

Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine
Udruženje za unapređenje zaštite životne sredine „Novi Sad“
Fondacija "Docent dr Milena Dalmacija"



Put od konvecionalne do unapređene oksidacije

MSc Tajana Simetić, istraživač-saradnik

*Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet,
Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine*

E-mail: tajana.djurkic@dh.uns.ac.rs

Novi Sad 8-10. septembar, 2021.



- Većina prioritetnih supstanci se teško degradira konvencionalnim tretmanima (fizičko-hemijski procesi i/ili biološki tretmani).

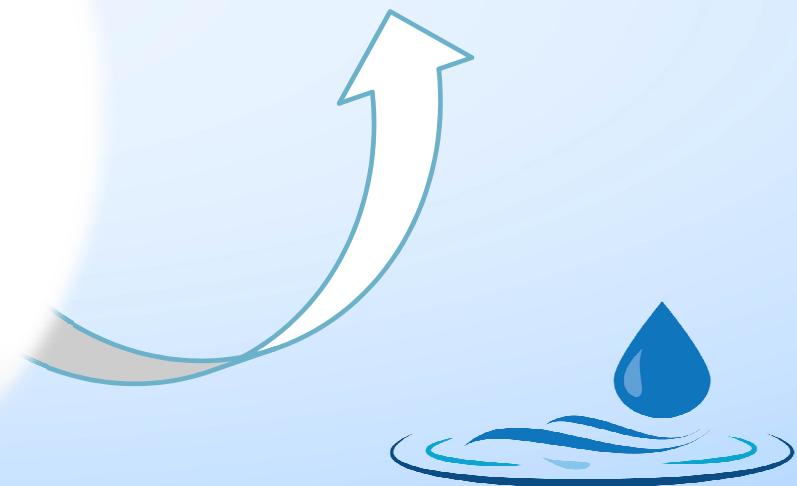
PRIORITETNE SUPSTANCE

**PERZISTENTNOST
TOKSIČNOST
BIOAKUMULACIJA**

Negativan uticaj na životnu sredinu, uključujući zagađenje vodnih tela sa daljim rizikom po ljudsko zdravlje.



UNAPREĐENI OKSIDACIONI PROCESI
(eng. Advanced Oxidation Processes, AOPs)



ZAŠTO PRIMENITI AOPs ?



U cilju rešavanja navedenih problema, razvoj hemijskog tretmana rezultovao je velikim brojem danas dostupnih oksidacionih tehnologija, **koji se intenzivno ispituju, a neki i uspešno primenjuju na postrojenjima za tretman voda i kontaminiranim lokalitetima.**

Ukoliko se primene na odgovarajućem mestu u tretmanu AOPs omogućavaju efikasno smanjenje koncentracije zagađujućih materija, **te se ovi procesi s pravom nazivaju „tretmania 21-og veka“ !**

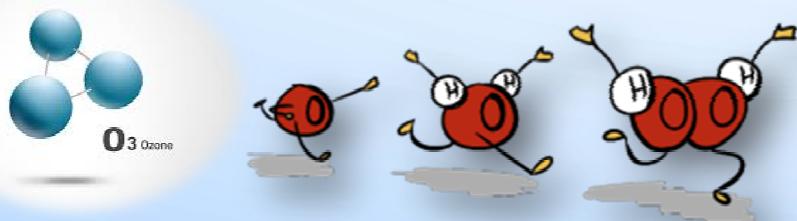


OSNOVNI PRINCIPI AOPs



Unapređeni procesi oksidacije **zasnivaju se na generisanju visoko reaktivnih intermedijera kao što su hidroksil radikali**, koji mogu putem lančanih radikalnih reakcija oksidacije dovesti do destrukcije organskih supstanci (i ne samo njih) prisutnih u vodi, ali i drugim uzorcima iz životne sredine.

- AOPs podrazumevaju **primenu hemijskih agenasa** (npr. ozon, vodonik-peroksid, prelazni metali i metalni oksidi, kao i kombinaciju navedenih agenasa) **i izvora zračenja** (UV-Vis, solarna energija).
- Organski polutanti se primenom AOPs mogu:
 - **Potpuno ukloniti putem mineralizacije**
 - **Konvertovati u produkte koji su manje opasni po ljudsko zdravlje i akvatičnu sredinu.**
- Neorganske vrste oksidacijom prelaze u više oksidaciono stanje: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$



RADIKALSKE VRSTE

HO^\bullet (HIDROKSIL RADIKALI) - **snažni, neselektivni hemijski oksidansi** ($E^0=2,80 \text{ V}$), koji reaguju veoma brzo sa većinom polutanata produkujući CO_2 , H_2O i **neorganske jone kao krajnje proizvode ovih reakcija.**

$\text{O}_2^\bullet-$ (AKTIVNE KISEONIČNE VRSTE I SUPEROKSID RADIKALSKI ANJONI)

$\text{HO}_2^\bullet-$ (HIDROPEROKSIL RADIKALI)

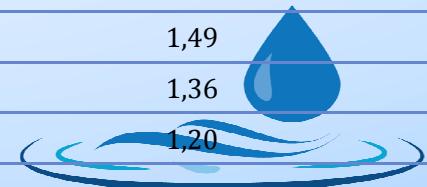
3O_2 (TRIPLET KISEONIKA)

ROO^\bullet (ORGANSKI PEROKSIL RADIKALI)

AKTIVNE KISEONIČNE VRSTE

Tabela 1. Oksidacioni potencijal odabranih oksidacionih vrsta

Oksidant	Apsolutni oksidacioni potencijal (volt)
Fluor	3,03
Hidroksil radikali	2,80
Atomski kiseonik	2,42
Ozon	2,07
Vodonik peroksid	1,78
Perhidroksil radikal	1,70
Permanganat	1,68
Hipobromna kiselina	1,59
Hlor-dioksid	1,57
Hipohloritna kiselina	1,49
Hlor	1,36
Kiseonik	1,20



Podela AOPs



Raznolikost AOPs uslovljena je činjenicom da se HO[·] radikali mogu formirati na više načina, što omogućava usklađivanje sa različitim potrebama u tretmanu vode.

