

UV zračenje za obradu obojenih otpadnih voda

Mijatović, Mateja

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Karlovac University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:128:132598>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-06**



VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
Karlovac University of Applied Sciences

Repository / Repozitorij:

[Repository of Karlovac University of Applied Sciences - Institutional Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
ODJEL SIGURNOSTI I ZAŠTITE
STRUČNI STUDIJ SIGURNOSTI I ZAŠTITE

MATEJA MIJATOVIĆ

UV ZRAČENJE ZA OBRADU OBOJENIH
OTPADNIH VODA

ZAVRŠNI RAD

KARLOVAC, 2015.

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU
ODJEL SIGURNOSTI I ZAŠTITE
STRUČNI STUDIJ SIGURNOSTI I ZAŠTITE

**UV ZRAČENJE ZA OBRADU OBOJENIH
OTPADNIH VODA**

ZAVRŠNI RAD

STUDENT:

MATEJA MIJATOVIĆ

MENTOR:

DR.SC.IGOR PETERNEL

KARLOVAC, 2015.

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU

ODJEL SIGURNOSTI I ZAŠTITE

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: MATEJA MIJATOVIĆ

Matični broj: 0415612059

Naslov teme: UV ZRAČENJE ZA OBRADU OBOJENIH OTPADNIH VODA

Opis zadatka: 1. Uvod

2. Otpadne vode

3. UV zračenje - tretman obojenih otpadnih voda UV zračenjem

4. Zaključak

Literatura

Popis slika

Zadatak zadan:

Rok predaje:

Predvideni datum obrane:

04.2015.

06.2015.

07.2015.

Mentor: Dr.sc. Igor Peternel

Predsjednik ispitnog povjerenstva:

Prof.dr.sc. Nikola Trbojević

SAŽETAK

Hrvatska je jedna od rijetkih država bogatih vodom. U nastojanju da sačuva svoje vodne resurse i upravlja njima na održivi način, primjenjuje se Zakon o vodama (NN 107/95) i pripadajući pravilnici.

Prema važećoj državnoj odluci kvaliteta vode u rijekama u blizini grada Karlovca pripada u II kategoriju, a ovaj završni rad istražuje problematiku odvodnje i pročišćavanja obojenih otpadnih voda UV zračenjem.

Obojenje je jedan od najvidljivijih pokazatelja onečišćenja vode. Prisutnost bojila čak i u malim koncentracijama vidljiva je i nije prihvatljiva. Ispuštanje obojene otpadne vode nije samo uništavanje estetske prirode prijemnika, već su obojene tvari vrlo često toksične za vodeni ekosustav. Iako priličan broj tehnologija obuhvaća poznate postupke obrade otpadne vode, vrlo malo njih se zasniva na postupcima napredne oksidacije i obrade UV zračenjem (UV, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃). Za navedene procese određeni su optimalni uvjeti za maksimalnu djelotvornost razgradnje organskog onečišćivala, na osnovu promjene ekoloških pokazatelja: sadržaja ukupnog organskog ugljika (TOC), sadržaj adsorbiranih organskih halogenida (AOX). Glavni cilj ovoga rada bio je istražiti učinkovitost obrade obojene otpadne vode naprednim UV zračenjem.

U završnom radu detaljnije su obrađene karakteristike svih vrsta otpadnih voda i metoda UV zračenja za obradu obojenih otpadnih voda.

SUMMARY

Croatia is one of the few countries rich in water. In an effort to preserve its water resources and manage them sustainably, the Law on Waters (NN 107/95) and associated regulations.

According to the current decision of state water quality in rivers near the town of Karlovac belongs to the second category, and this final work explores the issues of drainage and waste water treatment of colored waste water by UV radiation.

Colouring is one of the most visible indicators of water pollution. The presence of dyes, even in low concentrations is visible and is not acceptable. The discharge of colored waste water is not only destroying the aesthetic nature of the receiver, but the colored substances are often toxic to the aquatic ecosystem. Although quite a number of technologies includes known methods of wastewater treatment, very few of them are based on advanced oxidation processes and UV treatment (UV, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/h₂O₂/O₃). For these processes are determined by the optimum conditions for maximum efficiency of the decomposition of organic pollutants, based on changes in environmental indicators: the content of total organic carbon (TOC) content of adsorbed organic halides (AOX). The main objective of this study was to evaluate the effectiveness of treatment of colored waste water advanced UV radiation.

The final work in more detail are developed characteristics of all types of waste water and method of UV radiation for the treatment of colored waste water.

SADRŽAJ

1.UVOD	1
2.OTPADNE VODE	2
2.1.OBOJENE OTPADNE VODE.....	4
2.2.METODE OBRADNE TEHNOLOŠKIH OTPADNIH VODA.....	5
2.2.1.OBRADA VODE ZA PIĆE.....	6
2.2.2.OBRADA OTPADNIH VODA.....	8
2.2.3.OBRADA INDUSTRIJSKIH VODA.....	9
2.2.4.MEHANIČKO PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA	10
2.2.5.FLOATACIJA	10
2.2.6.BIOLOŠKO PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA	10
2.2.7.ADSORPCIJA	11
2.2.8.ADSORPCIJA BOJILA NA AKTIVNOM UGLJENU	12
3.BOJILA	13
3.1.SINTETSKE BOJE	14
3.1.1.RAZVOJ ORGANSKIH SINTETSKIH BOJA.....	15
3.1.2.NEGATIVAN UTJECAJ SINTETSKIH BOJILA NA OKOLIŠ I ZDRAVLJE....	15
4.ZEOLITI.....	17
4.1.OSNOVNE STRUKTURNE ZNAČAJKE ZEOLITA	17
4.2.UPOTREBA ZEOLITA	18
4.3.PRIMJENA ZEOLITA.....	18
5.NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI	20
5.1.UTJECAJ KARBONATA I BIKARBONATA	22
5.2.UTJECAJ pH.....	22
5.3.FOTOKATALITIČKI PROCESI.....	23
5.3.1.FOTOKATALIZA	24
5.3.2.PRIMJENA TiO ₂ FOTOKATALIZE	25
5.3.3.FOTOKATALITIČKI PROCESI ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA... 26	
5.4.UV ZRAČENJE KAO NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCES	27
5.4.1.UV ZRAČENJE UZ DODATAK H ₂ O ₂ KAO OKSIDANSA	28
5.4.2.UV ZRAČENJE UZ DODATAK O ₃ KAO OKSIDANSA.....	29
5.4.3.UV ZRAČENJE UZ DODATAK H ₂ O ₂ i O ₃ KAO OKSIDANSA	30

5.5.OZONACIJA.....	30
6.ZAKLJUČCI.....	34
LITERATURA.....	37
POPIS SLIKA	39

1.UVOD

Svaka promjena kakvoće vode urokuje smanjenje njezine upotrebe i naziva se onečišćenje vode. Održavanje kvalitete vode preduvjet je života i razvitka. Učinci onečišćenja voda su dalekosežni i utječu ne samo na okoliš nego i na ljudska bića, biljke i životinje. Zagađenje voda utječe na pitku vodu, jezera, rijeke i mora.

Kako bi se očuvala i zaštitila kvaliteta prirodnih voda, moraju se primjeniti postupci čišćenja otpadnih voda prije njihova otpuštanja. Onečišćenje prirodnih vodotokova zadnjih nekoliko godina usmjereno je na točkastim i netočkastim izvorima onečišćenja. Točkasti izvori onečišćenja voda obuhvaćaju elektrane, kanalizacijske sustave, tvornička postrojenja, razne bušotine. Spomenuti izvori onečišćenja otpuštaju onečišćivalo sa točno određenog mjesta (Slika 1). Netočkasti izvori onečišćenja obuhvaćaju poljoprivredna polja, autoceste, gradilišta, parkirališta (Slika 2). [1]



Slika 1. Točkasti izvor onečišćenja



Slika 2. Netočkasti izvor onečišćenja

Postoji veliki broj materijala koji štete okolišu kao i kvaliteti voda. Zagađujući materijali mogu biti organskog podrijetla (naftni derivati, pesticidi, detergents), teški metali, te druge neorganske tvari. Tvornička postrojenja za proizvodnju lijekova, plastičnih masa i drugih proizvoda koji su nam potrebni u svakodnevnom životu upotrebljavaju tisuće različitih prirodnih i sintetskih organskih kemikalija koje su toksične i u vrlo malim koncentracijama mogu uzrokovati genetske deformacije. Obojene otpadne vode nužno je prije ispuštanja u okoliš obraditi. [1]

2.OTPADNE VODE

Otpadne vode kojima je promijenjena kakvoća, koja nastaje unošenjem, ispuštanjem ili odlaganjem u vode hranjivih i drugih tvari, toplinske energije te drugih uzročnika onečišćenja, u količini kojom se mijenjaju svojstva vode u odnosu na njihovu ekološku funkciju i namjensku uporabu. Otpadnim vodama nazivaju se vode koje su promijenile svoj prvobitni sastav unošenjem štetnih tvari čija prisutnost uzrokuje promjenu fizičkih, kemijskih, bioloških ili bakterioloških karakteristika vode. [1]

Osnovna podjela otpadnih voda prema podrijetlu:

1. Kućanske (15%)
2. Industrijske (35%)
3. Oborinske (20%)
4. Poljoprivredne otpadne vode (30%)

1. Karakteristike kućanskih otpadnih voda

Pretežno sadrže biorazgradive tvari (proteine, ugljikohidrate, lipide), suspendirane tvari te veliki broj mikroorganizama. S toga su najvažniji pokazatelji kućanskih otpadnih voda:

- Sadržaj organskih tvari
- Količina suspendiranih tvari
- Ukupni dušik i fosfor
- Broj patogenih mikroorganizama

Prema sadržaju kisika I stupnju razgradnje organskih otpadnih sadržaja razlikuju se:

- kod svježih kućanskih otpadnih voda razgradnja organskih otpadnih sadržaja nije napredovala i sadržaj kisika je približno jednak sadržaju kisika u vodi iz gradskog vodovoda
- u odstajalim i trulim kućanskim otpadnim vodama sadržaj kisika približno je jednak nuli, utrošen je na razgradnju organskih otpadnih sadržaja s tim što je u trulim kućanskim otpadnim vodama već značajno napredovala anaerobna razgradnja organskih otpadnih sadržaja.

