

Spojevi klora kao oksidansi za napredne oksidacijske procese

Premec, Toma

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:621137>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Toma Premec

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.godine

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Toma Premec

SPOJEVI KLORA KAO OKSIDANSI ZA NAPREDNE OKSIDACIJSKE PROCESE

ZAVRŠNI RAD

Mentor: dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

Članovi ispitnog povjerenstva:

dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

doc. dr. sc. Matija Cvetnić

doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

Zagreb, rujan 2023.

SAŽETAK

Napredni oksidacijski procesi (NOP, engl. *Advanced oxidation processes*, AOP) su procesi koji se koriste u svrhu razgradnje biokemijskih ili kemijskih postojećih organskih komponenata u otpadnim vodama uz određeni utrošak energije. Koriste se kao zamjena za biološke postupke pročišćavanja vode kada oni nisu djelotvorni pri uklanjanju određenih organskih komponenata. Njihova glavna uloga je mineralizacija onečišćivala i dezinfekcija voda kako bi one bile sigurne za ponovni povratak u okoliš ili za piće.

Razgradnja organskih komponenata odvija se uz utrošak energije koja je potrebna za nastajanje reaktivnih međuprodukata. Napredni oksidacijski procesi se prema utrošku energije dijele u tri grupe. U grupu niske potrošnje energije spadaju procesi poput O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV , UV/H_2O_2 , $UV/S_2O_8^{2-}$ i UV/Cl_2 . Druga grupa zahtijeva srednju potrošnju energije i tu spadaju foto-Fenton, plazma i elektrolitički napredni oksidacijski procesi. Treća grupa zahtijeva visoku potrošnju energije i uključuje UV-fotokatalize te procese koji se temelje na mikrovalovima i ultrazvuku.

U ovom radu dan je pregled naprednog oksidacijskog procesa iz prve grupe procesa koji zahtijevaju malu potrošnju energije, UV/Cl_2 procesa. Njegova učinkovitost temelji se na nastajanju $HO\bullet$ (hidroksil radikala) te $Cl\bullet$, $ClO\bullet$ i $Cl_2\bullet^-$ koji imaju zajednički naziv „reaktivne vrste klora“. UV/Cl_2 napredni oksidacijski proces ima svoje prednosti i nedostatke, a kao proces je relativno nov zbog čega se radi na njegovom razvoju kako bi bio što efikasniji i ekološki prihvatljiviji.

Ključne riječi: napredni oksidacijski procesi, UV/Cl_2 proces, hidroksil radikal, reaktivne vrste klora, pročišćavanje vode

ABSTRACT

Advanced oxidation processes (AOP) are processes that are used for the purpose of breaking down biochemical or chemical persistent organic components in waste water with a certain consumption of energy. They are used as a substitute for biological water purification processes when they are not effective in removing certain organic components. Their main role is the mineralization of pollutants disinfection of water so that it is safe to return to the environment or to drink.

The decomposition of organic components takes place with the expenditure of energy, which is necessary for the formation of reactive intermediates. Advanced oxidation processes are divided into three groups according to energy consumption. The low energy consumption group includes processes like O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV , UV/H_2O_2 , $UV/S_2O_8^{2-}$ and UV/Cl_2 . The second group requires medium energy consumption and includes photo-Fenton, plasma and electrolytic advanced oxidation processes. The third group requires high energy consumption and includes UV-photocatalysis and processes based on microwaves and ultrasound.

This paper provides an overview of an advanced oxidation process from the first group of processes that require low energy consumption, the UV/Cl_2 process. Its effectiveness is based on the formation of $HO\bullet$ (hydroxyl radicals) and $Cl\bullet$, $ClO\bullet$ and $Cl_2\bullet^-$, which have the common name of "reactive chlorine species". The UV/Cl_2 advanced oxidation process has its advantages and disadvantages, and as a process it is relatively new, which is why it is working on its development to make it as efficient and environmentally friendly as possible.

Keywords: advanced oxidation processes, UV/Cl_2 process, hydroxyl radical, reactive chlorine species, water purification

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. Napredni oksidacijski procesi kroz povijest	3
2.1.1. Hidroksil radikal (HO●).....	3
2.1.2. Početak istraživanja o naprednim oksidacijskim procesima.....	4
2.1.3. Razvitak UV/Cl ₂ procesa kao jedne od vrsta naprednih oksidacijskih procesa	5
2.2. Vrste naprednih oksidacijskih procesa i njihove karakteristike	6
2.2.1. Napredni oksidacijski procesi na bazi UV zračenja	7
2.3. UV/Cl₂ napredni oksidacijski proces	10
2.3.1. Mehanizmi formiranja radikala.....	12
2.4. Utjecaj komponenata vodene matrice na UV/Cl₂ napredni oksidacijski proces	18
2.4.1. Utjecaj Br ⁻	19
2.4.2. Utjecaj amonijaka.....	20
2.4.3. Utjecaj (bi)karbonata	22
2.4.4. Utjecaj otopljene organske tvari.....	23
2.5. Usporedba nekih naprednih oksidacijskih procesa s UV/Cl₂ naprednim oksidacijskim procesom	25
2.6. Prednosti i nedostaci UV/ Cl₂ naprednog oksidacijskog procesa	28
3. ZAKLJUČAK	31
4. LITERATURA	32

