

Jacek Nawrocki

## Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu wody

Usuwanie związków organicznych, obecnych w zanieczyszczonych wodach powierzchniowych, stanowi jeden z najistotniejszych problemów technologicznych w systemach oczyszczania wód. Szczególnej wagi nabiera on wówczas, kiedy z wody należy usunąć niskocząsteczkowe, organiczne substancje toksyczne. Można tego dokonać w zasadzie tylko metodami zaawansowanego utleniania chemicznego (*Advanced Oxidation Processes* – AOP). Typowym przykładem utleniacza stosowanego w technologii wody jest ozon, jednakże utlenianie ozonem rzadko prowadzi do całkowitej mineralizacji substancji organicznych. Takie możliwości dają natomiast tzw. zaawansowane procesy utleniania, których wspólną cechą jest wykorzystanie potencjału utleniającego rodników hydroksylowych  $\text{OH}^\bullet$ .

Ozonowanie może przebiegać dwoma drogami, tj. jako reakcje ozonu cząsteczkowego (reakcje selektywne), lub jako procesy utleniania realizowane drogą wolnorodnikową (reakcje nieselektywne). Ten drugi sposób realizowany jest przez generowanie wolnych rodników hydroksylowych  $\text{OH}^\bullet$ , których reakcje są nieselektywne, a potencjał oksydacyjny bardzo wysoki, wynoszący 2,80 V. Dzięki temu wiele związków chemicznych, które praktycznie nie reagują z ozonem, można usunąć z wody wykorzystując procesy wolnorodnikowe. Procesy te wykorzystano między innymi do usuwania geosminy, metyloizoborneolu, rozpuszczalników chloroorganicznych, kwasów karboksylowych, alkoholi oraz niektórych pestycydów z wody [1,14]. Znany jest obecnie cały szereg procesów, w których generuje się wolne rodniki hydroksylowe. Większość z nich to procesy fotochemiczne, lecz nie wszystkie z nich wykorzystują ozon (tab.1).

Tabela 1. Zaawansowane procesy utleniania [2]

Faza	Światło	Proces
Homogeniczna	z naświetlaniem	$\text{O}_3/\text{UV}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ wiązka elektronowa ultradźwięki $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ultradźwięki}$
	bez naswietlania	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_3/\text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{F}_3^{2+}$ (odczynnik Fentona)
Heterogeniczna	z naświetlaniem	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	bez naswietlania	elektro-Fenton

Stopień zaawansowania tych metod jest różny, niektóre znalazły już swoje zastosowania technologiczne, a inne są jeszcze w trakcie intensywnych badań laboratoryjnych lub pilotowych. Procesy te różnią się też wydajnością. Przykładowe różnice pomiędzy zaawansowaniem i wydajnością niektórych procesów zebrano w tabeli 2.

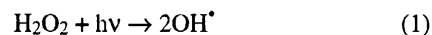
Tabela 2. Procesy oksydacyjne inicjowane wolnymi rodnikami [1,3]

Proces	Wydajność*	Zakres widma UV	Stan rozwoju
$\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}_2$	h	–	produkcyjny
$\text{O}_3+\text{UV}$	m	UV-C	produkcyjny
$\text{H}_2\text{O}_2+\text{kat.}+\text{UV}$	h	UV-C-A	pilotowy
$\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}_2+\text{UV}$	h	UV-C	produkcyjny
$\text{TiO}_2+\text{UV}$	l/m	UV-C-A	pilotowy
Fotoliza VUV	m	VUV	badawczy/pilotowy

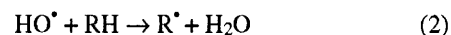
\* wydajność określono na podstawie maksymalnej prędkości przepływu wody;  
h – wysoka, m – średnia, l – niska

### Reakcje wolnorodnikowe

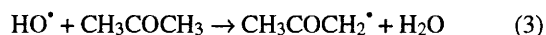
Efektywność zaawansowanych procesów utleniania zależy przede wszystkim od natury zanieczyszczeń występujących w wodzie. Wszystkie procesy zaawansowanego utleniania (oprócz VUV) bazują na generowaniu wolnych rodników za pomocą dodanego utleniacza. W procesach fotochemicznych wolne rodniki generuje się fotochemicznie, np.:



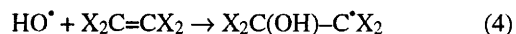
Rodnik hydroksylowy może reagować ze związkami organicznymi na trzy sposoby [3]:  
– przez odszczepienie atomu wodoru:



na przykład:



– przez addycję elektrofilową:



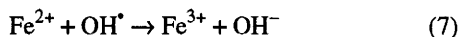
czego przykładem może być reakcja rodnika hydroksylowego z benzenem:



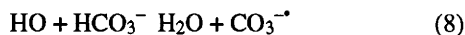
– przez przeniesienie elektronu:



Przeniesienie elektronu obserwuje się też zwykle w wypadku jonów nieorganicznych:



Przy niskiej zawartości substancji organicznych wszechobecne aniony wodorowęglanowe i węglanowe mogą z powodzeniem konkurować do rodników hydroksylowych:

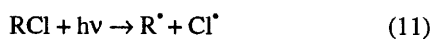


Powstające jonorodniki są dużo mniej reaktywne niż rodniki hydroksylowe i praktycznie nie utleniają substancji organicznych [4]. Wszystkie te procesy prowadzą do powstania rodników organicznych z niesparowanym elektronem na atomie węgla (karborodniki), które reagują szybko z rozpuszczonym tlenem, dając w efekcie rodniki nadtlenkowe:

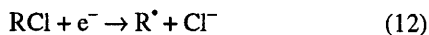


Reakcja ta jest pierwszym etapem utlenienia związku organicznego i może prowadzić aż do całkowitej jego mineralizacji do  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i kwasów mineralnych. Wolnorodnikowe procesy utleniania są szczególnie przydatne do usuwania związków, które są odporne na inne metody utleniania, a więc takie jak większość halogenopochodnych, alkohole trzeciorzędowe (np. geosmina i metyloizoborneol) oraz pestycydy chloro- i azotoorganiczne.

Chociaż rodniki hydroksylowe należą do najbardziej reaktywnych indywiduów chemicznych, reagują one bardzo wolno (lub wcale) z poli- lub perfluorowanymi lub chlorowanymi alkanami, ponieważ nie mogą z nich utworzyć odpowiednich karborodników przez odszczepienie halogenu. W wypadku takich związków należałoby stosować promieniowanie UV z zakresu 210+230 nm (UV-C), aby zainicjować sekwencje reakcji utleniania przez fotochemiczną generację karborodnika:

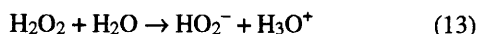


Jednakże w tej reakcji generowany jest także wolny chlor, który z wodą będzie tworzył kwas podchlorawy i w konsekwencji odtwarzał związki chloroorganiczne. Inną możliwością jest elektrochemiczne odszczepienie halogenu, prowadzące do utworzenia chlorku, a nie wolnego atomu chloru:



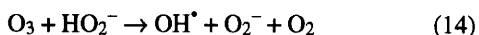
## Proces $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

Nadtlenek wodoru indukuje rozpad ozonu w wodzie, generując reaktywne rodniki hydroksylowe. Proces ten przebiega w obojętnym pH. Nadtlenek wodoru jest słabym kwasem, więc ulega w wodzie dysocjacji:

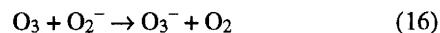


gdzie stała dysocjacji  $K_a = 10^{-11,6}$

Cząsteczka  $\text{H}_2\text{O}_2$  reaguje bardzo wolno z cząsteczką ozonu, ale anion nadtlenohydroksylowy ( $\text{HO}_2^-$ ) jest bardzo reaktywny:



Aniony nadtlenkowe zużywane w powyższej reakcji są szybko odtwarzane przez przesunięcie równowagi reakcji dysocjacji nadtlenu wodoru. Jednocześnie przebiegają też inne reakcje:



Efektywność procesu  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  zależy od momentu dawkowania  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Wykazano, że optymalny moment dawkowania to ten, w którym ozon utlenił już najbardziej reaktywne cząsteczki. Wprowadzenie w tym momencie wody utlenionej pozwala więc zmienić mechanizm utleniania na wolnorodnikowy i tym samym efektywnie usuwać mikrozanieczyszczenia organiczne nieusuwalne ozonem. Taki sposób prowadzenia procesu pozwala na wykorzystanie selektywnego ataku ozonu, a później nieselektywnych reakcji rodnikowych [5]. W tabeli 3 pokazano wpływ momentu dawkowania  $\text{H}_2\text{O}_2$  na efektywność obniżenia absorpcji w UV dla dwóch różnych wód.

