

POKROČILÉ OXIDAČNÍ PROCESY - AOP

Ing. Jiří Beneš

DISA v.o.s., Barvy 784/1, BRNO, 638 00, benes@disa.cz

Abstrakt

Příspěvek se věnuje oblasti Advanced Oxidation Process (AOP), tj. pokročilým oxidačním procesům.

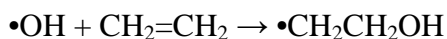
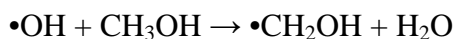
Rozšiřující se spektrum sledovaných ukazatelů v pitné vodě a stále častější případy znečištění vody nejrůznějšími mikropolutanty zařazují AOP do popředí zájmu vodárenských expertů. Pokrokové oxidační procesy pracují na principu neselektivní oxidace zprostředkované OH radikály. Pro jejich výrobu lze použít několik způsobů jako např. Fentonovu reakci, O₃ + UV záření, H₂O₂ + UV záření, O₃+H₂O₂ (Peroxon). Účinnost a praktická možnost použití jednotlivých způsobů AOP je ovlivňována mnoha faktory, mezi nimiž lze vzpomenout nevýznamnější: mechanismus a kinetika rozpadu sledované sloučeniny, kvalita vody a geometrie UV reaktoru.

Úvod

AOP procesy lze považovat za podmnožinu radikálových chemických reakcí, přičemž některé jsou známy a používány od konce 19. stol. (Fentonova reakce). První průmyslová aplikace v 50-tých letech 20. stol. byla použita pro oxidaci fenolu a jeho derivátů v průmyslové odpadní vodě [1]. Od 80-tých let 20. stol. představují AOP alternativu v oblasti sanací kontaminovaných podzemních vod. Teprve nedávno se začaly AOP spojovat přímo s problematikou pitné vody a získaly si velikou pozornost i popularitu. Je to důsledek ve světě neustále se zpřísňující legislativy a rostoucí pozornosti, která je věnována specifickému znečištění, tzv. mikroznečištění, pitné vody. Mezi nejznámější mikropolutanty patří zbytky léčiv a prostředků osobní péče, pesticidy a herbicidy, přísady do paliv a mnohé další. Pravděpodobně je jen otázkou času, kdy bude více a více těchto sloučenin regulováno příslušnou legislativou.

Obecný princip

AOP jsou procesy, které vedou k produkci nejsilnějšího oxidačního činidla: OH radikálů ($\bullet\text{OH}$). Slovo "Advanced" by šlo v tomto případě přeložit i jako "rychlý" (rychlé oxidační procesy), protože OH radikálové reakce patří mezi extrémně rychlé oxidační reakce ve srovnání se známými vodárenskými postupy. OH radikály reagují s jakoukoliv sloučeninou schopnou oxidace, přičemž následuje sled oxidačních degradačních reakcí. Vlastní reakce OH radikálů s organickými sloučeninami může probíhat několika způsoby. Problematika reakčních mechanismů tvorby a zejména pak následných reakcí OH radikálů je komplexní a velmi pestrá. Pro ukázkou u nasycených alkoholů může docházet k odštěpení vodíku, kdežto k adičním reakcím v případě nenasyčených uhlovodíků.



Tyto kroky jsou obvykle následovány sledem dalších degradačních reakcí. Zjednodušeně lze říci, že dále vznikají karbonylové sloučeniny (ketony, aldehydy), které jsou následně oxidovány na karboxylové kyseliny a finální produkt představují uhličitany.

