

CHEMICKÝ PRŮMYSL

PRAKTICKÁ APLIKACE TECHNIKY FOTOCHEMICKÉ OXIDACE H_2O_2 /UVC PRO ČIŠTĚNÍ KONTAMINOVANÝCH PODZEMNÍCH VODPAVEL MAŠÍN^a, PAVEL KRYSTÝNÍK^{b,c}
a RADIM ŽEBRÁK^a^a Dekonta a.s., Dřetovice 109, 273 42 Stehelčevy, ^b Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 135/1, 165 02 Praha 6-Suchbát, ^c Fakulta životního prostředí UJEP, Králova výšina 7, 400 96 Ústí nad Labem
krystynik@icpf.cas.cz

Došlo 15.4.14, přepracováno 12.2.15, přijato 10.4.15.

Klíčová slova: fotochemická oxidace, peroxid vodíku, ultrafialové záření, hydroxylový radikál

Obsah

1. Úvod
2. Princip technologie fotochemické oxidace a popis pilotního zařízení
3. Pilotní dekontaminace podzemních vod z vybraných lokalit
 - 3.1. Chlorované alifatické uhlovodíky
 - 3.2. Nepolární a polyaromatické uhlovodíky
 - 3.3. Anilin, nitrobenzen
4. Možnosti praktického využití fotochemické oxidace H_2O_2 /UVC pro čištění kontaminovaných podzemních vod
5. Závěr

1. Úvod

V současné době existuje široké spektrum používaných dekontaminačních technologií, pro odstraňování různých druhů kontaminantů z podzemní vody, které využívají rozličné fyzikálně-chemické či mikrobiologické procesy odstraňování znečištění¹. Veliké výzkumné úsilí je věnováno vývoji a optimalizaci metod využívajících chemickou oxidaci (ISCO), kdy jsou přímo do kontaminačního mraku v horninovém prostředí injektována různá oxidační činidla KMnO_4 , H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fentonovo činidlo), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, apod.², pro cílený rozklad nežádoucích polutantů. Značnou nevýhodou je vnášení cizorodých látek a obtížný monitoring celého dekontaminačního procesu v horninovém prostředí³. Zejména probíhá řada konkurenčních reakcí s necílovou maticí (např. na rozklad huminových látek či oxidace anorganických oxidů), které významně zvyšují

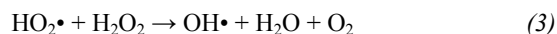
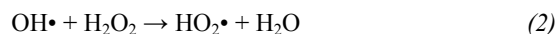
spotřebu oxidačních činidel a mohou napomoci tvorbě karcinogenních sloučenin⁴. Největší problémy pak představuje oxidace chromitých iontů na toxické chromany či dichromany Cr^{6+} (cit.⁵).

V tomto příspěvku je představena *ex-situ* technologie fotochemické oxidace, jejímž principem je rozklad molekul H_2O_2 účinkem krátkovlnného UV-C záření na hydroxylové radikály ($\bullet\text{OH}$ radikály), které představují silné oxidační činidlo, umožňující rozklad většiny organických struktur. Značnou výhodou oproti metodám ISCO je kvantitativní rozklad H_2O_2 , čímž ve vyčištěné vodě nezůstává zbytková koncentrace oxidačního činidla. Ve spojení s hydraulickou bariérou představuje uvedená technologie specifické uspořádání reaktivní chemické bariéry, s dekontaminací mimo saturovanou zónu.

Metoda UV-C/ H_2O_2 je pro svou schopnost úplně oxidovat široké spektrum organických látek ve vodách předmětem výzkumného zaměření mnoha vědeckých týmů. Souza a spol.⁶ využívají tuto technologii pro rozklad atrazinu ve vodách, kde také sledují možnosti nežádoucího zachytu aktivních radikálů. Jiné týmy^{7–9} odstraňovaly modelové znečištění azobarviv studovanou technologií. Případně se touto technologií odstraňovaly neionogenní surfaktanty¹⁰ nebo endokrinní disruptory¹¹. Tyto práce sice zahrnují zajímavé spektrum látek, nicméně všechny jsou aplikovány v laboratorním měřítku na modelových kontaminacích. Příkladem poloprovozního ověřování ve větším měřítku je degradace diethylftalátu ve vsádkovém poloprovozním fotoreaktoru¹², nicméně opět se jedná o laboratorně připravenou kontaminaci. Účelem předloženého příspěvku je ukázat praktickou využitelnost metodiky v poloprovozním uspořádání na ryze reálně kontaminovaných systémech.

