

Sodobni postopki odstranjevanja mikroonesnaževal iz odpadne vode

Andreja Žgajnar Gotvajn, Igor Boševski

Kemikalije in mikroonesnaževala

Živimo v svetu, kjer prevladujejo kemikalije. To je posledica intenzivnega tehnološkega razvoja, ki omogoča načrtovanje in proizvodnjo velike množine različnih snovi, globalno trgovanje z njimi in njihovo uporabo v vsakdanjem življenju. V zadnjih petdesetih letih je bilo proizvedenih več kot sto milijonov organskih in anorganskih snovi, pri čemer njihovega vpliva na okolje ne poznamo vedno dobro. Snovi, ki so bile že pred desetletji prepovedane, lahko še vedno najdemo v okolju in živih organizmih, saj se nekatere izmed njih kopičijo, tudi v organizmih, lahko so strupene, mutagene ali pa delujejo kot hormonski motilci (Martín-Pozo in sod., 2021). Hkrati lahko snovi, nastale na industrijskih območjih, potujejo v oddaljene, sicer neokrnjene dele sveta in vplivajo na tamkajšnje ekosisteme. Zato reševanje teh

izzivov že dolgo ni samo naloga posamezne države, ampak se teh problemov lotevamo na globalni ravni (REACH, 2006).

V okolju se pojavljajo različna mikroonesnaževala, kot so na primer rastlinska zaščitna sredstva (pesticidi, herbicidi), snovi iz izdelkov za osebno nego, farmacevtske učinkovine ter različne industrijske kemikalije, ki se pojavljajo v tako majhnih koncentracijah, da smo jih zaznali šele v zadnjih letih z ustreznim načinom vzorčevanja ter uporabo modernih analiznih tehnik. Problematični so na primer obstojni antibiotiki, saj že zelo majhne koncentracije spodbujajo razvoj genov odpornosti v okolju (Yu in sod., 2009). Med pomembnejšimi viri teh genov so iztoki očiščene vode in odpadno blato iz komunalnih čistilnih naprav oziroma naprav za čiščenje odpadne vode iz živalskih farm. Ko

Slika 1: Pot mikroonesnaževal v okolju.



antibiotiki vstopijo v okolje, delujejo tudi neposredno baktericidno, se pravi, da uničujejo bakterije, in bakteriostatično, kar pomeni, da zavirajo rast bakterij, to pa lahko povzroči tudi izginotje nekaterih populacij mikroorganizmov in s tem njihove vloge v ekosistemu.

Te snovi največkrat niso biorazgradljive ali pa se v konvencionalni komunalni čistilni napravi, ki temelji na biološkem načinu čiščenja z delovanjem mikroorganizmov, zgolj adsorbirajo na biološko blato (slika 1). Zato moramo te snovi najprej kemijsko razgraditi do stopnje, da postanejo biorazgradljive. Če to iz tehničnih ali ekonomskih razlogov ni izvedljivo, lahko vpeljemo dodatne stopnje čiščenja tudi pred konvencionalnim biološkim čiščenjem in po njem. Za to pa so primerni predvsem napredni oksidacijski procesi.

Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (*AOP, Advanced Oxidation Processes*) temeljijo na visokem oksidacijskem potencialu hidroksilnega radikala ($\bullet\text{OH}$) ter se med seboj razlikujejo glede na način tvorbe tega radikala. Hidroksilni radikali so za uporabo v industrijskem merilu zelo primerni, ker niso strupeni niti korozivni ter ne tvorijo dodatnih odpadkov. Ker imajo zelo kratko življenjsko dobo, njihovo delovanje tudi enostavno reguliramo (Brillas in sod., 2009). Ker reakcije potekajo brez povišanega tlaka ali temperature, lahko imamo tehnologijo oksidacije s hidroksilnimi radikali za okolju prijazno. Hidroksilni