Ve většině případů AOP potřebují elektrickou energii (UV záření). Z tohoto důvodu byly zavedeny 2 parametry:

a) *EED (Electrical Energy Dose)*

Jedná se o veličinu, která vyjadřuje specifickou spotřebu el. energie na 1m^3 upravované vody.

$$\text{EED (kWh/m}^3\text{)} = P/Q$$

kde P je spotřeba el. energie (kW)
Q je průtok vody (m^3/h)

b) *EEO (Electrical Energy Order)*

Tento parametr definuje spotřebu el. energie na 1m^3 vody pro dosažení 90% redukce ve sledovaném ukazateli.

$$\text{EEO (kWh/m}^3\text{)} = \text{EED}/(\log C_0/C_e)$$

kde C_0 resp. C_e je počáteční resp. výsledná koncentrace polutantu

Tyto parametry slouží k porovnání možných AOP pro danou aplikaci. Díky nízkým koncentracím sledovaných sloučenin jsou reakce AOP obvykle považovány za reakce prvního řádu. Optimálních výsledků bude dosaženo, když hydraulika v UV komoře bude splňovat co nejvíce podmínky pístového toku. To klade specifické požadavky na výrobce AOP-UV reaktorů.

Kde lze AOP zvažovat či použít

Teoreticky mohou být AOP využity v případě potřeby jakékoliv oxidace. Avšak v závislosti na kvalitě vody, účelu úpravy, účinnosti a investičních i provozních nákladech nemusí být vždy AOP to správné řešení. U níže uvedených organických substancí lze uvažovat s využitím AOP pro jejich redukci:

- ✓ Toxiny řas (Microcystin)
- ✓ 1,4 Dioxan
- ✓ Nitrosoaminy (NDMA)
- ✓ Příměsi do paliv (MTBE, hydrazin, BTEX)
- ✓ Chlorované uhlovodíky
- ✓ Pesticidy a herbicidy (Atrazin, desethylatrazin ...)
- ✓ Těkavé organické látky (vinylchlorid, tetrachlorethylén)
- ✓ Zbytky léčiv a prostředků osobní péče (antibiotika)
- ✓ Pach a chuť (Geosmin, Methylisoborneol (MIB))
- ✓ Sloučeniny narušující endokrinní systém (zbytky hormonální antikoncepce)

Jistě, výše uvedený výčet není kompletní, nicméně představuje seznam oblastí, kde OH radikály mohou nabídnout podstatné výhody.

Jednotlivé typy AOP

Existuje mnoho způsobů, které lze zahrnout do skupiny AOP. Pro naše účely se budeme více věnovat pouze posledním dvěma uvedeným:

- 1) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$ (Peroxon)
- 2) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3 + \text{UV}$ záření
- 3) $\text{TiO}_2 + \text{UV}$ záření
- 4) Fentonův proces: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ příp. Foto Fentonův proces
- 5) $\text{O}_3 + \text{UV}$ záření
- 6) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ záření

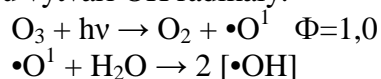
Pro poslední dva způsoby platí, že součástí oxidačního postupu je fotolýza přidávaného činidla, která má vyšší účinnost se zvyšující se hodnotou molárního absorpčního koeficientu (ϵ) a kvantového výtěžku reakce (Φ).

Existují i případy, které nevyžadují přídavek jakýchkoliv chemických sloučenin. Jedná se o tzv. přímou fotolýzu, kdy vyzařované fotony UV záření jsou absorbovány přímo cílovým polutantem, který se tak dostává do excitovaného stavu s následnou změnou vazebných poměrů v molekule. Typickými případy přímé fotolýzy (fotodisociace) je tvorba dimerů thiminových bazí v molekulách nukleových kyselin (UV dezinfekce) disociace NDMA (N-nitrosodimethylamin) a často diskutovaná konverze dusičnanů na dusitany při použití středotlakých UV lamp.

Nejvíce rozšířená je přímá fotolýza při snižování hodnoty TOC v ultračisté vodě. Jedná se většinou o mikroelektronický průmysl, kde se neustále zpřísňují požadavky na kvalitu procesní vody a dnes již není neobvyklé se setkat s požadavkem na hodnoty TOC pod 1ppb ($\mu\text{g/l}$). K těmto účelům se používají vlnové délky z vakuové oblasti UV-C spektra ($\lambda < 190\text{nm}$). Je však otázkou, jak velký příspěvek tvoří přímá fotolýza, poněvadž tyto vlnové délky jsou schopny disociovat molekuly vody a vytvářet tak OH radikály.

$\text{O}_3 + \text{UV}$ záření

Ozon ve vodě absorbuje UV záření za vzniku kyslíkového radikálu, který následně s vodou vytváří OH radikály.