Tabela 2. Podela unapređenih oksidacionih procesa na homogene i heterogene procese

Reakcije	Eksterna energija	Mehanizam generisanja HO [·]	AOPs
Homogene	Zračenje	Hemijski i fotohemski	O ₃ + UV H ₂ O ₂ + UV Foto-Fenton
	Zračenje + US	Hemijski, sonohemijski i fotohemski	US + UV US + UV + H ₂ O ₂
	US	Sonohemijski	US + H ₂ O US + O ₃
	-	Hemijski	O ₃ O ₃ + H ₂ O ₂
			Fenton Elektrohemski
	Zračenje	Hemijski i fotohemski	UV + TiO ₂ + O ₂ UV + TiO ₂ + H ₂ O ₂
Heterogene	Zračenje + US	Hemijski i sonohemijski	US + UV + TiO ₂



Tabela 3. Podjela unapređenih oksidacionih procesa na ne-fotohemijske i fotohemijske procese

Ne-fotohemijski procesi	Fotohemijski procesi
Ozonizacija u baznoj sredini ($\text{pH} > 8,5$)	Procesi oksidacije na bazi UV zračenja
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ($\lambda \leq 300 \text{ nm}$)
Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	O_3/UV ($\lambda \leq 320 \text{ nm}$)
Fenton-slični procesi („Fenton-like“)	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ($\lambda \leq 320 \text{ nm}$)
Ultrazvuk (US)	Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) ($\lambda \leq 550 \text{ nm}$)
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$	Fotoelektro-Fenton ($\lambda \leq 550 \text{ nm}$)
O_3/US	Heterogena fotokataliza (TiO_2/UV)
Fenton/US	Sonofotokataliza
Elektrohemijska oksidacija	Fotoliza vode u ultravakuumu (VUV)
Oksidacija u superkritičnoj vodi	($\lambda \leq 190 \text{ nm}$)
Jonizacija	Mikrotalasi
Oksidacija vlažnim vazduhom	



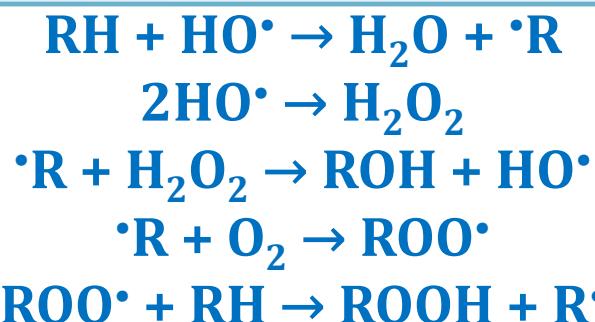
OSNOVNI MEHANIZMI OKSIDACIJE POLUTANATA PRIMENOM AOPs



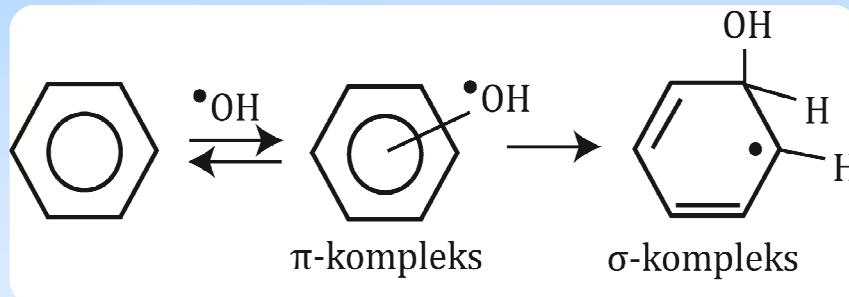
Mala selektivnost i reaktivna priroda HO^\bullet koji se formiraju primenom AOPs **rezultuju ekstremno brzim reakcijama**, gde se u prisustvu dovoljno visoke koncentracije ovih radikalnih vrsta sve sintetičke hemikalije mogu potpuno oksidovati za kratak vremenski period.

U zavisnosti od prirode organskih polutanata postoje tri vrste inicijalnog napada hidroksil radikala:

- oduzimanje atoma vodonika (**apstrakcija vodonika**) u reakcijama HO^\bullet sa jedinjenjima kao što su alkani ili alkoholi;

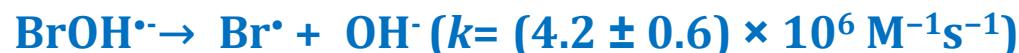
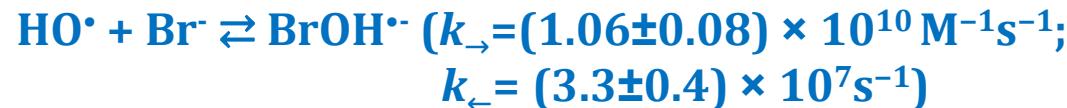


- **adicija na molekul kontaminanta**, kao što je to slučaj sa olefinima ili aromatičnim jedinjenjima;



Mehanizam elektrofilne adicije HO^\bullet na aromatičan prsten

- **elektron-transfer**, koji se odvija i sa neorganskim i sa organskim komponentama

