



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

**Praktická aplikace fotochemických a fotokatalytických procesů při dekontaminaci vod**

Mašín, P.  
2015

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-181125>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 28.09.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://nusl.cz) .

# Praktická aplikace fotochemických a fotokatalytických procesů při dekontaminaci vod

P. Mašín<sup>1</sup>, R. Žebrák<sup>1</sup>, P. Klusoň<sup>2</sup>, O. Šolcová<sup>2</sup>,

- 1) Dekonta a.s., Dřetovice 109, 273 42 Stehelčevy,  
2) Ústav chemických procesů, AV ČR, Rozvojová 135/1, 165 02 Praha 6,  
E-mail: masin@dekonta.cz, Tel. +420 721 445 860

## Souhrn

*Příspěvek se zabývá využitím fotochemické  $H_2O_2/UV$  a fotokatalytické  $TiO_2/UV$  oxidace v rámci poloprovozních testů čištění kontaminovaných podzemních a odpadních vod. Fotochemická oxidace  $H_2O_2/UV$  byla zkoušena na odstraňování látek z výroby anilinu (benzen, anilin, nitrobenzen) v podzemní vodě. Fotokatalytická oxidace  $TiO_2/UV$  byla testována na rozklad endokrinních disruptorů ve vodách z městské čistírny odpadních vod. Obě technologie prokázaly vysoké účinnosti dekontaminace cílových látek, pro praxi je však vhodnější fotochemická oxidace  $H_2O_2/UV$ .*

**Klíčová slova:** *Fotochemická oxidace  $H_2O_2/UV$ , fotokatalytická oxidace  $TiO_2/UV$ , čtvrtprovozní měřítko, aromatické nitrolátky, endokrinní disruptory*

## Practical application of photochemical and photocatalytic processes for the treatment of the contaminated water

### Summary

*This contribution deals with utilization of photochemical  $H_2O_2/UV$  and photocatalytic  $TiO_2/UV$  oxidation in pilot scale treatment of the contaminated groundwater and wastewater. Photochemical oxidation was tried on destruction of some compounds from production of aniline (benzene, aniline, nitrobenzene) in groundwater. Photocatalytic oxidation  $TiO_2/UV$  was tested on destruction of some endocrine disruptors in water outlet from wastewater treatment plant. Both technologies have shown high efficiencies of pollutant decontamination, photochemical technology  $H_2O_2/UV$  shows higher efficiency than photocatalytic method.*

**Keywords:** *Photochemical oxidation  $H_2O_2/UV$ , photocatalytic oxidation  $TiO_2/UV$ , pilot scale unit, aromatic nitrocompounds, endocrine disruptors.*

### Úvod

V představeném příspěvku jsou vzájemně porovnány techniky fotochemické a fotokatalytické oxidace při čištění reálných odpadních a kontaminovaných vod. Princip fotochemické oxidace  $H_2O_2/UV$  spočívá ve fotoindukované degradaci  $H_2O_2$  působením UV záření (o vlnové délce 254 nm), za vzniku hydroxylových radikálů, které jsou schopné rozložit většinu organických polutantů [1, 2]. Hydroxylové radikály reagují s rozpuštěnými organickými kontaminanty v sérii navazujících řetězových reakcí za tvorby méně toxických reakčních intermediátů, jejichž oxidace zpravidla pokračuje až na cílové netoxické oxidační produkty  $CO_2$  a  $H_2O$ . V případě substituovaných uhlovodíků vznikají ještě příslušné minerální kyseliny nebo soli. Technika fotochemické oxidace  $H_2O_2/UV$  je nespecifická a vhodná pro široké spektrum organických kontaminantů.

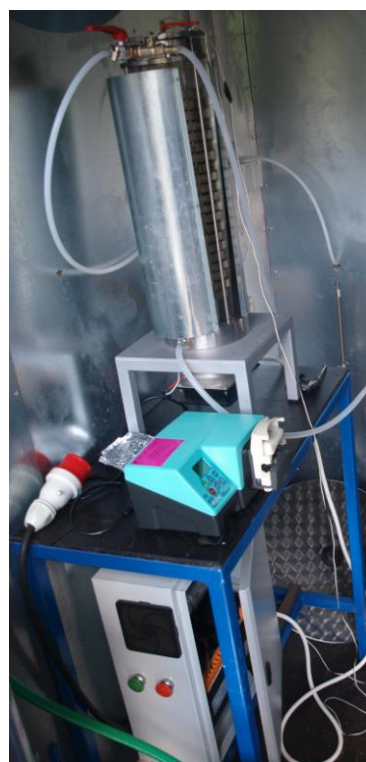
Fotokatalytická oxidace  $TiO_2/UV$  je založena na tvorbě aktivních hydroxylových radikálů a iontů superoxidů, které představují mocné oxidační reagenty, schopné rozkládat široké spektrum organických látek [3, 4, 5]. Hydroxylové radikály a ionty superoxidů jsou generovány působením ultrafialového záření vhodných délek (obvykle v intervalu 250 až 400 nm) na vybrané polovodiče, zejména na oxid titaničitý. Jakmile  $TiO_2$  absorbuje záření o vyšší energii, než je energetická bariéra zakázaného pásu (nejméně