Kućanske otpadne vode sadrže znatne količine grubih zagađenja i grubo dispergiranih sadržaja. Od koloidno dispergiranih tvari i otopljenih sadržaja oko dvije trećine su organskog porijekla. Najčešće se kao pokazatelj svojstava kućanskih otpadnih voda koriste: biokemijska potrošnja kisika, sadržaj koloidno dispergiranih tvari I sadržaj mikroorganizama fekalnog podrijetla (bakterije i virusi). Temperature kućanskih otpadnih voda povišena je za oko 10°C, što ubrzava proces razgradnje organskih otpadnih sadržaja uz utrošak kisika, te je prisutna opasnost od truljenja. Opasnost je osobito izražena ljeti i u toplijim krajevima. Kućanske otpadne vode u područjima bez kanalizacijskog sustava prikupljaju se u septičkim jamama koje je potrebno povremeno prazniti. [2]

2. Karakteristike industrijskih otpadnih voda

Potječu od različitih procesa i/ili postrojenja. Sastav, količina i protok vode ovise o vrsti i načinu tehnološkog procesa. Pojedinačne tvari koje su posljedica tehnološkog procesa u pogonu su: ulja, masti biorazgradive i nerazgradive kemikalije, razne sintetske organske boje. Voda se u industrijskim tvrtkama koristi, kako neposredno u tehnološkim procesima i operacijama, tako i u pomoćnim operacijama (hlađenje industrijskih uređaja, transport sirovina, uklanjanje proizvodnih otpadaka i slično). Industrijske otpadne vode mnogih industrijskih grana sadrže specifične primjese, od kojih mnoge imaju stupanj toksičnosti. Kao zagađivači u ovoj vrsti otpadnih voda mogu se nalaziti i mnogi korisni i vrijedni materijali. Njihovim izvlačenjem iz otpadne vode postiže se određeno smanjenje stupnja njene zagađenosti, a istovremeno se ostvaruje i određeni ekonomski efekt. Također je poznato da se u određenim tehnološkim procesima može primjenjivati nekoliko puta ista otpadna voda.

U tu vrstu otpadnih voda pripadaju i procjedne vode koje nastaju na odlagalištima otpada procjeđivanjem kišnice kroz otpad koji nije pokriven. [2]

3. Karakteristike oborinskih voda

Onečišćenje voda ovisi o mnogo čimbenika: o vrsti površinskog pokrova, o intenzivnosti i vrsti prometa, o utjecaju industrija.

4. Karakteristike poljoprivrednih otpadnih voda

Sastav poljoprivrednih otpadnih voda ovisi o primjenjenoj tehnologiji obogaćivanja zemljišta gnojivom, hranjivim tvarima, primjenjenim herbicidima, biocidima, fungicida i poljoprivrednim kulturama koje se pretežno na određenim područjima uzgajaju.

2.1.OBOJENE OTPADNE VODE

Industrijski razvoj popraćen je sve većim sastavom otpadnih voda, što nalaže potrebu pospješivanja kvalitete postojećih te uvođenjem novih postupaka obrade otpadnih voda, kao iznimno važan čimbenik u interakciji čovjeka i okoliša. Posebnu pozornost zahtjevaju novosintetizirani ksenobiotici, poput reaktivnih i azo-boja koji su u prirodi teško razgradivi. Reaktivne i azo-boje podložne su bioakumulaciji, a zbog kancerogenih, mutagenih i teratogenih svojstava prijetnja su ljudima i okolišu. Primjenom raznih kemijskih i fizikalnih metoda za uklanjanje boja iz otpadnih voda ograničavaju sredstva, te odlaganje nastalog štetnog mulja i toksičnih sastojaka. Na tržištu je registrirano oko 8 000 različitih tipova boja, a dostupno je više od 100 000 umjetnih boja. Azo-boje imaju oko 2 000 različitih spojeva, najveća su, najvažnija i najraznolikija skupina umjetnih boja koje su u širokoj industrijskoj primjeni. Prilikom proizvodnje i samog korištenja umjetnih boja, otpadna voda odlazi normalno sa drugim vodama van pogona i same tvornice. Nažalost, tolikom primjenom umjetnih bojila, onečišćenje je sve veće. [2]

2.2.METODE OBRADE TEHNOLOŠKIH OTPADNIH VODA

Prekomjerna industrijska potrošnja i onečišćenje prirodnih izvora čovječanstvo se mora suočiti sa sve većim problem opskrbe vodom. U tehnološke otpadne vode ubrajaju se vode korištene u proizvodnim procesima. Sama industrija primjenjuje veliku količinu bojila i veliki su potrošači vode, što ukazuje na značajne količine otpadnih voda. Tekstilna industrija ubraja se u najveće onečišćivače. Takve zagađene otpadne vode treba pročistiti prije ispuštanja u vodotokove. Pročišćavanje otpadnih voda možemo podijeliti u nekoliko skupina: mehaničko pročišćavanje, biološko pročišćavanje, prerada i korištenje mulja, mali uređaji za pročišćavanje te napredni oksidacijski procesi.

Podjela obrade voda prema njenoj namjeni:

1. Obrada vode za piće
2. Obrada otpadnih voda
3. Obrada industrijskih voda

Problem pitke vode u dijelovima svijeta s velikom koncentracijom industrije i stanovništva dovodi do raznih metoda obrade otpadnih voda. Pitke vode su sve više zagađene otpadnim vodama (preko 40% pitke vode u Njemačkoj sadrži obrađenu otpadnu vodu koja je spremna za korištenje). Proces obrade vode ovisi o: vrsti, faznom stanju i dispergiranosti nečistoća koje treba ukloniti.

Stanje nečistoća u vodi dovodi do podjele na heterogene i homogene sisteme. Heterogeni sistemi obuhvaćaju suspenzije i emulzije te koloidne otopine, dok homogeni sistemi obuhvaćaju molekularne i ionske otopine. Heterogeni sistemi imaju drugačiji proces obrade od homogenih. Suspenzije i emulzije sadrže: tvari koje uzrokuju mutnoću, mikroorganizme, planktone; dok koloidne otopine sadrže: koloidne i visokomolekularne spojeve koji utječu na kapacitet oksidacije i boju vode. Ova grupa procesa obrade vode ne uključuje kemijske promjene tvari. Obrađujemo mehaničkom separacijom bez dodavanja reagenata: sedimentacija, filtracija, mikrofiltracija, centrifugiranje. Mehanička separacija uz dodavanje reagenata: taloženje i filtracija. Adhezija pomoću aluminijskoga i/ili željeznog hidroksida: taloženje i filtracija. Zatim imamo agregaciju pomoću flokulanata uz filtraciju, slijedi flotacija i djelovanje na patogene organizme i spore tu spada oksidacija (klor, klor-dioksid, ozon);

zračenje (ultraljubičasto, ultrazvučno); ionizacija sa teškim metalima (bakar i srebro). Koloidalne otopine imaju sasvim drugačiji proces obrade. Obrada sa klorom, ozonom i drugim oksidantima, adsorpcija s aluminijskim i/ili željeznim hidroksidom, a nakon toga koagulacija, zatim agregacija sa visoko-molekularnim flokulantima kationskoga tipa, te djelovanje na viruse uz pomoć oksidanata, zračenja. Također u taj proces obrade spadaju ultrafiltracija, te obrada vode pomoću električnog ili magnetskog polja. Homogeni sistemi (molekularne otopine i ionske otopine) obrađuju se se desopcijom plinova i volatilnih organskih tvari pomoću aeracija, obrada klorom i ozonom također permaganatom ili drugim oksidirajućim sredstvima, zatim aktivnim ugljenom ili drugim sorbentnim materijalom, ekstrakcijom i raznim drugim fizikalnim i kemijskim metodama. [2]

2.2.1.OBRADA VODE ZA PIĆE

Tehnologije pročišćavanja vode za piće najčešće uključuju metode taloženja (sedimentacija), filtracije, dezinfekcije, koji ne mogu u potpunosti očistiti pitku vodu od svih onečišćenja i štetnih tvari. Potka voda najosnovnija je prehrambena namirnica i od izuzetnog fiziološkog je značaja, koja ni sam čime ne može biti zamjenjena. Svjetska zdravstvena organizacija donosi u svome standardu minimalne zahtjeve u odnosu na kemijske i bakteriološke karakteristike pitke vode. Danas jedna trećina čovječanstva nema pitku vodu čija kvaliteta zadovoljava minimalne zahtjeve ovih standarda.

Postupci pročišćavanja pitke vode su raznovrsni i složeni. Onečišćenja i tvari koje se ne smiju nalaziti u pitkoj vodi su suspenzije i emulzije, koloidalne otopine, molekularne otopine, ionske otopine. [2]

Također imamo razne metode uklanjanja onečišćenja. Postupci uklanjanja suspenzija i emulzija ne uključuje kemijske promjene tvari, oni obuhvaćaju:

- mehaničku separaciju bez dodavanja reagenata: taloženje, filtraciju, mikrofiltraciju, centrifugiranje
- mehanička separacija uz dodavanje reagenata: taloženje, filtriranje
- adhezija pomoću aluminijevog i/ili željezovog hidrooksida, taloženje, filtriranje
- agregacija pomoću flokulanata uz filtraciju
- flotacija
- djelovanje na patogene organizme i spore: oksidacija, zračenje, ionizacija s teškim metalima

U postupke uklanjanja koloidalnih otopina spadaju:

- obrada klorom, klorovim dioksidom, ozonom i drugim oksidantima
- adsorpcija s aluminijevim i/ili željezovim hidrooksidom, a nakon toga koagulacija
- agregacija s visoko molekularnim flokulantima kationskog tipa
- djelovanje na viruse: s oksidantima, zračenjem, ionima teških metala
- ultrafiltracija
- obrada vode pomoću električnog polja
- obrada vode pomoću magnetskog polja za uklanjanje feromagnetskih onečišćenja

U grupu postupaka za uklanjanje molekularnih otopina spadaju:

- desorpcija plinova i volatilnih organskih tvari pomoću aeracije
- obrada klorom, ozonom i klorovim dioksidom
- adsorpcija s aktivnim ugljenom
- ekstrakcija pomoću organskih solvenata
- evaporativna purifikacija
- membranska separacija plinova

Postupci uklanjanja ionskih otopina:

- konverzija iona u nisko disocirajuće spojeve
- konverzija iona u nisko topive spojeve
- zadržavanje iona u ionskim izmjenjivačima
- separacija iona pomoću različitih faznih stanja vode
- primjena pokretljivosti iona u električnom polju
- povratna osmoza
- obrada vode pomoću magnetskog i akustičnog polja

2.2.2.OBRADA OTPADNIH VODA

Razvoj naselja i povećanje standarda stanovništva uvjetuju zagađenje čovjekove okoline, a među najteže oblike zagađenja svakako ubrajamo i zagađenje voda. Potrošnja vode za razne potrebe postaje sve veća što uzrokuje i porat količine otpadnih voda. Ovakvim trendom porasta zagađenja voda značajno se ugrožava čovjekova životna sredina. Pitke vode su sve više zagađene otpadnom vodom. Preko 30% pitke vode u većini zemalja sadrži korištenu vodu. Zahtjevi za kvalitetu ispuštene vode sve su stroži, čemu mora udovoljiti i tehnologija njene obrade.

Sustav za odvodnju vode jako osjetljivo reagira ako u njega dospije previše masti. Nažalost, ne može se uvijek spriječiti da masti i ulja dospiju s otpadnom vodom u odvod. Mast se sastoji od čvrstih i topivih tvari. Čvrste tvari talože se na stjenkama cijevi i uzrokuju začepjenja. No to nije sve, u sistemu se masti i ulja mijenjaju uslijed kemijskih i bioloških reakcija masne kiseline neugodnih mirisa. Te kiseline izuzetno su agresivne i dovode do korozije. Biološko pročišćavanje otpadnih voda time je onemogućeno. Za pročišćavanje otpadnih voda imamo razne obrade koje sam navela već u radu. [2]

2.2.3.OBRADA INDUSTRIJSKIH VODA

Prirodna voda sadrži razne tvari koje treba ukloniti prije korištenja za napajanje u termoelektranama i drugim termoenergetskim postrojenjima. Vrsta i sadržaj tih tvari zavisi prvenstveno o porijeklu vode. Uvodi mogu biti sadržane tvari u obliku: suspendiranih tvari, otopljenih tvari, otopljenih plinova, te boje. Glavni pogonski problemi koji nastaju zbog neodgovarajuće kvalitete vode, proizlaze iz:

- Taloženja u cijevima generatora pare
- Korozija cijevi
- Odošenje čestica vode iz bubnja generatora pare, a zajedno s parom iz bubnja iznose čestice vode i u njima otopljene, te neotopljene soli, koje se iza toga talože unutar cijevi
- Glavni postupci obrade napojne vode su filtriranje, ionska izmjena i otplinjavanje.

