

PROGRESÍVNE METÓDY ČISTENIA FAREBNÝCH ODPADOVÝCH VÔD

MARIÁN ŠUDÝ - MICHAL ŠUDÝ - MAROŠ SOLDÁN

ADVANCED TREATMENT METHODS OF COLORED WASTEWATER

ABSTRAKT

Odstraňovanie organických farbív z odpadových vôd predstavuje výrazný problém v oblasti ochrany životného prostredia. Vzhľadom na veľký počet benzénových jadier prítomných v molekule farbiva sú konvenčné metódy čistenia pri ich degradácii neúčinné. Efektívne možno využiť fyzikálne adsorpčné metódy, ale len pri premene znečisťujúcich látok kvapalnej fázy na fázu tuhú. Okrem toho vyžadujú odstraňovanie vzniknutého odpadu a regeneráciu adsorpčného materiálu. Obmedzenia týchto metód možno prekonať použitím progresívnych oxidačných procesov (AOPs).

Kľúčové slová: progresívne oxidačné procesy, odpadové vody

ABSTRACT

The removal of organic dyes from wastewater represents an important issue in environmental research. Due to the large number of aromatic rings present in dye molecules, conventional biological treatment is ineffective for dyes degradation. Physical adsorption techniques can generally be used efficiently, however they only transfer the pollutants from liquid phase to solid phase. They therefore require a post-treatment of the solid wastes and regeneration of the adsorbent materials. The limitation of traditional wastewater treatment technologies can be overcome by the utilization of advanced oxidation processes (AOPs).

Key words: advanced oxidation processes, wastewater

ÚVOD

Syntetické farbivá sú prítomné v mnohých oblastiach nášho každodenného života a ich používanie neustále rastie. Organické syntetické farbivá sa vo veľkom používajú v rôznych odvetviach priemyslu, ako je textilný, farmaceutický, potravinársky, kozmetický, elektrotechnický, a pri výrobe papiera a farebných fotografií [1]. Odpadové vody, ktoré vznikajú pri týchto operáciách, predstavujú závažný environmentálny problém senzorického charakteru. Dôvodom je zafarbenie vody, ktoré je viditeľné už pri nízkej koncentrácii farbiva. Farba môže adsorbovať a odrážať slnečné svetlo vstupujúce do vody. V dôsledku toho sa spomaľuje rast baktérií, čo môže mať katastrofálny vplyv pre potravinový reťazec. Dôležitejšie však je, že mnohé z týchto látok v odpadovej vode sú považované za toxické, či dokonca karcinogénne a mutagénne [1].

METÓDY ČISTENIA ODPADOVÝCH VÔD

Pokroky v chemickom čistení odpadových vôd sú výsledkom vývoja z kategórie alternatívnych chemických technológií, tzv. progresívnych oxidačných procesov (AOPs) [2]. Hlavnou výhodou AOPs oproti konvenčným metódam čistenia odpadových vôd, ako sú biologické a fyzikálne, je ich schopnosť účinne mineralizovať organické znečisťujúce látky, s minimálnou tvorbou ďalších odpadov, ktoré by bolo potrebné odstraňovať [3]. K mineralizácii znečisťujúcich látok dochádza v dôsledku pôsobenia veľmi reaktívnych častíc, ktoré sa nazývajú hydroxylové radikály (HO•). Vzhľadom na vysokú reaktivnosť (tabuľka 1) a nízku selektivnosť (tabuľka 2) týchto radikálov, sú AOPs považované za perspektívne metódy odstraňovania nebezpečných toxických organických látok vo vodnom roztoku [4].

Tabuľka 1 Štandardný redox potenciál niektorých oxidantov [4]

Oxidant	Redox potenciál E° [V]
Flór	3,03
Hydroxylový radikál	2,80
Atomárny kyslík	2,42
Ozón	2,07
Peroxid vodíka	1,77
Manganistan draselný	1,67
Chlór	1,36
Oxid chloričitý	1,27

Voľný hydroxylový radikál má druhý najvyšší oxidačný potenciál a má preto veľmi dobré využitie v oxidačných procesoch. Hydroxylové radikály môžu byť generované *in situ*, a v porovnaní s flórom sú oxidačné produkty menej toxické s možnosťou úplnej mineralizácie organických látok [5]. AOPs produkujú dostatočné množstvo hydroxylových radikálov na oxidáciu väčšiny organických látok. Avšak niektoré jednoduchšie zlúčeniny, ako kyselina octová, maleinová a šťaveľová, rovnako ako acetón, chloroform a tetrachlóretán, nie sú oxidovateľné pomocou týchto radikálov [1].

