

ODSTRANĚNÍ ATRAZINU OZONEM A HYDROXYLOVÝMI RADIKÁLY Z PITNÉ VODY

Ing. Vít Sova, Ph.D., Ing. Jaromír Brichta, CSc.

ProMinent Dosiertechnik s.r.o.

ÚVOD

Přítomnost organických mikropolutantů v povrchových i podzemních vodách se vyskytuje ve velmi nízkých koncentracích od ng/l až do desítek µg/l. Vyhláška pro pitnou vodu Sb. zákonů 252/2004 limituje obsah pesticidů, těkavých organických látek, kyanidu aj. v pitných vodách, což nutí provozovatele úpraven vod vážně se zabývat jejich odstraněním. Atrazin byl v minulosti jedním z nejvíce používaných herbicidů v zemědělství. V ČR již není registrován a v Evropské unii je zakázán od 1. srpna 2005 na základě rozhodnutí Evropské komise 2004/248/EC. Atrazin je heterocyklická organická sloučenina patřící do skupiny chlorovaných triazinů. Jde o organickou látku, která je v půdním profilu relativně mobilní a do vodního prostředí se z půdy dostává nejen povrchovým, ale i podpovrchovým odtokem. Tímto způsobem také obvykle dochází ke kontaminaci podzemních zdrojů pitné vody atrazinem. Atrazin se rozkládá v kyselém prostředí hydrolýzou. V podzemních, resp. povrchových vodách kdy pH vody bývá v rozmezí pH 7 až 9 může být poločas rozpadu až několik roků.

Existuje několik procesů pro odstranění Atrazinu, které jsou v současnosti široce používány, např. filtrace přes aktivní uhlí, ozonizace, fotodekompozice, membránová filtrace a tzv. pokročilé oxidační procesy (Advanced oxidation processes, AOP).

AOP proces je technologie, která produkuje během úpravy vody •OH radikály a následně využívá tohoto silného oxidačního činidla k rozkladu znečištění přítomného ve vodě, zejména k oxidačnímu rozkladu organických látek. V Tabulce 1 je uvedeno srovnání Redox potenciálů •OH radikálu s ostatními oxidačními činidly.

Tabulka 1. Redox potenciály oxidačních činidel

Oxidační agens	Oxidačně-redukční potenciál [V]
Hydroxylový radikál	2,8
Ozon	2,08
Kyselina peroctová	1,81
Peroxid vodíku	1,78
Chlor	1,36
Chlordioxid	1,27

AOP procesy lze charakterizovat jistými společnými znaky:

- reakčním činidlem je vysoce reaktivní hydroxylový radikál (•OH)
- působení •OH na organické látky je velmi rychlé, rychlostní konstanty dosahují hodnot $10^6 - 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- •OH se vyznačuje nízkou selektivitou
- AOP probíhají za normální teploty a tlaku

Jelikož oxidace •OH radikály může být v optimálních podmínkách mnohem efektivnější než přímá oxidace ozonem, je tento způsob používán k úpravě vody obsahující obtížně oxidovatelné organické látky.

V případě úpravy pitné vody technologií AOP je tvorba hydroxylových radikálů nejčastěji založena na kombinaci dávkování peroxidu vodíku (H_2O_2), ozónu (O_3) a ultrafialového záření (UV) následujícími způsoby:

- H_2O_2/O_3 – hydroxylové radikály ($\bullet OH$) se vytvářejí současným dávkováním O_3 a H_2O_2
- O_3/UV - $\bullet OH$ se vytvářejí fotolytickým rozkladem nadávkovaného O_3 UV zářením
- H_2O_2/UV - $\bullet OH$ se vytvářejí fotolytickým rozkladem nadávkovaného H_2O_2 UV zářením

Historicky AOP procesy nebyly používány pro desinfekční účely, protože neexistuje reziduum oxidantu, ze kterého by bylo možno stanovit C.T hodnoty [reziduální koncentrace x čas], [mg x min /l.] V současné době, kdy je akceptována desinfekce bez tzv. residua – např. UV desinfekce, je možné při oxidačním rozkladu využít AOP technologií i k současné desinfekci vody.