Filtriranje je prva faza obrade napojne vode u cilju uklanjanja suspendiranih tvari. Voda se nako filtriranja podvrgava ostalim postupcima obrade u skladu s pogonskim uvjetima.

Ionska izmjena: minerali otopljeni u vodi sastoje se iz električki nabijenih čestica – iona. Kalcijev karbonat sastoji se od pozitivno nabijeno iona kalcija i negativno nabijenog iona bikarbonata. Neki prirodni i sintetički materijali imaju svojstvo uklanjanja iona minerala iz vode, te njihove zamjene s drugim ionima.

Otplinjavanje vode spada u postupak toplinske obrade napojne vode, kojemu je osnovni cilj da se iz nje odstrani otopljeni kisik i tako spriječi njegovo korozivno djelovanje u sustavu proizvodnje pare. To se vrši u tzv. otplinjačima, gdje se voda zagrijava u direktnom kontaktu s parom, prilikom čega se smanjuje topivost kisika u vodi iz koje se on na taj način otplinjava.[2]

2.2.4.MEHANIČKO PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA

Spomenuto mehaničko pročišćavanje otpadnih voda dijeli se na grubo i fino pročišćavanje voda sa egalizacijom. Sirova otpadna voda pritječe na uređaj za pročišćavanje kroz dotični kanal s grubim mehaničkim rešetkama, gdje se odstranjuje veći krupni otpad. Djelomično mehanički pročišćena otpadna voda ulazi na vrlo finu automatsku rotacionu rešetku sa kompaktiranjem i ispiranjem sitnijeg otpada. Prijesak i masnoće iz otpadne vode izdvajaju se u mastolovu i pjeskolovu. Otpad s grube i fine automatske rešetke, te pijesak zbrinjavaju se na gradskom odlagalištu otpada. Fino mehanički pročišćena otpadna voda iz kompaktnog uređaja upuštaju se u poseban armirano-betonski bazen gdje se vrši egalizacija, tj.ujednačenje opterećenja i retencioniranja vršnih dotoka. [2]

2.2.5.FLOATACIJA

Floatacija se primjenjuje ispred taložnica i biološkog procesa pročišćavanja da bi se ubačenim zrakom prethodno uklonile masti i ulja sa dijelom finog lebdećeg nanosa koji se teško taloži. Ovim postupkom spriječava se obrada plivajuće kore koja smeta pri daljnjoj obradi. Potrošnja zraka je oko $0,2 \text{ m}^3/\text{m}^2$ pri zadržavanju od 3 minute. Ako se pred taložnicom za mulj postavi taložnica za pijesak zrak pod pritiskom se uvodi u gornjoj trećini taložnice za pijesak pri brzini tečenja od $0,3 - 0,4 \text{ m/s}$. Ostatak ulja sa drugim otpacima se spaljuje ili zakopava. Organske masti mogu se ubacivati u trulište radi dobivanja plinova.

2.2.6.BIOLOŠKO PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA

Predviđen biološki dio sastavljaju bazeni za nitrifikaciju i denitrifikaciju. U središnji armirano-betonski cilindar kombi bazena tlačnim se cjevovodima dovodi egalizirana i fino mehanički pročišćena otpadna voda i aktivni povratni mulj. U ovom se bazenu vrlo brzo uspostavlja anoksično stanje. Bakterije aktivnog mulja odgovorne za denitrifikaciju počinju trošiti kisik iz prisutnih nitrata, pri čemu se izdvaja dušik u plinovitom stanju i uz pojačano miješanje sadržaja otplinjava se u atmosferu. Sve navedeno vrši se putem aerobnih mikroorganizama uz umjetno unošenje potrebne količine kisika pomoću aeracijskih grana sa

suvremenim membranskim aeratorima. Potrebna količina kisika unosi se upuhivanjem komprimiranog zraka porizvedenog na puhalima smještenim u kompresorskoj stanici. Finalno razdvajanje pročišćene otpadne vode i mulja vrši se u preostalom vanjskom prstenu taložnice u kojem se uspostavlja pretežno horizontalno strujanje ka preljevnim kozolnim žljebovima na vanjskom obodu taložnice.

U zagušćivaču se višak aktivnog mulja gravitacijski ugušćuje. Ugušćeni mulj se sa dna zagušćivača povremeno crpi direktno u centrifugu. U svrhu pospješivanja efekta dehidracije u tlačni cjevovod za dovod zagušćenog mulja u centrifugu injektira se odgovarajuća otopina flokulanra putem dozirnih crpki iz posebnog spremnika s pripremljenom otopinom. Dehidrirani mulj se ispušta iz centrifuge na opremu za finalnu obradu mulja pomoću negašenog vapna i na taj se način dobro stabilizira i ukrućuje te se kao takav odvozi. Izdvojena se muljhna voda s centrifuge i zagušćivača vraća preko eglizacijskog bazena na ponovno biološko pročišćavanje. [3]

2.2.7.ADSORPCIJA

Adsorpcija je jedan od fizikalno – kemijskih procesa pri kojem se tvar iz tekuće faze veže na čvrstu. Sam proces uključuje povećanje koncentracije određene komponente (adsorbata) na površini čvrste faze (adsorbens). Adsorbens je čvrsta tvar koja ima svojstvo vezanja molekula plina ili molekula iz otopine na svojoj površini. To je naročito izraženo kod poroznih tvari čija je specifična aktivna površina znatno veća od geometrijske površine (aktivni ugljen, silikagel, zeoliti...). Sama pojava adsorpcije posljedica je djelovanja privlačnih sila između površine adsorbensa i molekula u otopini (plinu), a očituje se oslobađanjem topline za vrijeme procesa. Adsorpcijski procesi se mogu opisati kao fizikalni ili kemijski ovisno o prirodi uključenih sila međudjelovanja. Fizikalna adsorpcija na krutinama pripisuje se silama međudjelovanja između krute površine i molekule adsorbata. Te su sile vrlo slične van der Waalsovima silama. Fizikalna adsorpcija je reverzibilna, a proces se odvija na čitavoj površini adsorbensa. Razvijena toplina kod fizikalne adsorpcije je uglavnom niska. Drugi tip adsorpcijskog međudjelovanja je kemisorpcija. Odlikuje se velikim potencijalom međudjelovanja pa se oslobađaju visoke vrijednosti topline adsorpcije, približne onima pri nastanku kemijske veze. Kemisorpcija podrazumijeva nastajanje kemijske veze, odnosno kemijsku reakciju adsorbensa i adsorbata. [4]

Čimbenici koji utječu na adsorpciju:

- Površina i struktura pora adsorbensa
- Veličina čestica adsorbensa
- Kemija površine adsorbensa
- Karakteristike adsorbata
- Postoje iznimke kod pH vrijednosti
- Utjecaj stranih iona
- Utjecaj temperature.

2.2.8.ADSORPCIJA BOJILA NA AKTIVNOM UGLJENU

Adsorpcija na aktivnom ugljenu kao jednom od najstarijih adsorbensa je naveliko studirana metoda obrade otpadnih voda u svrhu uklanjanja različitih tipova bojila kao što su kisela, bazična, reaktivna, disperzna i tako dalje. Iako adsorpcija bojila na aktivnom ugljenu nije dovoljno učinkovita, a ni ekonomična kad se primjenjuje samostalno, ona postaje vrlo učinkovita, ako se primjenjuje kao završni korak pri obradi obojenih otpadnih voda u kombinaciji s flokulacijom, kemijskom redukcijom ili biorazgradnjom. Za optimalno uklanjanje bojila iz otpadne vode, u obzir treba uzeti čimbenike kao što su izbor tipa aktivnog ugljena, temperatura samog procesa, pH sustava, te vrijeme kontakta kapljevite sa krutom fazom. Molekularna struktura bojila ima značajan utjecaj na količinu bojila iz otpadne vode koja će se adsorbirati. Kapacitet adsorpcije je viši kod bojila koja u svojoj strukturi sadrže hidroksi, nitro i azo skupinu, a smanjena je kod bojila čija struktura sadrži kisele sulfonske skupine. [4]

3.BOJILA

Bojilo je obojana tvar s afinitetom kemijskog vezivanja na supstrat koji se nanosi. Uglavnom se primjenjuju kao vodene otopine. Obojene tvari koje se kemijski ne vežu zovu se supstrati.

Prema porijeklu bojila dijelimo na prirodna i umjetna. Prirodna bojila iako su prva otkrivena iskorištena su u vrlo maloj količini jer su skupa i slabije su učinkovitosti. Uglavnom se dobivaju iz korijenja, kore, bobica te lišća raznih biljaka, jedna od takvih je kana (Slika 3).



Slika 3. Biljka kana

Umjetna bojila su jeftina i velike su učinkovitosti. Vrlo su bitna u proizvodnji. Dobivaju se raznim organskim sintezama kemijske industrije. Umjetna bojila u hrani su rasprostranjena, slatkiši, mesne preradevine, kozmetika.

Prema načinu korištenja imamo razna bojila, poput kiselih bojila, bazičnih, sirektnih, močilnih, reaktivnih itd.

Kisela bojila su vodotopiva i anionska. Ovoj kategoriji pripada većina sintetskih bojila. Primjenjuju se kod bojanja svile, najlona, vune, modificiranog akrila u kiseloj sredini. Kemijska veza ostvaruje se uglavnom stvaranjem organske soli spajanjem aniona u bojilu i kationa koja sadrže vlakna. [5]

Bazična bojila vodotopiva su kationska bojila. Koriste se za bojanje vlakana od akrila, vune i svile. Za močilo se koristi octena kiselina. Također primjenu imaju u industriji papira.

Direktna/supstantivna bojila koriste neutralne ili slabo lužnate sredine blizu ili na točki vrelišta otopine natrijevog klorida ili natrijevog sulfata. Koriste se za bojanje pamuka, papira, kože, vune, svile i najlona. Uporabu nalaze i kao indikatori pH vrijednosti.

Moćilna bojila koriste močilo. Takvim bojama pripada većina prirodnih bojila.

Reaktivna bojila koriste kromofor na supstituentu koji reagira sa supstratom. Smatraju se najtrajnijim bojilima.

Disperzna bojila melju se u prah u nazočnosti tvari koja pomaže disperziju, te skladište kao pasta, sprej ili prah. Koriste se za bojanje poliestera.

Azo-bojila su netopljiva bojila koja se utiskuju na površinu ili tretirano vlakno miješanjem dvaju topivih reaktanata koji u svojoj reakciji daju netopivi produkt.