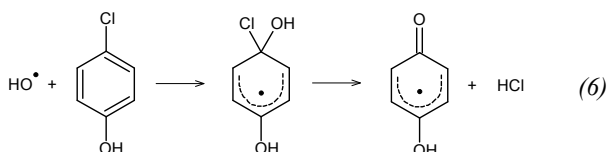
2. Princip technologie fotochemické oxidace a popis pilotního zařízení

Principem fotochemické oxidace je rozklad peroxidu vodíku působením krátkovlnného ultrafialového záření ($\lambda = 100\text{--}280\text{ nm}$) na hydroxylové radikály, které se účastní vlastní reakce s organickými látkami. Zjednodušený popis udávající následující rovnice¹³:

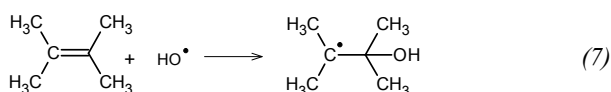


kde rovnice (1) ukazuje přímý rozklad molekuly peroxidu vodíku, rovnice (2) a (3) popisují jejich další vzájemné reakce za vzniku superoxidového a následně opět hydroxy-

lového radikálu. Rovnice (4) ukazuje možnost rekombinace superoxidových radikálů za opětovného vzniku peroxidu vodíku¹⁴. Rovnice (5) pak zobrazuje možnost rekombinace hydroxylových radikálů za vzniku peroxidu vodíku, která musí být také brána v úvahu¹⁵. Hydroxylové radikály pak reagují s organickými látkami rozpuštěnými ve vodě řetězovými reakcemi a jsou schopny je úplně zoxidovat až na neškodné anorganické produkty, tj. CO₂ a H₂O, přičemž v případě substituovaných uhlovodíků také příslušné minerální kyseliny. Mechanismus reakce hydroxylového radikálu s organickou látkou je závislý na typu organické molekuly¹⁶. Příklad ataku molekuly 4-CP, jako běžné modelové sloučeniny pro fotochemické oxidace je znázorněn rovnicí (6):

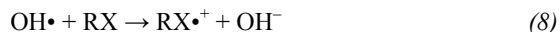


Rovnicí (6) však oxidace hydroxylovým radikálem nekončí a pokračuje dále přes různé reakční meziprodukty až na CO₂, H₂O a příslušné minerální kyseliny nebo volné ionty. Oxidace polyaromatických uhlovodíků bude vedena podle mechanismu podobnému oxidaci uhlovodíků s násobnou vazbou. Ta probíhá mechanismem elektrofilní adice:

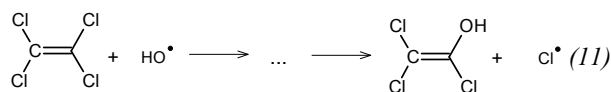
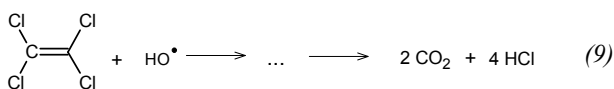


Oxidace polyaromatických uhlovodíků tímto mechanismem povede k postupné adici na uhlíky, po jejichž obsazení následuje rozrušení cyklicity a postupná oxidace bez vzniku jiných finálních produktů, než CO₂ a H₂O. Reakční mechanismus oxidace polyaromátů je velice složitý a i v případě nejjednoduššího polyaromátu naftalenu se jedná o velice komplikovaný sled reakcí¹⁷. Mechanismus prvního kroku oxidace na dvojnou vazbu je pro základní popis zcela dostačující.

U polychlorovaných uhlovodíků může probíhat následujícím způsobem:



Hydroxylový radikál odtrhne z polutantu elektron a dochází k primárnímu vzniku iontových forem. Poté dochází řetězovými reakcemi k postupné úplné oxidaci. Kromě organických a hydroxylových radikálů jsou ve směsi přítomny také chlorové radikály, které vlastní oxidační proces urychlují¹⁸. Příklad oxidace tetrachlorethylenu je popsán následujícími zjednodušenými schématy:

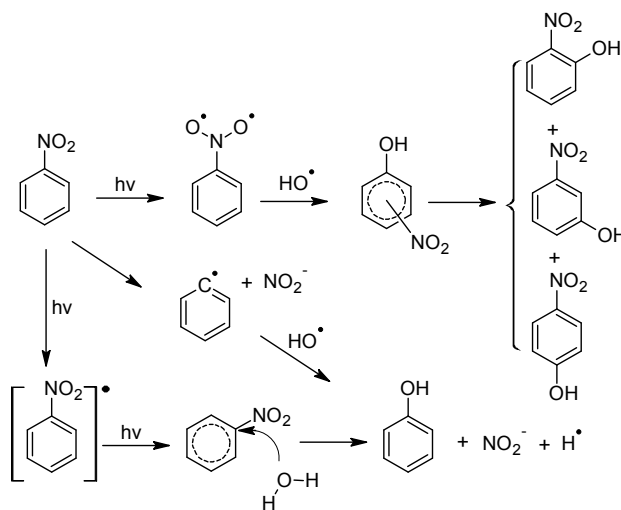


Reakční schéma (9) zobrazuje celkovou rovnici oxidace tetrachlorethylenu, zatímco rovnice (10) a (11) ukazují dílčí kroky možného vzniku chloridových radikálů, které v průběhu oxidačního procesu také vznikají¹⁹.