Tabela 3. Wpływ momentu dawkowania  $\text{H}_2\text{O}_2$  na stopień obniżenia absorpcji w UV (254 nm) [5]

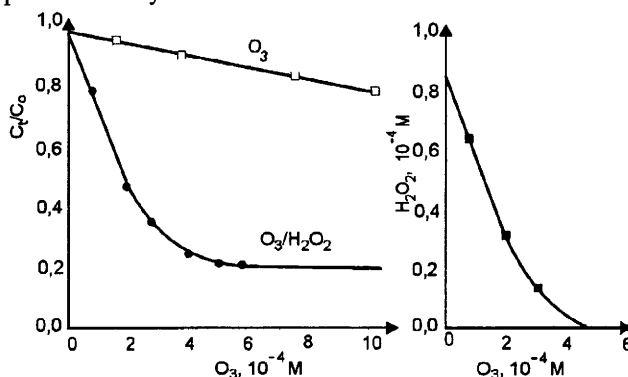
Rodzaj wody	Początkowa absorpcja w UV	Stopień obniżenia absorpcji w UV, %		
		$\text{O}_3^*$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (T=0)*	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (T=opt.)**
Woda powierzchniowa	3,6	28	58	75
Woda podziemna	2,4	36	39	67

\* dawka ozonu 3  $\text{gO}_3/\text{m}^3$ , dawka nadtlenu wodoru 0,6+0,7  $\text{gH}_2\text{O}_2/\text{m}^3$

\*  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  dawkowanie jednocześnie

\*\*  $\text{H}_2\text{O}_2$  dawkowane po 4+8 min po rozpoczęciu ozonowania (optymalny moment ustalony eksperymentalnie)

Efektywność procesu  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  ilustruje dobrze usuwanie trichloroetanu z wody, w porównaniu z ozonowaniem, co pokazano na rysunku 1.



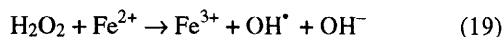
Fys. 1. Utlenianie trichloroetanu ozonem i  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  [1,6] ( $C_1$  – stężenie obecne,  $C_0$  – stężenie początkowe)

Proces usuwania trichloroetanu jest znacznie bardziej efektywny w obecności nadtlenu wodoru. Z chwilą zużycia całej ilości  $\text{H}_2\text{O}_2$  usuwanie trichloroetanu zostaje wstrzymane.

## Odczynnik Fentona

Nieselektywnych właściwości utleniających mieszaniny ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), odkrytych w 1894 r., nie wykorzystywano przez ponad pół wieku, ponieważ w chemii organicznej poszukiwano odczynników selektywnych. Dopiero w latach 60. zaczęto stosować ten proces do utleniania toksycznych związków

organicznych. Właściwości utleniające tego odczynnika polegają na zdolności do generowania rodników hydroksylowych:



Optymalny zakres pH reakcji wynosi 24. W obecności mikrozanieczyszczeń organicznych rodniki hydroksylowe reagują z nimi według wyżej opisanych zasad, co prowadzi nawet do całkowitej mineralizacji substancji organicznych [2]. Już niewielkie ilości Fe(II) (0,05 M) inicjują proces; także jony innych metali przejściowych wykazują podobne właściwości [2]. Odczynnik Fentona ma szereg niekwestionowanych zalet:

- nie powstają żadne chlorowane związki organiczne, jak to ma miejsce w wypadku chlorowania czy ozonowania,
- $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{Fe}^{2+}$  są tanie i nietoksyczne,
- proces jest homogeniczny; brak więc ograniczeń związanym z przenoszeniem masy,
- nie ma konieczności naświetlania systemu promieniami UV, co upraszcza budowę reaktorów,
- brak konieczności naświetlania umożliwia np. odbarwienie silnie zabarwionych ścieków, co jest bardzo utrudnione w procesie  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ .

### Fotochemiczne metody utleniania

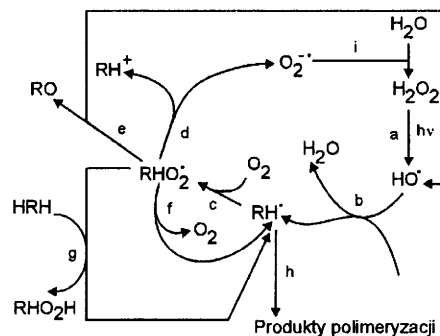
Metody fotochemicznego utleniania charakteryzuje podobieństwo mechanizmów utleniania, w których wykorzystuje się także procesy wolnorodnikowe. Różnice między poszczególnymi procesami polegają na stosowaniu różnych utleniaczy, czy też innych metod generowania wolnych rodników (tab.1).

Jednym z głównych czynników decydujących o wykorzystaniu metod fotochemicznych jest absorpcja i widmo absorpcyjne oczyszczanej wody. Silna absorpcja promieniowania UV przez wodę (a raczej przez zawarte w niej substancje – barwa i mętność są przyczyną nieefektywnego wykorzystania promieniowania UV poprzez jego zamianę na ciepło), będzie ujemnie wpływała na efektywność generowania rodników hydroksylowych. Biorąc np. pod uwagę niewielki molowy współczynnik absorpcji  $\text{H}_2\text{O}_2$  w zakresie UV-C (gdzie z kolei większość związków organicznych wykazuje absorpcję) można przewidywać, iż proces  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  będzie silnie zależał od charakteru i stężeń zanieczyszczeń wody. Również konkurencyjna absorpcja promieniowania UV może wpływać na efektywność procesu  $\text{O}_3/\text{UV}$  [3]. Większość rozpuszczonego ozonu reagować będzie co prawda z anionami hydroksylowym i nadtlenohydroksylowym, ale silna absorpcja światła przez fazę ciekłą może wpływać na efektywność naświetlania ozonu w fazie gazowej (ozon lub ozon/powietrze), czyli heterogenicznego systemu reakcyjnego. Wydajność procesu fotokatalitycznego w mniejszym stopniu zależy od absorpcji światła przez zanieczyszczenia wody.

Procesy fotochemiczne wymagają więc efektywnych źródeł światła w zakresie UV-C. Stosuje się tu średniociśnieniowe lampy rtęciowe dotowane ksenonem oraz lampy KrCl o mocach rzędu dziesiątek kW. W procesach fotokatalitycznych ( $\text{TiO}_2$ ) stosuje się średniociśnieniowe lampy rtęciowe. W procesach fotolizy bezpośredniej w próżniowym zakresie UV (VUV) stosuje się lampy ksenonowe.

### Proces $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Zasada tego procesu oparta jest o reakcję fotolizy cząsteczki nadtlenu wodoru (1). Szybkość tego procesu zależy od pH i jest tym większa im wyższe jest pH. Sekwencje reakcji ze związkami organicznymi następujących w wyniku procesu  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. System reakcji dla procesu  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  [7]

Rodniki hydroksylowe generowane przez fotolizę  $\text{H}_2\text{O}_2$  (reakcja a) reagują ze związkami organicznymi (HRH), głównie poprzez odszczepienie atomu wodoru dając w efekcie rodnik organiczny ( $\text{RH}^\bullet$ ) (reakcja b). Taki rodnik szybko reaguje z rozpuszczonym tlenem, dając nadtlenkowy rodnik organiczny ( $\text{RHO}_2^\bullet$ ) (reakcja c), inicjując termiczne reakcje utleniające. Rozpad tych rodników zachodzić może trzema drogami:

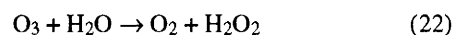
- heteroliza i generowanie organicznych kationów oraz anionu nadtlenkowego (reakcja d),
- homoliza do rodnika hydroksylowego i związku karbonylowego (reakcja e),
- reakcja powrotna z utworzeniem rodnika  $\text{RH}^\bullet$  i cząsteczki tlenu (reakcja f).

Może także zachodzić odszczepienie wodoru przez rodnik  $\text{RHO}_2^\bullet$ , co również będzie inicjowało łańcuch reakcji utleniających. W roztworach wodnych rodniki nadtlenukowe będą także dysproporcjonować, dając w efekcie  $\text{H}_2\text{O}_2$  (reakcja i). Z rysunku 2 wynika istotność obecności rozpuszczonego tlenu w procesie  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . W przypadku braku rozpuszczonego tlenu organiczne rodniki inicjujące będą reakcje polimeryzacji nienasyconych związków organicznych obecnych w wodzie lub w niej generowanych (reakcja h).