1. UVOD

Zadnjih godina zagađenje vode postaje sve veći problem. Tragovi organskih kemikalija kao što su farmaceutici, potrošački proizvodi i industrijski otpad pronađeni su u vodenom okolišu. Osim navedenoga, u skupinu najčešćih onečišćivala voda spadaju još i patogeni organizmi koji troše kisik, biljni nutrijenti, toksične organske tvari, anorganske kemikalije, sediment, radioaktivne tvari, ulja te toplina. O tome koliko je situacija s opasnim kemikalijama postala problem govori nam „Referentna arhiva za kemiju i primijenjenu kemiju“ (engl. „*Chemical Abstract Service*“, *CAS*) matične organizacije „Američko kemijsko društvo“ (engl. „*American Chemical Society*“). Prema njihovim podacima količina opasnih kemikalija u vodenom okolišu povećala se eksponencijalno preko 100 milijuna u 2015. godini. [1,2,3]

Zagađenje voda može se podijeliti na prirodno i antropogeno. U prirodna zagađenja spadaju npr. vulkanske erupcije, tsunamiji ili potresi dok u antropogena spadaju ona koja su djelo čovjeka. Iako postoje i prirodna zagađenja, ona su puno rjeđa od onih antropogenih pa tako u antropogena zagađenja spadaju kišnice i olujne vode (engl. *Stormwater runoff*) u seoskim sredinama gdje se odvija poljoprivreda (engl. *Agriculture runoff*) i u urbanim sredinama, neispravni kanalizacijski odvodi, rudarske djelatnosti, ljevaonice, slučajna curenja i izlivanje kemikalija, ilegalna ispuštanja otpadnih voda, gorenja fosilnih goriva, transport, građevinske djelatnosti, plastični materijali i otpad u vodi, nepravilno odlaganje baterija, procjedne vode na odlagalištima otpada i životinjski otpad. Ovo su primjeri samo od nekih zagađenja voda jer sve ono što uzrokuje zagađenje zraka ili tla može također utjecati na vodene površine i uzrokovati bezbrojne ekološke i zdravstvene probleme ljudi. [4,5]

Kao glavni izvori zagađenja u porastu smatraju se olujne vode tj. kišnica i otpadne vode. Naime, komunalne i industrijske otpadne vode vrlo su opterećene dok su industrijske također i toksične te se zbog toga prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13) koji je donijelo Ministarstvo poljoprivrede navodi da mora postojati prethodno pročišćavanje takvih vrsta voda prije nego se ispuste u površinske vode ili u sustave javne odvodnje.[6, 7] U nerazvijenim državama svijeta otpadne vode se nažalost još uvijek ispuštaju u površinske bez ikakve obrade. [6] U drugom slučaju, kišnica predstavlja problem jer se u njoj otapaju različiti plinovi iz zraka, kemijske tvari iz tla i sedimentat koji se procjeđuje u slivnik. Kišnica se kao takva ne može prije pročititi i ispušta se u rijeke, jezera, oceane ili neke druge vodene površine.

[8] Kako bi se to spriječilo uvodi se „praksa zelene infrastrukture“. Ona se temelji na principu oponašanja tla koje djeluje kao prirodni filter i spremnik vode. [9]

Općenito, pročišćavanje otpadnih voda odvija se u tri stupnja. Prije nego otpadna voda uđe u postrojenje za pročišćavanje odvija se predobrada prilikom koje se uklanjaju krupne tvari, zatim slijedi prvi stupanj u kojem se uklanjaju čestice koje se mogu nakupljati na površini ili na dnu. U drugom stupnju voda se pročišćava biološkim procesima pomoću mikroorganizama. Zadnji stupanj je treći stupanj u kojem se provodi kemijska ili fizikalna dezinfekcija ili pak mikrofiltracija. [10]

Kada se govori o dezinfekciji vode, jedna od popularnijih metoda je kemijska oksidacija. Prilikom kemijske oksidacije koriste se oksidirajuća sredstva kao što su klor, ozon, vodikov peroksid ili čak vlažni zrak. Iako takve vrste kemijskih oksidacija uklanjaju većinu onečišćenja, one nisu pouzdane kod uklanjanja postojećih organskih mikro onečišćivala. Zbog takvih situacija razvijena je nova, sve više popularna, alternativa pod nazivom napredni oksidacijski procesi. Njihova zadaća je razgradnja točno određene onečišćujuće tvari pomoću visoko reaktivnih vrsta kao što su npr. $\text{HO}\bullet$ ili reaktivne vrste klora. Dezinfekcija reaktivnim vrstama klora relativno je novo istraženi proces iako se on koristio više od jednog stoljeća. Kako bi došlo do aktivacije reaktivnih vrsta klora u vodi potrebno je UV zračenje koje i samo po sebi djeluje kao dezinficijens. Prema tome, UV/ Cl_2 NOP imaju prednost ugradnje u konvencionalne procese (kloriranje je dobro poznati proces, a postrojenja za UV zračenje su već uspostavljena). [1,11,12,13,14]

U ovom radu dan je pregled naprednog oksidacijskog procesa iz prve grupe procesa koji zahtijevaju malu potrošnju energije, UV/ Cl_2 procesa. Njegova učinkovitost temelji se na nastajanju $\text{HO}\bullet$ (hidroksil radikala) te $\text{Cl}\bullet$, $\text{ClO}\bullet$ i $\text{Cl}_2\bullet^-$ koji imaju zajednički naziv „reaktivne vrste klora“. UV/ Cl_2 napredni oksidacijski proces ima svoje prednosti i nedostatke, a kao proces je relativno nov zbog čega se radi na njegovom razvoju kako bi bio što efikasniji i ekološki prihvatljiviji.