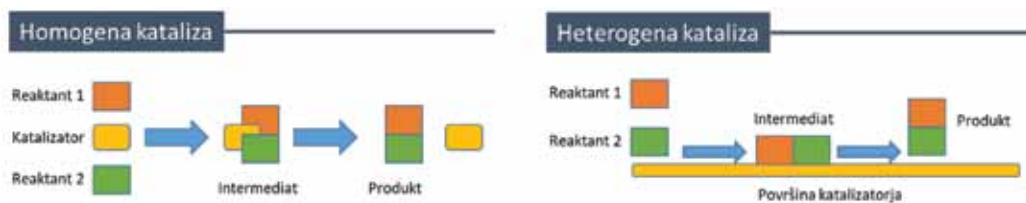
radikali hitro reagirajo z večino organskih snovi, izjema so klorirani alkani (Haag in sod., 1992). V grobem jih delimo na homogene (vsi reaktanti ter morebitni katalizator so v isti fazi, na primer raztopljeni v vodi) in heterogene (reaktanti so v različnih fazah, na primer trden katalizator), pri katerih naprej ločimo tiste, ki potrebujejo zunanji vir energije (sevanje, ultrazvok, električno energijo), in tiste, ki zunanjega vira energije za potek kemijske reakcije ne potrebujejo (Cuerda-Correa in sod., 2020, tabela 1).

Bistvena pomanjkljivost naprednih oksidacijskih procesov so visoki obratovalni stroški zaradi uporabe dragih reagentov in porabe energije (tvorbe ozona ali ultravijolične svetlobe). Običajno so heterogeni procesi manj učinkoviti, saj so omejeni s hitrostjo prenosa reaktantov do aktivnih mest na površini trdne faze (katalizatorja), hitrostjo kemijske reakcije ter sproščanjem nastalih produktov nazaj v tekočo fazo (slika 2).

Homogeni napredni oksidacijski procesi

To so procesi, ki se v industrijskem merilu največkrat uporabljajo za pripravo pitne vode, čiščenje komunalne in industrijske odpadne vode, obdelavo odpadnega blata iz komunalnih čistilnih naprav ter za postopke recikliranja in ponovne uporabe vode. Pomembno mesto ima uporaba ozona, to je ozonacija. Proizvedemo ga na mestu uporabe z električnim praznjenjem iz zraka ali kisika in prilagodimo različnim aplikacijam. Ozon je močan oksidant, ki reagira z velikim številom organskih in anorganskih

Slika 2: *Homogena in heterogena kataliza.*

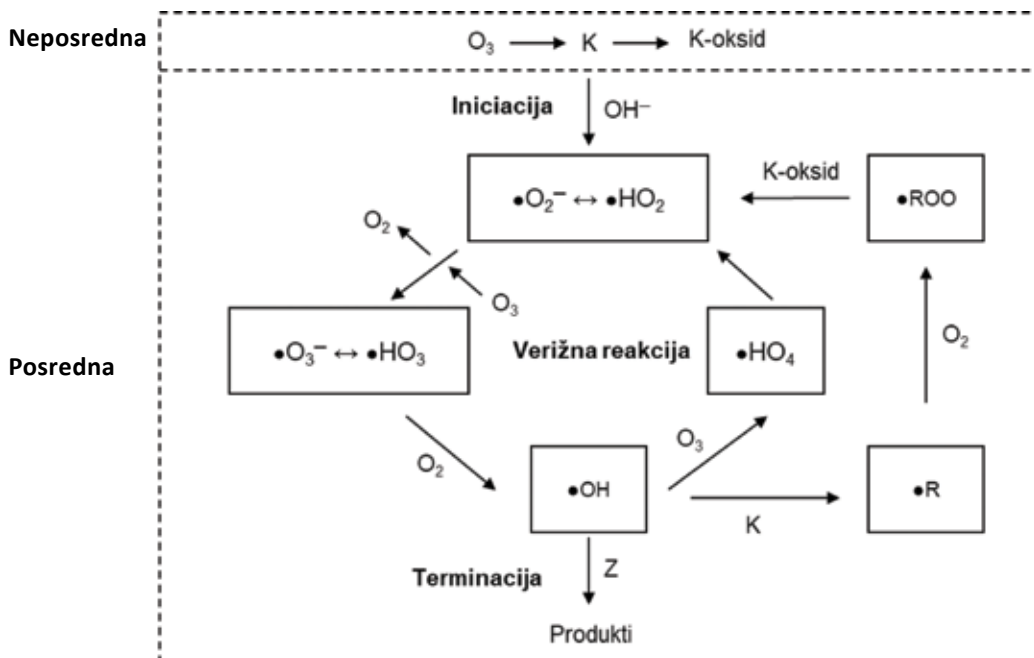


| Splošno ime procesa | Vir hidroksilnih radikalov |
|--|---|
| Fotoliza | UV svetloba |
| Procesi, ki temeljijo na ozonu | O ₃ O ₃ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /H ₂ O ₂ /UV |
| Procesi, ki temeljijo na vodikovem peroksidu | H ₂ O ₂ /UV H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton) H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ (Fentonu podoben) H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (Foto-Fenton) |
| Heterogena fotokataliza | TiO ₂ /UV TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂ |
| Sonokemijska oksidacija | Ultrazvok 20 kHz – 2 MHz (sonoliza v vodnem mediju) |
| Elektrokemijska oksidacija | Električni tok, 2-20A elektroliza v vodnem mediju |