3,2 eV pro anatas), dojde k přechodu elektronů z valenčního pásu do vodivostního pásu, čímž vznikají ve valenčním pásu prázdné vakance tzv. díry a proud elektronů ve vodivostním pásu. Fotogenerované elektrony jsou dobrými reduktanty (+0,5 až -1,5 V oproti standardní vodíkové elektrodě) a redukují například kyslík adsorbovaný na povrchu Ti (III) nebo kyslík rozpuštěný ve vodě na superoxidový radikál  $O_2^{\bullet-}$ . Fotogenerované díry, které mají silnou oxidační schopnost, reagují na povrchu katalyzátoru  $TiO_2$  s adsorbovanou vodou za vzniku protonu  $H^+$  a  $OH^{\bullet}$  radikálu, který působí jako silné oxidační činidlo. Fotokatalytická oxidace  $TiO_2/UV$  je oproti fotochemické oxidaci  $H_2O_2/UVC$  více specifická a vhodná pro odstraňování zejména polárních látek v nízkých koncentracích.

Napadení organických molekul hydroxylovým radikálem může probíhat třemi různými mechanismy v závislosti na typu organické molekuly [6]. První možností je atak organické molekuly doprovázený přenosem protonu, kdy se z polutantu stává radikál, který dále reaguje s kyslíkem za vzniku peroxyradikálu. Další možností je atak doprovázený přenosem elektronu, který se uplatňuje zejména u molekul obsahujících vazbu C-X (kde X je halogen), kde dojde ke vzniku hydroxylového aniontu a organohalogenovaného kationradikálu. Poslední možností je elektrofilní adice, jejíž mechanismus se uplatňuje především u aromatických látek.

### Experimentální uspořádání

Obě technologie fotochemická a fotokatalytická byly testovány ve čtvrtprovozním měřítku na speciálně zkonstruovaných prototypových pilotních reaktorech, které byly společně s dalšími potřebnými elementy (nádrže, potrubí, armatury, elektrorozvaděče) vetknuty do skladových kontejnerů a instalovány přímo na lokalitách.



**Obr. 1** Vlevo uspořádání jednotky fotochemické oxidace  $H_2O_2/UVC$  v podobě mobilní dekontaminační stanice.

**Obr. 2** Vpravo detail uspořádání jednotky fotokatalytické oxidace  $TiO_2/UV$  v mobilní podobě.

## 1) Technologie fotochemické H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV oxidace

Vlastní fotochemický reaktor viz

Obr. 1 se sestával z křemenné trubice o rozměrech v mm (délka 1200 x průměr 153 x tloušťka 5), která je obklopena prstencem 20 nízkotlakých germicidních UV zářivek (zn. Narva, LT 36W/UV-C) o výkonu 36 W. Výrobce deklaruje, že při provozu UV zářivek nevzniká ozón. Plášť reaktoru je vyroben z nerezové oceli pro ochranu obsluhy před UV zářením a zajištění jeho maximální odrazivosti zpět do křemenné trubice.