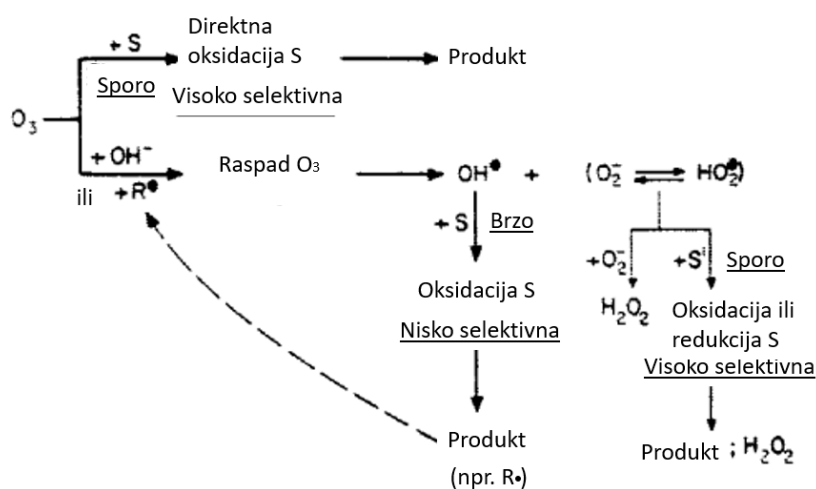
2. OPĆI DIO

2.1. Napredni oksidacijski procesi kroz povijest

Istraživanja o NOP započela su 1894. godine kada je Fenton dodao H_2O_2 u otopinu željezovih (II) iona pri $pH=3$ kako bi razgradio tartarsku kiselinu. Danas se taj proces naziva Fentonov proces. Ubrzo nakon toga, 1900. godine Kistiakowsky je opisao kako se H_2O_2 raspada pod utjecajem svjetla. Ta otkrića postavila su temelje za NOP. [65]

2.1.1. Hidroksil radikal ($HO\bullet$)

Autori J. Hoigné i H. Bader su 1976. godine objavili znanstveni rad na temu $HO\bullet$ koji nastaju u procesu ozonacije. Već tada se znalo da se voda može dezinficirati pomoću ozona koji, kada dođe u kontakt s vodom, počinje svoj raspad na reaktivnije vrste. Raspad ozona posljedica je lančane reakcije u kojoj hidroksidni ioni djeluju kao inicijatori, a nastali slobodni radikali mogu biti uključeni kao nosači toga lanca. Ozon, osim što se može raspasti kada dođe u kontakt s vodom, može i direktno oksidirati supstrat. $HO\bullet$ nastat će samo u slučaju raspada nakon kontakta s vodom iznad kritične pH vrijednosti. Tada ti radikali postaju važna oksidacijska sredstva. [15] Tijek opisanoga procesa raspada ozona prikazan je na Slici 2.1.



Slika 2.1. Reakcija supstrata (S) sa ozonom (O_3) i raspad ozona koje su u konkurenciji za potrošnju ozona [15]

2.1.2. Početak istraživanja o naprednim oksidacijskim procesima

Objavom znanstvenoga rada *The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions* 1976. godine pokrenuta su nova istraživanja o HO• i njegovom značenju u dezinfekciji vode. [14]

Prengle i suradnici iz *Houston Research Inc.* (HRI) bili su prvi koji su vidjeli komercijalni potencijal UV/O₃ procesa. HRI je pokazao da UV/O₃ sistem pojačava oksidaciju kompleksnih cijanida, kloriranih otapala, pesticida i raznih grupnih parametara. Daljnja istraživanja provedena su na *ULTROX International* (nekad *Westgate Research of Los Angeles*) gdje su Zeff i suradnici proširili upotrebu UV/O₃ procesa. [16]

W.H. Glaze i suradnici proučavali su UV/O₃ proces za oksidaciju halogenih mikro onečišćivala i prekursora trihalometana (THM). Osim toga, proveli su temeljna istraživanja kako bi objasnili mehanizam UV/O₃ procesa. Prema tome je 1987. godine W.H. Glaze dao prvu definiciju NOP. Definirao ih je kao procese koji uključuju *in situ* proizvodnju HO• koji se koriste kod pročišćavanja pitkih i otpadnih voda. [14]

Razvio se i novi O₃/H₂O₂ sistem kojeg su prvi počeli proučavati Nakayama (1979.) i Hango (1981.) za tretiranje otpadnih voda, a kasnije Bollyky (1989.), Brunet (1984.) i Duguet (1985.) za tretiranje pitke vode. UV/H₂O₂ proces razvio se kasnije, a prvi ga je proučavao Berglind 1972. godine za oksidaciju huminske tvari, metilizoborneola, 3,4-benzopirena, kloroforma i bromdiklormetana. W.H. Glaze (1987.) je na temelju tih istraživanja o navedenim procesima dobio podatke o potrebnoj količini oksidansa i UV zračenja koji su potrebni za formiranje HO• (Tablica 1.). [16]

Tablica 1. Teoretske količine oksidansa i UV potrebnih za nastajanje hidroksil radikala u ozon-peroksid-UV sistemu [16]

Sistem	Mol utrošenog oksidansa po molu nastalih OH●		
	O ₃	UV ^a	H ₂ O ₂
Ozon – hidroksidni ion ^b	1.5	---	---
Ozon – UV	1.5	0.5	(0.5) ^c
Ozon – vodikov peroksid ^b	1.0	---	0.5
Vodikov peroksid - UV	---	0.5	0.5

^a Molovi fotona potrebni za svaki nastali mol OH.