Tabela 1: Klasifikacija naprednih oksidacijskih procesov glede na vir hidroksilnih radikalov (Cuerda-Correa in sod., 2020).

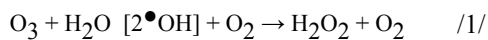
Slika 3: Model reakcij za neposredno in posredno ozonacijo (Staelin in sod., 1983).

Z: zaviralec reakcije, R: reakcijski produkt; K: mikroonesnaževalo.



snovi, torej tudi z mikroonesnaževali. Redoks potencial ozona je velik ($E^\circ = 2,8$ volta pri 25 stopinjah Celzija), med plini ima večji potencial samo še fluor ($E^\circ = 3,05$ volta pri 25 stopinjah Celzija). Ozon sam po sebi ne tvori strupenih stranskih produktov, saj je končni produkt njegovega razpada kisik. Strupeni in nevarni produkti lahko nastanejo kot posledica oksidacije snovi, ki jo želimo razgraditi ali odstraniti. Reakcije z ozonom so lahko neposredne (reakcija molekule z ozonom) ali posredne (reakcija molekule s hidroksilnimi radikali, ki se tvorijo iz ozona), kar vodi do različnih oksidacijskih produktov. Slika 3 kaže pregled obeh poti reakcij ter njuno medsebojno povezanost (Staehelin in sod., 1983).

Ozon lahko kombiniramo tudi z ultravijolično svetlobo, ki povzroči tvorbo več hidroksilnih radikalov v krajšem času, hkrati pa ultravijolična svetloba pospeši hitrost kemijskih reakcij oksidacije mikroonesnaževal (Peyton in sod., 1988):

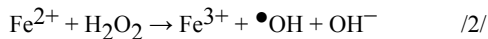


Tak način v industrijskem merilu zaradi velike porabe energije ni zelo razširjen, zato tudi ni na voljo veliko podatkov o njegovi učinkovitosti. Ozon lahko kombiniramo tudi z vodikovim peroksidom (H_2O_2), ki pospeši razpad ozona in nastanek hidroksilnih radikalov. Dodatno učinkovitost dosežemo s kombinacijo vseh treh, ozona, peroksida in ultravijolične svetlobe, s čimer spodbudimo sočasni potek različnih kemijskih reakcij, ki prispevajo k tvorbi hidroksilnih radikalov.

Vodikov peroksid je zelo razširjen in se pogosto uporablja za obdelavo vode tudi samostojno, saj deluje ne samo kot oksidant onesnaževal, pač pa tudi kot sredstvo za dezinfekcijo in odstranjevanje neprijetnih vonjav. Učinkovit je v širokem pH-območju ter ne tvori soli ali strupenih stranskih produktov. S kombinacijo vodikovega peroksida in ultravijolične svetlobe ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) učinkovitost procesa še povečamo, saj kombiniramo

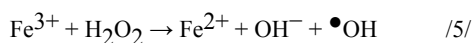
dva kemijska procesa, in sicer posredno in neposredno ultravijolično fotolizo raztopljenih onesnaževal ter njihove reakcije s hidroksilnimi radikali, ki se tvorijo ob homolizi O-O vezi vodikovega peroksida. Skupni učinek je močno odvisen od valovne dolžine in intenzivnosti ultravijolične svetlobe kot tudi od lastnosti odpadne vode - pH in koncentracije onesnaževal (Cuerda-Correa in sod., 2020).