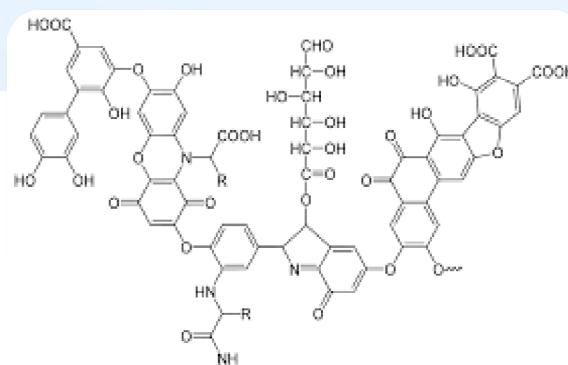
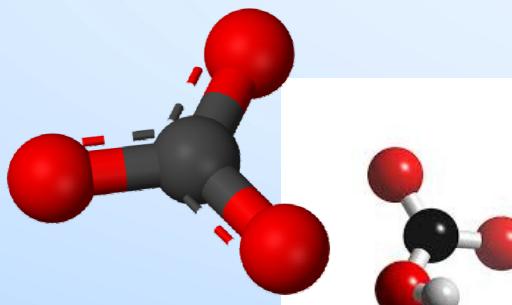


UTICAJ VODENOG MATRIKSA NA REAKCIONI MEHANIZAM



Stepen oksidacije polutanata navedenim mehanizmima **zavisiće u najvećoj meri od karakteristika samog procesa** (što utiče na koncentraciju slobodnih radikalnih vrsta), **zatim koncentracije i prirode polutanata, pH vrednosti, temperatuje, karakteristika vode ili drugog matriksa koji se tretira sa posebnim naglaskom na prisustvo jedinjenja koja se ponašaju kao „hvatači“ (eng. scavengers) hidroksil radikala.**

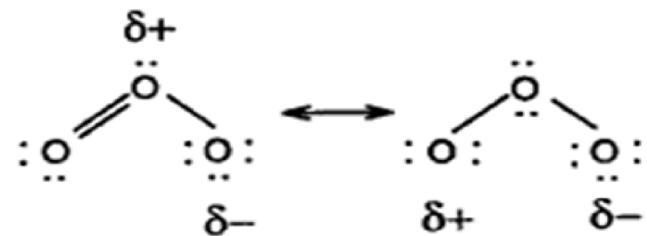
- **KARBONATI I HIDROGENKARBONATI**
- **PRIRODNE ORGANSKE MATERIJE**



O₃ (OZONIZACIJA)

Ozon, kao jako oksidaciono sredstvo, već dugi niz godina se uspešno primenjuje u tretmanu voda. Još je 1886. godine prepoznata mogućnost primene ozona za dezinfekciju kontaminirane vode, a 1893. godine prvi put je primenjen na postrojenju za tretman vode za piće u Holandiji.

Specifično ponašanje ozona u vodi podrazumeva mogućnost njegove dekompozicije u hidroksil radikale, tako da se reakcije oksidacije u vodi mogu odvijati posredstvom molekulskog ozona i HO[·].



Strukturalni oblici molekula ozona

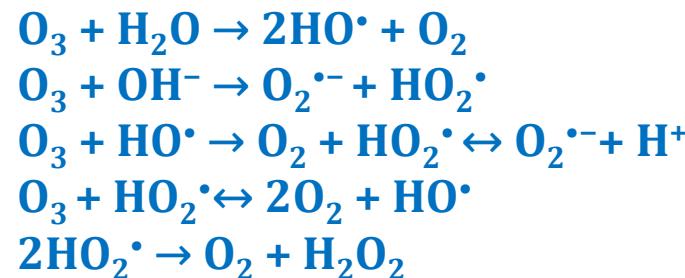
Tabela 4. Fizičke karakteristike ozona

Karakteristike	Jedinica
Molekulska masa	48 Da
Dipolni momenat	0.537 debaj
Dužina veze	1.28 Å
Ugao veze	117°
Tačkatopljenja	-192.7°C
Tačka ključanja	-110.5°C
Rastvorljivost u vodi na 0°C	2.2 X 10 ⁻² M
Rastvorljivost u vodi na 20°C	1.19 X 10 ⁻² M
Henrijeva konstanta na 0°C	35 atm M ⁻¹
Henrijeva konstanta na 20°C	100 atm M ⁻¹
Prag pri kojem dolazi do eksplozije	10% ozon

Stabilnost ozona u vodi

U zavisnosti od kvaliteta vode, polu-život (eng. *half-life*, $t_{1/2}$) molekulskog ozona može da varira od nekoliko sekundi do nekoliko minuta i zavisi od:

- karakteristika vodenog matriksa, a naročito pH vrednosti,
- temperature vode,
- sadržaja i karakteristika prirodnih organskih materija, kao i neorganskih konstituenata,
- alkaliteta itd.



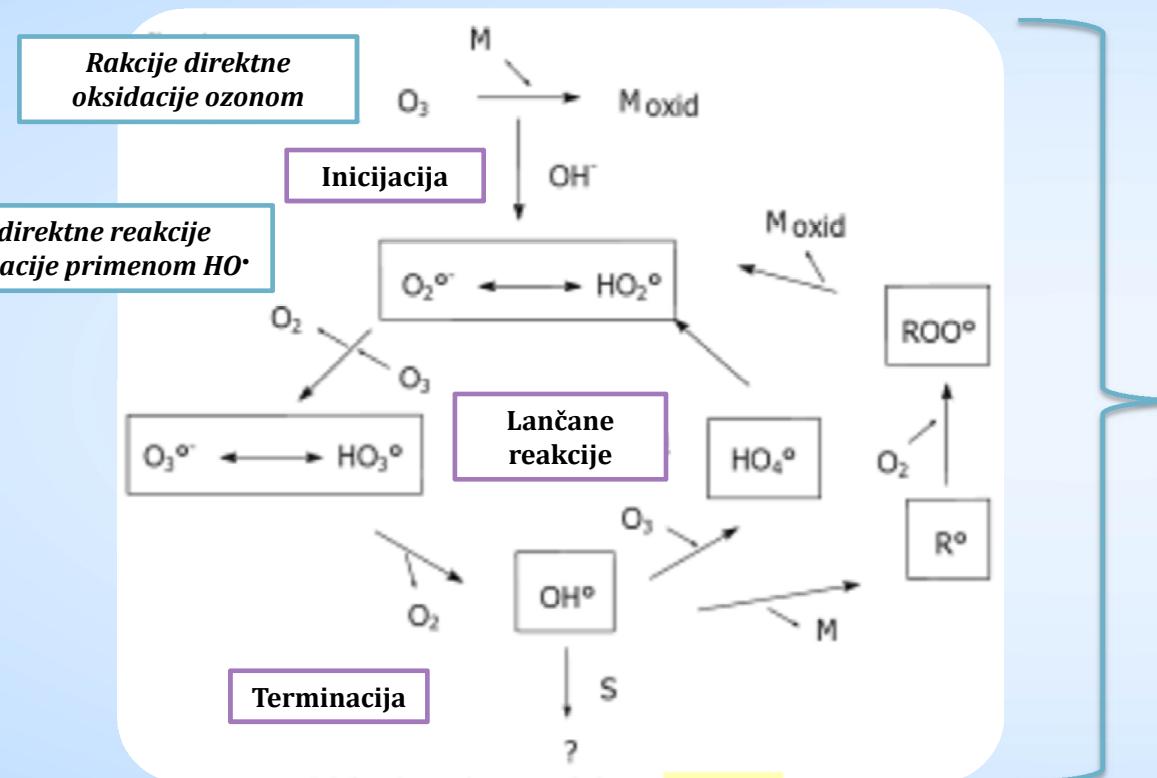
Primena procesa ozonizacije obuhvata oksidaciju jedinjenja molekulskim ozonom, ali i hidroksil radikalima koji nastaju dekompozicijom ozona.