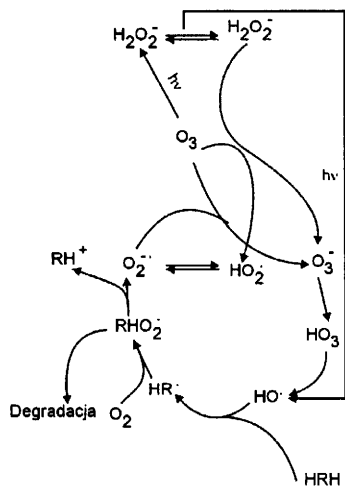
Podstawową wadą systemu  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  jest mały molowy współczynnik absorpcji nadtlenu wodoru, który dla  $\lambda=254$  nm wynosi  $\epsilon=18,6$  ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) [7]. Zwiększenia efektywności tego procesu można by się było spodziewać po zastosowaniu lamp rtęciowych dotowanych ksenonem, emitujących intensywne światło w zakresie 210+240 nm, gdzie współczynnik jest znacznie wyższy. W rzeczywistych systemach uzdatniania wody wadą może być również obecność akceptorów wolnych rodników, takich jak jony węglanowe czy wodorowęglanowe.

### Proces $\text{O}_3/\text{UV}$

Ozon absorbuje promieniowanie UV z maksimum przy długości fali 253,7 nm. W roztworze wodnym dochodzi do wytworzenia nadtlenu wodoru wg reakcji:



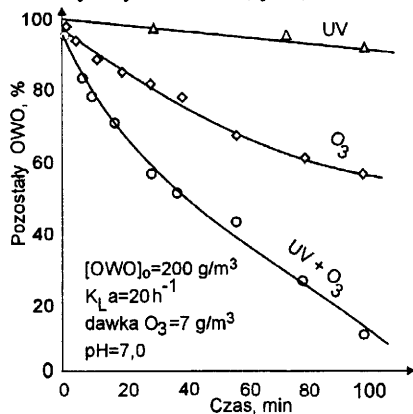
Nadtlenek wodoru utworzony tą drogą może ulegać fotolizie lub rozkładowi poprzez reakcję z cząsteczką ozonu (rys.3).



Rys. 3. Drogi reakcji w procesie  $O_3/UV$  i  $O_3/H_2O_2$  [7]

Biorąc pod uwagę fakt, że fotoliza jest procesem powolnym, a reakcje ozonu z anionami hydroksylowym i nadlehydroksylowym są szybkie, to ta ostatnia wydaje się główną drogą rozpadu ozonu w procesie  $O_3/UV$ .

Wydańność tego procesu badano w stosunku do różnych zanieczyszczeń organicznych (związki halogenopochodne, fenole) lub parametrów sumarycznych, takich jak potencjał tworzenia THM czy OWO. Wykazano, że choć fenole (ksylenol, krezol) szybko reagują z ozonem, nie ulegają jednak całkowitej mineralizacji, natomiast w procesie  $O_3/UV$  łatwiej osiąga się znaczny ubytek OWO (rys.4).



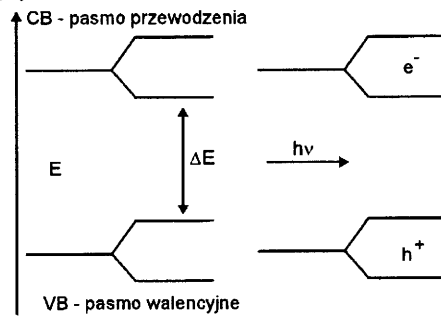
Rys. 4. Porównanie ubytku OWO w różnych procesach [1,8]

Utlenianie halogenopochodnych węglowodorów alifatycznych jest znacznie efektywniejsze w procesie  $O_3/UV$ , w porównaniu z ozonowaniem. Reaktywność halogenopochodnych zależy także od atomu chlorowca  $CHBr_3 > CHBr_2Cl > CHCl_3$ , a perchlorowane pochodne ( $CCl_4$ ,  $C_2Cl_6$ ) są odporne zarówno na ozonowanie jak i proces  $O_3/UV$  [1]. Główną wadą procesu jest jego zależność od dyfuzji masy w tym heterogenicznym środowisku, zaletą zaś jest wysoki molowy współczynnik absorpcji ozonu wynoszący  $\epsilon = 3000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