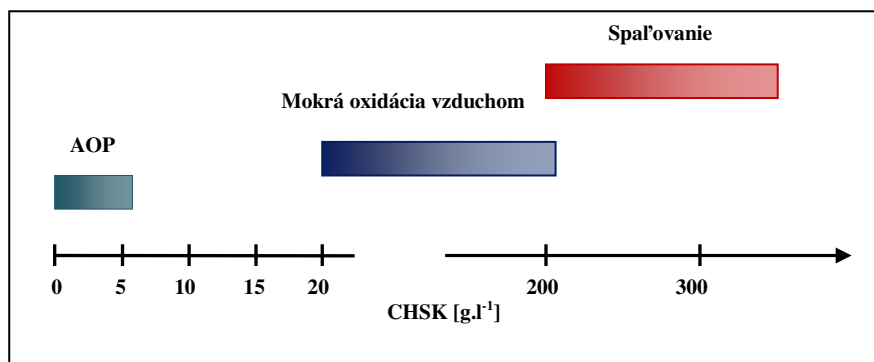
Tabuľka 2 Chemické látky oxidovateľné hydroxylovými radikálmi [1]

Kyseliny	mravčia, glukónová, mliečna, propiónová, vínna
Alkoholy	benzyl, terc-butyl, etanol, etylén, glycerol, izopropanol, metanol, propándiol
Aldehydy	acetaldehyd, benzaldehyd, formaldehyd, etándiál, izobutyraldehyd, trichlóraldehyd
Aromatické uhľovodíky	benzén, chlórbenzén, chlórphenol, polychlórované bifenyly, fenol, hydrochinón, katechol, benzochinón, <i>p</i> -nitrofenol, toluén, xylén, trinitrotoluén
Amíny	anilín, cyklické amíny, dietylamin, dimetylformamid, EDTA, propándiamín, <i>n</i> -propylamin
Farbivá	azo, antrachinón, trifenylmetán
Étery	tetrahydrofurán
Ketóny	dihydroxyacetón, metyletylketón

AOPs vykazujú vysokú flexibilitu pri uplatňovaní v praxi vzhľadom k tomu, že ich možno použiť buď samostatne, alebo v kombinácii s inými klasickými metódami čistenia odpadových vôd. Ďalšou veľkou výhodou AOPs oproti klasickým metódam čistenia odpadových vôd je, že môžu prebiehať pri normálnych podmienkach, t.j. atmosférickom tlaku a izbovej teplote. Takéto procesy možno použiť pri čistení odpadových vôd s nízkou úrovňou znečistenia (obr. 1). Pokiaľ ide o čistenie vysoko znečistených odpadových vôd (až do hodnoty CHSK 200 g.l⁻¹, ekologický parameter), môžu byť použité ďalšie procesy tvoriace tiež hydroxylové radikály. Medzi takéto procesy patrí mokrá oxidácia vzduchom, oxidácia v superkritickvej vode a ďalšie hydrotermálne oxidačné procesy, ktoré vyžadujú tlak nad 1 MPa a teplotu nad 150 °C [4].

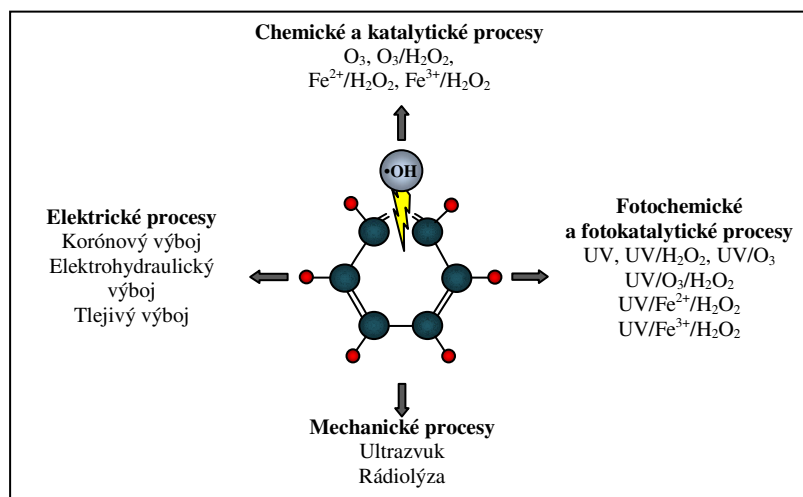
V závislosti od obsahu TOC (celkový organický uhlík), sú AOPs vhodné pre čistenie odpadových vôd znečistených v rozsahu 100 – 1000 mgC.l⁻¹. Tieto procesy je možné klasifikovať podľa spôsobu tvorby

hydroxylových radikálov. Hydroxylové radikály môžu byť generované prostredníctvom chemickej, elektrickej alebo mechanickej energie. Preto AOPs možno rozdeliť na chemické a katalytické, fotochemické a fotokatalytické, mechanické a elektrické procesy (obr. 2) [6].