Mehanizam ozonizacije

Primena procesa ozonizacije uvek obuhvata primenu:

- Ozona
- Hidroksil radikala



Prikaz mehanizma ozonizacije:
(S-hvatači HO^\bullet ; R: proizvodi oksidacije; M-mikropolutanti)

Reakcije oksidacije:

- Reakcije direktne oksidacije ozonom
 - selektivne
- Indirektne reakcije oksidacije primenom hidroksil radikala
 - neselektivne

Za oksidaciju jedinjenja rezistentnih na oksidaciju ozonom



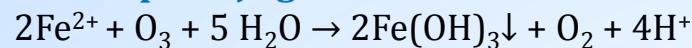
Oksidacija neorganskih komponenti primenom ozona



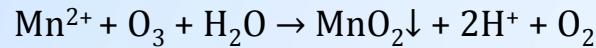
Osnovni mehanizam oksidacije neorganskih komponenti ozonom može se opisati transferom kiseonika sa ozona na neorgansku komponentu.

Neki od primera oksidacije neorganskih komponenti ozonom su:

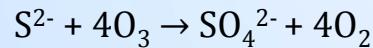
i. Precipitacija gvožđa:



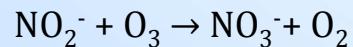
ii. Precipitacija mangana:



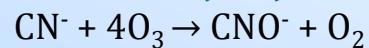
iii. Oksidacija sulfida:



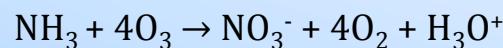
iv. Oksidacija nitrita:



v. Oksidacija cijanida:



vi. Oksidacija amonijaka:



vii. Oksidacija halogena

Tabela 5. Kinetika oksidacije odabranih neorganskih komponenti ozonom i hidroksil radikalima pri ambijentalnoj temperaturi

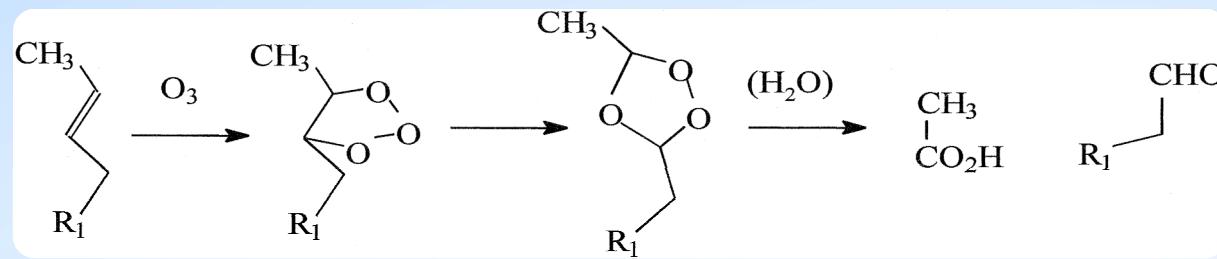
Jedinjenje	Produkt	KO ₃ (M ⁻¹ s ⁻¹)	t _{1/2} ^c	K _{OH} (M ⁻¹ s ⁻¹)
Nitrit (NO ₂ ⁻)	NO ₃ ⁻	3.7x10 ⁵	1s	6 x10 ⁹
Amonijak (NH ₃ /NH ₄ ⁺)	NO ₃ ⁻	20	96h	9.7 x10 ⁷
Cijanid (CN ⁻)	CO ₂ , NO ₃ ⁻	10 ³ -10 ⁵	~ 1s	8 x10 ⁹
Arsenit (H ₂ AsO ₃ ⁻)	H ₂ AsO ₄	>7	82 min	8.5 x10 ⁹
Bromid (Br ⁻)	HOBr/OBr ⁻	160	215 s	1.1 x10 ⁹
H ₂ S	SO ₄ ²⁻	~3 x 10 ⁴	~ 1s	1.5x10 ¹⁰
S ²⁻	SO ₄ ²⁻	3 x 10 ⁹	20 μs	9 x10 ⁹
Mangan (Mn(II))	MnO ₂	1.5 x 10 ⁹	~ 23 s	2.6 x10 ⁷
Gvožđe (Fe(II))	Fe(OH) ₃	8.2 x 10 ⁹	0,07 s	3.5 x10 ⁸

Vreme polu-života ozona na pH 7, 1 mg O₃/l



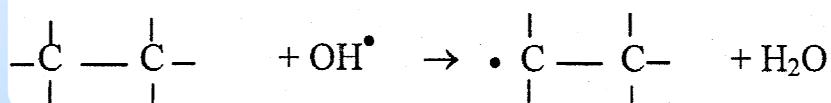
Oksidacija organskih jedinjenja tokom ozonizacije

Direktne reakcije ozona sa organskim molekulima su veoma selektivne i podrazumevaju 1,3-dipolarnu cikloadiciju na dvostruku vezu i elektrofilni napad ozona na mesta u molekulima sa velikom elektronском gustinom.