^b Pretpostavka da se superoksid formirao u primarnom koraku i dao jedan OH radikal po O₂⁻, što ne mora biti slučaj u određenim vodama

^c Vodikov peroksid nastao *in situ*

2.1.3. Razvitak UV/Cl₂ procesa kao jedne od vrsta naprednih oksidacijskih procesa

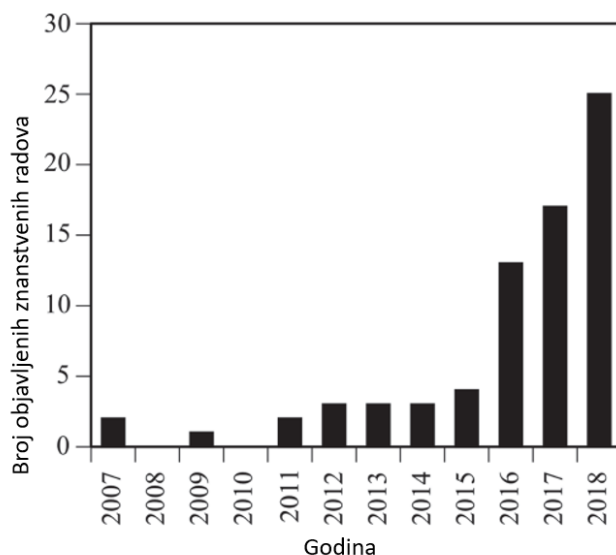
UV/Cl₂ proces u obradi otpadnih i pitkih voda relativno je novi pojam. Do njegova otkrića došlo je zahvaljujući kloru kojim su se tretirale vode u bazenima, ali i ostale vode koje su bile izložene svjetlosti. L.H. Nowell i J. Hoigné prvi su primijetili i opisali (1992. godine) nestabilnost otopljenog klora u vodi pod utjecajem sunčeve svjetlosti. [17, 14]

S obzirom na takvo opažanje, njihovi ciljevi bili su proširiti temeljna znanja i empirijska opažanja fotolize klora provođenjem dodatnih eksperimenata te dati par novih kinetičkih formula. Opisali su ovisnost fotolize klora o pH prilikom izloženosti sunčevoj svjetlosti ili UV zračenju, odredili opseg valnih duljina pri kojima se događa fotoliza klora i formulirali su funkciju dubine (engl. *Depth function*) za duboke vodene površine uzimajući u obzir da se apsorpcija svjetla događa zbog obojenih materijala u prirodnim vodama. [17]

Oni tvrde da se u prirodnim vodama čija je pH vrijednost između 4 i 8 te u kojima nema prisustva amonijaka i amina, klor nalazi u obliku ravnotežne smijese hipokloritnog iona (OCl⁻) i njegove konjugirane kiseline, hipokloritne kiseline (HOCl). Izveli su formulu za primarnu

fotolizu hipoklorita i hipokloritne kiseline iz koje su došli do zaključka da hipoklorit fotolizira mnogo brže od hipokloritne kiseline uz sunčevu svjetlost. [17] Fotorazgradnjom hipoklorita i hipokloritne kiseline nastaju primarni tranzijenti (engl. *Primary transients*) koji se brzo pretvaraju u sekundarne fotooksidanse hidroksil radikal i klor radikal. Ovim reakcijskim putevima pretpostavljeno je da se direktno i indirektno stvaranje HO• i radikala klora događa na valnim duljinama sunčeve svjetlosti i UV zračenja. [18] Navedene reakcije dane su u poglavlju 2.3.1. Mehanizmi formiranja radikala.

Znanstveni radovi na temu UV/Cl₂ procesa bilježe veliki porast nakon 2015. godine za razliku od prijašnjih godina. Prema podacima iz SCOPUS-a koji su bili pristupljeni u 2019. godini, pronađeno je sveukupno 77 znanstvenih radova na temu UV/Cl₂ procesa. Broj znanstvenih radova kroz godine prikazan je na Slici 2.2. [3]

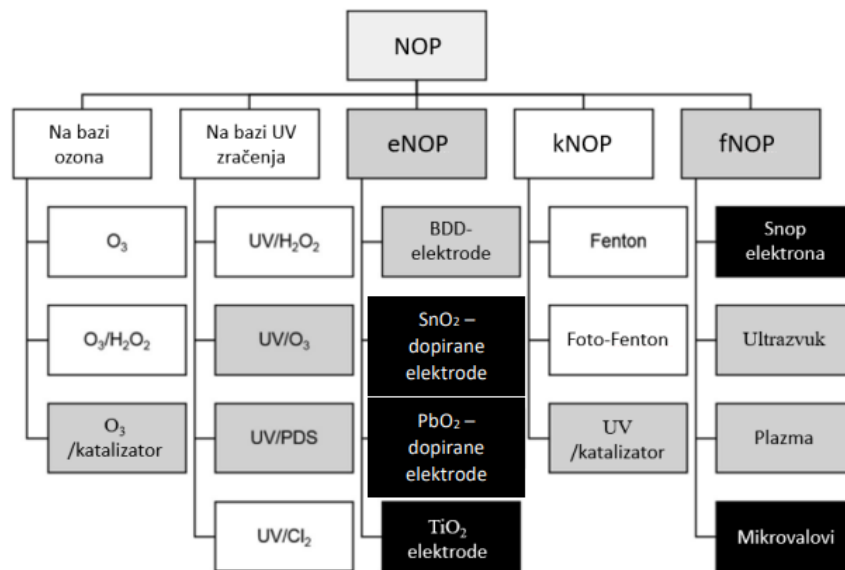


Slika 2.2. Broj objavljenih radova na temu UV/klor naprednog oksidacijskog procesa svake godine [3]

