinnosť niektorých oxidačných činidiel a odporúčania ich použitia v úprave vody sú uvedené v tab .č.1 a č.2

Tab.1 Odporúčania pre použitie oxidačných činidiel v jednotlivých stupňoch úpravarenského procesu [4]

	vzduch	Cl ₂	O ₃	ClO ₂	chlóramin
predoxidácia	+	(+)	++	(+)	0
oxidácia uprostred	+	+	++	(+)	-
oxidácia na konci	0	+	+	+	-
dezinfekcia	0	+	++	+	-
vedľajšie produkty	0	+	0	+	+

- ++ - odporúča sa použiť
- + - je možné použiť
- (+) - je možné použiť s upozornením
- - neodporúča sa použiť
- 0 - nedosahuje sa žiadny efekt

Tab. 2 Účinnosť oxidačných činiteľov pri jednotlivých druhoch znečistenia [4]

použitie oxidačné činidlo	vzduch	Cl ₂	ClO ₂	O ₃	KMnO ₄
železo	++	++	++	+++	+
mangán	0	+	++	+++	+++
farba	0	+	+	++	0
pach, chuť	+	+	+	+++	0
amoniak	0	+	0	0	0
organické látky	0	+	+	+	0
znižovanie substancií	0	++	++	++	+
biologická odbúratelnosť	0	-	-	++	0
dezinfekcia	0	++	++	++	(0)

- +++ veľmi efektívne použitie
- ++ odporúčané použitie
- + obmedzené použitie
- neodporúča sa použiť
- 0 nedosahuje sa žiaden efekt

3. VÝSKUM ODSTRÁŇOVANIA ZNEČISTENIA Z VODY METÓDOU UV OXIDÁCIE

Na katedre sme vykonávali v laboratórnych podmienkach sledovanie možnosti odstraňovania organického znečistenia hlavne pesticídov pomocou UV žiarenia samostatne alebo v kombinácii s peroxidom vodíka. Laboratórne pokusy boli zamerané na stanovenie vplyvu dávky peroxidu vodíka na pokles koncentrácie organického znečistenia a ovplyvňovanie jeho odbúrania s pH upravovanej vody. Skúmané vzorky boli namodelované v laboratórnych podmienkach katedry z pitnej

vody z verejného vodovodu mesta Bratislavy. Jednotlivé druhy skúmaných pesticídov sme získali ako štandardy alebo zakúpením v bežnej obchodnej sieti. Zo začiatku sme volili vyššie koncentrácie jednotlivých škodlivín, ktoré sme znížili na predpokladané hodnoty, ktoré by sa v praxi mohli vyskytovať.

Pre ožarovanie vody UV žiarením sme ako reaktor použili zariadenie používané pre dezinfekciu vody typu 1 T 5125 M VA 100 UVAUDES výrobok firmy Holzli KG, Rakúsko. Ožarovanie vzorky vody sa vykonávalo pôsobením žiarenia na vzorku vody, ktorá bola v reaktore v kľudovom stave. Žiarič je nízkotlaký s príkonom 25 W, pracuje v rozsahu 280 - 313 nm. Žiarenie pod 200 nm je absorbované, preto reaktor neprodukuje ozón. Žiarič vyžaruje UV energiu radiálne do vody po dĺžke cca 30 cm pričom hrúbka vrstvy vody tvorí 5 cm. Na boku reaktora je umiestnený snímač intenzity žiarenia umožňujúci kontrolu dávky ožiarovania.

Analytické stanovenie triazínov vo vodách sme u nás vykonávali plynovým chromatografom Carlo Erba (Fractovap model 2350) vybavený s plameňovým ionizačným detektorom (FID) a split/splitless dávkovacím systémom pre prácu s kapilárnymi kolónami. Na chromatografickú separáciu bola použitá sklenená kapilárna kolóna dĺžky 30 m a vnútorného priemeru 0.25 mm, zmočená silikónovou stacionárnou fázou OV-1701. Pri dávkovaní sme použili bezdeličovú (splitless) injekčnú techniku t.j. počas dávkovania extraktu (1.5 µl) bol delič vzorky uzavretý 30 sek. Teplota kolóny pri dávkovaní bola 160 °C a po dvoch minútach programovaná pri teplotnom gradiente 5 °C/min do 210 °C, pri tejto teplote bola 5 minút. Teplota dávkovacieho priestoru a detektora FID bola 250 °C, nosný plyn vodík. Na vyhodnotenie výsledkov bol použitý integrátor HP 3392A (Hewlett Packard).

4. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pozorovanie odstraňovania herbicídov pomocou oxidácie aktivizáciou peroxidu vodíka pomocou ultrafialového žiarenia za prítomnosti fotochemických procesov sme vykonávali so vzorkami vody, ktoré boli v laboratóriu znečistené týmito látkami:

SIMAZÍN, ATRAZÍN, PROPAZÍN, TERBUTYLÁZÍN, DESMETRÝN,
SIMETRÝN, AMETRÝN, PROMETRÝN, TERBUTRÝN,

Uvedené herbicídy patria medzi najčastejšie sa vyskytujúce škodliviny vo vodách. Z uvedených prostriedkov sa u nás a v zahraničí najviac vyskytuje znečistenie atrazínom.

Sledovania sme hlavne zamerali na stanovenie úbytku koncentrácie skúmanej resp. skúmaných látok. Pretože úbytok je tiež ovplyvňovaný vonkajšími činiteľmi sme našu pozornosť pri meraní venovali zmene hodnoty pH, ktorú sme menili v hodnotách 6,6 - 7,5 - 8,56 a v pôvodnej hodnote odoberanej vody z vodovodu. Teplota vody bola konštantná 20°C.

Časové pozorovanie pre stanovenie závislosti odbúravania herbicídov sme vykonávali pre časy 0, 1, 3, 5, 10 a 20 minút. Nerovnomerný časový interval bol úmyselne zvolený, pretože odbúranie škodlivín sa deje podľa exponenciály, ktorá má maximum odbúravania práve v prvých minútach obdobia odbúravania. Čas 0 bol čas, za ktorý sa vykonávalo premiešanie vzorky s peroxidom, t.j. išlo o čas

samostatnej reakcie oxidačného činidla po nadávkovaní. Časový interval sme v niektorých prípadoch museli skrátiť respektíve zjednodušiť.

Vzorky vody sa odoberali s reaktora v uvedených časových limitoch a vykonala sa analýza vzoriek..

Sledovali sa tieto kombinácie:

A.Časové závislosti odbúravania jednotlivých herbicídov v koncentrácii 50 µl/l vzorky pri dávkovaní rôznych dávok 30% roztoku peroxidu vodíka pre desmetrýn, terbutylazín, propazín, atrazín, prometrýn, terbutrýn, ametrýn,

B.Časové závislosti odbúravania zmesi 9 herbicídov pri koncentrácii každej 50 µg/l pre rôzne dávky 30% peroxidu vodíka pre simazín, atrazín, propazín, terbutylazín, desmetrýn, simetrýn, terbutrýn, prometrýn, ametrýn.

C.Časové závislosti odbúravania simazínu a atrazínu v závislosti od koncentrácie škodlivín,

D.Časovú závislosť odbúravania zmesi herbicídov v závislosti od pH vzorky (6,6 - 7,5 - 8,56) a dávky peroxidu (5 - 10 - 15ml/l).

E.Vykonal porovnanie závislosti odbúrania simazínu pre rôzne hodnoty pH vzorky, rôzne dávky peroxidu.

Sledovania vykonávané podľa bodu "A" preukázali u skúmaných herbicídov, až na terbutylazín, jednoznačné v pomerne krátkom časovom úseku na nemerateľné hodnoty pri malých dávkach peroxidu.Schopnosť odbúravania sa veľmi nemenila medzi dávkou 0,5 a 1,0 ml/l. Zvýšené dávky predĺžili čas "reakcii".

Vykonané sledovania zmesi 9 herbicídov obsiahnutých vo vzorke preukázali (obsah 50 µg/l každého herbicidu), že odbúranie v sledovanom časovom úseku bolo na 35 až 70% pôvodnej koncentrácie.Nepreukázal sa veľký rozdiel medzi odbúraním a dávkou peroxidu.

Uvedená skutočnosť viedla k tomu, že sme vykonali porovnanie odbúrania zmesi 9 herbicídov pre rôzne koncentrácie škodlivín, pričom sme zo zmesi si všímali dva herbicídy (simazín a atrazín) pre rovnakú dávku peroxidu

Ďalej sme vykonali stanovenie časovej závislosti odbúravania zmesi 9 herbicídov namiešaných v koncentráciách až 100 ug/l z každého druhu, v závislosti od pH vzorky (6,6 - 7,5 - 8,56) a dávky peroxidu (5 - 10 - 15ml/l).