Obr. 1 Vhodnosť technológie úpravy vody v závislosti od CHSK [1]

Chemické procesy zahŕňajú použitie ozónu alebo peroxidu vodíka. Katalytické procesy zahŕňajú použitie niektorých silných katalyzátorov (napr. železa alebo medených iónov) v kombinácii s peroxidom vodíka, pričom dochádza k tvorbe hydroxylových radikálov (procesy s Fentonovou reakciou). Fotochemické a fotokatalytické procesy využívajú UV žiarenie, alebo slnečné ožarovanie v kombinácii so silným oxidantom (ozón, peroxid vodíka), alebo fotokatalyzátorom (napr. TiO_2 , ZnO atď.). Hydroxylové radikály môžu byť tiež produkované pod vplyvom mechanickej (napr. ultrazvuk, rádiolýza) alebo elektrickej (napr. elektrohydraulický výboj, netepelné plazmové procesy) energie [7].



Obr. 2 Klasifikácia progresívnych oxidačných procesov [1]

PROGRESÍVNE OXIDAČNÉ PROCESY POUŽÍVANÉ PRI ČISTENÍ FAREBNÝCH ODPADOVÝCH VÔD

V súčasnosti existuje viacero pokročilých technologických spôsobov remediácií, pomocou ktorých je možné odstrániť perzistentné zlúčeniny vo všetkých druhoch odpadových vôd. Pri čistení zafarbených odpadových vôd sa používajú najčastejšie procesy Fentonového typu a procesy založené na použití UV žiarenia a ozónu [8].

Procesy fentonového typu

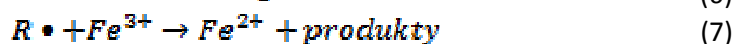
Použitie Fentonového procesu je založené na reakcii, ktorá zahŕňa oxidáciu Fe^{2+} iónov na Fe^{3+} ióny s peroxidom vodíka a následnej tvorbe hydroxylových radikálov (rovnica 1) [8].



Takto generované hydroxylové radikály by mohli potom reagovať s organickými látkami prítomnými vo vode. Hoci reakcia vyplývajúca z rovnice (1) sa často označuje ako Fentonová reakcia a predstavuje kľúčový krok vo Fentonovom procese, vyskytujú sa aj ďalšie dôležité reakcie. Nasledujúci súbor reakcií opisuje výskyt Fentonovho katalytického cyklu [1]:



Ak je v systéme prítomný organický polutant, ďalšie reakcie sú tiež zapojené do reťazového radikálového mechanizmu:



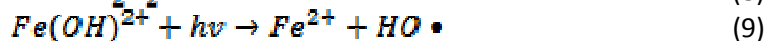
Vedľajšie produkty z vyššie uvedenej reakcie (7) môžu byť ďalej degradované radikálovým mechanizmom do úplnej mineralizácie. Okrem Fentonovho procesu (Fe^{2+}/H_2O_2), ktorý zahŕňa použitie železnatých solí (väčšinou síran železnatý ako zdroj katalyzátora Fentonovej reakcie 1), sa pri degradácii polutantov v odpadových vodách využívajú aj ďalšie procesy. Hlavnou výhodou týchto procesov je ich schopnosť premeniť široké spektrum znečisťujúcich látok na neškodné, alebo biologicky odbúrateľné produkty a skutočnosť, že ich relatívne lacné činidlá sú bezpečné pri manipulácii a ekologicky neškodné. Aj keď tieto systémy ponúkajú nákladovo efektívny zdroj hydroxylových radikálov, ich účinnosť je obmedzená niektorými nevýhodami:

- potreba odstrániť ióny železa zostávajúce po čistení,
- obmedzená výťažnosť reakcie procesu vzhľadom na vytvorenie stabilných Fe^{3+} komplexov [9].

Tieto obmedzenia možno prekonať použitím heterogénnych katalyzátorov, ktoré znižujú konečnú koncentráciu iónov železa po čistení, zatiaľ čo pomocou UV ožarovania sa môžu odstrániť usadené Fe^{3+} komplexy, čo umožňuje Fe^{3+} iónom sa zúčastniť vo Fentonovom katalytickom cykle [10]. Oxidačná sila Fentonových procesov závisí od viacerých prevádzkových parametrov, ako napríklad koncentrácie Fe^{2+} solí, zdroja katalyzátorov, koncentrácie peroxidu vodíka, použitého pomeru katalyzátorov/peroxidu vodíka (Fentonové činidlo), teploty, pH a doby čistenia.