2.2. Vrste naprednih oksidacijskih procesa i njihove karakteristike

Zahvaljujući mnogim istraživanjima poznato je pet različitih skupina procesa i osamnaest podskupina. Svaka skupina ima svoje posebne metode aktivacije kao i stvaranje oksidansa koji imaju različite mehanizme uništenja organskih onečišćenja. Na Slici 2.3. prikazan je pregled

svih naprednih oksidacijskih procesa koji su razvrstani u skupine i njihove podskupine te prema boji. [1]



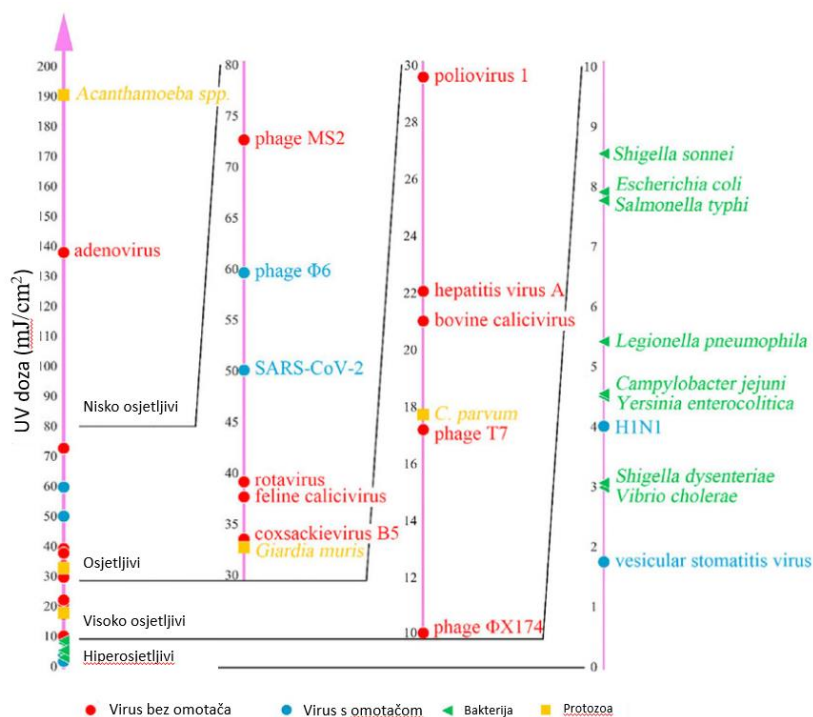
Slika 2.3. Shematski prikaz podjele naprednih oksidacijskih procesa [1]

Bijela polja predstavljaju dobro utvrđene procese, siva polja one procese koji su ispitani samo na laboratorijskoj skali (engl. *Laboratory-scale*) i pilot skali (engl. *Pilot-scale*), a crna polja procese ispitane samo na laboratorijskoj skali (engl. *Laboratory-scale*). Ovakva podjela na Slici 2.3. nije stroga jer je u određene procese uključeno više tehnologija koje se koriste. [1]

Zajedničke karakteristike svih naprednih oksidacijskih procesa su *in situ* stvaranje reaktivnih oksidacijskih vrsta i reakcija tih vrsta s ciljanim onečišćenjima. [1]

2.2.1. Napredni oksidacijski procesi na bazi UV zračenja

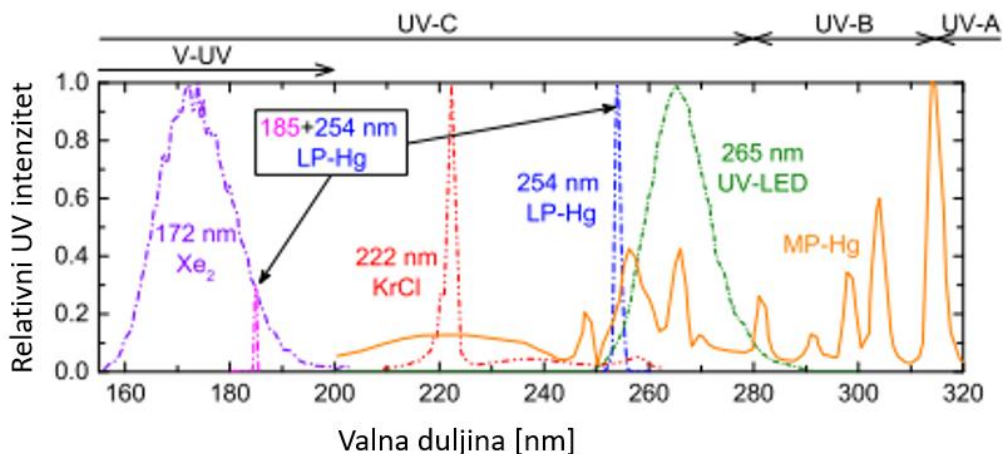
Ova skupina naprednih oksidacijskih procesa temelji se na UV radijaciji (najčešće UV-C) i kombinaciji UV svijetla sa različitim promotorima radikala, gdje je UV radijacija veća od 200 mJ/cm². Takva vrijednost premašuje UV dozu koja je potrebna za 99,99%-tno uništenje patogenih mikroorganizama. [19] Neki od patogenih organizama koji se mogu ukloniti NOP na bazi UV zračenja manjim od 200 mJ/cm² za 99,99%-tnu čistoću prikazani su na Slici 2.4. [20]