Vstupní kontaminovaná voda byla nejprve zbavena suspendovaných látek mechanickou sedimentací a poté prošla procesem elektrochemické koagulace, kdy byly odstraněny rozpuštěné kovy, zejména Fe a Mn, které by mohly katalyzovat nežádoucí rozklad H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na vodu a kyslík a současně vytvářet povlaky na vnitřních stěnách křemenné trubice. Maximální koncentrační limit Fe a Mn pro optimální provoz této technologie je 10 mg/l. Takto předupravená voda byla čerpána do zásobní nádrže a odtud do fotochemického reaktoru. Před vstupem do fotochemického reaktoru byl do znečištěné vody nastříkovan programovatelným dávkovacím čerpadlem 35%ní roztok H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, který byl dokonale promíchán se vstupní vodou v mechanickém směšovači. Voda procházela fotoreaktorem zdola nahoru, doba zdržení v ozařované části byla při průtoku 35 l/min 38 s. Následně byla voda vracena zpět do zásobní nádrže. Celý proces cirkulace čištěné vody byl opakován ve více cyklech, dokud nedošlo k poklesu kontaminace na požadované limity. Peroxid vodíku je nastříkován ze zásobníku dávkovacím čerpadlem do směšovacího elementu, kde je promíchán ve znečištěné vodě před vstupem do fotoreaktoru.

## 2) Technologie fotokatalytické oxidace

Základem byl fotokatalytický reaktor, viz Obr. 2, válcového tvaru, jehož středem prochází střednětlaká rtuťová výbojka o příkonu 2 500 W, která je uložena v křemenné trubici. Mezi křemennou trubicí a pláštěm leží mezikruží s vestavbou koncentrických fotokatalytických prstenců, opatřených imobilizovanou povrchovou vrstvou fotokatalyzátoru. Prstenec má průměr 108 mm, šířku 24 mm a výšku 15 mm, na řezu má tvar rovnoramenného trojúhelníka pro zajištění co možná nejlepší expozice vůči dopadajícímu UV záření. Jednotlivé prstence jsou nasazeny na vodící sloupky a vždy se střídají vnitřní a vnější prstence, mezi nimiž meandrovitě protékala kontaminovaná voda. Celkem bylo v reaktoru 21 prstenců. Výbojka emitovala záření ve všech oblastech v intervalu vlnových délek  $\lambda = 200$  až 700 nm, které dopadalo na šikmé horní a spodní plochy vnějších a vnitřních prstenců.

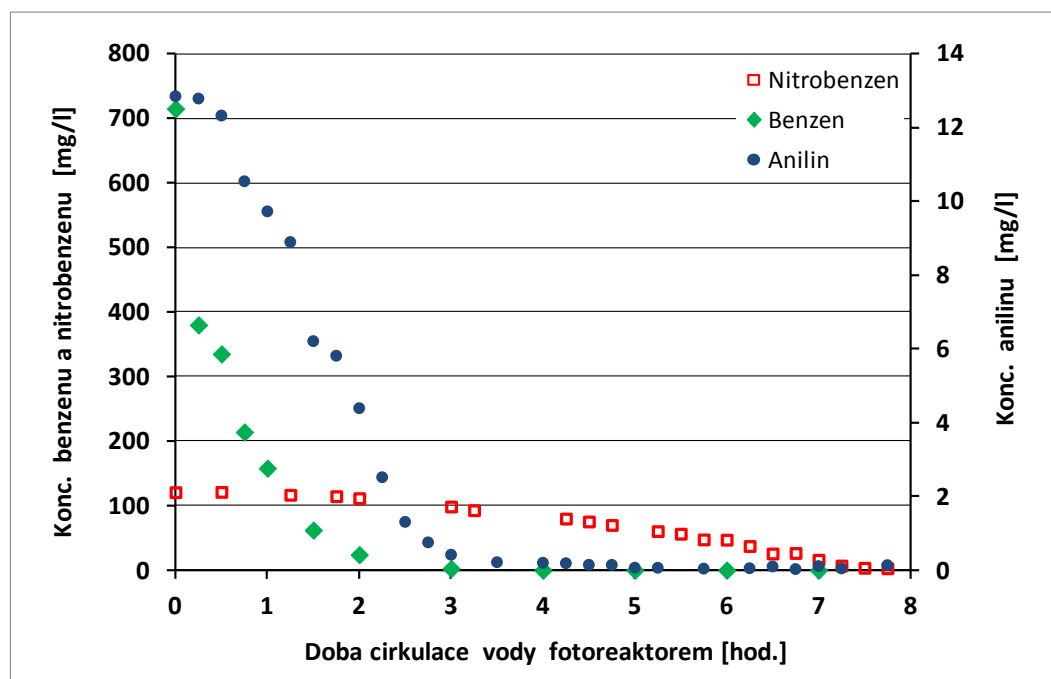
Odpadní voda procházela nejprve systémem mechanické filtrace (sítové filtry, písková filtrace), kde byla zbavena nerozpuštěných či suspendovaných částic. Dále je vedena přívodním potrubím do zásobní nádrže vybavené snímačem výšky hladiny a poté do fotokatalytického reaktoru. Zde procházela znečištěná voda zdola nahoru skrz kovové prstence potažené vrstvičkou TiO<sub>2</sub> za současného osvětlení UV záření. Reaktor pracoval v kontinuálním režimu, doba zdržení čištěné vody v reakční zóně byla regulována jejím vstupním průtokem. Při průtoku vody 100 l/hod byla doba zdržení 126 s. Vyčištěná voda opouštějící reaktor procházela skrz vyrovnávací nádrž do recipientu.