Foto-Fentonova reakcia

Foto-Fentonová reakcia sa veľmi často využíva ako efektívna metóda na degradáciu farbív vo farebných odpadových vodách. Patrí k silným oxidačným reakciám, v ktorých sa vedľa vlastnej Fentonovej reakcie uplatňuje aj generovanie hydroxylových radikálov $HO\cdot$ pri fotoredukcii Fe^{3+} na Fe^{2+} [9]. V prítomnosti svetla prebiehajú nasledujúce reakcie, ktoré zvyšujú produkciu hydroxylových radikálov:



kde L je organický ligant. Hoci reakcie (8) a (9) môžu byť dôležité, najvýznamnejším aspektom foto-Fentonoveho procesu je fotochemická redukcia Fe^{3+} na Fe^{2+} . Rýchlosť tvorby hydroxylových radikálov závisí od koncentrácie Fe^{2+} a je jasné, že ďalšia cesta vedúca k redukcii železitých iónov na železnaté, zvýši rýchlosť produkcie hydroxylových radikálov [9], [11]. Paralelné využitie fotolýzy peroxidu vodíka a Fentonovej reakcie vedie k podstatnému zlepšeniu účinnosti degradácie polutantov. Pri Fentonovej reakcii sú katióny Fe^{2+} akumulované v systéme, a keď sa železnaté katióny vyčerpajú reakcia sa zastavuje [11].

Foto-Fentonova reakcia má najväčšie praktické využitie v krajinách, ktoré majú dostatok slnečného žiarenia [1].

METÓDY ZALOŽENÉ NA UV ŽIARENÍ

Do tejto skupiny patria všetky metódy, ktoré používajú UV žiarenie buď pre degradáciu organických polutantov, alebo pre iniciáciu oxidačného mechanizmu pomocou ožarovania niektorých silných oxidantov alebo fotokatalyzátorov. Preto tieto metódy možno rozdeliť na fotochemické, kde UV žiarenie je použité pre fotolýzu niektorých silných oxidačných činidiel, ako je H_2O_2 alebo O_3 , a fotokatalytické, kde je UV žiarenie použité na ožarovanie silných fotokatalyzátorov, ako sú TiO_2 , ZnO atď. [4].

UV fotolýza

Ultrafialové žiarenie je základom viacerých technológií chemickej oxidácie, kde účinok žiarenia a voľných radikálov umožní vysoký stupeň degradácie mikropolutantov. Podobne ako ozonizácia a oxidácia peroxidom vodíka, aj UV žiarenie môže pôsobiť na látky prítomné vo vode dvomi spôsobmi: priama fotolýza a nepriama fotolýza (napr. voľnými radikálmi) [1].

Na dezinfekciu a oxidačné účely sa zvyčajne používa UV-C žiarenie, ale môžu byť aplikované aj ďalšie typy UV žiarenia. Napríklad UV-A ale aj viditeľné žiarenie môžu byť využité pri čistení povrchových vôd s obsahom prírodných organických látok, bez prítomnosti katalyzátorov. Čo sa týka UV-C žiarenia, najčastejšie sa využíva pri vlnovej dĺžke 254 nm, vzhľadom na vývoj nízkeho tlaku pary v ortuťovej výbojke [4]. Ultrafialové žiarenie bolo v minulosti uplatňované hlavne pri dezinfekcii, ale vývoj reakčných mechanizmov vo fotochémií viedol k objaveniu výhody žiarenia ako oxidačnej technológie. Pri izbovej teplote sa molekuly zdržujú v nízkom energetickom stave, tzv. základný stav. Keď sú molekuly vystavené UV žiareniu, tak prechádzajú do stavu s vyššou energiou, tzv. excitovaný stav. Energetický rozdiel medzi základným a excitovaným stavom je závislý od absorbovaného žiarenia $h\nu$, kde h je Planckova konštanta a ν frekvencia absorbovaného žiarenia. Molekula v excitovanom stave má veľmi krátku životnosť (10^{-9} až 10^{-8} s), po ktorej sa vráti do základného stavu pomocou jedného alebo viacerých mechanizmov (fluorescencia, fosforescencia, vnútorná konverzia, zrážky atď.), alebo sa rozkladá za vzniku rôznych molekúl, vyplývajúcich z fotochemických reakcií. Jednoduchý mechanizmus priamej fotolýzy je uvedený nižšie [4]:



Ultrafialové žiarenie sa používa v kombinácii so silným oxidačným činidlom alebo fotokatalyzátorom. Účinnosť využitia UV žiarenia závisí od viacerých obmedzení, ako sú:

- s vodným roztokom by sa malo zaobchádzať tak, aby bol dosiahnutý čo najvyšší možný UV prenos, t.j. mal by byť čo najnižší zákal,
- príliš vysoká koncentrácia hydroxylových radikálov môže inhibovať mineralizáciu organických kontaminantov prítomných vo vode,

- vodný roztok by mal byť bez ťažkých kovov a olejov,
- náklady na UV žiarenie sú vyššie, ako pri bežných Fentonových procesoch [4].