Slika 2.4. UV doza potrebna za 99,99% uništenje patogenih mikroorganizama [20]

Crveno obojeni kružići označuju viruse bez omotača, plavo obojeni viruse s omotačem, zeleni trokutići označuju bakterije, a narančasti kvadratići protozoe. [20]

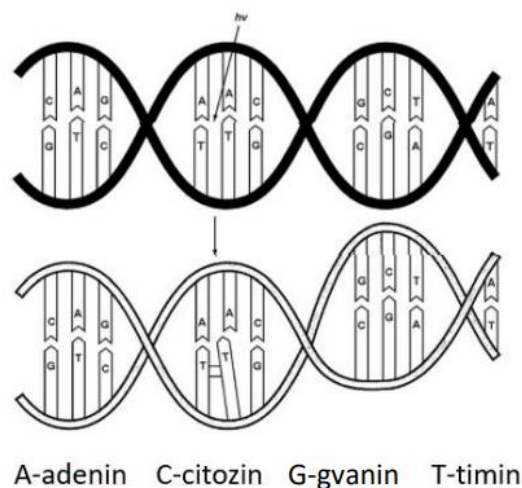
Kako bi se voda dezinficirala pomoću NOP na bazi UV zračenja potrebne su živine lampe niskog tlaka valne duljine od 254 nm ili srednjeg tlaka valnih duljina od 200-400 nm, ali se zbog njihove toksičnosti i kratkog vijeka trajanja sve više uvode LED lampe od 265 nm. Mogu se koristiti i druge vrste lampi kao npr. ksenonova (Xe₂) ili KrCl lampi. Valne duljine svih nabrojanih lampi prikazane su na Slici 2.5. [21]



Slika 2.5. Emisijski spektar za ksenonovu lampu (Xe_2), KrCl lampu, UV LED lampu te živinu lampu niskog (LP-Hg) i srednjeg (MP-Hg) tlaka [21]

Također, sa Slike 2.5. može se primijetiti da se UV zračenje raspodjeljuje na 3 zone: V-UV (vakuum UV), UV-C, UV-B i UV-A. UV zračenje u zoni A, B i C emitira sunce iako ozonski omotač sprječava 99% emitirane radijacije. UV-C zračenje koje ima valnu duljinu između 200-280 nm zaslužno je za dezinfekciju vode. [22]

Takav tip UV zračenja može proći preko staničnoga zida mikroorganizama i biti apsorbiran od strane proteina i nukleotida. Bakterije i protozoe sadrže DNK koja se sastoji od nukleotida vezanih vodikovom vezom u jezgri stanice. Postoje 4 vrste nukleotida koji tvore parove u DNK: citozin-gvanin i adenin-timin. Virusni nemaju jezgru, ali imaju DNK ili RNK. RNK ima također 4 vrste nukleotida koji tvore parove, ali je timin zamijenjen uracilom. Kako nukleotidi apsorbiraju UV-C zračenje ono dovodi do poremećaja dvostruke zavojnice i stvaraju se timinski dimeri. Shematski taj proces prikazan je na Slici 2.6. [22]



Slika 2.6. Stvaranje timinskih dimera zbog poremećaja dvostruke zavojnice UV zračenjem [22]

Nakon stvaranja oko 100 dimera po lancu, DNK postane deaktivirana i nije u mogućnosti provoditi replikaciju. Prema tome, patogeni mikroorganizmi nisu više sposobni razmnožavati se i širiti infekciju, ali ostaju živi. [22]