## Výsledky a diskuse

Cílem příspěvku je představení praktické pilotní aplikace technologií fotochemické a fotokatalytické oxidace na odstraňování specifických obtížně rozložitelných kontaminantů ze znečištěných podzemních či odpadních vod.

Fotochemická oxidace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC byla testována na dekontaminaci podzemních vod v areálu podniku vyrábějícím více než 70 let anilin, které jsou silně znečištěny benzenem, nitrobenzenem a anilinem. Koncentrace benzenu dosahuje 600 až 800 mg/l, koncentrace nitrobenzenu 90 až 150 mg/l a koncentrace anilinu 15 až 25 mg/l. Testy byly provedeny on-site, kdy byla načerpána kontaminovaná podzemní voda z několika monitorovacích vrtů do zásobní nádrže o objemu 1000 l, odsazena a podrobena procesu fotochemické oxidace H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC. Celkem bylo provedeno pět optimalizačních testů, kdy byla sledována kinetika procesu fotochemické oxidace, vlivy množství a způsobu dávkování H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (jednorázový přídavek, kontinuální dávkování, kombinované dávkování) a doba cirkulace čištěné vody ve fotoreaktoru. Kinetický průběh oxidačního rozkladu benzenu, anilinu a nitrobenzenu při kombinovaném dávkování H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2,5 ml/l) je znázorněn na následujícím Obr. 3.

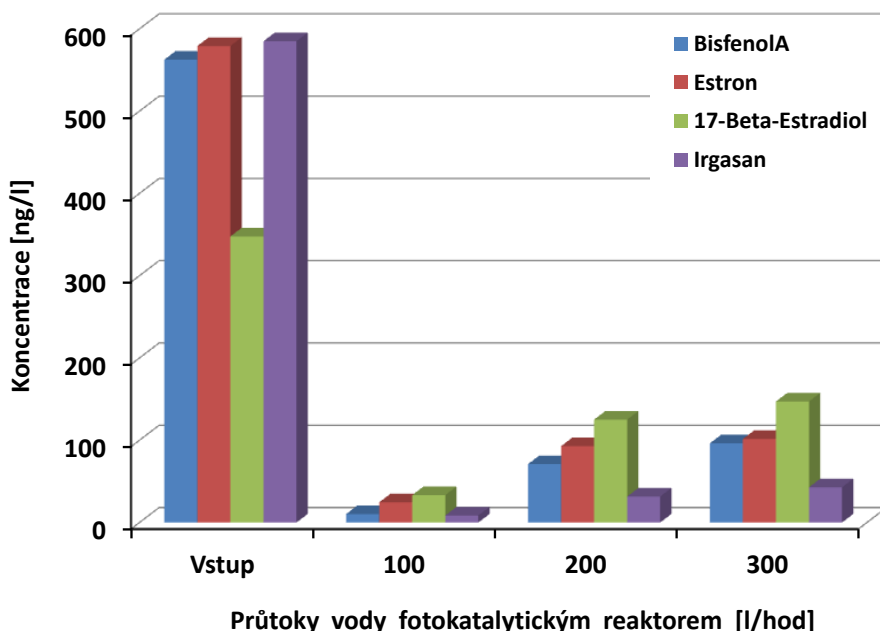
Z kinetických křivek uvedených na Obr. 3 je patrná nejrychlejší oxidace benzenu, který byl po dvou hodinách odbourán ze vstupní koncentrace 715 mg/l až na 2 mg/l. Na rozklad benzenu simultánně působí nejen vlastní oxidace hydroxylovými radikály, ale také fotolýza účinkem UV záření. Jistý příspěvek je dán také stripováním benzenu cirkulací čištěné vody skrz fotoreaktor. Dále je z křivek zřejmé, že oxidace nitrobenzenu probíhá pomaleji než oxidace anilínu. To je jednak způsobeno rozdílným obsahem jednotlivých kontaminantů, neboť jejich koncentrace se liší o prakticky o jeden řád, ale také povahou obou látek. Nitrobenzen obsahuje substituent II. třídy, který deaktivuje aromatické jádro a znesnadňuje tak jeho další oxidaci. Anilín naproti tomu obsahuje substituent I. třídy, který aromatické jádro aktivuje a jeho oxidaci tak usnadňuje.