Fotochemické procesy

Tieto procesy využívajú kombináciu UV žiarenia a prídavku silného oxidačného činidla, napr. H_2O_2 a O_3 . Pri čistení odpadových vôd sa často uplatňuje UV/ H_2O_2 proces z dôvodu, že zahŕňa najjednoduchší spôsob vytvárania hydroxylových radikálov prostredníctvom priamej fotolýzy H_2O_2 . Pre jeho úspešnú aplikáciu je potrebné určiť typ a počiatočné koncentrácie znečisťujúcich látok vo vode, rovnako ako aj prítomnosť ďalších organických a anorganických zlúčenín, ktoré by mohli inhibovať alebo dokonca zastaviť proces čistenia. Tento proces sa používa pre odstraňovanie:

- mikro a makropolutantov z pitnej vody,
- organických toxických látok s nižšou koncentráciou v podzemných vodách,
- menšieho množstva vysoko odolných znečisťujúcich látok, s cieľom dosiahnuť ich detoxikáciu a rýchlejšiu degradáciu,
- a pre obmedzovanie spalín v prípade prchavých organických látok (VOC) [12].

Množstvo energie, ktoré emituje pri priamej fotolýze H_2O_2 v UV žiarení, je veľmi vysoké, a teoreticky dva hydroxylové radikály môžu byť vytvorené na každé kvantum absorbovanej energie (rovnica 8). Okrem reakcie 8 možno popísať aj ďalšie dôležité reakcie prebiehajúce v UV/ H_2O_2 procese [4]:



Reakčný mechanizmus H_2O_2 (rovnica 14) alebo hydroxylových radikálov (rovnice 15-17) negatívne ovplyvňuje celkovú účinnosť procesu. Dôležitými parametrami UV/ H_2O_2 procesu, okrem vlastností UV lampy a výkonu reaktora, je pH roztoku a počiatočná koncentrácia H_2O_2 . Jedno z obmedzení UV/ H_2O_2 procesu, ktoré treba vziať do úvahy, je prítomnosť železnatých a draselných solí v upravenej vode v dôsledku zníženia UV žiarenia, ktoré možno odstrániť upravením pH na hodnotu, pri ktorej sa soli môžu zrážať. Ďalšie obmedzenie sa týka veľkého množstva suspendovaných častíc, ktoré spôsobujú zvýšený zákal vody. Na separáciu týchto častíc možno použiť filtráciu. Okrem H_2O_2 sa často používa ako oxidačné činidlo ozón (O_3). Navyše ozón je lepší oxidant ako H_2O_2 , vzhľadom na výrazne vyššiu hodnotu molárneho absorpčného koeficientu pri 254 nm. Taktiež miera fotolýzy ozónu je takmer 1000-krát vyššia ako pri H_2O_2 . Proces UV/ O_3 je založený na skutočnosti, že rozkladom ozónu pri UV žiarení vznikajú dva hydroxylové radikály, ktoré skôr vytvárajú H_2O_2 , ako reagujú s prítomnými organickými látkami (rovnica 18) [1].



Navyše takto vytvorený H_2O_2 sa rozkladá pod UV žiarením na $HO\cdot$, ktoré reagujú s ostatnými organickými látkami prítomnými vo vode (rovnica 8). Tento oxidačný systém obsahuje tri zložky, ktoré by mohli vytvoriť hydroxylové radikály alebo priamo oxidovať organické látky: UV žiarenie, H_2O_2 a O_3 . Podľa toho existuje niekoľko spôsobov, ako generovať hydroxylové radikály:

- fotolýza vytvoreného H_2O_2 ,
- reakcia medzi vytvoreným H_2O_2 a ozónom.

Tiež existuje niekoľko mechanizmov pre degradáciu organických látok vo vode:

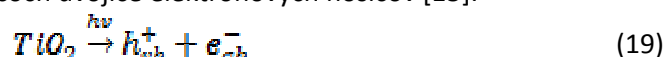
- priama fotolýza,
- pôsobenie hydroxylových radikálov generovaných z rôznych zdrojov,

- priame pôsobenie ozónu [13].

Účinnosť procesu je limitovaná koncentráciou ozónu a ďalšími faktormi, ktoré sú uvedené pri UV/H₂O₂ procese. Pre degradáciu organických látok možno použiť aj kombináciu dvoch binárnych systémov (UV/H₂O₂ a UV/O₃), ktorou je UV/O₃/H₂O₂ proces. Tento proces by mohol dosiahnuť úplnú mineralizáciu organických látok vo vode, vzhľadom na zvýšenú tvorbu hydroxylových radikálov [14].