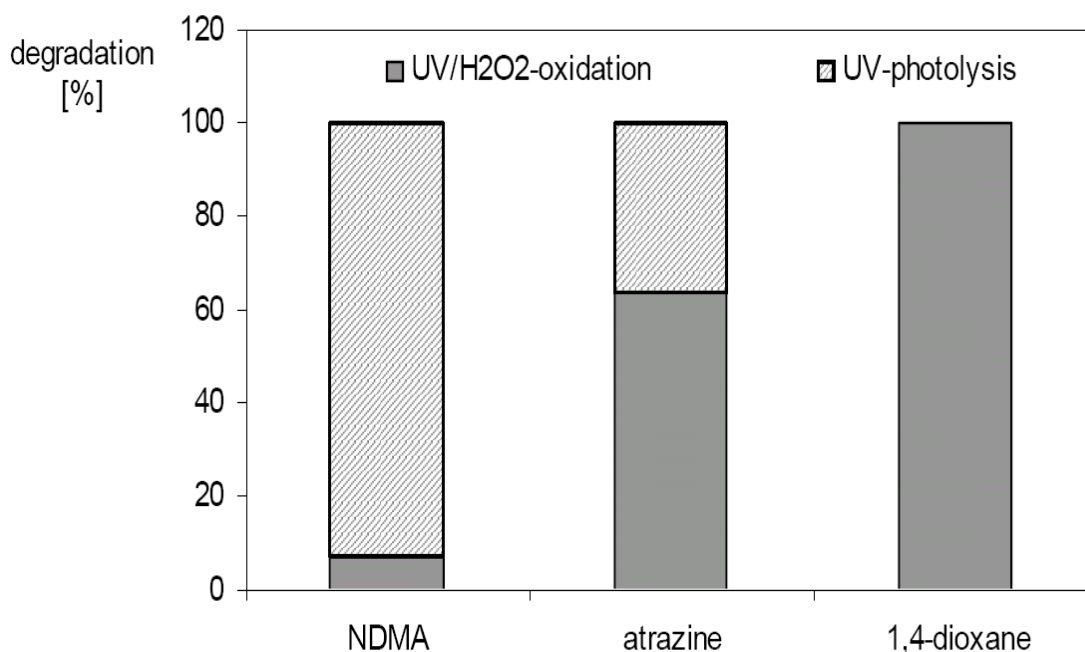
Typickou vlnovou délkou pro tento proces je 254nm, jejíž molární absorpční koeficient je $3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Tento proces je mimo jiné používán pro likvidaci rozpuštěného ozonu ve vodě např. ve farmaceutických provozech. Jak ukazují naše provozní zkušenosti, při dávkách UV záření cca 1200 J/m^2 lze očekávat při vstupní koncentraci cca $0,2 \text{ mgO}_3/\text{l}$ redukci ozonu o 90%. První větší aplikace AOP tohoto typu v oblasti pitné vody byla instalována v pol. 90. let 20. stol. na ÚV Kolín. Cílem AOP bylo snížit koncentrace dichlorbenzenů.

V případě, že je upravována voda obsahující vyšší koncentrace bromidů, je potřeba zvážit vhodnost této technologie z pohledu tvorby bromičnanů.

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ záření

Tento proces se v současnosti těší největšímu zájmu vodárenských expertů. Je to díky jednak celosvětové propagaci UV záření coby účinného nástroje pro inaktivaci

parazitických prvoků (Gardia a Cryptosporidie), tak díky schopnosti UV záření spolu s peroxidem vodíku tvořit OH radikály. V neposlední řadě se jedná o investičně lákavé řešení, neboť místo ozonizační stanice je instalována jednoduchá dávkovací aparatura peroxidu vodíku. K redukci organického znečištění dochází buď přímou fotolýzou nebo radikálovou oxidací nebo oběma způsoby současně (viz Obr. 1).