Sumporna bojila su dvokomponentna bojila za bojanje pamuka u tamne boje. [5]

3.1.SINTETSKE BOJE

Organska sintetska bojila danas predstavljaju jedan od nezaobilaznih aditiva koji se pojavljuju u mnogobrojnim područjima ljudskoga života: od hrane, odjeće, kozmetike, lijekova, proizvoda za osobnu higijenu, pa sve do mnogobrojnih bojila i predmeta od plastike koji se svakodnevno koriste. Industrija bojila i intermedijera za njihovu proizvodnju doživjela je impresivan rast u proteklih nekoliko godina, zbog sve veće i sve šire upotrebe. Međutim, u današnjem svijetu tolikog napretka tehnologije i raznih obučениh ljudi još uvijek nisu uspjeli spriječiti odlazak iste boje u okoliš. Tijekom proizvodnje raznih navedenih preparata i stvari mnoge količine boje odlaze u rijeke, jezera, mora i ulaze u okoliš, i čine štetu, te narušavaju ljudima zdravlje. [6]

Upotreba bojila datira još iz vremena starih Egipćana, oko 5000 godina prije Krista, a bojila koja su se tada koristila bila su, naravno prirodnog podrijetla. Prva sintetska bojila razvijena su sredinom 19. stoljeća, te je tada upotreba prirodnih bojila u potpunosti zasjenjena u većini područja primjene. Proizvodnja sintetskih bojila je puno jeftinija, nijanse su svjetlije,

boja se lakše veže za površinu tvari koja se boji. Početkom 20. stoljeća primjećeno je da pojedina sintetska bojila imaju nepovoljan utjecaj na ljudsko zdravlje te se započinje s izbacivanjem iz upotrebe nekih bojila koja su okarakterizirana kao štetna. Osim nepovoljnih učinaka na zdravlje, poput kancerogenosti ili mutagenosti, sintetska bojila dospjela u okoliš iz industrije ili iz naših domova, već pri niskim koncentracijama (10-50mg/L) utječu nepovoljno na okoliš. Osim što narušavaju estetiku vodotokova, njihova prisutnost istovremeno ometa prolazak sunčeve svjetlosti u vodenim ekosustavima smanjujući fotosintezu i topljivost kisika. Iz tih razloga vrlo je važno ukloniti bojila iz otpadnih voda te su razvijene razne metode njihovog uklanjanja: adsorpcija, sedimentacija, filtracija, koagulacija/flokulacija i napredni oksidacijski procesi, dok je samo manji dio bojila biorazgradiv. [6]

Najvažnije kromoforne grupe su: etilenska, azometinska, azo, karbonilna, nitrozo, azoksi, nitro i kinoidna. O njima ovisi selektivna apsorpcija svjetlosti i one su zapravo nositelji obojenosti. Osim kromoforne grupe, svako bojilo mora sadržavati i auksokromnu grupu – polarnu skupinu poput amino (-NH₂) ili hidroksilne skupine (-OH) koja omogućuje vezivanje na tvar koja se boji.

3.1.1.RAZVOJ ORGANSKIH SINTETSKIH BOJILA

Tijekom povijesti, različita bojila i pigmenti bili su jedan od glavnih proizvoda kojima se trgovalo. Proizvodnja svih proizvoda u nekoj fazi uključuju bojenje za koje se danas koristi preko 9000 različitih bojila s 50 000 komercijalnih imena. Industrija bojila odigrala je vrlo bitnu ulogu u razvoju strukturne organske kemije, koja zauzvrat pruža znanstvenu podlogu kindustriji bojila. 1856.godine slučajno je sintetizirano prvo komercijalno sintetsko bojilo, mauve ili mauvein. Nije bilo dugu u upotrebi, međutim otvorilo je put sintezi brojnih novih bojila, baziranih na spojevima dobivenima destilacijom iz katrana. Razvoj petrokemijske industrije u 20. stoljeću omogućio je daljnji napredak u industriji bojila. [7]

3.1.2.NEGATIVAN UTJECAJ SINTETSKIH BOJILA NA OKOLIŠ I ZDRAVLJE

Proizvodnja sintetskih bojila u svijetu je podatak koji do danas još nije točno poznat, međutim prema izvještajima za 2008.godinu proizvodnja je procijenjena na 7x10⁵ tona u

vrijednosti od 11 milijardi američkih dolara. Industrija je u stalnom porastu, što je pretpostavka da su danas te brojke puno veće.

Opasnost od sintetskih bojila toliko je velika iz razloga što je teško kontrolirati upotrebu svih tih novih bojila koja se neprestano sintetiziraju. Za svako novo bojilo, budući da predstavlja potpuno novi spoj, nitko ne zna kako će točno utjecati na okoliš i ljudsko zdravlje. Potreban je niz godina da bi se u potpunosti prikazala i vidjela njegova štetnost. Sintetska bojila poznata su po tome da imaju aromatsku strukturu benzenskog i/ili naftalenskog tipa. Mnogi takvi spojevi su kancerogeni. Općenito se može reći da toksičnost spojeva raste zajedno s brojem benzenskih prstenova u strukturi molekule. [7]

Bojila u velikim količinama dopijevaju u okoliš iz industrija poput tekstilne, industrije papira, kože, kozmetičke i farmaceutske industrije te iz kućanstava. Tekstilna industrija izgubi 200 000 tona bojila godišnje u svojim efluentima kao rezultat nesavršenosti procesa bojenja. Zbog velike stabilnosti bojila s obzirom na djelovanje svjetlosti, promjene temperature, prisutnost vode, deterdžente i ostalih kemikalija te zbog rezistencije na mikrobnu razgradnju, organskih bojila nisu razgradiva u konvencionalnim postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda. Bojila općenito smanjuju kvalitetu vode i mijenjaju izgled ekosustava. Koncentracija manja od 1 mg/L bojila uzrokuje pojavu vidljive obojenosti i smanjuje bistrinu vode. Sama bojila djeluju toksično i štete flori i fauni vodotoka.

Primjeri koji su se nažalost dogodili u svijetu stanovništvu su lako dostupni, međutim ne obraćamo toliku pažnju na to. Primjer utjecaja bojila na okoliš je odlaganje trifenilmetanskih bojila u rijeku Buffalo u državi New York u SAD-u. U riječnom sedimentu su pronađena bojila koja se smatraju odgovornima za pojavu povećanog broja tumora u ribama iz rijeke Buffalo.

Drugi primjer dolazi iz Kine, kada je 2007. godine, 22 000 tona obojene otpadne vode ispušteno iz tvornice tekstila koja proizvodi odjeću i obuću za brojne američke multinacionalne kompanije. Kako bi se smanjila cijena proizvodnje, otpadna voda ispuštena je izravno u rijeku pomoću cijevi ukopane ispod podova tvornice. Voda se pretvorila u crveni mulj, a bojila su uzrokovala pomor riba i drugih organizama. [8]

4.ZEOLITI

Zeoliti su prirodni ili sintetički hidratizirani mikroporozni aluminosilikati s otvorenom trodimenzionalnom kristalnom strukturom, sačinjeni od aluminijevih, silicijevih i kisikovih atoma u čijim se porama naleze molekule vode, također u svojoj strukturi sadrže katione alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata (npr. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}). Prirodni su vulkanski minerali, te nastaju kondenzacijom plinova i para nakon vulkanskih erupcija i talože se kao vulkanske nakupine i stijene, u velikim zalihama nalaze se i u oceanima.

Prvi prirodni zeolitni mineral stilbit otkrio je švedski mineralog Cronstedt 1756. godine. Budući da je mineral bubrio kada se grijao u plamenu puhaljke nazvao ga je zeolit, što dolazi od grčkih riječi zeo i lithos koje znače kipjeti i kamen. Prije otkrića golemih naslaga zeolitnih stijena u mnogim dijelovima svijeta u 1950.-tim zeolite se smatralo običnim mineraloškim kuriozitetima. Do sada je sintetizirano više od 150 vrsta zeolita, a 48 ih se pojavljuje u prirodi. Iskopavaju se jednostavnim tehnikama.

Motivacija za korištenje zeolita u katalizama su prvenstveno profit i pridržavanje odredaba o zaštiti okoliša. Zeoliti pomažu u proizvodnji kemikalija pri niskim reakcijskim temperaturama i nižim tlakovima sa smanjenim troškovima procesa. Koriste se zbog selektivnosti reakcija pri čemu se ostvaruju uštede količina supstrata u reduciraju se otpadni tokovi. Suvremena znanost se u zadnjih 30-ak godina intenzivno bavi proučavanjem zeolita i njegovih izuzetnih, a posebice ljekovitih svojstava, pa je u tom pravcu do sada održano 13 svjetskih znanstvenih kongresa o zeolitima. [9]

4.1.OSNOVNE STRUKTURNE ZNAČAJKE ZEOLITA

Zeoliti su kompleksni anorganski polimeri, građeni od tetraedarskih strukturnih jedinica, AlO_4^{5-} i SiO_4^{4-} međusobno povezanih kisikovim atomima. Povezivanjem tih tetraedara nastaju dvodimenzionalne i trodimenzionalne strukturne jedinice čijom rekombinacijom nastaju trodimenzionalne prostorno mrežne strukture. Unutar strukture zeolita nalaze se šupljine međusobno povezane kanalima određenog oblika i promjera. Unutar tih šupljina smješteni su kationi i molekule vode. Zagrijavanjem dolazi do dehidracije, kationi se koordinativno vežu sa molekulama kisika, dok kristalična struktura ostaje nepromijenjena. Pore postaju slobodne

te se mogu nesmetano adsorbirati u neke druge molekule. Molekularna primjena zeolita je puno veća otkako je otkriveno da imaju sposobnost adsorbiranja određene molekule. Zeoliti koji sadrže katione primjenjuju se kao tvari velikog afiniteta prema vodi. Struktura zeolita može se mijenjati prilagođeno svojstvima materijala. Mogu se regenerirati, termički su stabilni i podesive su kiselosti. Na temelju njihove kristalne strukture zeoliti se mogu podijeliti u tri osnovne skupine: vlaknastim pločasti i kubični kristali. [9]

4.2. UPOTREBA ZEOLITA

Upotrebljavaju se kao kationski izmjenjivači. Pokazuju veliku selektivnost pri izmjeni različitih kationa, dobru otpornost na promjene temperature i ionizacijsko zračenje. Za razliku od strukturnih atoma aluminijskih i silicijevih, koji su međusobno vezani kemijskim vezama preko kisika, kationi su sa alumosilikatnom strukturom vezani uglavnom slabijim elektrostatskim vezama, što uvjetuje njihovu pokretljivost i mogućnost zamjene s kationima iz otopine. Također vrlo su korisni za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, amonijaka iz vode za piće, radioaktivnih kationa iz otpadnih radioaktivnih tekućina. Vrlo su dobri katalizatori za krekning nafte, odmašćivanje dizelskog goriva, razne selektivne reakcije u organskoj kemiji, pretežno kisele katalize. Dobri su adsorbensi vlage te služe za izdvajanje istovrsnih molekula iz smjese različitih – molekulska sita. [10]

4.3. PRIMJENA ZEOLITA

Ionska izmjena s Na-A; od svih zeolita najviše se proizvodi zeolit A. Zeolita A, zeolit X, zeolit P1 upotrebljavaju se umjesto fosfata u sredstvima za pranje koja popularno zovemo ekološkim deterdžentima. Vrlo su značajna u današnje vrijeme velike ekološke brige jer nisu biološki aktivna te puno manje onečišćuju okoliš od polifosfata koji s Ca i Mg ionima stvaraju netopljive soli. Uočeno je da zeolit habazit veže na sebe H_3 , H_2 , CS_2 , H_2S , I_2 i Br_2 . Kada se zagrije na veće temperature, može čak i vezati pare žive na sebe. Koriste se za pročišćavanje vode od iona i amonijaka jer je amonijak toksičan za ribe.