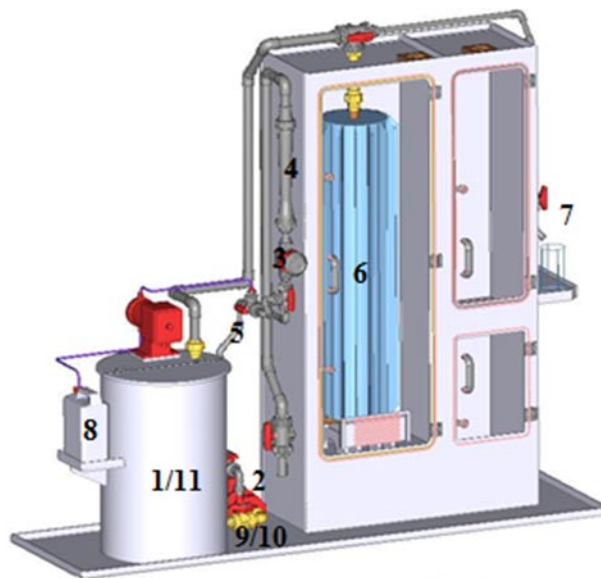
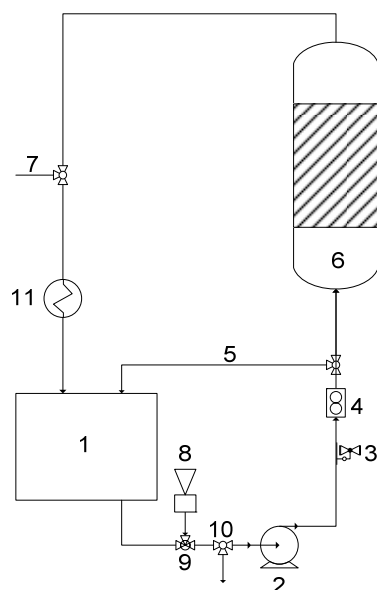
Při oxidaci dusíkatých derivátů aromatických sloučenin se vychází z podobného mechanismu, jako při oxidaci 4-chlorfenolu. Nejprve vzniknou substituované fenoly, které dále podléhají dalším oxidačním reakcím. Navržený reakční mechanismus je možno vidět na obr. 1.

Vlastní oxidační reakce probíhaly v fotoreaktoru, jež je tvořený válcovitou trubicí z křemenného skla o délce 1200 mm, průměru 153 mm a tloušťce skla 4 mm. Po obvodu trubice se jako zdroj záření nachází soustava 20 germicidních rtuťových výbojek (Narva, LT 36W/UV-C). Výrobce uvádí²¹, že díky skleněnému filtru nevytváří germicidní zářivky ozon. Vstupní nátoková část reaktoru je opatřena redistributorem a sérií plastových sít, která zajišťují rovnoměrný tok ozařovanou zónou v reaktoru. Vnější plášť fotoreaktoru je tvořen hliníkem a jeho vnitřní strana je potažena vyleštěnou hliníkovou fólií, která zaručuje minimální ztráty při odrazu krátkovlnného UV-C záření. Vnější část reaktorového pláště je opatřena podélnými žebry v celé délce reaktoru a jsou vyhrazeny pro částečný odvod tepla generovaného zářivkami, zbylé teplo je poté regulováno chladicím hadem, který je umístěn v zásobní nádrži (obr. 2).

Z obr. 2 je patrné, že se jedná o recirkulačně pracující vsádkový systém. Znečištěná voda čerpaná z vrtů je nejprve napuštěna do válcové zásobní nádrže s kónickým dnem (není zobrazena) pro odsazení jemných nerozpuštěných



Obr. 1. Navržený mechanismus počátečních kroků oxidace nitrobenzenu²⁰



Obr. 2. Vlevo je schéma uspořádání fotochemické jednotky, vpravo pak náčrtek skutečného vzhledu jednotky. 1 – zásobní nádrž, 2 – odstředivé čerpadlo, 3 – škrtkový ventil, 4 – průtokoměr, 5 – boční větev, 6 – fotoreaktor, 7 – vzorkovací místo, 8 – zásobník H_2O_2 , 9 – mísicí ventil, 10 – výpuště, 11 – chladič had (uvnitř zásobní nádrže)

částic a poté je přečerpána do pracovní nádrže poloproduktu fotochemické jednotky (1) o objemu 100 dm^3 , ze které je pomocí odstředivého čerpadla (2) přes škrtkový ventil (3) dopravována do fotoreaktoru (6) a následně je přiváděna zpět do stejné zásobní nádrže. Celý proces se následně několikrát opakuje v závislosti na množství kontaminace. Před vstupem do fotoreaktoru je do znečištěné vody řízeně dávkován peroxid vodíku z přídatného zásobníku (8), čímž je zajištěn kontinuální přísun hydroxylových radikálů do reakční směsi. Celá poloproduktová fotochemická jednotka zobrazená v pravé části obr. 2 je uložena v kompaktní skříni pro možnost jednoduchého transportu na vybrané lokalitě. Vyčištěná voda odchází přes retenční nádrž, kde dojde k vyrovnání průtoků a její homogenizaci (pH, vodivost, teplota, zbytkové koncentrace polutantů) do povrchového recipientu.