### Fotokatalityczne metody utleniania

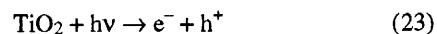
W przeciwieństwie do opisanych technik zaawansowanego utleniania, które przebiegają w roztworach homogenicznych i polegają na wykorzystaniu dodanego utleniacza, pracuje się obecnie nad wykorzystaniem procesów fotokatalitycznego

utleniania. W procesach tych wykorzystuje się zwykle tlenki metali o właściwościach półprzewodnikowych, takie jak  $TiO_2$ ,  $ZnO$  i  $Fe_2O_3$ . Najczęściej wykorzystuje się  $TiO_2$ , którego zaletą jest odporność chemiczna, przejawiana w szerokim zakresie pH. Właściwości katalityczne półprzewodników tłumaczy ich struktura elektronowa. Mają one obsadzone elektroniemi pasmo walencyjne (VB) i nieobsadzone pasmo przewodnictwa (CB). Różnica energii między pasmami to jednocześnie wartość energii, jaką należy dostarczyć aby przenieść elektron z jednego pasma (VB) do drugiego (CB). Elektron przechodząc do pasma przewodnictwa zostawia w paśmie walencyjnym dodatnia naładowaną „dziurę”  $h^+$  (rys.5).



Rys. 5. Pasma elektronowe półprzewodników

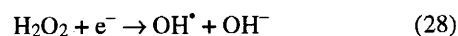
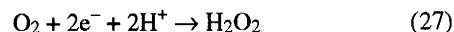
Wielkość  $\Delta E$  dla  $TiO_2$  wynosi 3,2 eV [9], co odpowiada energii światła o  $\lambda \approx 400 \text{ nm}$ , dzięki czemu światło w zakresie  $300 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$ , a więc zakres będący częścią światła słonecznego, może wzbudzać elektrony walencyjne. Światło o energii większej niż 3,2 eV będzie powodowało powstanie pary „dziura–elektron”:



Pasmo to może rekombinować, uwalniając energię cieplną lub może na powierzchni stanowić centrum reakcji redoks z molekułami lub jonami znajdującymi się na tej powierzchni. Dodatnio naładowane „dziury” ( $h^+$ ) mogą reagować z cząsteczkami wody lub jonami hydroksylowymi, generując rodniki hydroksylowe:

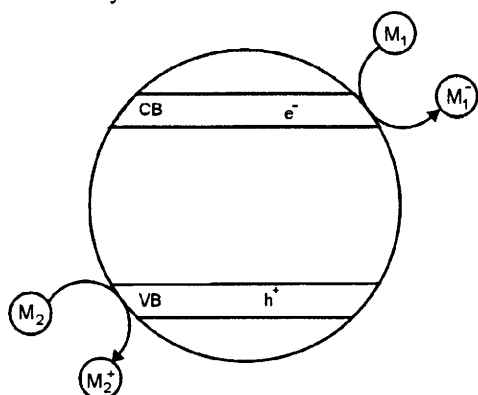


W obecności molekularnego tlenu elektrony wyłapywane są przez cząsteczki  $O_2$ :



Jak wynika z powyższych reakcji, w roztworach wodnych naświetlanie półprzewodnika prowadzi do generowania rodników hydroksylowych, które dalej mogą utleniać cząsteczki związków organicznych według wcześniej omówionych mechanizmów. Ale nie jest to jedyny sposób oddziaływania powierzchni półprzewodnika na cząsteczki związku organicznego. Jeśli potencjał oksydacyjny cząsteczki związku R jest niższy niż potencjał „dziury”, określony energią pasma walencyjnego, wówczas następuje przeniesienie elektronu do nieobsadzonego poziomu energetycznego w paśmie „dziury” i cząsteczka R ulega przekształceniu w jonorodnik  $R^{\cdot+}$ . Jeśli w układzie obecna jest substancja M, której potencjał redukcji jest mniej ujemny niż energia pasma przewodnictwa, to ulega ona redukcji do anionorodnika  $M^{\cdot-}$  w wyniku

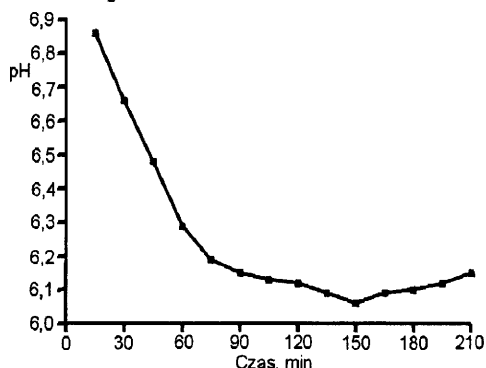
przeniesienia elektronu z pasma walencyjnego. Jonorodniki  $R^{++}$  i  $M^{--}$ , jako reaktywne indywidua chemiczne, ulegają dalszym reakcjom mogącym prowadzić aż do całkowitej mineralizacji tych substancji. Taki mechanizm działania  $TiO_2$  zilustrowano na rysunku 6.