Reakcije organskih materija sa ozonom

Reakcije radikalског типа su neselektivne, i u slučaju oksidacije molekula prirodnih organskih materija (POM) odvijaju se adicijom na dvostrukе veze ili oduzimanjem H-atoma substratu, gradeći pri tome centralni C-radikal.



Reakcije radikalског типа



Benefiti primene ozona i uticaj na životnu sredinu



- Benefiti vezani za primenu ozona u dezinfekciji ogledaju se u povećanju sadržaja kiseonika, koji se formira dekompozicijom ozona nakon primene.
- Povećanje koncentracije kiseonika smanjuje potrebu za reaeracijom efluenta, da bi se zadovoljili standardi kvaliteta efluenta za ispuštanje u vodene recipijente.
- **Usled brze dekompozicije ozona ne javlja se perzistentni rezidual koji je potrebno ukloniti, kao što je to slučaj sa hlorom.**
- Međutim, nekoliko istraživanja je ukazalo da neki proizvodi ozonizacije mogu biti toksični i/ili kancerogeni, ali su ova jedinjenja obično nestabilna i prisutna su svega nekoliko minuta u ozoniranoj vodi.
- **Toksični intermedijeri se mogu formirati tokom ozonizacije**, u zavisnosti od doze ozona, kontaktnog vremena i prirode prekursorskih jedinjenja.



O₃/H₂O₂ (PEROKSON PROCES)

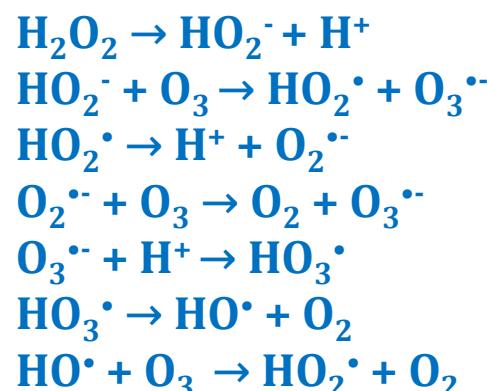


Water Workshop 2021

Kombinovanje O₃ i H₂O₂ predstavlja jedan od najjednostavnijih i najjeftinijih načina da se inicira razlaganje ozona i formiraju visoko reaktivni HO[·] radikali.

Dodatak vodonik-peroksida procesu ozonizacije veoma je **značajan za tretman polutanata koji ne podležu oksidaciji ozonom ili zahtevaju primenu visokih koncentracija ozona, što je često ekonomski neprihvatljivo.**

Mehanizam oksidacije tokom Perokson procesa



Oksidacija peroksonom podrazumeva dve reakcije:

- **direktna oksidacija molekularnim ozonom rastvorenim u vodi;**
- **oksidacija HO[·] radikalima nastalim dekompozicijom ozona.**



OZONIZACIJA ILI O_3/H_2O_2 PROCES?



Poređenjem ozonizacije i O_3/H_2O_2 procesa generalno se može reći da ključna razlika između ovih procesa predstavlja sam mehanizam, odnosno direktna oksidacija ozonom ili oksidacija hidroksil radikalima.

PREDNOSTI:

- efikasniji za uklanjanje prirodnih i sintetičkih organskih jedinjenja u odnosu na oksidaciju ozonom ili vodonik-peroksidom
- apliciranje nižih doza ozona u odnosu na samu ozonizaciju, što je značajno kako sa aspekta kontrole formiranja bromata, tako i sa ekonomskog aspekta
- jedan od najefikasnijih germicida koji se može primeniti u tretmanu voda
- tendencija transformacije jedinjenja koji sadrže organski ugljenik u biodegradabilnije forme izražena je dodatkom vodonik-peroksida
- jedna od najviše testiranih i primenjivanih unapređenih oksidacionih tehnologija za remedijaciju podzemne vode



MANE:

FORMIRANJE: BROMATA, ORGANSKIH KISELINA I ALDEHIDA
REZIDUAL H_2O_2
 O_3/H_2O_2 PROCES NE OMOGUĆAVA MERENJE REZIDUALA

SPOSOBNOST OKSIDACIJE GVOŽĐA I MANGANA O_3/H_2O_2 PROCESOM JE MANJA U POREĐENJU SA OZONOM



KATALITIČKA OZONIZACIJA



Water Workshop 2021

Ozonizacija koja se izvodi u prisustvu katalizatora pripada grupi unapređenih oksidacionih procesa gde je **osnovni izvor hidroksil radikala ozon**. Katalitička ozonizacija prvobitno je ispitivana kao:

- **homogena katalitička ozonizacija**, koja se zasniva na aktiviranju ozona jonima prelaznih metala prisutnim u vodenom rastvoru, a nakon toga i kao
- **heterogena katalitička ozonizacija**, koja se izvodi u prisustvu metalnih oksida ili ugljeničnih materijala (aktivni ugalj, grafen, ugljenične nanocevi). Navedeni materijali mogu se primeniti kao dispergovani u vodi ili fiksirani na pogodnim nosačima.

- Najčešće su ispitivani **katalizatori na bazi metala** (mangan, aluminijum, titanijum i gvožđe).

U prisustvu katalizatora razgradnja polutanata od interesa odvija se uz utrošak manje koncentracije ozona u odnosu na klasičnu ozonizaciju, što je jedan od benefita primene ovog procesa.