3. Pilotní dekontaminace podzemních vod z vybraných lokalit

Cílem předloženého příspěvku je představit možnost fotochemického $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ čištění kontaminovaných vod pocházejících ze tří různých lokalit s různým složením organické kontaminace. Pro tento účel byly vybrány lokality s níže uvedeným dominantním složením kontaminace podzemních vod:

- chlorované alifatické uhlovodíky (PCE, TCE, DCE),
- ropné látky a polyaromatické uhlovodíky,
- anilin, nitrobenzen.

Poloproduktová fotochemická jednotka $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ byla vždy instalována na konkrétní lokalitě a posléze testována v semikontinuálním režimu za přítomnosti obsluhy, kdy byly postupně optimalizovány jednotlivé parametry procesu fotochemické oxidace – jako jsou průtok fotochemickým reaktorem, doba cirkulace čištěné vody fotoreaktorem, množství a způsob dávkování H_2O_2 (jednorázové, kontinuální, kombinované). Ve vzorcích byl sledován úbytek kontaminace jednak pomocí skupinových ukazatelů TOC (celkový organický uhlík, z angl. total organic carbon), NEL (nepolární extrahovatelné látky) a dále byly analyzovány jednotlivé kontaminující látky. Vyhodnocení a diskuze k jednotlivým testům pilotní fotochemické dekontaminace jsou představeny v níže uvedených kapitolách.

3.1. Chlorované alifatické uhlovodíky

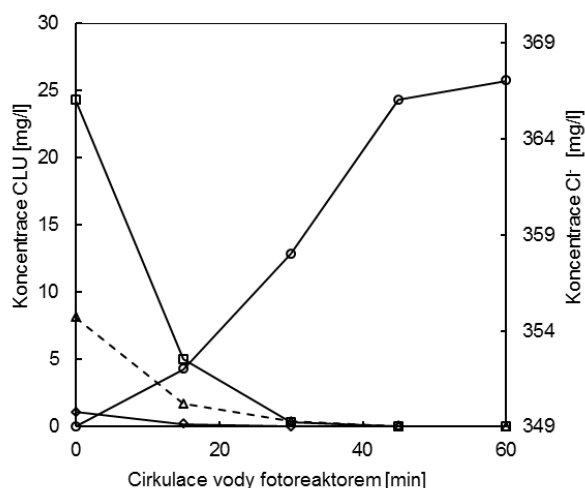
Jako modelová lokalita byl vybrán areál bývalé chemické prádelny a čistírny s dominantním zastoupením trichlorethylenu v podzemní vodě (viz tab. I), který se nachází v průmyslově-obytnej zóně v jihozápadní části Ústí nad Labem. Průměrné koncentrace chlorovaných uhlovodíků a chloridů v technologickém vzorku podzemní vody odebrané pro testy fotochemické $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ oxidace jsou uvedeny v tab. I.

Na obr. 3 je uveden průběh fotochemické oxidace chlorovaných alifatických uhlovodíků po optimalizaci reakčních podmínek – zde se ukázalo nejvhodnější kontinuální dávkování H_2O_2 v množství $1 \text{ ml l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ při průtoku čištěné vody 25 l min^{-1} . Proces rozkladu (mineralizace)

Tabulka I

Vstupní koncentrace chlorovaných uhlovodíků v mg l^{-1} v odebrané podzemní vodě pro pilotní testy fotochemické H_2O_2 /UVC oxidace na lokalitě v Ústí nad Labem

Látka	<i>cis</i> -1,2-dichlorethen	Trichlorethen	Tetrachlorethen	Chloridy	pH
Koncentrace, mg l^{-1}	1,10	24,27	8,14	349,00	7,21



Obr. 3. Průběh procesu fotochemické H_2O_2 /UVC oxidace chlorovaných uhlovodíků v kontaminované podzemní vodě. Režim kontinuálního dávkování H_2O_2 v množství $1 \text{ ml l}^{-1} \text{ h}^{-1}$; $\triangle$ tetrachlorethen, $\square$ trichlorethen, $\diamond$ *cis*-1,2-dichlorethen, $\circ$ chloridy

chlorovaných uhlovodíků byl velice rychlý a takřka po 30 min dochází k jejich účinnému odbourání, kdy účinnost odstranění všech sledovaných chlorovaných uhlovodíků přesahuje 98 %. Účinnost procesu mineralizace chlorovaných uhlovodíků je rovněž dokumentována nárůstem obsahu chloridů v čištěné vodě. Po 45 min je i téměř pozastaven nárůst obsahu chloridů v reakční směsi, což indikuje úplnou destrukci chlorovaných uhlovodíků v dekontaminované vodě. Princip geneze hydroxylových radikálů probíhá v představeném reakčním uspořádání podle rovnic (1)–(4). Mechanismus ataku různých organických látek hydroxylovými radikály je silně závislý na typu atakované

molekuly organické látky tak, jak je popsáno výše v kap. 2.