Rys. 6. Mechanizm utleniania związków chemicznych przez półprzewodnik

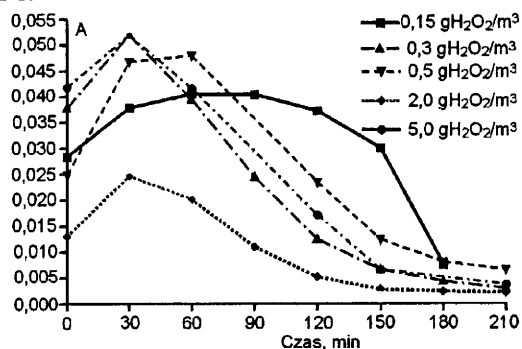
Wykazano też, że fotokatalityczne działanie  $TiO_2$  można znacznie wzmocnić w obecności niskich stężeń  $H_2O_2$ . Wydajność procesu  $TiO_2/UV$  wzrasta dla stosowanych utleniaczy w szeregu  $O_2 < H_2O_2 < H_2O_2 + O_2$  [10].

Literatura dotycząca fotokatalitycznego wykorzystania  $TiO_2$  jest bardzo obszerna [2,7,10–13]. Zakład Technologii Uzdantniania Wody Uniwersyteu im. A. Mickiewicza w Poznaniu prowadzi także prace nad wykorzystaniem fotochemicznych metod usuwania substancji organicznych z wody. Z literatury wynika, że proces mineralizacji związków organicznych jest stosunkowo szybki w stosunku do cząsteczek o niewielkich ciężarach cząsteczkowych. Próby mineralizacji dużych cząsteczek wykazują, iż jest to proces znacznie bardziej długotrwały. Pamiętać jednak należy, że czas trwania mineralizacji zależy od bardzo wielu czynników eksperymentalnych, jak rodzaj i moc lampy, geometria naczynia reakcyjnego, stężenie utleniacza itp. Jako modelową substancję do badań wybrano kwas huminowy (Aldrich), a utlenianie prowadzono kilkoma metodami, tj.  $TiO_2/O_2/UV$ ,  $TiO_2/H_2O_2/O_2/UV$  oraz  $H_2O_2/UV$ . Wykazano, że utlenianie przebiega poprzez etap tworzenia kwasów organicznych, co obrazowane jest spadkiem pH w trakcie procesu, dalej następuje obniżenie ciężaru cząsteczkowego kwasu huminowego, co wykazano chromatografią wykluczenia oraz początkowy wzrost – a później stopniowy spadek – absorbancji. Wszystkie te metody utleniania substancji organicznych w wodzie przebiegają w podobnych etapach. Na rysunku 7 pokazano zmianę pH roztworu kwasu huminowego podczas jego naświetlania w obecności  $TiO_2$ .



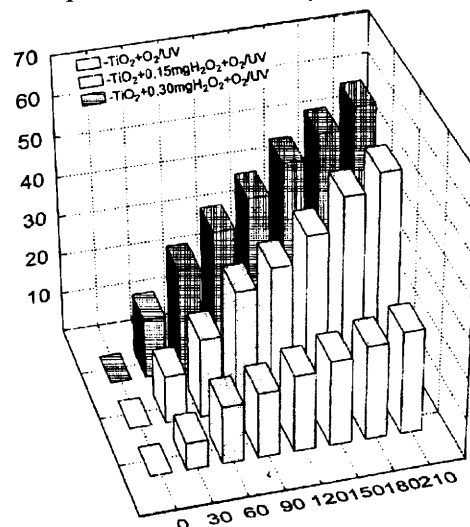
Rys. 7. Spadek pH podczas naświetlania roztworu kwasu huminowego lampą UV w obecności  $TiO_2$

Absorbancja roztworów kwasu huminowego nieznacznie wzrasta w początkowym okresie procesu utleniania, po czym stopniowo spada. Pokazano to dla procesu  $H_2O_2/UV$  na rysunku 8.