Hlavní výhodou AOP procesu je skutečnost, že během této technologie není produkován kontaminovaný odpad, jako je to např. v případě adsorpce, kde se atrazin sorpcí převádí z kapalného do tuhého skupenství a po vyčerpání sorpčního materiálu vzniká tuhý, kontaminovaný odpad, který je nutné odborně likvidovat, nebo regenerovat. Další výhodou AOP procesu je skutečnost, že může zajišťovat desinfekci vody během její úpravy. Mezi nevýhody této technologie patří závislost její účinnosti na iontovém složení surové vody (např.: vliv hydrogenuhličitanů a dusičnanů) a možný vznik nežádoucích vedlejších produktů oxidace (např. bromičnany). Účinnost procesu ani vznik vedlejší produktů není navíc možné předpovědět ze složení surové vody a je vždy nutné ověřit použitelnost tohoto procesu v poloprovozních podmínkách.

Jedním z nejužívanějších AOP procesem při úpravě pitných vod je kombinace H_2O_2/O_3 , neboť jej lze velmi jednoduše aplikovat v úpravnách, kde je již instalován ozonizační stupeň.

Faktory ovlivňující efektivnost H_2O_2/O_3 procesu:

a) poměr H_2O_2/O_3

Experimentální výsledky ukazují, že je-li koncentrace peroxidu pod jistou minimální hladinou, potom je jeho efekt při rozkladu ozonu nevýznamný. Autor studie [1] uzavírá, že interakce mezi H_2O_2 a O_3 je efektivní při tvorbě $\bullet OH$ radikálů jestliže koncentrace těchto dvou oxidantů je stejného řádu. Při vysokých koncentracích H_2O_2 může tento působit inhibičně. Na základě zkušeností z mnoha experimentů se pro mnoho polutantů jeví jako optimum hmotnostní poměr koncentrací $H_2O_2/O_3 = 0,5 - 2$.

b) vliv pH hodnoty

Je známo, že ozon se rozkládá při vyšších hodnotách pH na $\bullet OH$ radikály, a proto mnoho provozovatelů pracuje s tímto efektem.

Autor studie [2] Kuo studoval kinetiku a mechanismus reakce mezi H_2O_2 a O_3 ve vodním roztoku. Výsledkem studie je, že rychlost tvorby $\bullet OH$ radikálu je nevýznamná v kyselém prostředí, nejvhodnější se ukazuje pro uvedený AOP proces alkalické prostředí při pH nižším než 10.

Nelieu [3] zjistil, že pro degradaci Atrazinu při aplikaci H_2O_2/O_3 procesu je optimální hodnota pH = 7,5 – 8, kdy se dosahuje vysoké rychlosti rozkladu ozonu na $\bullet OH$ radikál.

c) inhibice procesu anionty

Některé anionty zachycují hydroxylové radikály a tvoří málo reaktivní aniontové radikály, nebo nereaktivní komplexy. Za určitých podmínek tak mohou působit

např. anionty HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- a jiné. Spotřeba $\bullet\text{OH}$ radikálů anionty snižuje rychlost rozkladu ozónu a oxidační kapacitu AOP procesu [4]

- d) vliv organických látek přirozeného původu (NOM)
Vzhledem ke skutečnosti, že reakce $\bullet\text{OH}$ radikálů nejsou selektivní, může přítomnost přirozených organických látek ve vodě (např.: huminových látky a jiné) snižovat oxidační kapacitu AOP procesu
- e) tvorba bromičnanů
nevýhoda této metody je v možné tvorbě nežádoucích bromičnanů, kterou však lze omezit optimálním nastavením poměrů $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, nebo úpravou hodnoty pH vody [5, 6].

V předloženém článku jsou shrnuty výsledky poloprovozních zkoušek degradace atrazinu a jeho hlavních rozkladných produktů ozonem a hydroxylovými radikály generovanými AOP procesem založeným na kombinaci $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$.

Cílem poloprovozních zkoušek bylo srovnat účinnost ozonizace a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ procesu na odstranění atrazinu a jeho rozkladných produktů a posoudit vliv poměru $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ na eliminaci vzniku bromičnanů.

METODIKA

Poloprovozní zkoušky byly provedeny s poloprovozní stanicí společnosti ProMinent. Čerstvá surová voda byla do poloprovozní stanice čerpána ponorným, kalovým čerpadlem z nádrže surové vody doplňované provozním čerpadlem z vrtu. Před každým poloprovozním měřením a odběrem vzorků bylo zajištěno, že surová voda v zásobníku byla čerstvá, max. několik hodin stará.