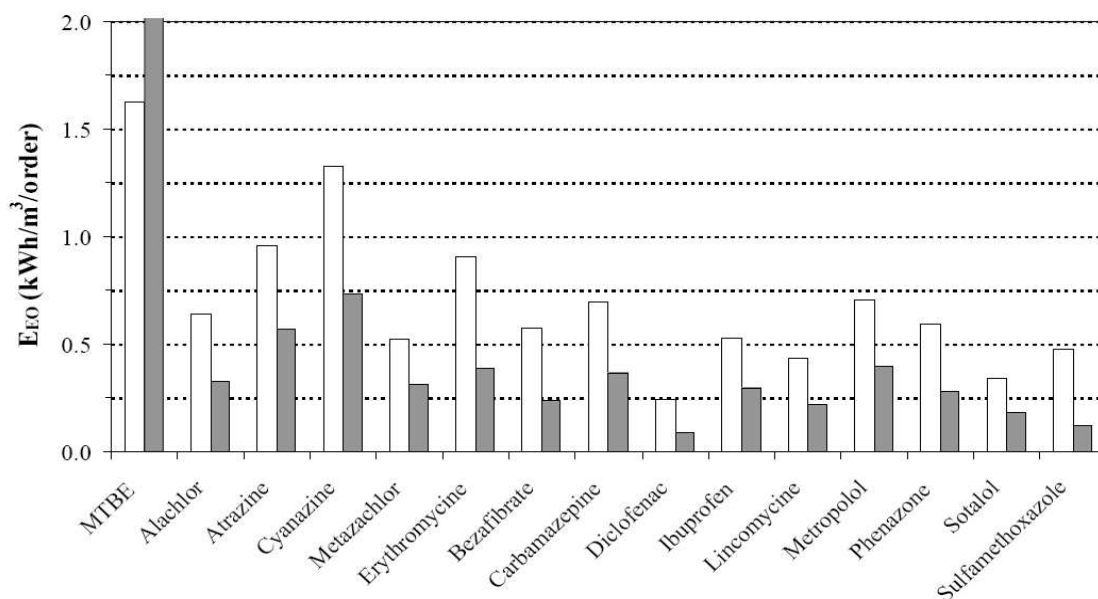
Obr. 1. Poměr přímě fotolýzy a radikálové oxidace při degradaci různých polutantů[3]

Ze stechiometrického pohledu je tento proces neúčinnější (1 mol $H_2O_2 \rightarrow 2$ moly OH radikálů). Nevýhodou je relativně nízká absorpce peroxidu vodíku v oblasti UVC (200-300nm; pro $\lambda=254\text{nm}$ je $\epsilon = 19 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).



Důsledkem toho je až 20x nižší produkce OH radikálů ve srovnání s metodou O_3/UV [2]. Jednou z možností, jak toto kompenzovat jsou vyšší dávky peroxidu vodíku (5 -15 ppm).

Ke zvýšení produkce OH radikálů je možné použít vlnové délky 180 – 250nm, které mají vyšší molární absorpční koeficienty. K tomuto účelu je možno použít v dnešní době pouze středotlaké UV zářiče (Medium pressure, MP) s polychromatickým spektrem, neboť nízkotlaké zdroje (Low pressure, LP) emitují z 90% pouze vlnovou délku 254nm. Současně je nutno podotknout, že v případě použití středotlakých UV zářičů spotřeba el. energie významně vzroste (EED), což může být limitující parametr z hlediska vhodnosti použití tohoto nebo jiného typu AOP. Pro ilustraci lze uvést, že díky vyšší účinnosti nízkotlakých UV zářičů je pro redukci atrazinu parametr EEO o 40% nižší než při použití středotlakých UV zářičů (obr. č. 2)[4]. Zajímavý přínos představují nízkotlaké amalgámové lampy s přidanou oxidační emisí $\lambda=185\text{nm}$, které jsou používány při redukci TOC v ultračisté vodě.



Obr. 2. Hodnoty EEO pro různé pesticidy, léčiva a MtBE. Dávka H₂O₂ 10mg/l

■ LPUV/H₂O₂, □ MPUV/H₂O₂, [4]

Kombinace H₂O₂/UV nepředstavuje riziko tvorby bromičnanů. Bylo ověřeno, že i při extrémně vysokých dávkách UV záření (4kWh/m³) a peroxidu vodíku (25mg/l) nedochází k tvorbě bromičnanů, přestože upravovaná voda obsahovala koncentrace bromidů v rozsahu 300-500 µg/l [3].