Zeoliti sa selektivnošću za cezij i stroncij, koriste se za uklanjanje istih iz radioaktivnih otpadnih tokova (zbrinjavanje otpada). Otporniji su i čvršći nego organske ionsko-izmjenjivačke smole, jer nisu osjetljivi na radijaciju. Organske smole obično se rabe zbog većih kation-izmjenjivačkih sposobnosti, većih brzina reakcija i bolje kemijske otpornosti. Zeolit, nasuprot tome pokazuje veću kation-izmjenjivačku selektivnost, dobru otpornost na temperaturu i ionizacijsku radijaciju. [10]

5.NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

Globalna zabrinutost za okoliš potaknula je znanstvenike na razvoj novih procesa za obradu otpadnih voda koji će biti u mogućnosti provesti potpunu mineralizaciju potencijalno toksičnih tvari i niskim troškovima samog procesa obrade. Zadnjih nekoliko godina napredni oksidacijski procesi intenzivno su se počeli istraživati. Utjecajem energije (kemijske ili električne ili energije zračenja) dolazi do stvaranja reaktivnih vrsta; hidroksil radikala u dovoljnoj količini da oksidiraju većinu kompleksnih organskih spojeva koji su prisutni u otpadnoj vodi pod uvjetima atmosferskog tlaka i temperature. Hidroksil radikal (OH^\cdot) neutralna je forma hidroksid iona. Radikal je jako reaktivna i kratko živeća forma slobodnog radikala. Nastaje pri raspadu hidroperoksida ili u atmosferi prilikom reakcije atomskog kisika sa vodom. Hidroksil radikal također nastaje i pri djelovanju UV zračenja na vodikov peroksid. Napredni oksidacijski procesi mogu se razvrstati u nekoliko kategorija s obzirom na način spomenutog hidroksil radikala. U kemijske procese spadaju procesi sa ozonom i/ili vodikovim peroksidom. Fotokemijski i fotokatalitički procesi uključuju nastajanje radikala UV zračenjem i uz prisutnost oksidansa (ozon i/ili vodikov peroksid). [11]

Rastući zahtjev društva za dezinfekcijom i detoksifikacijom onečišćenih voda različitog porijekla, ugrađeni u vrlo stroge pravilnike (npr., Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, N.N. 182/04), doveli su u posljednjih nekoliko desetljeća do razvoja novih i učinkovitijih tehnologija obrade voda. U većini slučajeva, antropogeno onečišćenje voda može se dovesti do zadovoljavajuće razine kvalitete primjenom konvencionalnih postupaka za obradu vode (koagulacija, flokulacija, taloženje, filtracija, oksidacija primjenom klora, ozona i kalijevog permanganata, biološka filtracija). Međutim u nekim slučajevima ovi postupci nisu dovoljni za postizanje zakonom propisane kvalitete obrađene vode. Na primjer uočeno je da se obojene otpadne vode ne mogu jednostavno obezbojiti nekim od ovih postupaka. Pored toga recentna istraživanja upozoravaju na ogromnu količinu lijekova i medicinskih proizvoda (antibiotici, nalgetici, kontracepcijska sredstva, antidepresivi, kemoterapeutici i dr.) otkrivenih u površinskim podzemnim i pitkim vodama. Kada se k tome pribroji sve veća opterećenost površinskih i podzemnih voda postojećim pesticidima jasno se vidi potreba za uvođenjem novih, djelotvornijih sustava za obradu vode. [12]

Napredni oksidacijski postupci (NOP) učinkovita su alternativa konvencionalnim postupcima obrade vode jer pokazuju veliki potencijal za uklanjanje mnogih onečišćivača te naravno boje. U proteklih 30-ih godina razvoj naprednih oksidacijskih tehnologija (NOT) prati i odgovarajući rast publiciranih znanstvenih radova iz područja naprednih oksidacijskih postupaka.

Oksidacija je prijelaz jednog ili više elektrona s redukcijskog sredstva (elektron-donor) na oksidacijsko sredstvo (elektron-akceptor) koje ima veći afinitet prema elektronima. Ovi prijelazi elektrona dovode do kemijskih promjena kako oksidacijskog tako i redukcijskog sredstva (redoks.reakcija), a u nekim slučajevima mogu nastati i kemijske vrste s neparnim brojem valentnih elektrona koje se nazivaju slobodnim radikalima. Slobodni radikal je svaka kemijska vrsta (atom ili skupina) koja ima jedan nespareni elektron ili više njih te su stoga vrlo nestabilni i vrlo reaktivni. Mogu biti električki nabijeni ioni ili nenabijene vrste. Međutim nisu svi slobodni radikali izrazito reaktivni. Kao dobar primjer za to može poslužiti molekula kisika. Kisik iz zraka je u svom osnovnom, nepobuđenom stanju slobodni radikal, budući da ima dva nesparena elektrona. Za molekulu u kojoj su dva nesparena elektrona kaže se da je u tripletnom stanju. Za dva nesparena elektrona različitih orbitala koji imaju paralelni spin, Hundovo pravilo implicira energetski najniže stanje. Stoga kisik u tripletnom stanju nije vrlo reaktivan, iako je diradikal. Ako se na primjer, dovođenjem energije, u obliku kvanta niskovalnog UV zračenja pobudi molekula kisika u tripletnom stanju, nastaje singletno stanje. Singletni kisik ima par elektrona sa suprotnim spinom i premda nije slobodni radikal izrazito je reaktivan. [13]

Kad u nekoj reakciji oksidacije nastanu reaktivni slobodni radikali, slijede naknadne oksidacijske reakcije između nastalih radikala i drugih reaktanata sve dok se ne formiraju termodinamički stabilni oksidacijski produkti.

Sposobnost nekog oksidacijskog sredstva da inicira kemijske reakcije mjeri se u njegovim oksidacijskim potencijalima. Prema tome, primjena naprednih oksidacijskih procesa uključuje:

1. Inicijalno formiranje jakih oksidacijskih vrsta (npr., OH radikala)
2. Njihovu naknadnu reakciju s raznim onečišćivačima u vodi.

Međutim, pojam napredni oksidacijski postupci odnosi se izričito na procese u kojima se oksidacija prvenstveno odvija posredstvom hidroksilnih radikala. Stoga se napredni

oksidacijski postupci definiraju kao postupci koji uključuju stvaranje hidroksilnih radikala u dovoljnoj količini da utječu na pročišćavanje vode. Faktori koji utječu na efikasnost naprednih oksidacijskih procesa su:

- pH vrijednost vode
- sadržaj prirodne i organske materije
- prisustvo karbonata i bikarbonata
- reaktivnost organskih sjedinjenja sa OH^\cdot radikalima
- apsorpcija UV zračenja. [14]
-

5.1.UTJECAJ KARBONATA I BIKARBONATA

Bikarbonati i karbonati poznati su hvatači OH^\cdot radikala, stoga njihovo prisustvo može utjecati značajno na smanjenje brzine degradacije organskih boja i nečistoća prilikom naprednih oksidacijskih procesa. Iako su konstantne brzine OH^\cdot radikala sa HCO_3^- i CO_3^{2-} prisutne u vodi su često nekoliko puta veće od koncentracija organskih tvari, iz tih razloga njihov utjecaj na efikasnost naprednih oksidacijskih procesa ne smijemo zanemariti.

5.2.UTJECAJ pH

pH vrijednost utječe na oksidacijske procese na 3 različita načina:

- Koncentracija HO_2^- iona, značajnog iona za UV/ H_2O_2 procese, UV/ O_3 procese i $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ procese
- pH utječe također na karbonate i bikarbonate
- pH utječe na slabe kiseline i slabe baze

Možemo navesti primjer kod UV/ O_3 procesa i $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ procesa, ozon reagira sa HO_2^- ionima uz formiranje OH radikala, pri čemu ova reakcija limitira brzinu procesa. Na nižim pH vrijednostima, brzina nastajanja OH radikala, a samim time i brzina samog procesa je smanjena.

5.3.FOTOKATALITIČKI PROCESI

Primjena fotokatalitičkih procesa u zaštiti okoliša nova je metoda i još uvijek je u začetku. Međutim ova metoda pobuđuje stalan interes znanstvene i stručne javnosti i može se očekivati da će u skoroj budućnosti fotokatalitički procesi, koji se smatraju naprednim oksidacijskim procesima, imati sve važniju ulogu u ukupnoj strategiji zaštite okoliša. Metoda fotokatalize uglavnom je usko vezana s obradom otpadnih voda i onečišćenog zraka, kao metoda tako zvanog samočišćenja površina. Pojam fotokatalizator označava tvar koja nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaje reakcijski međuprodukt. Fotokatalizator se regenerira nakon svakog ciklusa. Prema tome, fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima nazvanim fotokatalizatori. Fotoreakcija ili kataliza fotokemijske reakcije označava povećanje učinkovitosti fotokemijskih reakcija zbog neposredne ekscitacije fotokemijskih aktivnih reaktanata reakcijom tih reaktanata s tvarima koje djeluju kao katalizatori kemijskih pretvorbi spomenutih reaktanata. Prema dosadašnjim istraživanjima TiO_2 fotokatalizator pokazao se vrlo učinkovitim katalitičkim materijalom za razgradnju različitih organskih i anorganskih spojeva prisutnih u okolišu. U znanstvenoj literaturi opisuju se različite izvedbe fotokatalizatora i fotoreaktora s obzirom na smještaj fotokatalizatora u reaktoru, prolaz reakcijske smjese kroz reaktor te smještaj izvora zračenja unutar ili izvan reaktora, a izbor odgovarajuće konfiguracije zavisi o reakcijskom sustavu na koji se primjenjuje. U praksi se najčešće primjenjuju dvije izvedbe fotoreaktora: fotoreaktor u kojem katalizator dolazi u obliku suspenzije i reaktor sa imobiliziranim slojem fotokatalizatora u kojem fotokatalizator dolazi u obliku tankog filma. Debljina imobiliziranog sloja fotokatalizatora obično je vrlo mala, što osigurava veliku površinu katalizatora, uz neznatan otpor prijenosu tvari. Za obradu voda najčešće se primjenjuju kemijski postupci koji uključuju uporabu dodatnih, ponekad skupih i opasnih kemikalija i mogu dovesti do nastajanja štetnih sporednih produkata razgradnje ili zahtijevaju zbrinjavanje nastalih produkata. Takvi postupci uključuju oksidaciju klorom ili ozonom, koagulaciju, adsorpciju na aktivnom ugljenu. [15]

U novije vrijeme sve veću primjenu u zaštiti okoliša imaju fotokatalitički procesi, kako za pročišćavanje otpadnih plinova tako i za obradu otpadnih voda. Prema dosadašnjim istraživanjima TiO_2 fotokatalizator pokazao se vrlo učinkovitim katalitičkim materijalom za razgradnju različitih organskih i anorganskih spojeva prisutnih u okolišu, posebice postojanih organskih spojeva. Primjeri komercijalne primjene fotokatalize za uklanjanje boja iz otpadnih voda još uvijek su zanemarivi u odnosu na mogućnosti koje ta tehnologija osigurava.