Tudi Fentonov reagent ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) je zelo uporabna tehnika za odstranjevanje organskih onesnaževal predvsem iz industrijske odpadne vode, ki vsebuje specifična onesnaževala. Dodatek železove soli kot katalizatorja v prisotnosti vodikovega peroksida je ena od klasičnih metod tvorbe hidroksilnih radikalov ($\bullet\text{OH}$), pri čemer največjo moč oksidacije dosežemo v kislem območju, pri pH med 3 in 5. Čeprav mehanizem oksidacije organskih snovi s Fentonovim reagentom ni podrobno raziskan, veljajo za splošno sprejete naslednje ključne reakcije (Walling, 1975):



Pri tem je R organska snov, P1 in P2 pa intermedijata oziroma končna produkta oksidacije. Prvi reakcijski mehanizem /2/ tvori hidroksilne radikale, ki kasneje reagirajo z organsko molekulo v reakciji /4/. To je tudi glavni mehanizem razgradnje v Fentonovem procesu. Železo lahko dodamo v raztopljeni obliki (homogeni proces) ali v trdni fazi v obliki granul ali nanešenega na nosilcu (heterogeni proces), s čimer zmanjšamo količino nezaželenega stranskega produkta procesa, blata Fe^{3+} oksidov. Fentonov reagent lahko oksidira veliko aromatskih (fenoli, poliofenoli in tako dalje) in alifatskih (alkoholi, aldehidi in tako dalje) organskih onesnaževal. Brez prisotnosti železovih ionov se hidroksilni radikali ne tvorijo. Ko

koncentracija železovih ionov in vodikovega peroksida narašča, narašča hitrost oksidacije organskih snovi. Z naraščanjem temperature nad 40 stopinj Celzija učinkovitost reagenta pade zaradi pospešenega razpada peroksida na kisik in vodo. Fentonova oksidacija je neučinkovita v bazičnem mediju, in sicer zaradi pretvorbe železa iz hidratne v koloidno obliko, ki katalitsko razgrajuje vodikov peroksid na kisik in vodo brez tvorbe hidroksilnih radikalov. Reakcijo lahko pospešimo z uporabo ultravijolične svetlobe (Foto-Fenton), ki pospeši tvorbo hidroksilnih radikalov, torej zmanjša potrebo po peroksidu v primerjavi s konvencionalnim procesom. Glavna pomanjkljivost Fentonove oksidacije je visoka cena reagentov H_2O_2 in Fe^{2+} , zato se iščejo možnosti, da se Fe^{2+} nadomesti s Fe^{3+} , ki je cenejše – v tem primeru govorimo o Fentonu podobnih procesih. Hidroksilni radikali se v tem sistemu tvorijo po sledeči reakciji (Gallard in sod., 2000):



V naprednih oksidacijskih procesih lahko kot vir energije poleg svetlobe uporabimo tudi ultrazvok (UZ), to so zvočni valovi s frekvencami, višjimi od tistih, ki jih zaznava človeško uho (16 kilohercov), in nižjimi od 1 gigaherca. Ultrazvok z visoko frekvenco in majhno intenzivnostjo ne povzroča fizikalno-kemijskih sprememb v mediju, v katerem ga uporabljajo, na primer medicinski diagnostiki. Ultrazvok velike intenzivnosti lahko reagira z medijem na fizikalni (na primer pomoč pri tvorbi emulzije, čiščenju, razplinjevanju) ali na kemijski način (sinteza organskih spojin, razgradnja onesnaževal in tako dalje) (Cuerda-Correa in sod., 2020). V postopkih odstranjevanja onesnaženja iz odpadne vode uporabljajo ultrazvok s frekvenco od 20 do 2 megaherca, ki povzroči kavitacijo, to je pojav tvorbe, rasti in implozije mikromehurčkov vodne pare v tekočini, ki se pojavi v času nekaj milisekund in ob tem

sprošča veliko količino energije (Gogate in sod., 2004). Ta povzroči mehanske sile, ki vplivajo na molekule vode in mikroonesnaževal, tvorijo se različni reaktivni radikali in povzročajo cel nabor kemijskih reakcij. Enake učinke lahko dosežemo tudi z lasersko svetlobo ali hitro spremembo pretoka kapljevine – hidrodinamsko kavitacijo.

Za odstranjevanje mikroonesnaževal so učinkoviti tudi elektrokemijski procesi, kjer reagente uvajamo neposredno v odpadno vodo z raztapljanjem elektrod, torej anodno oksidacijo. Električni tok (od 2 do 20 amperov) med dvema elektrodama v vodi povzroči v reakcijskem mediju tvorbo hidroksilnih radikalov, skupaj s proizvodnjo vodikovega peroksida, ki pospeši proces oksidacije. Tako lahko enostavno z regulacijo napetosti na elektrodah ter izbiro ustreznega elektrolita (natrijevega klorida in tako dalje) učinkovito odstranimo mikroonesnaževala in hkrati optimiramo proces.