Výskum preukázal že:

- kombinácia UV-žiarenia a peroxidu vodíka je vhodným postupom pre znižovanie koncentrácie herbicídov vo vode,

- použitie iba UV-žiarenia na odstraňovanie škodlivín je veľmi závislé od druhu škodliviny a dosiahnutie požadovanej koncentrácie si vyžaduje predĺženie časového pôsobenia (zvýšenie dávky žiarenia),

- druh a množstvo rozpustených látok vo vode vo veľkej miere ovplyvňujú účinnosť odbúravania herbicídov, čo je v súlade s výsledkami, ktoré sú uvádzané v literatúre,

- zvyšovanie dávky peroxidu nemusí viesť k zrýchleniu fotolytických reakcii, pri vyšších koncentráciách H₂O₂, schopnosť odbúrať škodliviny určuje iba oxidačné činidlo - peroxid vodíka,

- odbúranie škodlivín lepšie prebiehalo pri vyšších hodnotách pH vzorky,
- samotná dávka peroxidu pred ožiareníím znížila koncentráciu škodlivín,
- znížené koncentrácie pri pH=7,5 je možné vysvetliť tvorbou hydroxyatrazínov, ktoré sa môžu správať ako ich chlórované východiskové zlučeniny, pričom tieto zlučeniny sú relatívne stále na svetle, zrejme tu musia sa vyskytovať menej významné produkty, ktoré sa nepodarilo identifikovať.

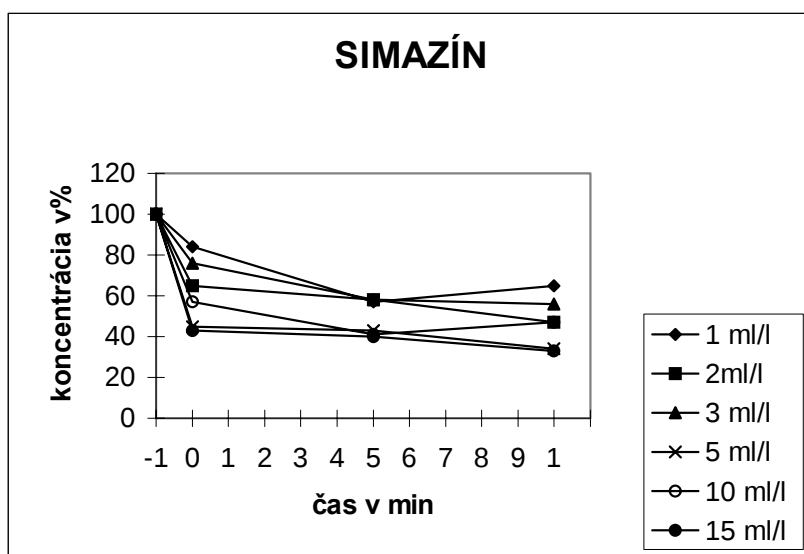
ZÁVER

Laboratórne testy eliminácie vybraných herbicídov pomocou UV žiarenia alebo v kombinácii s peroxidom vodíka potvrdili elimináciu a možnú aplikáciu týchto oxidačných metód. Výsledky ukázali rozdielny efekt oxidačných činidiel u jednotlivých typov herbicídov a to v závislosti od trvania aplikácie oxidačného prostriedku a od pH vody. Treba ale zdôrazniť, že tieto sledovania nevyčerpali všetky možnosti týchto oxidačných metód pri aplikácii herbicídov. Uvedené metódy by sa mali verifikovať na poloprevádzkovom pokuse alebo priamo v prevádzkových podmienkach.

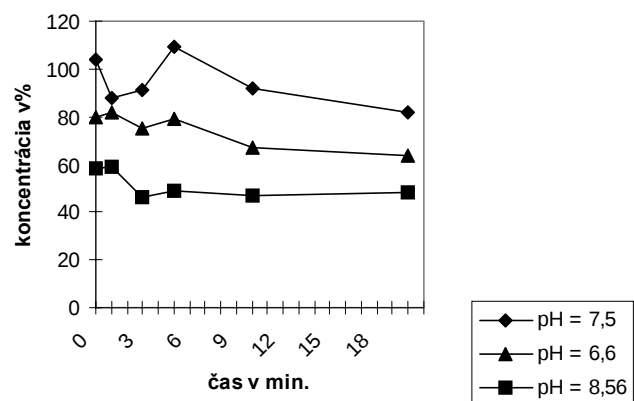
Článok vznikol na základe podpory grantovej výskumnej úlohy VÚ 1/7135/20.

POUŽITÁ LITERATÚRA :

1. Kriš J., Čermáková M., Šimko V.: Progresívne technológie úpravy vody. Verejné vodovody II. Zborník prednášok zo seminára projektu Tempus 11049/96 Bratislava , jún 1999 s. 28-42.
2. Montgomery J.M.: Water Treatment Principles and Design. J.Wiley and Sons. N.York 1985
3. Water Quality and Treatment.A handbook at Community Water Supplies . Fouth Edition. McGraw – Hill, Inc. 1990.
4. Water Treatment Handbook. Volume 1,2. Degremont 1991.
5. Hässler J., Hrivňák J.: Zborník Hydrochémia 79, ČSVTS Bratislava 1979, str. 277.



SIMETRIN



PROMETRÍN