3.2. Nepolární a polyaromatické uhlovodíky

Druhou testovanou lokalitou byl bývalý závod na zpracování černouhelných dehtů v Ostravě, kde se více než 100 let vyráběly dehtové barvy, základní aromatické uhlovodíky (naftalen, antracen), pyridin, fenol, kyselina karbolová a podobné produkty.

Odebraný technologický vzorek pro poloprovozní testování měl průměrné složení a množství kontaminace uvedené v tab. II, v tab. III je pak uvedeno šest nejvíce převažujících zástupců PAU.

Při sledování úbytku polyaromatických sloučenin je z obr. 4 zřejmé, že jejich odstranění probíhá výrazně pomaleji, než v případě chlorovaných uhlovodíků.

To je způsobeno jednak typem matrice, která je zpracovávána a jednak povahou přítomných kontaminantů. V tomto případě se v podzemní vodě nachází velké množství strukturně složitých značně stabilních organických sloučenin, které jsou obtížněji oxidovatelné než molekuly chlorovaných uhlovodíků s jednoduchými řetězci. Pro oxidaci PAU je tedy nutné dodat do reakční směsi více hydroxylových radikálů, než je tomu v předchozím případě. Zde byl použit režim kombinovaného dávkování H_2O_2 – počáteční přídavek $2 \text{ ml l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a poté kontinuální dávkování $2 \text{ ml l}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Z křivky celkového organického uhlíku (TOC) je patrný jeho výrazný počáteční úbytek, který s prodlužující se dobou cirkulace čištěné vody fotoreaktorem postupně klesá a po 3 h se ustavuje na prakticky konstantní hodnotě. To může být způsobeno jednak vznikem značně stabilních organických molekulárních struktur, které jsou dokonce rezistentní i vůči hydroxylovým radikálům a jednak přirozeným obsahem huminových nebo fulvinových kyselin, které jsou jak známo velmi obtížně

Tabulka II

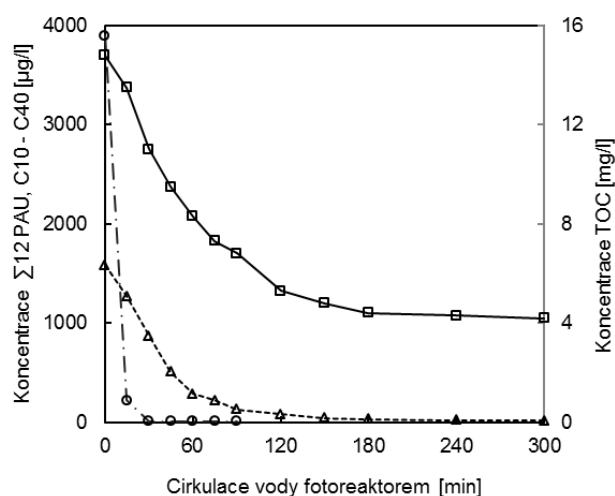
Vstupní koncentrace sledovaných kontaminantů v $\mu\text{g l}^{-1}$ v odebraném technologickém vzorku pro testy fotochemické oxidace na lokalitě v Ostravě

Kontaminant	Σ 12 PAU	Σ BTEX	$\text{C}_{10}\text{--C}_{40}$	TOC
Koncentrace, $\mu\text{g l}^{-1}$	1 585	2 190	3 900	14 800

Tabulka III

Zastoupení majoritních PAU v $\mu\text{g l}^{-1}$ v technologickém vzorku pro testy fotochemické oxidace na lokalitě v Ostravě

Látka	Naftalen	Antracen	Fenantren	Chrysen	Fluoranthén	Pyren
Koncentrace, $\mu\text{g l}^{-1}$	570,6	443,8	221,9	174,35	110,95	63,4



Obr. 4. Kinetický průběh procesu fotochemické $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ oxidace nepolárních a polyaromatických uhlovodíků v podzemní vodě, čerpané na lokalitě v Ostravě. Režim kombinovaného dávkování H_2O_2 do čištěné vody $2 \text{ ml l}^{-1} \text{ h}^{-1}$; $\circ$ C10–C40, $\diamond$ PAU, $\square$ TOC

oxidovatelné jakoukoli technologií. Je nutné zdůraznit, že po 3 h došlo k prakticky úplnému odbourání obtížně rozložitelných PAU, jejichž koncentrace se nacházely na mezi stanovitelnosti. Bylo tak prokázáno, že účinkem fotochemické $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ oxidace lze rozložit i velmi komplikované kontaminanty, jakými jsou polyaromatické uhlovodíky.