5.3.1.FOTOKATALIZA

Onečišćenje voda, zemlje i zraka predstavlja veliki problem u zaštiti okoliša. Spojevi kao što su halogenirani ugljikovodici te policiklički aromatski ugljikovodici nastaju ljudskom djelatnošću i nemaju prirodne izvore, a u okoliš dolaze uslijed uporabe pesticida ili kao rezultat industrijskih procesa. Sve veća prisutnost navedenih tvari i raznih boja te njihovo akumuliranje u okolišu potaknulo je brojna istraživanja vezana za pročišćavanje voda i obradu obojenih otpadnih voda. Ukoliko se takvi spojevi ne uklone iz otpadnih voda oni mogu, zbog svoje slabe razgradivosti dospjeti u površinske vode te time ugroziti opskrbu pitke vode. Novija istraživanja u području tehnologija obrade pitkih i otpadnih voda sve više se usmjeravaju na poboljšanje ekonomičnosti postojećih procesa i njihovu ekološku prihvatljivost. Sve strožiji zakonski propisi nameću potrebu daljnjeg razvoja optimalnih tehnologija i odgovarajućih metoda, a sve veća pozornost posvećuje se naprednim oksidacijskim procesima. Ovim procesima uspješno se provodi razgradnja biološki toksičnih te različito postojanih organskih onečišćivala, kao što su aromatski spojevi, pesticidi, hlapivi organski spojevi, bojila. Napredni oksidacijski procesi predstavljaju alternativu tradicionalnim metodama obrade otpadnih voda te se mogu definirati i kao procesi u kojima pod utjecajem energije (kemijske, električne ili energije zračenja) dolazi do nastajanja vrlo reaktivnih hidroksilnih radikala koji sudjeluju u razgradnji većine organskih i anorganskih spojeva prisutnih u otpadnim voda. [16]

Prema definiciji, fotokataliza obuhvaća proces ubrzanja fotoinducirane reakcije u prisutnosti katalizatora. Fotoinducirane reakcije postižu se apsorpcijom fotona dovoljne energije. Apsorpcija fotona dovodi do razdvajanja naboja, pri čemu dolazi do pomaka elektrona iz valentne vrpce poluvodičkog fotokatalizatora u vodljivu vrpcu te do nastajanja šupljine u valentnoj vrpci. Pritom nastaju parovi elektron-šupljina. Da bi se omogućilo

provođenje fotokatalitičke reakcije, mora doći do nastajanja međupovršine između, najčešće, poluvodičkog katalizatora u čvrstom stanju te kapljevite ili plinovite faze koja sadrži reaktante. Reakcije koje slijede na tako nastaloj međupovršini mogu biti rezultat aktivacije katalizatora primjenom odgovarajućeg izvora zračenja (npr. UV svjetla) što dovodi do aktivacije reaktanata ili mogu biti rezultat neposredne pobude reaktanata. Pritom dolazi do razgradnje tvari koje se adsorbiraju na površini katalizatora pod utjecajem pobude (zračenja). Oba navedena mehanizma mogu se odigravati istovremeno na međupovršini, a uglavnom se smatra da je prvi od spomenutih mehanizama dominantan pri reakcijama fotokatalitičke oksidacije. Jedan od osnovnih uvjeta uspješnosti fotokatalitičke reakcije je reakcija oksidansa ili redicensa s elektronom ili šupljinom, koja mora biti brža od reakcije rekombinacije.

Fotokataliza ima vrlo široku primjenu, a najznačajnija područja primjene odnose se na obradu otpadnih voda, razgradnju neželjenih organskih i anorganskih spojeva, uklanjanjem metala u tragovima iz voda, te razgradnja prirodnih i organskih spojeva. U otpadnim vodama mogu se nalaziti različiti teško razgradivi postojani organski spojevi, teški metali te ulja. Uklanjanje metalnih iona kao što su živa, platina, srebro, krom koji predstavljaju izuzetno veliku opasnost za zdravlje ljudi, provodi se u reakcijama redukcije pomoću generiranih elektrona u vodljivoj vrpci fotokatalizatora te se na taj način metalni ioni prevode u manje toksične ili netoksične tvari. Nadalje, alkoholi, karboksilne kiseline, fenolni derivati ili klorirani aromatski spojevi također se mogu fotokatalitički razgraditi, neovisno o njihovoj molekulskoj strukturi, na bezopasne produkte kao što su ugljikov dioksid, voda i jednostavne mineralne kiseline. Pritom je razgradnja spomenutih spojeva rezultat neselektivnog napada hidroksilnih radikala koji predstavljaju vrlo jak oksidans. [15] [16]

5.3.2.PRIMJENA TiO₂FOTOKATALIZE

Fotokataliza je vrlo zanimljiva tehnologija koja se može primjeniti pri kemijskoj sintezi, u različitim tehnologijama vezanim uz zaštitu okoliša te u medicini. Zbog toga je fotokataliza u zadnje vrijeme tema brojnih istraživanja. Istraživanjima je dokazano da učinkovitost samočišćenja površina ovisi o odnosu brzina dekontaminacije i brzina kontaminacije. Pritom TiO₂ fotokatalizator može održati čistima samo one površine čija je brzina dekontaminacije veća od brzine kontaminacije. Zapaženo je da se učinkovitost samočišćenja površina može povećati ukoliko je na površini prisutna vodam primjerice u obliku oborine (kiša, snijeg).

Poboljšanje učinkovitosti procesa samočišćenja u prisutnosti vode pripisuje se superhidrofilnim svojstvima površine TiO_2 . Primjena samočišćenja površine uslijed TiO_2 fotokatalize najbolje dolazi do izražaja na vanjskim konstrukcijskim materijalima poslovnih zgrada, nebodera, autobusnih i željezničkih kolodvora, zbog toga što su materijali na tim područjima izloženi Sunčevom zračenju i padalinama. Tekstil premazan slojem TiO_2 predstavlja dodatno područje samočišćenja površina. Nedavnim istraživanjima ustanovljeno je da se mrlje od kave i vina na materijalima premazanim s TiO_2 (pamuk, sintetički materijali) pod djelovanjem zračenja mogu obezbojiti.

Hidroksilni radikal, primarni oksidans u fotokatalitičke oksidacije, inicira lančanu reakciju koja dovodi do nastajanja drugih radikala te naknadne oksidacije organskih spojeva. Iako adsorpcija hidroksilnih radikala i organskih spojeva na površini TiO_2 nije nužan uvjet za odvijanje reakcije takvi uvjeti povoljno pogoduju povećanje ukupne reaktivnosti. [16]

5.3.3.FOTOKATALITIČKI PROCESI ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA

Zbog neselektivnog napada hidroksilnih radikala, TiO_2 fotokatalizator može razgraditi sva organska zagađivala i oksidirati razne anorganske anione. Metali pronađeni u industrijskim, podzemnim i površinskim vodama predstavljaju ozbiljan problem. Njihova toksičnost ovisi o valentnom stanju. Poznato je da TiO_2 prevodi toksične metale u njihove manje toksične ili netoksične oblike. Ukoliko su metalni ioni prisutni u otpadnoj vodi bit će reducirani elektronima generiranim u vodljivoj vrpci. Razgradnja organskih komponenata zasniva se na radikalnom mehanizmu napada na dvostruke C-C veze. Dearomatizacija komponenata kao što su toluen, benzen, fenol, vrlo je brz postupak. TiO_2 ima snažan dezinfekcijski učinak na mikroorganizme. Zbog povećane uporabe antibiotika i otpornijih spojeva mikroorganizama uočena je potreba za razvojem alternativnih dezinfekcijskih sustava. TiO_2 , odnosno odgovarajući hidroksilni radikali imaju toksično djelovanje te uništavaju patogene mikroorganizme. TiO_2 fotokataliza inicijalno potiče reakcije peroksidacije nezasićenih fosfolipidnih komponenata lipidne membrane i time izaziva velike poremećaje u ćeliji, što štetno utječe na osnovne funkcije te dovodi do smrti mikroorganizama.

Zbog neselektivnog napada hidroksilnih radikala, TiO_2 fotokatalizator može razgraditi sve organske zagađivače i oksidirati razne anorganske anione. [16]

5.4. UV ZRAČENJE KAO NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCES

Ultraljubičasto zračenje obuhvaća elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama manjim od onih koje ima vidljiva svjetlost, ali većim od onih koje imaju X-zrake, u rasponu od 10nm do 400nm i energija fotona od 3eV do 124 eV. Ultraljubičasto zračenje obično se dijeli na UV-A (400-315 nm) ili dugovalno (crno svjetlo), UV-B (315-280 nm) ili srednjevalno i UV-C (<280 nm) ili kratkovalno. Za obradu otpadnih voda najčešće se koristi UV-C zračenje iako se u literaturi može naći i primjena drugih UV zračenja. UV-C zračenje provodi se najčešće na valnoj duljini od 254 nm koja se postiže niskotlačnom živinom lampom. Unutrašnjost svjetiljke ispunjena je mješavinom žive i nekon inertnog plina (najčešće argona) pod niskim tlakom od nekoliko stotina paskala. Uloga inertnog plina je da potakne i održi pražnjenje, kao i da pojača uzбудu atoma žive. Sudarom visokoenergetskih atoma argona i atoma žive dolazi do prijenosa energije i prelaska atoma žive u pobuđeno stanje. Nakon pobuđivanja, atomi žive vraćaju se na stanje niže energije emitirajući uglavnom zračenje valnih duljina 253,7 nm. UV zračenje uvijek se koristi u kombinaciji s nizom drugih naprednih oksidacijskih procesa, jer sam UV proces ima niz ograničenja:

1. Vodena otopina mora biti tretirana na način da transmisija UV svjetla bude što veća
2. Inhibicija reakcija razgradnje organskog onečišćivala događa se ukoliko prekoračimo optimalnu količinu hidroksil radikala
3. UV zračenje ne podnosi prisutnost teških metala i uljnog onečišćenja
4. Ukoliko kombiniramo različite metode uz samo UV zračenje produžujemo trajanje reakcije
5. Veća je potrošnja energije u odnosu na ostale napredne oksidacijske procese.

Ultraljubičasto zračenje inicira fotokemijske reakcije staničnih nukleinskih kiselina. Energiju UV zračenja apsorbira deoksiribonukleinska kiselina (DNA) organizmima izloženog u zračenju. Ako organizam primi dovoljan broj kvanta UV zračenja u kratkom vremenu, formirat će se kovalentne veze među susjednim bazama u DNA. Stvaranje tih veza sprječava razdvajanje vlakana dvostruke uzvojnice i time onemogućuje umnažanje molekula DNA. Stoga primjena dovoljne doze UV zračenja na zajednice mikroorganizama (npr., virusi i bakterije) uzrokuje njihovu smrt tijekom ili ubrzo nakon obrade UV zračenjem.