Popis technologického zařízení pro poloprovoz AOP – $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$

Hlavní součásti poloprovozní AOP - stanice společnosti Prominent jsou:

- Zásobník surové vody
- Podávací čerpadlo surové vody
- Provozní zásobník roztoku H_2O_2
- Dávkovací čerpadlo roztoku H_2O_2
- Tlaková nádoba s kyslíkem
- Kyslíkový ozonizátor
- Potrubní míšič
- Reakční nádrže s odvzdušněním (2ks – RN1 a RN2)
- Destruktor ozónu v odpadním plynu z reakční nádoby
- Filtry s aktivním uhlím (2ks – AK1 a AK2)
- Systém ASŘ a M+R zajišťující automatický provoz stanice a kontinuální monitoring průtoku, teploty a hodnot pH a ORP v upravené vodě

Upravená voda se na AOP stanici odebírá na odtoku z reakčních nádrží (RN-1, RN-2), kde v pozitivním případě musí být dosažena požadovaná koncentrace atrazinu a jeho rozkladných produktů v pitné vodě (tzn.: jednotl. pesticid < 0,1 $\mu\text{g}/\text{l}$, suma < 0,5 $\mu\text{g}/\text{l}$).

Filtry s aktivním uhlím (AK-1 a AK-2) nejsou sorpčním stupněm, ale slouží pouze jako pojistka k odstranění přebytečného H_2O_2 v případě vyšších dávek oxidačních činidel. Analýzy upravené vody na výstupu z filtrů slouží proto pouze k ověření, že upravená voda neobsahuje zbytkový obsah oxidačních látek (H_2O_2 a O_3).

Rozsah chemických analýz

V průběhu poloprovozních zkoušek byly provedeny následující chemické analýzy:

- Kontinuální měření hodnoty teploty a hodnoty pH a ORP v upravené vodě
- Provozní měření zbytkové koncentrace H_2O_2 a O_3 za RN a AK
- Odběr a analýza vzorků pro stanovení atrazinu a jeho hlavních rozkladných produktů (desethylatrazin, desisopropylatrazin, hydroxyatrazin) v surové vodě a za RN
- Odběr a analýza vzorků pro stanovení bromičnanů (BrO_3^-) za RN
- Základní chemický rozbor surové a upravené vody

Veškeré analýzy atrazinu, jeho rozkladných produktů a BrO_3^- byly provedeny v akreditované laboratoři. Limit stanovení atrazinu byl 0,01 $\mu g/l$ s nejistotou stanovení +/- 30% a limit stanovení bromičnanů byl 5 $\mu g/l$ s nejistotou stanovení +/- 15%.

VÝSLEDKY

Během poloprovozních zkoušek bylo provedeno testování jedenácti provozních nastavení AOP procesu. Celkem bylo provedeno 17 analýz atrazinu (ATR), a jeho hlavních rozkladných produktů: desethylatrazinu (DEA), desisopropylatrazinu (DIA) a hydroxyatrazinu (HA). Analýzy byly provedeny 5x v surové vodě a 12x v upravené vodě.

Obsah atrazinu a jeho rozkladných produktů v surové vodě:

Surová voda obsahovala s ohledem na kvalitu pitné vody nadlimitní koncentrace atrazinu (ATR) a desethylatrazinu (DEA). Koncentrace ATR se během poloprovozu pohybovaly v rozsahu 0,168 – 0,224 $\mu g/l$ a průměrná hodnota z pěti analýz byla 0,19 $\mu g/l$. Koncentrace DEA se během poloprovozu pohybovaly v rozsahu 0,129 – 0,158 $\mu g/l$ a průměrná hodnota z pěti analýz byla 0,14 $\mu g/l$. Koncentrace desisopropylatrazinu (DIA) a hydroxyatrazinu (HA) se pohybovaly na hranici a pod hranicí limitu stanovitelnosti a normě vyhovovaly.