Fotokatalytické procesy

Heterogénna fotokatalýza je založená na fotónovej excitácii tuhých látok, ktoré sa stanú komplexnejšími. Termín fotokatalýza určuje viacero javov, ktoré sa týkajú fotónov a katalyzátorov. Fotokatalytická aktivita TiO₂ vychádza zo základu polovodičových vlastností. Žiarenie fotónmi, ktoré majú vyšší prenos energie, vytvára v polovodičoch dvojice elektrónových nosičov [15].



Diery (nosiče) vo valenčnom páse (h_{vb}^+) sú silnými oxidantmi, kým elektróny vo vodivostnom páse (e_{cb}^-) pôsobia ako reduktanty. Tieto nosiče reagujú s H₂O, alebo na povrchu hydroxylových iónov za vzniku HO•:



Elektróny reagujú s rozpusteným kyslíkom produkujúc superoxidový radikálový ión (O₂•⁻), alebo jeho protonizovanú formu, perhydroxylový radikál (HO₂•), rovnice 22 a 23.



Pri určitej koncentrácii dochádza vo vode k reakcii dvoch radikálov HO₂•, pri ktorej vzniká značné množstvo H₂O₂ a O₂. Následne prebieha fotokatalytická redukcia H₂O₂ prepustením elektrónu z vodivostného pásu, v ktorom vznikajú hydroxylové radikály [16].



Účinnosť fotokatalýzy s TiO₂ môže byť zvýšená prídavkom H₂O₂, pričom treba vziať do úvahy optimálnu dávku. Pri jej prekročení dochádza k zníženiu účinnosti procesu. Fotokatalyzátory sa skladajú z mikrokryštalických a nanokryštalických častíc a používajú sa vo forme tenkého filmu alebo práškovej disperzie. Okrem TiO₂, ako najznámejšieho fotokatalyzátora, je možné využiť aj alternatívne fotokatalyzátory, ako sú ZnO, CdS a SnO₂ [17].

OZONIZAČNÉ PROCESY

Ozón je hlavnou zložkou mnohých oxidačných procesov, používaných pod názvom ozonizačné procesy. V nich sa ozón používa buď samostatne, alebo v kombinácii s oxidantmi, napr. H₂O₂ (O₃/H₂O₂ proces), UV žiarením, vhodným katalyzátorom, aktívnym uhlím, ultrazvukom atď. Ozón je anorganická molekula tvorená tromi atómami kyslíka. Vyskytuje sa vo vrchnej časti atmosféry vo forme stratosférickej vrstvy, ktorá obklopuje zemský povrch. Ozón vzniká fotolýzou dvojatómového kyslíka a ďalšou interakciou atómového a dvojatómového kyslíka (rovnice 26 a 27) [4].

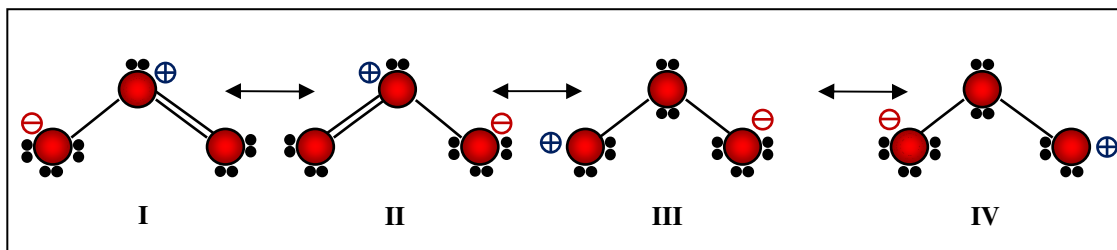


Ozón môže byť aj umelo vytvorený v ozónovom generátore. K dispozícii sú dva spôsoby vytvárania ozónu:

- štiepenie molekuly kyslíka pod vplyvom silného elektrického poľa,
- podobne ako v prírode, len za pomoci umelo vyvolanej fotolýzy kyslíka.

Ozón je veľmi reaktívne činidlo s redox potenciálom 2,07 V, a to buď v kvapalnom, alebo plynnom stave. Vysoká reaktivita ozónu je daná konfiguráciou jeho elektrónov. Z dôvodu štyroch molekulárnych rezonančných štruktúr ozónu (obrázok 3), získava ozón charakter elektrofilného, dipolárneho alebo tiež nukleofilného činidla. Preto môže reagovať s organickými zlúčeninami dvomi spôsobmi [18]:

- priama reakcia,
- nepriama reakcia.