Heterogeni napredni oksidacijski procesi

Čprav se homogeni Fentonov in Fentonu podoben proces široko uporabljata zaradi velike učinkovitosti in razmeroma preprostega rokovanja, imata oba pomembno pomanjkljivost zaradi tvorbe blata in ozkega območja optimalnega pH. To pomanjkljivost lahko vsaj delno odpravimo z uporabo heterogenega Fentonovega procesa, kjer reakcija poteka med vodikovim peroksidom in trdnim Fe^{3+} v različnih oblikah; na primer Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ali $\alpha\text{-FeOOH}$. Katalizator je lahko v obliki delcev v vodi ali pa vezan na trden nosilec. Heterogeni proces je manj učinkovit od homogenega, predvsem zaradi omejitev pri masnem transportu, zato v zadnjem času iščejo bolj učinkovite kovinske okside, ki bi lahko nadomestili železo: Mn_3O_4 , WMoO , FeCuO_2 , NiCuO_2 in tako dalje. Ti pospešijo reakcijo oksidacije onesnaževal ter razširijo optimalna pH-območja vse do 10, kjer konvencionalni sistem odpove zaradi obarjanja Fe^{3+} v obliki različnih hidroksidov (Zhang in sod., 2019).

Med heterogene napredne oksidacijske procese uvrščamo še fotokatalizo, ki jo definiramo kot pospešitev fotokemijske reakcije v prisotnosti katalizatorja, to je polprevodnika, ki ga aktivira absorbirana svetloba. Najpogosteje se uporablja titanov dioksid (TiO_2), predvsem zaradi svoje dobre kemijske obstojnosti in nizke cene (Gogate in sod., 2004). Glavne prednosti teh procesov so, da lahko potekajo pri povišanem tlaku, sobni temperaturi in s sončno svetlobo. Pomembna sta tudi nizka cena in možnost recikliranja katalizatorja, težave pa so povezane z zagotavljanjem enakomernega obsevanje po celotni površini katalizatorja in njegovim odstranjevanjem iz očiščene odpadne vode po končani reakciji (Cuerda-Correa in sod., 2020). Včasih se v sistem doda tudi vodikov peroksid (H_2O_2), kar še prispeva k učinkovitosti procesa.

Zaključek

Napredni oksidacijski procesi izrabljajo prednost velike oksidacijske sposobnosti hidroksilnega radikala ($\bullet\text{OH}$) za oksidacijo organskih molekul v tehnično nezahtevnih razmerah, to je pri običajnem tlaku in temperaturi. Še posebej so te tehnike uporabne za odstranjevanje mikroonesnaževal, ki so večinoma biološko nerazgradljive kemikalije in se v okolju zaradi svojih specifičnih lastnosti tudi (bio)akumulirajo ter imajo različne, še ne dobro poznane, tudi dolgotrajne škodljive vplive. Ti nezaželeni vplivi, kamor na primer uvrščamo tudi razvoj odpornosti proti antibiotikom, so jasno sporočilo moderni družbi, da mora širjenje teh snovi v okolje bolje nadzorovati ter predvsem preprečiti, k čemer teži tudi razvoj zakonodaje. Napredni oksidacijski procesi čiščenja odpadne vode imajo pri tem pomembno mesto.

Literatura:

Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M. A., 2009: *Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry*. *Chemical Reviews*, 109: 6570–6631.

Cuerda-Correa, E. M., Alexandre-Franco, M. F.,

Fernández-González, C., 2020: *Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview*. *Water*, 12 (1): 102.

Gallard, H., De Laat, J., 2000: *Kinetic modelling of Fe(III)/ H_2O_2 oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound*. *Water Research*, 34: 3107–3116.

Gogate, P. R., Pandit, A. B., 2004: *A review of imperative technologies for wastewater treatment: Oxidation technologies at ambient conditions*. *Advances in Environmental Research*, 8: 501–551.

Haag, W. R., Yao, D. C. C., 1992: *Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants*. *Environmental Science & Technology*, 26: 1005–1013.

Martín-Pozo, L., Gómez-Regalado, M. C., Moscoso-Ruiz, I., Zafra-Gómez, A., 2021: *Analytical methods for the determination of endocrine disrupting chemicals in cosmetics and personal care products: A review*. *Talanta*, 234: 122642.