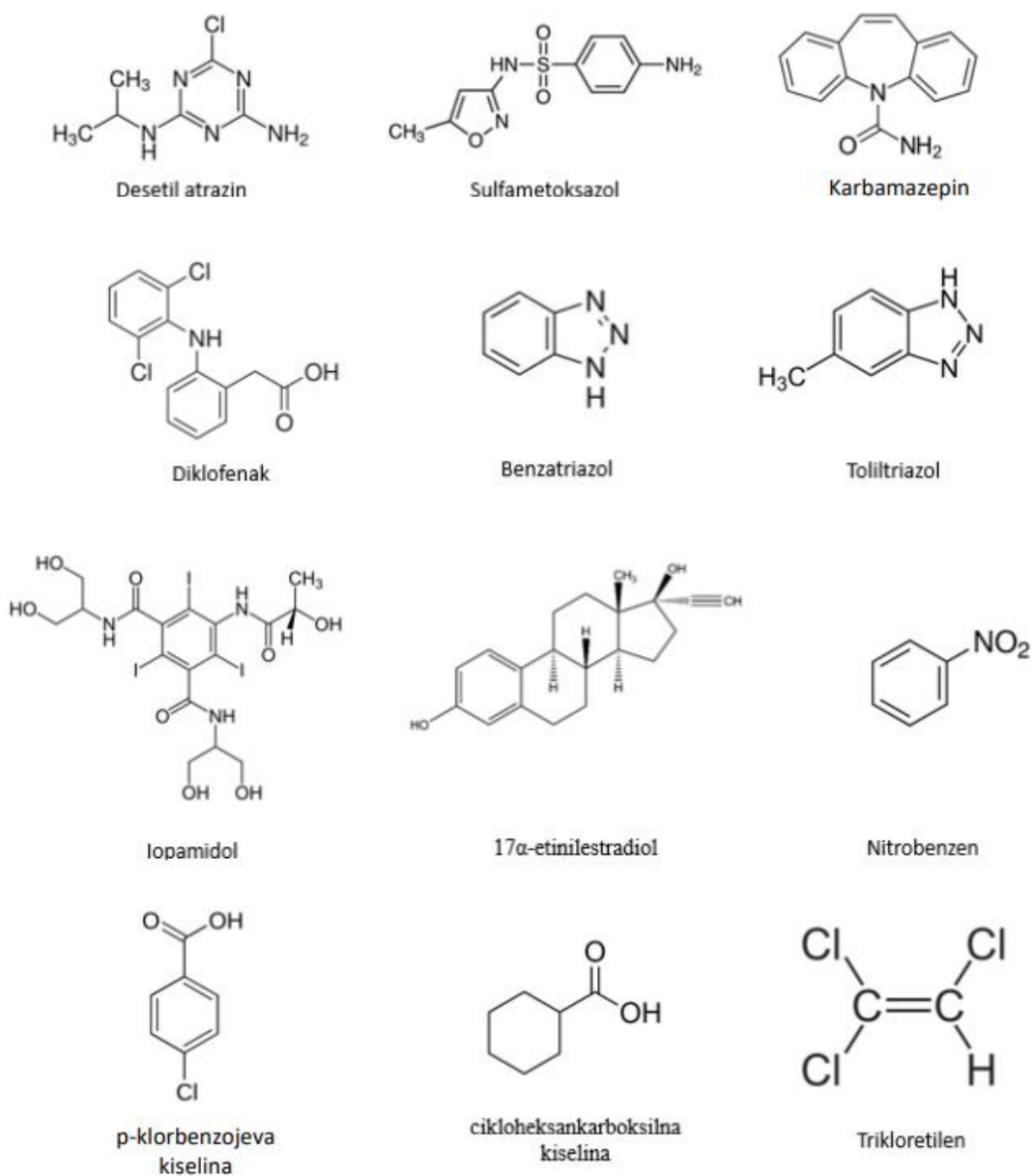
Najpoznatiji procesi iz ove grupe su UV/Cl₂ i UV/H₂O₂.

2.3. UV/Cl₂ napredni oksidacijski proces

Klor ili UV zračenje kao zasebna dezinfekcijska sredstva koriste se dugi niz godina u tretiranju patogenih mikroorganizama u vodama, bilo pitkim ili otpadnim. Kada se klor koristi za oksidaciju prije UV dezinfekcije, sastojci u vodi su izloženi kloru i UV zračenju istovremeno. Tako je UV dezinfekcija često korištena u klorom tretiranim bazenima ili u vodi za piće koja sadrži zaostali klor. U oba slučaja osigurava se izlaganje UV/Cl₂. Takvo UV/Cl₂ izlaganje proizlazi iz UV fotolize slobodnoga klora i/ili kloramina. [23]

UV/Cl₂ napredni oksidacijski proces smatra se alternativom UV/H₂O₂ naprednog oksidacijskog procesa kod razgradnje novonastalih izuzetno toksičnih onečišćenja (npr. desetil atrazin, sulfametoksazol, karbamazepin, diklofenak, beznatriazol, toliltriazol, iopamidol i 17α-etinilestradiol) i ostalih onečišćenja kao što je nitrobenzen, p-klorobenzojeva kiselina,

cikloheksankarboksilna kiselina i trikloretilen. [23] Strukture navedenih spojeva prikazane su na Slici 2.7.



Slika 2.7. Strukture nekih spojeva koji djeluju kao onečišćenja

2.3.1. Mehanizmi formiranja radikala

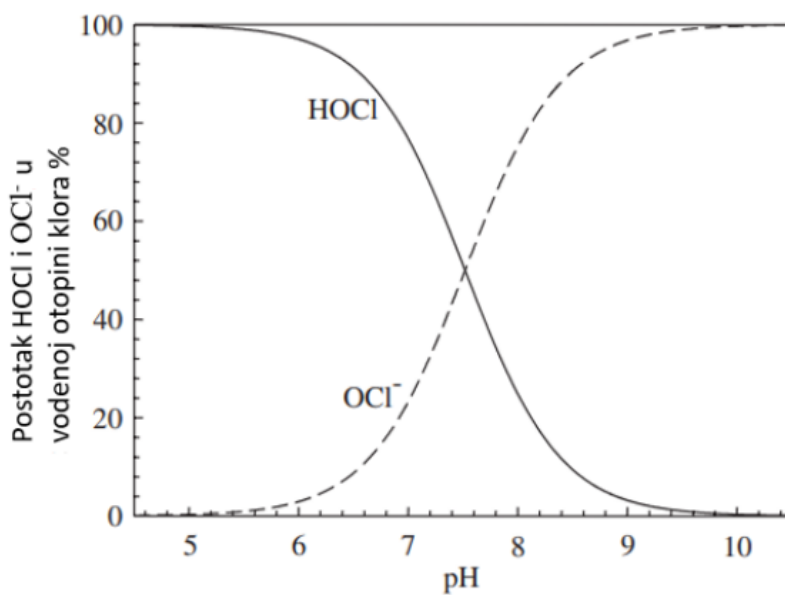
Slobodni klor koji se nalazi u vodi počinje svoj raspad kada je ta voda izložena UV zračenju. Prije početka raspada klor reagira s vodom prema jednadžbi (1):