Odstranění atrazinu a jeho rozkladných produktů ozónem a procesem AOP- H_2O_2/O_3 :

Během poloprovozních zkoušek bylo provedeno testování jedenácti provozních nastavení AOP procesu. Vliv dávek oxidantů na výslednou kvalitu upravené vody při konstantní reakční době, teplotě a hodnotě pH shrnuje Tabula č. 2. Z výsledků vyplývá, že při dávce ozónu 10 mg/l bylo dosaženo max. účinnosti odstranění atrazinu (95%) a desethylatrazinu (93%), a to jak v případě samotné ozonizace, tak v případě procesu AOP - H_2O_2/O_3 . V případě procesu AOP- H_2O_2/O_3 s nižší dávkou ozónu (5 mg/l) klesla účinnost odstranění atrazinu o cca 4% a desethylatrazinu cca o 30%. Dávka peroxidu vodíku neovlivňovala účinnost AOP procesu, ale měla zásadní vliv na redukci vzniku nežádoucích bromičnanů (viz. níže).

Koncentrace desisopropylatrazinu (DIA) a hydroxyatrazinu (HA) se během úpravy vody nezměnily a byly i v upravené vodě trvale pod, nebo na hranici limitu stanovitelnosti.

Koncentrace vedlejších oxidačních produktů v upravené vodě (bromičnany, BrO_3^-):

S ohledem na skutečnost, že testovaná technologie úpravy vody je postavena na ozonizaci vody, předpokládalo se již před testem, že bude nutné ověřit možný vznik bromičnanů v upravené vodě. Celkem bylo provedeno 7 analýz bromičnanů v upravené vodě. Maximální naměřená hodnota BrO_3^- během provozních zkoušek nepřekročila ani jedenkrát normou povolenou hodnotu v pitné vodě (10 $\mu g/l$), ale prostá ozonizace vody způsobovala nárůst koncentrace bromičnanů. Při dávce ozónu 10 mg/l vzrostla koncentrace BrO_3^- v upravené vodě na 9 $\mu g/l$, tzn.: na hranici povoleného maxima. Jedním z cílů poloprovozní zkoušky procesu AOP - H_2O_2/O_3 bylo proto zajistit vhodným nastavením poměru H_2O_2/O_3 dostatečnou účinnost odstranění atrazinu a jeho rozkladných produktů při minimální produkci bromičnanů. Optimalizací poměru H_2O_2/O_3

se během testování postupně podařilo snížit koncentraci BrO_3^- v upravené vodě pod detekční limit $< 5 \mu\text{g/l}$ (viz. Tabulka č. 2). Poloprovozní zkoušky proto úspěšně ověřily, že u AOP procesu typu $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ lze eliminovat vznik bromičnanů nalezením optimálního poměru ozónu a peroxidu vodíku. V uvedeném případě byl jako optimální stanoven hmotnostní poměr $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{O}_3 = 1 : 1$, protože zajišťoval nejen minimální koncentraci bromičnanů, ale i minimum zbytkového H_2O_2 v upravené vodě.

Tabulka 2. Dávky ozónu, peroxidu vodíku a výsledná kvalita upravené vody na výstupu z reakční nádrže při oxidačním rozkladu atrazinu (ATR ÷ 0,19 $\mu\text{g/l}$) a desethylatrazinu (DEA ÷ 0,14 $\mu\text{g/l}$) za konstantní reakční doby, teploty (10°C) a hodnoty pH = 7,00

č. m.	Dávka oxidantu		Kvalita upravené vody za reakční nádrží				
	O_3 (mg/l)	H_2O_2 (mg/l)	ATR ($\mu\text{g/l}$)	DEA ($\mu\text{g/l}$)	BrO_2^- ($\mu\text{g/l}$)	O_3 (mg/l)	H_2O_2 (mg/l)
1	10	0	<0,01	<0,01	9,0	2,5	0,0
2	10	5	<0,01	<0,01	8,9	<0,01	1,5
3	10	10	<0,01	<0,01	< 5,0	<0,01	5,5
4	5	5	0,017	0,050	< 5,0	<0,01	2,8
5	5	10	0,019	0,053	< 5,0	<0,01	7,0
6	5	15	0,015	0,048	< 5,0	<0,01	13,0

Zbytkové koncentrace oxidačních látek v upravené vodě (H_2O_2 , O_3):

Během testování byla průběžně prováděna kontrola zbytkové koncentrace aplikovaných oxidačních látek (tzn.: ozónu - O_3 a peroxidu vodíku – H_2O_2) v upravené vodě za reakčními nádržemi a za filtry s aktivním uhlím. V případě O_3 se s ohledem na navrženou technologii AOP procesu předpokládalo, že za reakčními nádržemi bude zbytková koncentrace ozónu pod mezí detekce, což bylo potvrzeno i provozními analýzami. V případě zbytkového H_2O_2 se potvrdily předpoklady, že peroxid vodíku za reakčními nádržemi bude účinně odstraněn filtrací přes aktivní uhlí.