Peyton, G. R., Glaze, W. H., 1988: *Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone*. *Environmental Science & Technology*, 22: 761–767.

REACH, Uredba ES št 1907/2006 Evropskega parlamenta in Sveta z dne 18. decembra 2006 o registraciji, evalvaciji, avtorizaciji in omejevanju kemikalij (REACH), o ustanovitvi EU agencije za kemikalije ...

Staelin, J., Hoigne, J., 1983: *Reaktionsmechanismus und kinetik des ozonzerfalls im Wasser in geogewert organischer stoffe*. *Vom Wasser*, 62: 337–348.

Yu, D., Yi, X., Ma, Y., Yin, B., Zhuo, H., Li, J., Huang, Y., 2009: *Effects of administration mode of antibiotics on antibiotic resistance of Enterococcus faecalis in aquatic ecosystems*. *Chemosphere*, 76 (7): 915–920.

Walling, C., 1975: *Fenton's Reagent Revisited*. *Accounts of Chemical Research*, 8: 125–131.

Zhang, N., Chen, J., Fang, Z., Tsang, E. P., 2019: *Ceria accelerated nanoscale zerovalent iron assisted heterogenous Fenton oxidation of tetracycline*. *Chemical Engineering Journal*, 369: 588–599.

Slovarček:

Akumulacija. Zbiranje, kopičenje snovi na določenem mestu.

Bioakumulacija. Zbiranje, kopičenje snovi v tkivih in/ali organih živih organizmov (bakterij, rastlin, živali, človeka).

Mikroonesnaževala. Biološka ali kemična onesnaževala, ki zaradi človekovih dejavnosti pridejo v površinske vode, podtalnico

ali tla v nizkih, mikrogramskih koncentracijah, sledovih.

Homogeni proces. Proces, kjer so vse komponente reakcije v isti fazi; na primer kapljevina, plin.

Heterogeni proces. Proces, kjer komponente reakcije niso vse v isti fazi; na primer kapljevina in plin.

Hormonski motilci. Snovi, ki motijo delo-

vanje žlez z notranjim izločanjem, tako da posnemajo delovanje naravnih hormonov v telesu.

Biorazgradnja. Razgradnja snovi z delovanjem živih organizmov v običajnih razmerah v okolju. Produkti biorazgradnje so za okolje sprejemljivi, na primer voda, ogljikov dioksid in biomasa.



Andreja Žgajnar Gotvajn je profesorica za področje okoljskega inženirstva na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani ter vodja programskega sveta doktorskega študija Varstvo okolja. Njeno raziskovalno delo je osredotočeno na ravnanje s trdnimi odpadki, raziskave biološke razgradljivosti in ekotoksičnosti kemikalij in odpadnih vod, oceno tveganja in študij različnih načinov čiščenja odpadne vode, njenega recikliranja in ponovne uporabe.



Igor Boševski je doktoriral na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani, kjer se raziskovalno ukvarja s tehnikami napredne oksidacije pri odstranjevanju mikroonesnaževal. V svoji poklicni karieri se je ukvarjal tudi s tehnikami čiščenja odpadne vode in odstranjevanja odpadkov, problematiko farmacevtskih učinkovin v okolju, pa tudi s sistemi okoljskega vodenja po standardih ISO, upravljanjem energetske učinkovitosti, ogljičnim odtisom in splošnimi vidiki trajnostnega razvoja v industriji

Smo odkrili planet zunaj naše galaksije? • Naše nebo

Smo odkrili planet zunaj naše galaksije?

Mirko Kokole

Odkritje novega planeta že dolgo ni več posebna novica, saj smo jih do danes odkrili že skoraj pet tisoč. Poznamo vse od orjaških planetov velikosti Jupitra do majhnih Zemlji podobnih. Te planete pa združuje eno dejstvo, vsi se nahajajo v naši galaksiji. To ni nič presenetljivega. Popolnoma razumljivo

je, da bomo najprej našli nam najbližje in največje planete. Ob misli, da bi lahko našli planet zunaj naše galaksije, bi marsikateri astronom zamahnil z roko in rekel: »To je nemogoče.« V nam najbližjih galaksijah komaj ločimo zvezde med seboj, ker je naše vidno polje tako zelo ozko, kako bomo