3.3. Anilin, nitrobenzen

Ve třetí testované lokalitě byla podzemní voda kontaminována směsí anilinu a nitrobenzenu, které pocházely z výroby nitrobenzenu. Vstupní koncentrace kontaminace v odebraném technologickém vzorku uvádí tab. IV.

Na obr. 5 je znázorněna kinetika odstraňování anilinu a nitrobenzenu, které představovaly největší znečištění podzemní vody ze všech tří představených případů. Pro zajištění účinného odbourání obou kontaminantů tak bylo nutné aplikovat kontinuální dávkování H_2O_2 v množství dokonce $4 \text{ ml l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a výrazně prodloužit dobu cirkulace čištěné vody fotoreaktorem.

Dále je z obr. 5 zřejmé, že oxidace nitrobenzenu probíhá pomaleji než oxidace anilinu. To je jednak způsobeno rozdílným obsahem jednotlivých kontaminantů, neboť

Tabulka IV

Vstupní koncentrace anilinu, nitrobenzenu a benzen v mg l^{-1} v odebraném technologickém vzorku pro testy fotochemické $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ oxidace

Látka	Anilin	Nitrobenzen	Benzen
Koncentrace, mg l^{-1}	13	121	363

jejich koncentrace se liší o jeden řád, ale také povahou obou látek. Nitrobenzen obsahuje substituent II. třídy, který deaktivuje aromatické jádro a znesnadňuje tak jeho další oxidaci. Anilin naproti tomu obsahuje substituent I. třídy, který aromatické jádro aktivuje a jeho oxidaci tak usnadňuje.

Detailně je průběh fotochemické oxidace nitrobenzenu a anilinu ilustrován v tab. V, včetně vývoje produktů procesu mineralizace dusitanových a dusičnanových iontů. Generované dusitanové ionty procházejí svým maximem a následně jsou oxidovány na dusičnany, které jsou z environmentálního hlediska přívětivější. Ačkoliv jsou zde počáteční koncentrace anilinu a nitrobenzenu velmi podobné, je zřejmé z časových údajů v tab. V, že anilin je rozložen rychleji než nitrobenzen. Průběh oxidace deklaruje také úbytek organického dusíku, jehož obsah je systematicky snižován v průběhu reakce.

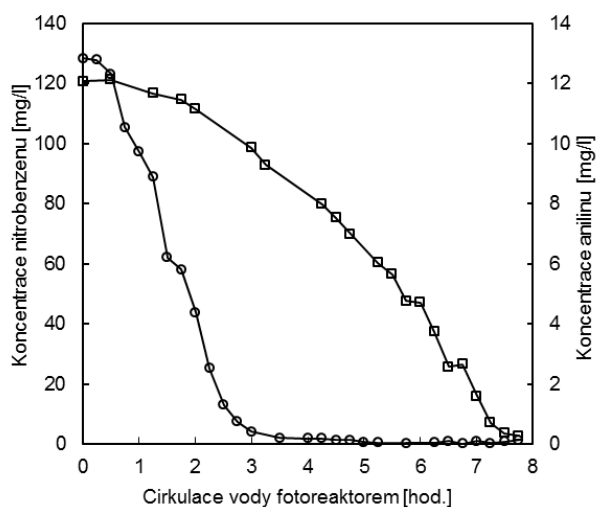
4. Možnosti praktického využití fotochemické oxidace $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ pro čištění kontaminovaných podzemních vod

V předloženém příspěvku je představena aplikace technologie fotochemické $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ oxidace pro čištění podzemních vod kontaminovaných organickými polutanty. Poloprovozní ověřování na reálně kontaminovaných lokalitách prokázalo její vhodné konstrukční uspořádání, technologickou spolehlivost a vysokou účinnost odstranění širokého spektra organických kontaminantů. Vyhodnocením ekonomické náročnosti technologie bylo zjištěno, že největší položku provozních nákladů představuje spotřebovaná elektrická energie a na druhém místě jsou náklady na peroxid vodíku. Na obr. 6 jsou ukázány provozní náklady na čištění 100 dm^3 silně kontaminované vody s obsahem anilinu a nitrobenzenu (viz obr. 5) procesem fotochemické oxidace při zvyšování dávek H_2O_2 . Zde je dobře patrné, že rostoucí přídavek H_2O_2 zkracuje nutnou dobu cirkulace čištěné vody fotoreaktorem a tudíž jsou snižovány náklady na elektrickou energii – provoz germicidních UVC zářivek a oběhových čerpadel. Dávkování