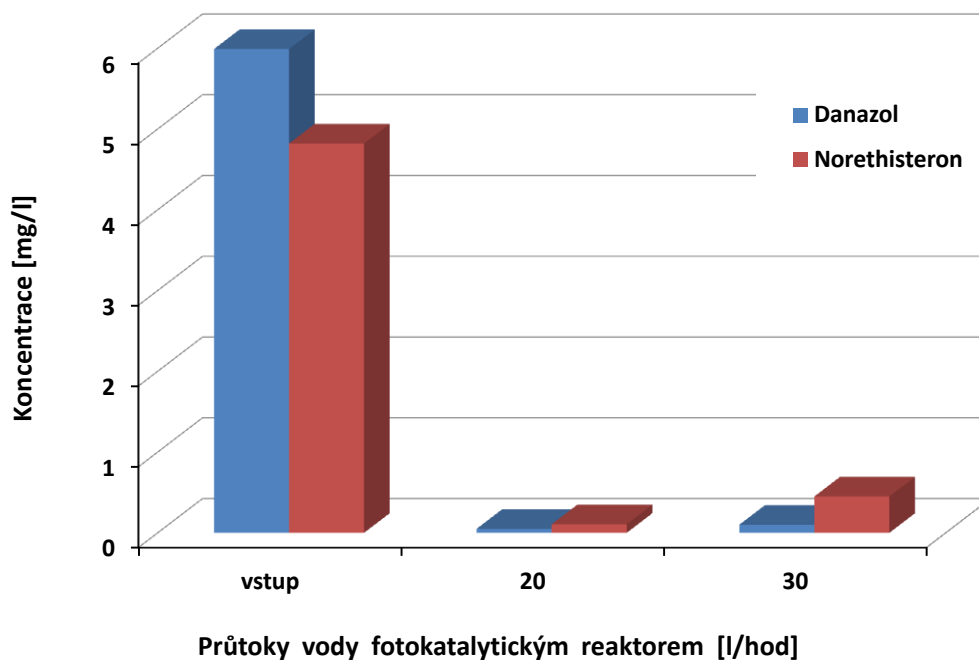
**Obr. 3 Účinnost odstranění benzenu, anilinu a nitrobenzenu z kontaminované podzemní vody působením fotochemické oxidace  $H_2O_2/UV$ .**

Fotokatalytická oxidace  $TiO_2/UV$  byla testována jak na odstraňování látek skupiny endokrinních disruptorů ve vodách vypouštěných z městských čistíren odpadních vod do recipientu, tak i dalších látek pocházejících z farmaceutického průmyslu. Mobilní dekontaminační stanice vybavená fotokatalytickým reaktorem viz Obr. 2 byla instalována na městské čistírně odpadních vod o kapacitě 60 000 ekvivalentních obyvatel, kde byla čerpána voda z výpustního žlabu čistírny do recipientu. Před instalací zařízení byl proveden detailní analytický monitoring obsahu látek skupiny endokrinních ve vypouštěné vodě. Byly nalezeny tyto hlavní látky: bisfenolA (BPA), 4-nonylfenol (4NPH), Estron (E1), 17  $\beta$ -estradiol (E2), Estriol (E3), 17  $\alpha$ -ethynylestradiol (EE2) a irgasan (IRG), které se pohybovaly v koncentracích 20 až 150 ng/l. Pro ověření technologie a zajištění „reprezentativních“ analytických dat musely být koncentrace zmíněných endokrinních disruptorů uměle zvýšeny „dospikováním“ vstupní vody modelovým roztokem. Průměrné vstupní koncentrace endokrinních disruptorů tak byly v rozsahu 300 až 600 ng/l.

Fotoreaktor  $TiO_2/UV$  byl testován v pilotním kontinuálním režimu cca 8 hod. denně, při různých průtocích vstupní vody. Z výstupní vyčištěné vody byly odebírány vzorky v hodinových intervalech, kde byl potvrzen prakticky konstantní obsah endokrinních disruptorů nezávisle na čase odběru. Tím byl prokázán spolehlivý provoz fotoreaktoru. Průměrné obsahy endokrinních disruptorů ve vyčištěné vodě v závislosti na třech různých průtocích (100, 200 a 300 l/hod.) jsou uvedeny v grafické podobě na následujícím Obr. 4.