- Favorizovanje **generisanja hidroksil radikala katalitičkom dekompozicijom ozona** veoma je značajna alternativa za tretman polutanata koji ne podležu oksidaciji ozonom ili zahtevaju ekstremne uslove procesa ozonizacije, što je često ekonomski neprihvatljivo.



HOMOGENA KATALITIČKA OZONIZACIJA



Joni prelaznih metala poput gvožđa, mangana, nikla, kobalta, bakra, cinka i dr. najčešće se primenjuju kao katalizatori u homogenoj katalitičkoj ozonizaciji.

Mehanizam homogene katalitičke ozonizacije zasniva se na:

- dekompoziciji ozona u prisustvu rastvorenih jona metala i generisanju hidroksil radikala i
- formiranju kompleksa između organskih molekula i katalizatora, nakon čega se kompleks dalje oksiduje ozonom.

Primena većine jona prelaznih metala u homogenim sistemima je ograničena zbog njihove **TOKSIČNOSTI**, ali i potrebe za **DODATNIM KORAKOM SEPARACIJE** iz tretiranog efluenta, što povećava troškove tretmana.

Imajući u vidu da je koncentracija metalnih jona kao katalizatora u vodi obično vrlo niska, njihova separacija iz vode predstavlja veliki izazov. **U cilju prevazilaženja ovih problema, primenjuju se čvrsti katalizatori** kod kojih se može jednostavno izvršiti separacija, a katalitička aktivnost se može održati duži vremenski period.



HETEROGENA KATALITIČKA OZONIZACIJA



Za proces heterogene katalitičke ozonizacije najčešće primenjivani katalizatori su:

- **metalni oksidi** (MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3), kao i
- **metali ili metalni oksidi impregnisani na oksidima metala** ($Cu-Al_2O_3$, $Cu-TiO_2$, $Ru-CeO_2$, $V-O/TiO_2$, $V-O$ /silika gel i TiO_2/Al_2O_3 , Fe_2O_3/Al_2O_3 ; zeoliti modifikovani sa metalima; ugljenični materijali).

Definisana su tri mehanizma katalitičke ozonizacije u heterogenim sistemima:

- **Hemisorpcija ozona** na katalitičkoj površini koja vodi formiranju aktivnih vrsta koje reaguju sa ne sorbovanim organskim molekulima;
- **Hemisorpcija organskih molekula** (asocijacija ili disocijacija) na površini katalizatora i dalja reakcija sa ozonom;
- **Hemisorpcija ozona i organskih molekula**, što kao posledicu ima interakciju između hemisorbovanih vrsta.

Jedan od predloženih katalitičkih mehanizama i najčešće zastupljenih je **hemisorpcija ozona i organskih molekula na površinu katalizatora** podrazumeva dvostruku funkciju katalizatora, što obuhvata rastvaranje ozona i iniciranje reakcija dekompozicije ozona.

Reakcije koje se odvijaju na površini katalizatora podrazumevaju **adsorpciju, dekompoziciju ozona, oksidaciju na površini katalizatora i proces desorpcije**.



KONVENCIONALNA I/ILI KATALITIČKA OZONIZACIJA?



KATALITIČKOM OZONIZACIJOM SE POSTIŽE UKLANJANJE VELIKOG SADRŽAJA ORGANSKIH MATERIJA, izraženo preko HPK, gde je efikasnost same ozonizacije ograničena.

U odnosu na ozonizaciju, katalitička ozonizacija ima dve prednosti:

- **Povećanje brzine uklanjanja HPK i selektivnost** koja je izražena odnosom uklonjenog HPK i utrošene doze ozona u prvoj fazi oksidacije, gde je sam ozon aktivan
- **Unapređenje performansi oksidacije u drugoj fazi oksidacije.**



KATALITIČKA I KONVENCIONALNA OZONIZACIJE KADA SE PRIMENJUJU ZA OKSIDACIJU ORGANSKIH JEDINJENJA MOGU REZULTOVATI FORMIRANJEM DRUGIH JEDINJENJA NIŽIH MOLEKULSKIH MASA SA POLARNIM I KISEONIČNIM FUNKCIONALnim GRUPAMA, KAO ŠTO SU ALDEHIDI, KETONI I KARBOKSILNE KISELINE.



FENTON PROCES



Proces oksidacije primenom vodonik-peroksida može se unaprediti kombinovanjem sa solima prelaznih metala (npr. gvožđa), koji vrše aktiviranje vodonik-peroksida rezultujući formirajem hidroksil radikala.

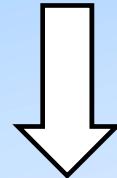
PREDNOST FENTON PROCESA - pristupačnost osnovnih reagenasa, soli gvožđa i H_2O_2 , koji su relativno jeftini i uz kontrolisanu primenu bezbedni po životnu sredinu. Dodatno, aktivacija vodonik-peroksida solima gvožđa odvija se na sobnoj temperaturi i pri atmosferskom pritisku, a reakciono vreme je obično veoma kratko.