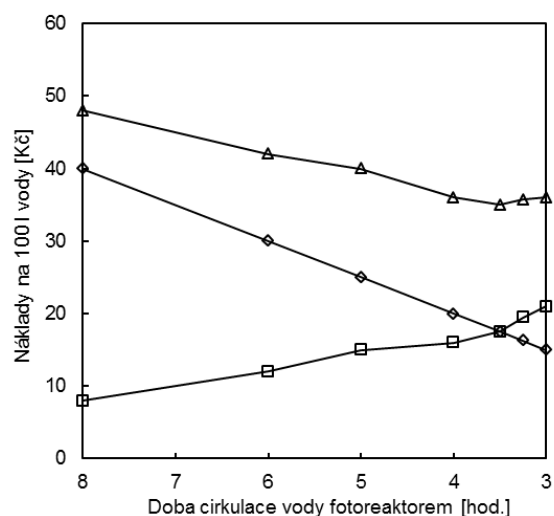
Tabulka V

Nárůst obsahu anorganických iontů NO_2^- a NO_3^- v průběhu fotochemické $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ oxidace směsi anilinu a nitrobenzenu v podzemní vodě. Koncentrace jsou uvedeny v mg l^{-1}

Látka	Konc. [mg l^{-1}] v čase [h]			
	0	1	3	5
Anilin	32,3	7,5	0,5	0,5
Nitrobenzen	36,2	32,7	2,3	0,5
NO_3^-	2,21	11,1	17	25,7
NO_2^-	0,021	1,91	10,6	5,33
N_{org}	10,8	8,3	5,2	3,3



Obr. 5. Porovnání průběhu fotochemické $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ oxidace anilinu a nitrobenzenu v čerpané podzemní vodě. Režim kontinuálního dávkování H_2O_2 do čišťené vody $4 \text{ ml l}^{-1} \text{ h}^{-1}$; □ nitrobenzen, ○ anilin



Obr. 6. Porovnání provozních nákladů na vyčištění 100 dm^3 silně kontaminované vody s obsahem anilinu a nitrobenzenu. Zvlášť jsou náklady na elektrickou energii a různé přídavky H_2O_2 ; ◇ náklady el. energie, □ náklady H_2O_2 , △ náklady celkem

H_2O_2 je však možné zvyšovat pouze na určitou limitní hodnotu, při jejímž překročení už nedojde k urychlení fotooxidačního procesu. Důvody jsou různé – jednak zde už nedochází k vyšší tvorbě hydroxylových radikálů a jednak nemusí být vzniklé radikály účinně využity na oxidaci, nýbrž může docházet k jejich vzájemné rekombinaci a zániku (viz rovnice (4)).

Průměrné náklady na vyčištění výše uvedených druhů kontaminovaných vod s účinnostmi $> 99 \%$ v optimalizovaném režimu fotoreaktoru jsou pak shrnuty v tab. VI.

Výše nákladů dle tab. VI tedy plně koreluje se složením a množstvím odstraňované kontaminace mírou požadované účinnosti jejího odstranění. Je zřejmé, že v praxi by postačovala účinnost dekontaminace nižší než 99% a kratší doba cirkulace fotoreaktorem.

Pro praktickou aplikaci bude nutné rozšířit výkonovou kapacitu fotochemické jednotky, která je však limitována geometrickými rozměry – zejména průměrem použité křemenné trubice, který je navržen z hlediska optimálního průniku UVC záření. Zde si lze představit zařízení tvořené baterií 8 až 12 křemenných trubec uspořádaných do

jednotlivých modulů, které budou tvořit samostatné skidové jednotky. Na žádané lokalitě pak bude možné sestavit několik těchto skidových modulů k sobě a umožnit tak čištění průtoků maximálně v desítkách m^3 denně, což už představuje limitní hodnotu. Zařízení by bylo ještě doplněno jednoduchými mechanickými operacemi pro odstraňování nerozpuštěných látek a systémem odželezování či odmanganování vzhledem k tvorbě možných povlaků oxidů a hydroxidů těchto kovů na vnitřních površích křemenných trubec a nežádoucím katalytickému rozkladu H_2O_2 . Fotochemické zařízení by tedy mohlo pracovat v uspořádání *on-site*, kde bude napojené na čerpanou podzemní vodu z vrtu, která bude po vyčištění injektována zpět. Využití lze spatřovat na menších lokalitách s obtížně rozložitelnými kontaminanty, pro které dnes neexistují spolehlivé technologie. Současně by bylo možné předřadit fotochemickou oxidaci pro částečné naštipání obtížně rozložitelných látek při maximálním zkrácení doby zdržení čišťené vody, které by pak mohly být snadno rozložitelné běžně dostupnými technologiemi.

Tabulka VI

Náklady na dekontaminaci 1 m^3 vod s obsahem organických kontaminantů uvedených v kap. 3 technologií fotochemické $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ oxidace

Náklady [Kč]	El. energie	H_2O_2	Celkem
CLU	25	10	35
PAU	150	60	210
Anilin, nitrobenzen	250	150	400