Obr. 4 Účinnost odstranění vybraných zástupců endokrinních disruptorů na výpusti z ČOV při různých průtocích fotokatalytickým reaktorem.



Obr. 5 Účinnost odstranění složek antikoncepce v odpadní vodě ve vybraném farmaceutickém závodě.

Zde je patrné, že nejvyšších účinností degradace endokrinních disruptorů bylo dosaženo při nejnižším průtoku 100 l/hod, s nejdelší dobou zdržení kontaminované vody ve fotoreaktoru, která dosahovala 2 min. S rostoucím průtokem čištěné vody sice došlo k určitému snížení účinností degradace endokrinních disruptorů, které však obecně neklesly pod 80% vyjma 17  $\beta$ -ethynylestradiolu. Tento syntetický hormon se ukázal jako nejobtížněji rozložitelný.

Fotokatalytická oxidace  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  byla také testována na odpadních vodách z farmaceutického průmyslu. Konkrétně šlo o vody s obsahem Danalozu a Norethisteronu pocházejících z výroby antikoncepčních přípravků. Na Obr. 5 jsou demonstrovány vysoké účinnosti odbourání obou uvedených látek, přesahujících 99 % při průtocích odpadní vody 20 a 30 l/hod.

### Závěr:

Předložený příspěvek představil možnostmi praktického využití vyvíjených technologií fotochemické  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$  a fotokatalytické  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  oxidace v rámci pilotního testování dekontaminace kontaminovaných podzemních a odpadních vod.

Fotochemická  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$  oxidace představuje značně univerzální metodu, vhodnou pro odstranění širokého spektra obtížně rozložitelných látek. Příkladem může být dekontaminace podzemních vod v areálu výroby anilinu, kde účinnosti odbourání anilinu a nitrobenzenu v řádu desítek respektive stovek mg/l přesahovaly 95 %. Provozní náklady zahrnující elektrickou energii a spotřebu  $\text{H}_2\text{O}_2$  se pohybují kolem 70 Kč/m<sup>3</sup> vyčištěné vody.

Fotokatalytická oxidace  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  představuje více selektivní metodu schopnou rozkládat polární látky v nižších koncentracích. Byla vyzkoušena pro odstranění látek skupiny endokrinních disruptorů ve vyčištěných komunálních odpadních vodách a ostatních farmaceutických látek v odpadních vodách z farmaceutického průmyslu. Účinnosti odstranění endokrinních disruptorů průměrně přesahovaly 80 % a Danazol a Norethisterol v odpadních vodách z farmaceutických provozů byl rozložen takřka úplně (účinnosti přesahovaly 99 %). Nevýhodou technologie fotokatalytické oxidace  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  oproti oxidaci  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$  je výrazně vyšší energetická náročnost, možnost rychlé deaktivace povrchu katalyzátoru  $\text{TiO}_2$  a schopnost rozkladu pouze specifických látek. Výhodou pak je absence přísady jakéhokoli oxidačního činidla (např.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). V komerční praxi však může být nejlépe použitelná technologie fotochemické oxidace  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ , která je dostatečně robustní a adaptabilní na široké spektrum kontaminace ve vodách.

### Poděkování

Příspěvek byl připraven v rámci výzkumu realizovaného s podporou grantu: TA01020804 „Odstranění endokrinních disruptorů z odpadních a pitných vod pomocí fotokatalytických a biologických procesů“ a grantu TA04020130 „Elektrochemické odstraňování toxických kovů ze znečištěných vod“

### Literatura

---

- 1 Legrini O., Oliveros E., Braun A. M., Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 1993, 93, pp. 671-698.
- 2 Andrezzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., Advanced oxidation processes for water purification and recovery. *Catal. Today*, 1999, 53, pp. 51-59.
- 3 Rosenfeldtand E.J., Linden K.G., Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38, pp. 5476–5483.
- 4 Mai J., Sun W., Xiong L., Liu Y., Ni J., Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of 17b-estradiol in aqueous solution. *Chemosphere*, 2008, 73, pp. 600–606.
- 5 Gültekin I., Ince N. H., Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 2007, 85, pp. 816–832.
- 6 Dušek L., Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chem. Listy*, 2010, 104, pp. 846-854.