Kod primjene nedovoljnih doza i/ili pri kratkotrajnom ozračivanju moguća je pojava genetskih mutacija i naknadno obnavljanje strukture DNA. [14]

5.4.1. UV ZRAČENJE UZ DODATAK H₂O₂ KAO OKSIDANSA

Vodikov peroksid ne pokazuje nikakav oksidacijski afinitet prema organskom opterećenju vode, međutim njegova kombinacija s UV zračenjem povećava učinkovitost uklanjanja onečišćivala u usporedbi sa samim UV procesom. Primjena ovog procesa temelji se na dva mehanizma, prvi je apsorpcija energije UV zračenja što dovodi do prelaska molekula prirodne organske tvari iz osnovnog stanja u pobuđeno stanje te rezultira pucanjem veza. Drugi je reakcija prirodne organske tvari s hidroksilnim radikalima koji su nastali fotolitičkim cijepanjem veza vodikovog peroksida. Utvrđeno je da su početne pH vrijednosti i koncentracije H₂O₂ važni čimbenici koji utječu na dekoloriranja obojenih otpadnih voda i stopu mineralizacije organskih spojeva sa UV fotolizom u prisutnosti vodikovog peroksida. Razni pokusi su utvrdili da pH vrijednost otpine iznosi 6 i početna koncentracija H₂O₂ između 8 i 10 mol dm⁻³. Tijekom izvođenja eksperimenata održavala se konstantna temperatura (25°C). Razgradanja boje u obojenim otpadnim vodama uz UV zračenje u kombinaciji sa snažnim oksidansom kao što je H₂O₂, dekoloriranje otopine znatno je pojačano zbog OH⁻ radikalnih produkata izazvanih fotolizom H₂O₂. U odustnosti H₂O₂ boja je uklonjena samo oko 30,3% iz otpadne vode, a toksično uklanjanje iznosilo je tek 3%. Daljnji eksperimenti sa različitim koncentracijama H₂O₂ bili su uspješniji te su postignuta potpuna dekoloriranja obojenih otpadnih voda i mineralizacija. Međutim, rad s velikom količinom vodikovog peroksida predstavlja ekonomski nedostatak.

Upotreba vodikovog peroksida kao oksidansa donosi mnogo prednosti u odnosu na ostale kemijske i fotokemijske postupke u obradi voda. Tržišno je dostupan, termički je stabilan i njegovim raspadom ne nastaju neki novi štetni nusprodukti nego samo voda i kisik. Također, valja spomenuti da postoji mogućnost skladištenja, dobro se otapa u vodi, ne postoji problem prijenosa masa plinovima te zahtijeva minimalne kapitalne investicije, predstavlja jeftini izvor OH⁻ radikala, a proces korištenja je jednostavan. S druge strane, brzina kemijske oksidacije prirodnih organskih tvari je ograničena brzinom stvaranja OH⁻ radikala. Stoga niski molarni apsorpcijski koeficijent vodikovog peroksida na 253,7 nm predstavlja veliki nedostatak ovog

procesa. Treba naglasiti da su vodikov peroksid i prirodne organske tvari spojevi koji slabo apsorbiraju zračenje u UV dijelu spektra. Međutim, pri ozračivanju vode s UV svjetiljkom, vodikov peroksid apsorbira znatno više UV zračenja nego što to uspijevaju prirodne organske tvari pri valnim duljinama manjim od 300 nm. Prema tome, u UV/H₂O₂ naprednom oksidacijskom postupku vodikov peroksid je kemijska vrsta koja dominantno apsorbira UV zračenje.

Također valja napomenuti da je koncentracija vodikovog peroksida važan parametar koji utječe na dekolizaciju, razgradnju i mineralizaciju obojenih otpadnih voda UV/H₂O₂ postupkom. Poznato je da je zbog niskog molarnog apsorpcijskog koeficijenta vodikovog peroksida na valnoj duljini 254 nm potrebna visoka koncentracija H₂O₂ kako bi se u dovoljnoj mjeri stvarali hidroksilni radikali. U mnogim istraživanjima pokazalo se da ovisno o koncentraciji, H₂O₂ može povećati brzinu razgradnje prirodnih organskih tvari. pH vrijednost ima znatan utjecaj na procesnu djelotvornost UV/H₂O₂ procesa. U alkalnim uvjetima potrebna je veća koncentracija H₂O₂ za jednak učinak uklanjanja organske tvari iz obojene otpadne vode. U kiselim uvjetima dolazi do brze reakcije OH⁻ radikala sa vodikovim peroksidom te se na taj način smanjuje stupanj djelotvornosti razgradnje. [14]

5.4.2. UV ZRAČENJE UZ DODATAK O₃ KAO OKSIDANSA

Osim vodikovog peroksida kao oksidansa za poboljšanje učinkovitosti procesa UV zračenja za obradu otpadnih voda, također se može koristiti i ozon. U potpunosti kao i UV/H₂O₂ proces, tako je i UV/O₃ proces učinkovita metoda za obradu otpadne vode. Molarni apsorpcijski koeficijent ozona na istoj valnoj duljini od 254 nm, mnogo je veći nego kod vodikovog peroksida. Brzina raspada ozona je puno veća od brzine raspada vodikovog peroksida. Proces je moguće ubrzati dovođenjem dodatnih količina vodikovog peroksida jer se na taj način povećava količina hidroksil radikala. UV zračenje također utječe na raspad ozona u vodi i nastajanje visoko reaktivnih hidroksilnih radikala. Prvi korak u dekompoziciji ozona je homoliza molekule O₃ pod djelovanjem UV zračenja. Izlaganje O₃ UV zračenju nastaje O₂ i singletni atom kisika. Zatim nastali singletni atom kisika reagira s vodom i nastaju hidroksilni radikali. U vodenim otopinama OH radikali se mogu rekombinirati te nastaje vodikov peroksid. Međutim, zapaženo je da fotoliza otopljenog ozona preko serije reakcija vodi prema nastajanju vodikova peroksida. Na ovaj način stvoreni H₂O₂ može biti

podvrgnut daljnoj fotolizi ili se u reakciji s ozonom dekomponirati. U usporedbi s brzinom raspada ozona iniciranog hidroperoksidnim ionima, fotoliza vodikova peroksida je vrlo spor proces, stoga je pri neutralnoj pH-vrijednosti reakcijski put vjerovatno glavni put raspada H_2O_2 nastalog u UV/ O_3 postupku. [14]

5.4.3. UV ZRAČENJE UZ DODATAK H_2O_2 i O_3 KAO OKSIDANSA

Dodatak vodikovog peroksida UV/ O_3 procesu rezultira ubrzanjem raspada ozona. Veća je učinkovitost kombinacijom nekoliko mehanizama razgradnje organskog onečišćenja: fotoliza UV zračenjem, direktna oksidacija vodikovim peroksidom, direktna ozonacija, te djelovanje hidroksil radikala. Oksidacijska sposobnost ozona i mogućnost razgradnje organskih tvari veća je uz prisutnost vodikovog peroksida. Iako vodikov peroksid prilično sporo stupa u reakcije s ozonom, njegova konjugirana baza, hidroperoksidni ion, vrlo brzo reagira s molekulskim ozonom i pospješuje raspad ozona u vodi. Ujedno je to i temeljna ideja perokson postupka – dodatak vodikova peroksida ozoniziranim vodenim otopinama unaprjeđuje raspad ozona u kojem nastaju hidroksilni radikali. Udio HO_2^- iona u otopini ovisi o pH-vrijednosti i prema tome, brzina raspada ozona inducirana hidroperoksidnim ionom raste s porastom pH – vrijednosti. [14]

5.5. OZONACIJA

Ozon (O_3) je alotrop kisika čija se molekula sastoji od 3 atoma kisika. Premda je količina ozona u atmosferi relativno mala (maksimalne koncentracije ne prelaze 0,001%) njegova važnost za život na Zemlji je ogromna.

Ozon je plin jakog mirisa (osjeti se u zraku već pri volumnom udjelu od 0,0001%), blijedo plave boje. Pri temperaturi od $-112^\circ C$ tvori tamno-plavu tekućinu, a pri temperaturama nižim od $-193^\circ C$ tvori ljubičasto-crnu čvrstu tvar. Slabo je topljiv u vodi, dok je u nepolarnim otapalima dobro topljiv. U velikim koncentracijama je vrlo nestabilan.

U Zemljinoj je atmosferi smješten u stratosferi na visini od 20 do 50 km iznad površine Zemlje. Odgovoran je za upijanje nekih valnih duljina ultraljubičastog zračenja (UVC i UVB)

koje dolazi od Sunca, a upravo zbog tog zračenja i nastaje od molekula kisika. Bez stratosferskog ozona život na Zemlji ne bi bio moguć.

Za razliku od ozona u ozonskom omotaču, koji je neophodan za život na Zemlji, ozon pri tlu je nepoželjan. U manjim količinama iritira očnu sluznicu, grlo, nos i dišne puteve, dok u velikim koncentracijama može biti smrtonosan. Ozon koji nastaje u nižim slojevima atmosfere ili troposferski ozon sastavni je dio gradskog smoga. Troposferski je ozon u neposrednom dodiru sa živim organizmima. Lako reagira s drugim molekulama, oštećuje površinsko tkivo biljaka i životinja, pa štetno djeluje na ljudsko zdravlje (dišne organe), biljne usjeve i šume. Zbog sve većeg prometa, količina ozona u troposferi u stalnom je porastu.

Ozon je najjače oksidacijsko sredstvo poslije fluora i vrlo je otrovan. Služi za sterilizaciju vode, operacijskih, kino i sportskih dvorana te kazališta, zatim u farmaceutskoj, kozmetičkoj, tiskarskoj industriji te industriji papira, tekstila i umjetnih materijala. [17]

Ozon u vodenim otopinama reagira s otopljenim tvarima na dva suštinski različita načina:

- Selektivno u izravnoj reakciji s molekulskim ozonom;
- Neselektivno putem radikalnih vrsta koje nastaju prilikom raspada ozona u vodi.

Izravna oksidacija s molekulskim ozonom vrlo je spora u usporedbi s radikalskim tipom reakcije, ali je koncentracija ozona pri normalnim uvjetima ozonacije prilično visoka. S druge strane, radikalski tip reakcije karakterizira velika brzina, ali i razmjerno niska koncentracija slobodnih radikala. Pored toga, ozon je vrlo selektivno oksidacijsko sredstvo i uglavnom stupa u reakcije s nezasićenim acikličkim i aromatskim spojevima.

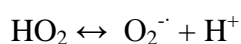
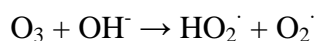
Postojanost otopljenog ozona, odnosno njegovo vrijeme poluraspada ovisi o koncentraciji ozona, pH-vrijednosti vode, UV zračenju.

S jedne strane stoji zahtjev da obojene tkanine ne blijede zbog oksidacije u procesima pranja ili foto-oksidacije zbog djelovanja sunčeve svjetlosti, a s druge strane postoji potreba za oksidacijskom razgradnjom bojila iz industrijskih prijemnika. Oksidacija bojila ozonom je značajnija zbog toga što se može obezbojiti obojeni materijal i obraditi otpadna voda. Kako su strukture bojila često složene, oksidacija ozonom se može objasniti napadom ozona na najreaktivnije mjesto u molekuli.