Vliv procesu AOP - $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ na teplotu, pH, ORP a iontové složení upravované vody

Kontinuální měření teploty, pH a ORP v průběhu poloprovozních zkoušek procesu AOP potvrdilo, že teplota a pH vody nebyly v průběhu její úpravy ovlivněny a pohybovaly se stabilně na hodnotách: $T = 10\text{-}11^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7\text{-}7,1$. Hodnota redoxního potenciálu (ORP) v upravené vodě odpovídala po celou dobu měření běžným hodnotám, které lze očekávat v provzdušněné vodě bez obsahu oxidačních látek a pohybovala se v rozsahu 300-400 mV. V průběhu poloprovozních zkoušek byly provedeny provozní analýzy vodivosti (450-460 $\mu\text{S/cm}$), tvrdosti ($\text{Ca}+\text{Mg} = 2,4\text{-}2,5 \text{ mmol/l}$) a koncentrace hydrogenuhličitanů ($\text{KNK}_{4,5} = 2,8\text{-}2,9 \text{ mmol/l}$) v surové a upravené vodě a současně byl odebrán i vzorek surové a upravené vody k základní chemické analýze. Výsledky chemických rozborů potvrdily, že AOP proces neovlivňoval teplotu, pH a iontové složení upravované vody.

Závěry

1. Z výsledků poloprovozní zkoušky vyplývá, že jak ozonizací, tak hydroxylovými radikály z procesu AOP - $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ bylo možné dosáhnout při dávce $\text{O}_3 = 10 \text{ mg/l}$

srovnatelné účinnosti odstranění atrazinu a jeho rozkladných produktů z pitné vody. Účinnost odstranění atrazinu a desethylatrazinu přesahovala v obou případech 90%. V případě ozonizace však vznikaly nežádoucí bromičnany.

2. V případě procesu AOP - H_2O_2/O_3 s nižší dávkou $O_3 = 5$ mg/l, klesla účinnost rozkladu zejména desethylatrazinu (cca o 30%). Zbytkové hodnoty atrazinu (0,019 $\mu\text{g/l}$) a desethylatrazinu (0,053 $\mu\text{g/l}$) splňovaly však i za těchto podmínek s velkou rezervou limit na kvalitu pitné vody ($< 0,1$ $\mu\text{g/l}$).
3. Na rozdíl od samotné ozonizace bylo možné v případě procesu AOP - H_2O_2/O_3 eliminovat vznik nežádoucích bromičnanů vhodným nastavením hmotnostního poměru $H_2O_2 : O_3$ (optimu = 1 : 1).
4. Navržený způsob úpravy vody neovlivnil poměry a koncentraci iontově rozpuštěných látek v surové vodě (např.: vodivost, hydrogenuhličitan, atd.)
5. Poloprovozní zkoušky prokázaly, že v daném případě je možné proces AOP - H_2O_2/O_3 úspěšně použít k odstranění atrazinu a jeho rozkladných produktů z pitné vody.

Literatura

1. Ebru Acar.: Oxidation of Acid 151 solution by Peroxone. Master Thesis, Middle East Technical University, 2004.
2. Kuo et al.: Kinetics and mechanism of the reactions between ozone and hydrogen peroxide in aqueous solutions. *Can.J.of Chem.Eng.* 77,473-482.
3. Nelieu S.: Degradation of Atrazine into Ammeline by Combined Ozone/Hydrogen Peroxide Treatment in Water. *Environmental Science and Technology*, 2000, vol.34.
4. Dušek L.: Technická zpráva : Čištění odpadních vod z oplachů. Univerzita Pardubice, fakulta chemicko-technologická, 2008.
5. Urs von Gunten: Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Research* 37, 2003, 1469-1487
6. EPA Guidance : Manual Alternative Disinfectants and Oxidants Chapter 7. Peroxone. April 1999.
7. Firemní literatura ProMinent Dosiertechnik