Rys. 8. Zmiany absorbancji kwasu huminowego przy długości fali  $\lambda=230$  nm w trakcie naświetlania w procesie  $H_2O_2/UV$

Początkowy wzrost absorbancji spowodowany być może powstawaniem grup chromoforowych, np. wiadomo, iż w pierwszych etapach ozonowania fenolu powstają chinony [1]. Fotokatalityczna mineralizacja kwasów huminowych na  $TiO_2$  może być wspomagana niewielkimi dawkami  $H_2O_2$ . Już  $0,15 \text{ gH}_2\text{O}_2/\text{m}^3$  (tj.  $8,3 \text{ mol}/\text{dm}^3$ ) ponaddwukrotnie zwiększa efektywność procesu  $TiO_2/O_2/UV$  (rys.9).



Rys. 9. Wpływ niewielkich dawek  $H_2O_2$  na efektywność usuwania kwasu huminowego w procesie  $TiO_2/O_2/UV$

## LITERATURA

1. B. LANGLAIS, D. A. RECKHOW, D. R. BRINK: *Ozone in Water Treatment*. Lewis Publ., Chelsea 1991.
2. R. VENKATADRI, R. W. PETERS: *Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis*. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 1993, Vol. 10(2), pp. 107–148.
3. A. M. BRAUN, E. OLIVEROS: *How to evaluate photochemical methods for water treatment*. *Wat. Sci. Technol.*, 1997, Vol. 35(4), pp. 17–23.
4. C. VON SONTAG, P. DOWIDEIT, X. FANG, R. MERTENS, X. PAN, M. N. SCHUCHMAN, H.-P. SCHUCHMAN: *The fate of peroxy radicals in aqueous solution*. *Wat. Sci. Technol.*, 1997, Vol. 35(4), pp. 9–15.
5. J. P. DUGUET et al.: *Improvement of the effectiveness of ozonation of drinking water through the use of hydrogen peroxide*. *Ozone Sci. Eng.*, 1985, Vol. 7(3), pp. 241–258.

6. R. BRUNET: Rapport d'études: Oxidants combinés, convention de la recherche. Compagne générale des eaux, Laboratoire de chimie de l'eau et des nuisances, Université de Poitiers, France, 1985.
7. O. LEGRINI, E. OLIVEROS, A. M. BRAUN: Photochemical processes for water treatment. Chem. Rev., 1993, Vol. 93, pp. 671–698.
8. M. D. GUROL, R. VATISTAS: Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone + UV radiation. Water Res., 1987, Vol. 21(8), pp. 895–890.
9. M. M. HALMANN: Photodegradation of Water Pollutants. CRC Press, Boca Raton 1995.
10. D. F. OLLIS, E. PELIZZETTI, N. SERPONE: Destruction of water contaminants. Env. Sci. Eng., 1991, Vol. 25(9), pp. 1523–1529.
11. C. P. HUANG, C. DONG, Z. TANG: Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. Waste Management, 1993, Vol. 13, pp. 361–377.
12. M. R. HOFFMAN, S. T. MARTIN, W. CHOI, D. W. BAHNEMANN: Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chem. Rev., 1995, Vol. 95, pp. 69–96.
13. A. MILLS, R. H. DAVIES, D. WORSLEY: Water purification by semiconductor photocatalysis. Chem. Soc. Review, 1993, Vol. 22, pp. 417–425.
14. A. K. BIŃ: Zastosowanie procesów pogłębionego utleniania do uzdatniania wody. Ochrona Środowiska, 1998, nr 1(68), ss. 3–6.

---

### Advanced Oxidation Processes in Water Treatment

*Advanced oxidation processes (AOP) are reviewed in the context of organic matter removal, especially of low-molecular-weight toxic substances, from water. The mechanism governing the AOP involves the oxidizing potential of hydroxyl radicals. Free radical reactions,  $O_3/H_2O_2$ ,  $H_2O_2/UV$  and  $O_3/UV$  processes, Fenton's reagent, as well as photochemical and photoca-*

*talytic methods of oxidation are discussed in more detail. Making use of reported data and of the results obtained in his own studies, the author of the paper draws attention to the applications of AOP, particularly to the removal of organic substances which are not amenable to conventional treatment.*