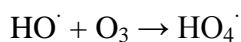
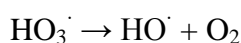
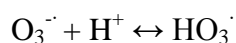
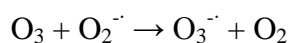
Aromatski azo spojevi prilično su stabilni prema ozonu. Reaktivnost azo veze u azo bojilima prema ozonu u usporedbi s olefinskom skupinom vrlo je niska. [18]

Ozonacija se ovisno o uvjetima može odvijati na dva načina: oksidacijom molekularnim ozonom i djelovanjem hidroksil radikala koji nastaju raspadom molekula ozona. Na koji će se način taj proces odvijati prvenstveno ovisi o pH medija, temperaturi i koncentraciji ozona. Oksidacija molekularnim ozonom je primarna u kiselom mediju, ali istovremeno i relativno spora, dok je u neutralnom i alkalnom mediju molekula ozona nestabilna i dolazi do njenog raspada u lančanim reakcijama (reakcije inicijacije, propagacije i terminacije), pri čemu nastaju hidroksil radikali. [19]

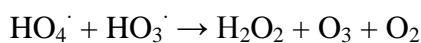
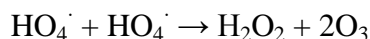
Reakcije inicijacije:



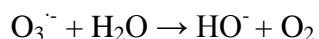
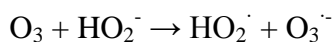
Reakcije propagacije:



Reakcije terminacije:

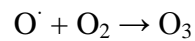
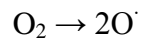


Osim podešavanjem pH medija, na raspad ozona se može utjecati i dodatkom vodikovog peroksida tzv. perokson proces ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$), te UV zračenjem (O_3 / UV). Naime pokazalo se da konjugirana baza H_2O_2 u vrlo malim koncentracijama može izazvati razgradnju ozona na hidroksil radikale mnogo brže nego hidroksid ioni, što je prikazano reakcijama:



Glavni ograničavajući faktor koji utječe na cjeloukupnu djelotvornost procesa ozonacije predstavlja otpor prijenosu tvari između ozona i otopljene organske tvari u vodi. Jedno od rješenja ponudili su Mathews et al. (2004.) primjenom in situ ozon generatora s poroznom elektrodom kojim su u dvostruko kraćem vremenu u usporedbi sa konvencionalnim ozon generatorom postigli 90% obezbojenje vodene otopine bojila Reactive blue 19.

Ozon se dobiva u tzv. ozon generatorima gdje se prema sljedećim jednadžbama pod utjecajem jakog električnog polja molekule kisika cijepaju i nastaje ozon, s iznimkom da je inicijator cijepanja jako električno polje, a ne fotoliza. [20]



6.ZAKLJUČCI

Razne stvari nam ukazuju kako imamo jedan od glavnih problema u svijetu, a to je onečišćenje voda. Onečišćenja voda ubrajaju također i obojenje otpadnih voda. Razne industrije koje koriste razne boje za bojanje određenih tvari, te iste otpadne obojene vode iz samoga pogona ispuštaju u odvode i kanalizacijske sustave, što narušava sustav okoliša i zdravlje ljudi.

Uz razne metode obrade obojenih otpadnih voda, niti jedna u potpunosti ne zadovoljava obezbojenje. Globalna zabrinutost za okoliš potaknula je znanstvenike na razvoj novih procesa za obradu otpadnih voda koji će biti u mogućnosti provesti potpunu mineralizaciju potencijalno toksičnih tvari i niskim troškovima samog procesa obrade. Zadnjih nekoliko godina napredni oksidacijski procesi intenzivno su se počeli istraživati. Utjecajem energije (kemijske ili električne ili energije zračenja) dolazi do stvaranja reaktivnih vrsta; hidroksil radikala u dovoljnoj količini da oksidiraju većinu kompleksnih organskih spojeva koji su prisutni u otpadnoj vodi pod uvjetima atmosferskog tlaka i temperature.

Rastući zahtjev društva za dezinfekcijom i detoksifikacijom onečišćenih voda različitog porijekla, ugrađeni u vrlo stroge pravilnike (npr., Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, N.N. 182/04), doveli su u posljednjih nekoliko desetljeća do razvoja novih i učinkovitijih tehnologija obrade voda. U većini slučajeva, antropogeno onečišćenje voda može se dovesti do zadovoljavajuće razine kvalitete primjenom konvecionalnih postupaka za obradu vode (koagulacija, flokulacija, taloženje, filtracija, oksidacija primjenom klora, ozona i kalijevog permanganata, biološka filtracija). Međutim u nekim slučajevima ovi postupci nisu dovoljni za postizanje zakonom propisane kvalitete obrađene vode. Na primjer uočeno je da se obojene otpadne vode ne mogu jednostavno obezbojiti nekim od ovih postupaka.

UV zračenje uz dodatak raznih oksidansa pospješuje obezbojenje voda te demineralizaciju. Ultraljubičasto zračenje obuhvaća elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama manjim od onih koje ima vidljiva svjetlost, ali većim od onih koje imaju X-zrake, u rasponu od 10nm do 400nm i energija fotona od 3eV do 124 eV. Ultraljubičasto zračenje obično se dijeli na UV-A (400-315 nm) ili dugovalno (crno svjetlo), UV-B (315-280 nm) ili srednjevalno i UV-C (<280 nm) ili kratkovalno. Za obradu otpadnih voda najčešće se koristi UV-C zračenje iako se u literaturi može naći i primjena drugih UV zračenja.

UV zračenje uz dodatak H_2O_2 kao oksidansa: vodikov peroksid ne pokazuje nikakav oksidacijski afinitet prema organskom opterećenju vode, međutim njegova kombinacija s UV zračenjem povećava učinkovitost uklanjanja onečišćivala u usporedbi sa samim UV procesom. Primjena ovog procesa temelji se na dva mehanizma, prvi je apsorpcija energije UV zračenja što dovodi do prelaska molekula prirodne organske tvari iz osnovnog stanja u pobuđeno stanje te rezultira pucanjem veza. Drugi je reakcija prirodne organske tvari s hidrosilnim radikalima koji su nastali fotolitičkim cijepanjem veza vodikovog peroksida. Valja napomenuti da je koncentracija vodikovog peroksida važan parametar koji utječe na dekolorizaciju, razgradnju i mineralizaciju obojenih otpadnih voda UV/ H_2O_2 postupkom.

UV zračenje uz dodatak O_3 kao oksidansa: osim vodikovog peroksida kao oksidansa za poboljšanje učinkovitosti procesa UV zračenja za obradu otpadnih voda, također se može koristiti i ozon. U potpunosti kao i UV/ H_2O_2 proces, tako je i UV/ O_3 proces učinkovita metoda za obradu otpadne vode. Molarni apsorpcijski koeficijent ozona na istoj valnoj duljini od 254 nm, mnogo je veći nego kod vodikovog peroksida. Brzina raspada ozona je puno veća od brzine raspada vodikovog peroksida. U usporedbi s brzinom raspada ozona iniciranog hidroperoksidnim ionima, fotoliza vodikova peroksida je vrlo spor proces, stoga je pri neutralnoj pH-vrijednosti reakcijski put vjerovatno glavni put raspada H_2O_2 nastalog u UV/ O_3 postupku.

UV zračenje uz dodatak H_2O_2 i O_3 kao oksidansa: dodatak vodikovog peroksida UV/ O_3 procesu rezultira ubrzanjem raspada ozona. Veća je učinkovitost kombinacijom nekoliko mehanizama razgradnje organskog onečišćenja: fotoliza UV zračenjem, direktna oksidacija vodikovim peroksidom, direktna ozonacija, te djelovanje hidroksil radikala. Ujedno je to i temeljna ideja perokson postupka – dodatak vodikova peroksida ozoniziranim vodenim otopinama unaprjeđuje raspad ozona u kojem nastaju hidroksilni radikali. Udio HO_2^- iona u otopini ovisi o pH-vrijednosti i prema tome, brzina raspada ozona inducirana hidroperoksidnim ionom raste s porastom pH – vrijednosti.

U usporedbi ova tri napredna oksidacijska procesa, svaki je dobar na svoj način, međutim proces UV zračenja uz dodatak H_2O_2 i O_3 kao oksidansa postignuto je potpuno obezbojenje obojenih otpadnih voda te potpuna demineralizacija. Stoga je važno poticati napredne oksidacijske procese kao metode pročišćavanja obojenih otpadnih voda kako bi sačuvali zdravlje ljudi i okoliš.

LITERATURA

- [1] http://bs.wikipedia.org/wiki/Otpadna_voda
- [2] <http://www.ekologija.com.hr/posljedice-oneciscenja-vode/>
- [3] https://hr.wikipedia.org/wiki/Pro%C4%8Di%C5%A1%C4%87avanje_vode
- [4] <http://www.coor.ba/public/down/otpadivoda.pdf>
- [5] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Bojilo>
- [6] http://hr.swewe.net/word_show.htm/?87271_1&Sinteti%C4%8Dke_boje
- [7] http://hr.wikipedia.org/wiki/Prehrambeni_aditivi
- [8] http://www.unizg.hr/ректорова/upload_2013/Organska%20sintetska%20bojila%20u%20odabranim%20proizvodima%20za%20osobnu%20higijenu%20-%20negativan%20utjecaj%20na%20zdravlje%20i%20okoli%C5%A1.pdf
- [9] <file:///D:/Download/eZeoliti+cudo+koje+dolazi+iz+prirode.pdf>
- [10] <https://vesnamihajlovicblog.wordpress.com/2011/12/20/sta-je-zeolit-mineral-buducnosti/>
- [11] http://bs.wikipedia.org/wiki/Hidroksil_radikal
- [12] http://hr.wikipedia.org/wiki/Ultraljubi%C4%8Dasto_zra%C4%8Denje
- [13] <file:///D:/Download/387.pdf>
- [14] [file:///D:/Download/Tekstil_1_6_2012_peternel%20\(3\).pdf](file:///D:/Download/Tekstil_1_6_2012_peternel%20(3).pdf)
- [15] http://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=104349
- [16] <https://bs.wikipedia.org/wiki/Titanij-dioksid>
- [17] file:///D:/Download/100_106pavic_4_2010.pdf
- [19] http://www.kastijun.hr/index.php?option=com_content&view=article&id=127&Itemid=76&lang=hr

[20]

http://www.pbf.unizg.hr/zavodi/zavod_za_prehrambeno_tehnolosko_inzenjerstvo/laboratorij_za_biolosku_obradu_otpadnih_voda/nove_metode_u_bioloskoj_obradbi_otpadnih_voda

[21]

http://www.riteh.uniri.hr/zav_katd_sluz/zvd_teh_term_energ/katedra4/Inzenjerstvo_zastite_okolisa/8.pdf

POPIS SLIKA

Slika 1. Točkasti izvor onečišćenja.....	1
Slika 2. Netočkasti izvor onečišćenja.....	1
Slika 3. Biljka kana.....	3