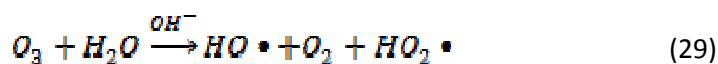


Obr. 3 Molekulárna rezonančná štruktúra ozónu [64]

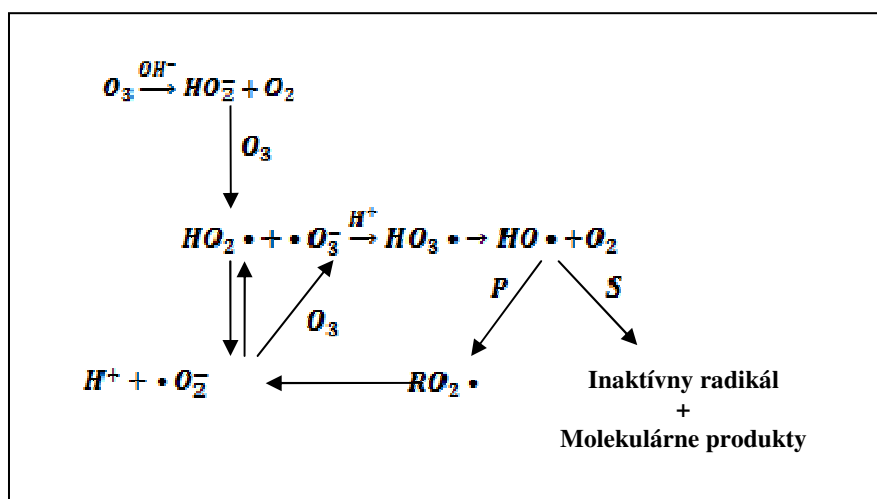
Priamou cykloadičnou reakciou, ktorá v konečnom dôsledku vedie k oxidácii alkénu na odpovedajúce karbonylové zlúčeniny. Pomerne vysoký redox potenciál umožňuje ozónu reagovať s mnohými organickými, ale aj anorganickými zlúčeninami. Oxidačno/redukčná reakcia pre ozón pri kyslom pH je nasledujúca [18]:



Degradácia organických látok nepriamou reakciou prebieha pri základných podmienkach a zahŕňa tvorbu $HO\cdot$ a ich ďalšiu reakciu s prítomnými organickými zlúčeninami vo vode. Hydroxylové radikály sa vytvárajú pri reakcii ozónu s hydroxylovými iónmi [18]:



Mechanizmus rozkladu ozónu vo vode závisí od prítomnosti chemických látok, ktoré môžu iniciovať, podporovať a/alebo inhibovať jeho rozklad. Mechanizmus rozkladu ozónu je znázornený na obr. 4 [4].



Obr. 4 Schéma mechanizmu rozkladu ozónu vo vode [36]

P=urýchlovač (napr. ozón, metanol); S=inhibítor (napr. t-butanol, uhličitanový ión); I=iniciátor (napr. hydroxylový ión, perhydroxylový ión)

V súvislosti s týmto mechanizmom rozkladu ozónu možno ozonizáciu zaradiť do AOPs, kedy k degradácii organických látok dochádza nepriamou reakciou, a do klasických chemických metód čistenia, kedy pri degradácii organických látok je dominantná priama reakcia. Jedným z limitujúcich faktorov, ktorý ovplyvňuje efektívnosť procesu ozonizácie, je účinnosť prenosu ozónu s plynnej do kvapalnej fázy [19].

ZÁVER

Výrobcovia a používatelia reaktívnych farbív stretávajú s čoraz prísnejšími právnymi predpismi, ktoré sa týkajú ochrany ľudského zdravia a životného prostredia. Na dosiahnutie týchto požiadaviek boli navrhnuté nové technológie, konkrétne na analýzu a odstraňovanie farieb a prioritných znečisťujúcich látok z odpadových vôd, a bola použitá metóda čistejšej produkcie k predchádzaniu problémov znečistenia tým, že sa odstráni ich zdroj.

Použitím progresívnych oxidačných metód dochádza k výraznému zníženiu organického znečistenia a tým aj zafarbenia odpadových vôd. Výsledkom odfarbovania by mali byť len jednoduchšie zložky, ktoré môžu byť degradované mikroorganizmami.