Pored konvencionalnog Fenton procesa, postoje brojne modifikacije ovog unapređenog oksidacionog tretmana koje obuhvataju: **primenu različitih izvora ultraljubičastog zračenja ili sunčevog zračenja, primenu drugih prelaznih metala umesto gvožđa, kao i čvrstih materijala koji služe kao izvor katalizatora za iniciranje dekompozicije vodonik-peroksida, elektrohemski generisanje reagenasa itd.**



Podela procesa na bazi Fenton-ovih reakcija može se izvršiti na:

(a) HOMOGENE



(b) HETEROGENE PROCESE



Water Workshop 2021

- SVI REAKTANTI PRISUTNI U RASTVORENOJ FAZI
- može doći do PRECIPITACIJE NERASTVORNIH VRSTA (npr. hidroksidi gvožđa)
- ODVIJAJU NA PRELAZU IZMEĐU ČVRSTE I VODENE FAZE
- NAJVAŽNIJE REAKCIJE SE ODVIJAJU U VODENOJ SREDINI I VEOMA SU SLIČNE KLASIČNOM HOMOGENOM FENTON PROCESU

U homogene procese na bazi Fenton-ovih reakcije ubrajaju se:

- **klasičan Fenton proces**, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$;
- **foto-Fenton proces**, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{zračenje}$;
- **modifikovani foto-Fenton proces**, $\text{Fe}^{3+}\text{ligand}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{zračenje}$;
- **Fe^{3+} -ligand/zračenje**;
- **Fenton-„like“** (Fenton-slični)



MEHANIZAM FENTON PROCESA



Tokom Fenton procesa **SOLI GVOŽĐA INICIRAJU I KATALIZUJU DEKOMPOZICIJU VODONIK-PEROKSIDA**, putem transfera elektrona između vodonik-peroksida i jona gvožđa, rezultujući brzim generisanjem hidroksil radikala.



Joni Fe^{2+} i različite radikalne vrste se ponovo generišu sledećim reakcijama:



Vodonik peroksid inicijator ili hvatač HO^{\cdot} radikala



Problemi vezani za primenu Fenton procesa

Adekvatnim podešavanjem operativnih uslova, u smislu inicialne koncentracije gvožđa i vodonik-peroksida i njihovog odnosa, pH vrednosti i sl. shodno karakteristikama vode koja se tretira, Fentonov sistem je relativno lako održavati i pratiti.

Međutim, s druge strane, primena soli Fe^{2+} i Fe^{3+} obično je vezana za dva problema:

- **potrebno je uspostaviti uzak opseg pH vrednosti kako bi se izbeglo formiranje i dalja precipitacija gvožđe oksihidroksida i**
- **potrebno je regenerisati rastvorene jone gvožđa iz tretiranog rastvora, što zahteva dodatan korak obrade.**



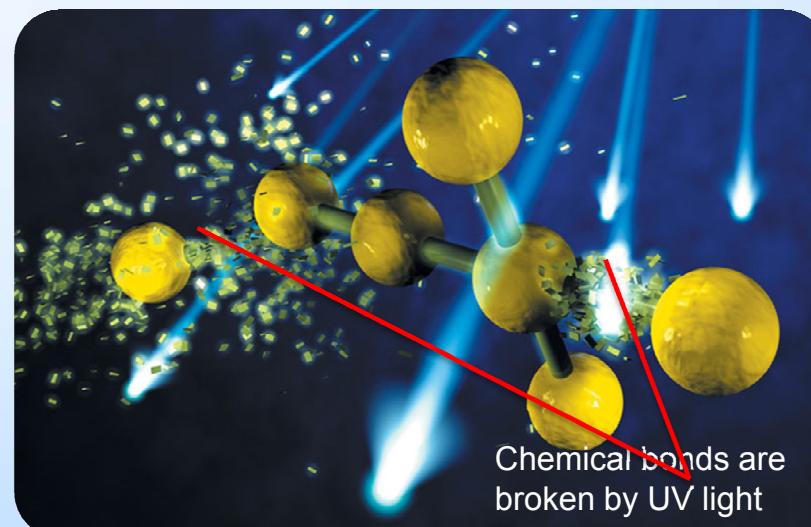
UVOD U FOTOHEMIJSKE PROCESE - FOTOLIZA



FOTOHEMIJSKI PROCESI predstavljaju jednostavne i „čiste“tehnologije isplative za brojne aplikacije, kojima se dodatno može postići i dezinfekcija vode.

Unapređeni oksidacioni procesi zasnovani na primeni ultraljubičastog (UV) zračenja **PRIMARNO SE ZASNIVAJU NA GENERISANJU HIDROKSIL RADIKALA**, što se obezbeđuje **DIREKTNOM FOTOLIZOM VODONIK-PEROKSIDA ILI FOTO-INDUKOVANIM PROCESIMA**, kao što su foto-Fenton procesi ili fotokataliza.

- U direktoj UV fotolizi, da bi došlo do degradacije, polutanti prvo moraju da apsorbuje zračenje, pri čemu degradacija započinje u ekscitovanom stanju.
- Najčešće je neophodno применити и директну фотолизу и процесе који производе HO^\cdot радикале у циљу уклањања контаминаната.



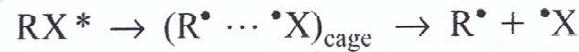
Reakcioni mehanizmi kod UV fotolize



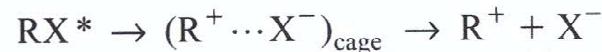
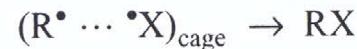
Ekscitovanje stanje molekula generisano apsorpcijom zračenja :



Ima visoku energiju i može da se dezaktivira u osnovno stanje putem fizičkih procesa ili da podleže "tamnim" termalnim hemijskim reakcijama.



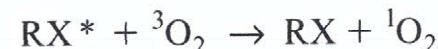
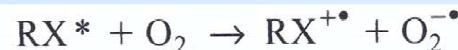
Homolitičko raskidanje veze



Heterolitičko raskidanje veze

• Kod polarnih rastvarača (npr. u vodenim rastvorima) dolazi do heterolitičkog cepanja veze (intramolekulski transfer elektrona), što je naročito karakteristično za aromatične halogenide, atrazin i hlorovane dioksine.

Proces transfera elektrona na kiseonik je takođe moguć, ali to zahteva duže trajanje ekscitovanog stanja molekula.



UV/O₃ PROCES



UV/O₃ proces pripada **grupi homogenih fotohemijskih unapređenih oksidacionih procesa na bazi ozona**. Ozon u UV/O₃ procesu ima dvojaku ulogu, može da učestvuje u **diretnim reakcijama oksidacije**, ali služi i kao sirovina, odn. **izvor za generisanje hidroksil radikala pod uticajem UV zračenja**.