5. Závěr

Předložený příspěvek se zabýval praktickým pilotním testováním technologie fotochemické H_2O_2 /UVC oxidace pro dekontaminaci podzemních vod znečištěných organickými polutanty. Metoda fotochemické oxidace spočívá v rozkladu peroxidu vodíku účinkem UVC záření, čímž jsou generovány hydroxylové radikály, které jako silné oxidační činidlo napadají organické kontaminanty. K tomu byla využita speciální poloprovodní jednotka, která byla testována na 3 lokalitách se zastoupením různých organických látek. Výsledky prokazují univerzální použitelnost této technologie na odstraňování ropných látek, chlorovaných alifatických uhlovodíků, polyaromatických uhlovodíků a některých dalších derivátů, jako jsou anilin a nitrobenzen. Účinnost odstranění jmenovaných látek přesahovala 99 % a byla získána zcela čirá voda. Z technologického hlediska by mohla být fotochemická oxidace dovedena do provozní aplikace, avšak provozní náklady zatím výrazně převyšují konvenční technologie. V další fázi testování bude pozornost věnována automatizaci celého režimu a řízenému dávkování H_2O_2 na základě on-line analytického signálu v čištěné vodě.

Příspěvek vznikl za finanční podpory MPO v rámci výzkumného projektu (FR-TI/065).

Seznam symbolů

CLU	chlorované alifatické uhlovodíky
ISCO	<i>in-situ</i> chemická oxidace
PAU	polyaromatické uhlovodíky
UV-C	krátkovlnné ultrafialové záření
PCE	perchlorethylen
TCE	trichlorethylen
DCE	dichlorethylen
TOC	total organic carbon (celkový organický uhlík)
NEL	nepolární extrahovatelné látky
$\text{C}_{10} - \text{C}_{40}$	frakce uhlovodíků C_{10} až C_{40}

LITERATURA

- Matějů V. (ed.): *Kompendium sanačních technologií*. Vodní zdroje Ekomonitor s. r. o., Chrudim 2006.
- Siegrist R. L., Urynowicz, M. A., West O. R., Crimi M. L., Lowe K. S.: *Principles and practises of In situ chemical oxidation using permanganate*, Battelle press, Columbus, Ohio 2001.
- Hendricks D.: *Water Treatment Unit Processes*. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton 2006.

- Fukushima M., Tatsumi K., Nagao S.: *Env. Sci. Technol.* 35, 3683 (2001).
- Dhal B., Thatoi H. N., Das N. N., Pandey B. D.: *J. Hazard. Mater.* 250–251, 272 (2013).
- Souza B. S., Dantas R. F., Cruz A., Sans C., Esplugas S., Dezotti M.: *Chem. Eng. J.* 237, 268 (2014).
- Muruganandham M., Swaminathan M.: *Dyes Pigm.* 62, 269 (2004).
- Kalsoom U., Ashraf S. S., Meetani M. A., Rauf M. A., Bhati H. N.: *Chem. Eng. J.* 200–202, 373 (2012).
- Haji S., Benstaali B., Al-Bastaki N.: *Chem. Eng. J.* 168, 134 (2011).
- Alaton I. A., Erdinc E.: *Water Res.* 40, 3409 (2006).
- Zhang Z., Feng Y., Liu Y., Sun Q., Gao P., Ren N.: *J. Hazard. Mater.* 181, 1127 (2010).
- Xu B., Gao N. Y., Sun X. F., Xia S. J., Rui M., Simonnot M. O., Causserand C., Zhao F. F.: *J. Hazard. Mater. B* 139, 132 (2007).
- Ogata Y., Tomizawa K., Takagaki K.: *Can. J. Chem.* 59, 14 (1981).
- Legrini O., Oliveros E., Braun A. M.: *Chem. Rev.* 93, 671 (1993).
- Ireneusz J., David M. B., Charles D. J.: *J. Phys. Chem. A* 111, 1835 (2007).
- Dušek L.: *Chem. Listy* 104, 846 (2010).
- Qu X., Zhang Q., Wang W.: *Chem. Phys. Lett.* 429, 77 (2006).
- Petit N., Bouzaza A., Wolbert D., Petit P., Dussaud J.: *Catal. Today* 124, 266 (2007).
- Lopez F.V.S., Monteiro R. A. R., Silva A. M. T., Silva G. V., Faria J. L., Mendes A. M., Vilar V. J. P., Boaventura R. A. R.: *Chem. Eng. J.* 204, 244 (2012).
- Wang A., Chun H. U., Qu J., Yang M., Liu H., Ru J., Qi R., Sun J.: *J. Env. Sci.* 20, 787 (2008).
- NARVA: *Zářivkové trubice, fluorescent lamps*. 2009–2010 (Česká republika), str. 52.

P. Mašín^a, P. Krystyník^{b,c}, and R. Žebrák^a
^a Dekonta Co., Dřetovice, Czech Republic ^b Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague; ^c Faculty of Environment, J. E. Purkyně University, Ústí nad Labem, Czech Republic): **Practical Application of Photochemical Oxidation H_2O_2 /UV-C Technique for Decontamination of Heavily Polluted Waters**

The practical applicability of photochemical oxidation using UV-C irradiation and H_2O_2 is presented. A pilot scale unit was set up and its suitability was shown for three polluted industrial areas. The process was optimized and economically evaluated. Its effective utilization is described.