Hoci sa tieto progresívne metódy môžu zdať oveľa drahšie ako konvenčné metódy čistenia, javia sa ako veľmi účinné k odstraňovaniu ťažko degradovateľných látok, ako sú reaktívne farbivá. Použité metódy sú veľkým príslubom do budúcnosti a v prípade vhodného použitia môžu poskytnúť vysoko efektívny a ekonomický prístup k riešeniu environmentálnych problémov.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] KOPRIVANAC, N., KUSIC, H. *Hazardous Organic Pollutants in Colored Wastewater*. New York : Nova Science Publisher, Inc., 2009, 81 p. ISBN 978-1-60741-909-9
- [2] PARSONS, S. A., WILLIAMS, M. Introduction. In Parsons SA, editor. *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. London : IWA Publishing, 2004, pp. 1-6. ISBN 1-843390-17-5

- [3] GOGATE, P., R., PANDIT, A., B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 2004, 8, pp. 501-551.
- [4] BELTRAN, F., J. Ozone-UV radiation-hydrogen peroxide oxidation technologies. In Tarr MA, editor. *Chemical degradation methods for wastes and pollutants - environmental and industrial applications*. New York : Marcel Dekker, 2003, pp. 1-75. ISBN 0-8247-4307-5
- [5] WANG, L. K., HUNG, Y-T., SHAMMAS, N., K. *Advanced Physicochemical Treatment Processes*. Totowa, New Jersey : Humana Press Inc., 2006, pp. 463-480. ISBN 1-59259-029-4
- [6] GRIMONPRE, D., R., FINNEY, W., C., CLARK, R., J., LOCKE, B., R. Hybrid gas-liquid electrical discharge reactors for organic compound degradation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2004, 43, pp. 1975-1989.
- [7] LOCKE, B. R., SATO, M., SUNKU, P., HOFFMANN, M. R., CHANG, J. S. Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. In *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006, 45 (3), pp. 882-905.
- [8] OPPENLÄNDER, T. *Photochemical Purification of Water and Air*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, 353 p. ISBN 978-3-527-30563-6
- [9] TARR, M. A. Fenton and modified Fenton methods for pollutant degradation. In Tarr, M. A., editor. *Chemical degradation methods for wastes and pollutants - environmental and industrial applications*. New York : Marcel Dekker, 2003, pp. 1-77. ISBN 0-8247-4307-5
- [10] KAVITHA, V., PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 2004, 55, pp. 1235-1243.
- [11] TROVÓ, ALAM G., NOGUEIRA, RAQUEL, F.P., AGÜERA, A., FERNANDEZ-ALBA, AMADEO, R. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. *Water research*, 2009, 43, pp. 3922-3931.
- [12] TUHKANEN, T. UV/H₂O₂ process. In Parsons SA, editor. *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. London : IWA Publishing, 2004, pp. 86-110. ISBN 1-843390-17-5
- [13] KUŠIĆ, H., KOPRIVANAC, N., LONCARIC BOZIC, A. Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies. *Chemical Engineering Journal*, 2006, vol. 123, issue 3 in press
- [14] PETERNEL, I., KOPRIVANAC, N., KUSIC, H. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. *Water Research*, 2006, vol. 40, issue 3, pp. 525-532.
- [15] MILLS, A., LEE, S-K. Semiconductor photocatalysis. In Parsons SA, editor. *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. London : IWA Publishing, 2004, pp. 137-166. ISBN 1-843390-17-5
- [16] PICHAT, P. Photocatalytic degradation of pollutants in water and air : basic concepts and applications. In Tarr MA, editor. *Chemical degradation methods for wastes and pollutants - environmental and industrial applications*. New York : Marcel Dekker, 2003, pp. 77-119. ISBN 0-8247-4307-5
- [17] GONCALVES, M. S. T., PINTO, E. M. S., NKEONYE, P., OLIVEIRA-CAMPOS, A. M. F. Degradation of C.I. Reactive Orange 4 and its simulated dyebath wastewater by heterogeneous photocatalysis. *Dyes and Pigments*, 2005, 64, pp. 135-139.
- [18] GOTTSCHALK, C., LIBRA, J. A., SAUPE A. *Ozonation of Water and Waste Water*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH., 2000, 181 p. ISBN 3-527-30178-X
- [19] MATHEWS, A. P., PANDA, K. K., ANANTHI, S., PADMANABHAN, K. Mass transfer and oxidation kinetics in an in situ ozone generator. *Water Science and Technology*, 2004, 49, pp. 13-18.

ADRESA AUTOROV:

Marián ŠUDÝ, Ing, STU Bratislava, MtF Paulínska 16, 917 24 Trnava, e-mail: marian.sudy@stuba.sk

Maroš SOLDÁN, doc., Ing., PhD., STU Bratislava, MtF Paulínska 16, 917 24 Trnava, e-mail: maros.soldan@stuba.sk

Michal ŠUDÝ, Fakulta prírodných vied UMB, Tajovského 40, 97401 Banská Bystrica, e-mail: sudy@fpv.umb.sk

RECENZENT:

Milan PIATRIK, prof., Ing., PhD., Fakulta prírodných vied UMB, Tajovského 40, 97401 Banská Bystrica, e-mail: piatrik@fpv.umb.sk