Kombinacija ozona i UV zračenja primenjuje se u tretmanu vode za piće i otpadnih voda u cilju postizanja efikasne oksidacije i razgradnje toksičnih i perzistentnih zagađujućih materija koja su stabilna i ne podležu uklanjanju konvencionalnim metodama tretmana vode. Ovom procesu se takođe može pridružiti i vodonik-peroksid (UV/O₃(H₂O₂) kombinovani proces), čije injektiranje u određenoj fazi tretmana može smanjiti troškove generisanja ozona.



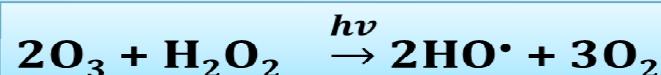
UV/O₃/H₂O₂ PROCES

Dodatak vodonik-peroksida UV/O₃ procesu **ubrzava dekompoziciju ozona**, što za rezultat ima povećanje brzine generisanja HO[·]. U slučaju da su u vodi prisutni polutanti sa malim molarnim apsorpcionim koeficijentom, sa tehno-ekonomskog aspekta je povoljnije dozirati vodonik-peroksid pre uvođenja vode u UV/O₃ reaktor nego povećati primjenjenu dozu UV zračenja. U određenim slučajevima, alternativna opcija UV/O₃ procesu može biti O₃/H₂O₂ proces.

UV/O₃/H₂O₂ proces rezultat je **kombinacije dva binarna sistema, UV/O₃ i O₃/H₂O₂**

Obuhvata više pojedinačnih ili kombinovanih procesa:

- **direktna fotoliza**
- **ozonizacija**
- **UV fotoliza O₃**
- **kombinovani O₃/H₂O₂ proces**
- **UV fotoliza H₂O₂.**



Poređenje procesa na bazi UV zračenja, ozona i vodonik-peroksida

Kombinacija ozona i UV zračenja efikasnija je u odnosu na pojedinačne procese ozonizacije ili UV fotolize. Međutim, potrebno je napomenuti da ovaj synergistički efekat zavisi od vrste i koncentracije u vodi prisutnih zagađujućih materija i karakteristika vodenog matriksa (npr. mutnoće, POM i dr.).

Bromati su najznačajniji nusproizvodi primene UV/O₃ procesa, s obzirom da nastaju u reakciji ozona sa bromidima, ukoliko su prisutni u sirovoj vodi. **FORMIRANJE BROMATA JE JEDAN O OSNOVNIH NEDOSTATAKA OVOG PROCESA.** Kod procesa ozonizacije takođe je izražen ovaj problem, dok se pogodnom kombinacijom kod O₃/H₂O₂ tretmana formiranje bromata može značajno redukovati.

UV/O₃ PROCES STEHIOMETRIJSKI JE EFIKASNIJI ZA GENERISANJE HO[·] U ODNOSU NA UV/H₂O₂ ILI O₃/H₂O₂ PROCESE. Usled slabije rastvorljivosti ozona u vodi UV/O₃ je energetski manje efikasan za generisanje veće količine hidroksil radikala, te su iz tih razloga i operativni troškovi tretmana veći.

UV/O₃ pri određenim dozama UV zračenja (>100 mJ/cm²) može usled većeg generisanja prekursora povećati stepen formiranja nusprodukata dezinfekcije, kao što su trihalometani i halosirčetne kiseline, tokom završne dezinfekcije vode hlorisanjem.



Troškovi tretmana koji obuhvataju troškove kiseonika visokog stepena čistoće koji se koristi za generisanje ozona, troškove električne energije i eventualni tretman off-gasa doprinose tome da je ovaj proces skuplji u odnosu na UV/H₂O₂.

Zajedničko svim fotohemijskim unapređenim oksidacionim procesima jeste da prodiranje UV zračenja u vodu i efikasnost tretmana zavise od mutnoće vode. Takođe, nitriti, gvožđe i prirodne organske materije glavne su interferirajuće komponente fotohemijskim AOPs jer apsorbuju UV zračenje u značajnoj meri. Stoga se njihov sadržaj mora maksimalno redukovati pre izvođenja bilo UV/O₃ ili UV/H₂O₂ procesa, a u cilju postizanja maksimalne efikasnosti tretmana i ekonomičnosti procesa.



UV/H₂O₂ PROCES



Kombinacija UV zračenja i vodonik-peroksida (UV/H₂O₂ proces) jedan je od najčešće primenjivanih homogenih fotohemijskih unapređenih oksidacionih procesa u tretmanu podzemnih voda, vode za piće i obradi otpadnih voda uključujući i otpadne vode generisane prilikom remedijacije kontaminiranog zemljišta tehnikom pranja.

Za predviđanje performansi UV/H₂O₂ tretmana i njegovu optimizaciju neophodno je poznavati vrstu i koncentraciju zagađujućih materija prisutnih u vodi, kao i karakteristike prirodnih organskih materija i neorganskih konstituenata vode, kao potencijalnih „hvatača“ generisanih slobodnih radikalnih vrsta.



MEHANIZAM UV/H₂O₂ PROCESA

Fotohemski homogeni unapređeni oksidacioni procesi generalno obuhvataju generisanje visoko reaktivnih hidroksil radikala pod uticajem fotolitičkog razlaganja oksidacionog sredstva. Reakcije oksidacije koje se odvijaju tokom UV/H₂O₂ procesa zasnivaju se na dva osnovna mehanizma:

- **DIREKTNA FOTOLIZA** – predstavlja proces apsorpcije fotona primjenjenog UV zračenja i posledičnu eksitaciju molekula koja može rezultovati raskidanjem veza u molekulu;
- **OKSIDACIJA HIDROKSIL RADIKALIMA** – predstavlja reakciju organskih polutanata primenom HO· formiranim fotolitičkim razlaganjem H₂O₂.