Závěr

Teoretická čísla mohou být mnohdy velmi povzbudivá, nicméně praktické řešení a návrh technologie vyžadují laboratorní, lépe však poloprovozní testy. Je to dáno jedinečností každé aplikace, jejíž provozní zkušenosti lze interpretovat s ohledem na lokální podmínky a nesnažit se zevšeobecňovat. Účinnost a vhodnost konkrétní metody AOP je závislá na mnoha faktorech, mezi kterými nejvýznamnější jsou kvalita vody (UV absorbance), možnost tvorby nežádoucích vedlejších produktů, přítomnost tzv. pohlcovačů OH radikálů, díky kterým nemůže probíhat požadovaná oxidační reakce zájmového ukazatele v maximálním rozsahu. Z toho vyplývá, že nelze dopředu jednoznačně určit nejvýhodnější způsob AOP, ba dokonce jestli je vůbec AOP potřeba a zda nelze problém řešit např. pouze ozonizací. Na druhou stranu je k dispozici několik možných variant provedení AOP, které umožní nalézt optimální řešení pro danou aplikaci. Toto potvrzují nedávné úspěšné realizace v oblasti pitné vody, kdy se nejvíce tyto procesy prosadily při snižování pesticidů, NDMA, trichlorethylénu a 1,1 dichlorethylénu.

Výzkum a vývoj v této oblasti by měl zdokonalovat stávající nebo hledat nové způsoby, jak efektivněji vyrábět OH radikály. Současně je nutno pokračovat ve studiu vedlejších produktů AOP v důsledku možnosti neúplné oxidace organických látek. Pozornost by měla být věnována jak indukované toxicitě oxidačních meziproduktů, tak biologické stabilitě (AOC, BDOC) pitné vody po její úpravě. U podrobněji zmíněných druhů AOP je potřeba uvažovat se zbytkovou koncentrací peroxidu vodíku příp. ozonu, kterou je dobré minimalizovat např. zařazením GAU filtrace za AOP.

Výhody AOP:

- ✓ Velmi rychlý proces s relativně minimálními požadavky na dobu zdržení a instalační prostor
- ✓ Téměř kompletní oxidace nabízí potenciál pro kompletní eliminaci širokého spektra organických polutantů.
- ✓ Spolehlivá dezinfekce – automatický vedlejší produkt AOP
- ✓ Není produkován odpad, nejde o separační metodu, polutant je chemicky destruován
- ✓ Neselektivní charakter oxidace – řešení více problémů najednou

Nevýhody AOP:

- ✓ Omezená předpověď účinnosti procesu v důsledku rozdílnosti kvality vody
- ✓ Potřeba zvážit vhodný způsob AOP z pohledu tvorby nežádoucích vedlejších produktů
- ✓ Zbytkový H_2O_2 příp. O_3 musí být destruován nejlépe na GAU
- ✓ Relativně vysoké jak investiční, tak provozní náklady
- ✓ Omezené praktické zkušenosti v oblasti pitné vody, potřeba výzkumu

Použitá literatura

1. Malley J.P.,jr.: Advanced Oxidation Process Basics and Emerging Applications in Water Treatment, 2007 World Congress on Ozone and UV Technologies, USA, 2007.
2. Lobo W.S.: AOP, The next „Silver Bullet“...But which process is Best? A comparison of Treatment Processes Combining Ozone, UV and Hydrogen peroxide, 2007 World Congress on Ozone and UV Technologies, USA, 2007.
3. Martin B.J., Kruithof J.C.: UV/ H_2O_2 Treatment an Essential Barrier in a Multi Barrier Approach for Organic Contaminant Control, 2007 World Congress on Ozone and UV Technologies, USA, 2007.
4. Ijpelaar G.F.: Effective UV/ H_2O_2 Treatment of Contaminated Water with LP lamps, 2007 World Congress on Ozone and UV Technologies, USA, 2007.