Kao jedan od produkata dobiva se slaba kiselina HOCl (hipokloritna kiselina) koja disocira prema jednadžbi (2) i ovisna je o pH :

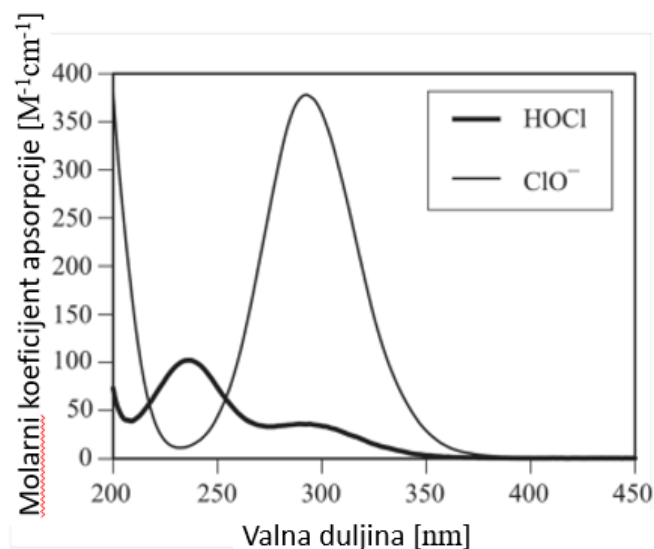


Pri nižim vrijednostima pH dominantna vrsta je hipokloritna kiselina, dok je pri višim pH vrijednostima dominantna vrsta njezina konjugirana baza hipokloritni ion (OCl^-). Prema jednadžbi (2) preko 99% slobodnoga klora pri $\text{pH} = 5$ raspada se na hipokloritnu kiselinu, a pri $\text{pH} = 10$ na hipokloritni ion. Grafički prikaz ovisnosti hipokloritne kiseline i hipokloritnoga iona o pH prikazan je na Slici 2.8. [24]



Slika 2.8. Ovisnost HOCl/OCl⁻ omjera o pH vrijednosti ($\text{p}K_a = 7,5$) [24]

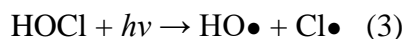
Apsorpcijski spektri hipokloritne kiseline i hipokloritnog iona nalaze se u UV području (100-400 nm), ali se međusobno razlikuju kao što je prikazano na Slici 2.9.



Slika 2.9. Odnos molarnog koeficijenta apsorpcije i valne duljine hipokloritne kiseline i hipokloritnoga iona [3]

Hipokloritna kiselina ima dva apsorpcijska vrha od kojih je jedan na 237 nm s molarnim koeficijentom apsorpcije od 102 M⁻¹cm⁻¹ dok je drugi na 289 nm s molarnim koeficijentom apsorpcije od 36,1 M⁻¹cm⁻¹. Hipokloritni ion, za razliku od hipokloritne kiseline, ima jedan jak apsorpcijski vrh na 292 nm s molarnim koeficijentom apsorpcije od 378 M⁻¹cm⁻¹ i ne pokazuje jaku apsorpciju oko 230 nm. Prema tim podacima, UV zračenje poželjno je za fotolizu klora. Molarni koeficijent apsorpcije hipokloritne kiseline pod utjecajem živine lampe niskog tlaka gotov je isti kao onaj od hipokloritnoga iona (62 M⁻¹cm⁻¹ pri 254 nm). [3]

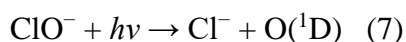
A.J. Allmand (1925.) istraživao je fotokemijsku reakciju klora u vodi koristeći Cooper-Hewitt lampu (živina lampa niskog tlaka) i predložio je fotolizu hipokloritne kiseline prikazane u jednadžbi (3): [26,27]



Thomson, Madsen i suradnici (2001.) potvrdili su ovu jednadžbu i istaknuli da je duljina O-H veze u hipokloritnoj kiselini vrlo slična onoj u HO•.[29,30] Stoga, fotolizom hipokloritne kiseline UV zračenjem ispod 340 nm nastaju HO• i Cl• čiji je zajednički naziv primarni radikali. Njih se također dobiva fotolizom hipokloritnoga iona čiju su jednadžbu (4) predložili Buxton i Subhani: [31]

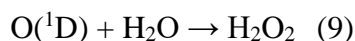


Osim fotolize hipokloritnog iona na HO• i Cl•, otkrili su da postoje još tri fotokemijske reakcije raspada hipokloritnog iona: [31]

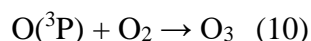


Reakcije (5) i (6) su primarne reakcije pri 365 nm, a kvantni prinos reakcije (5) je 3,5 puta veći od onoga koji ima reakcija (6). [31]

Anionski radikal kisika ($\text{O}\bullet^-$) i izotop kisika ($\text{O}({}^1\text{D})$) dalje reagiraju prema sljedećim jednadžbama:[31]

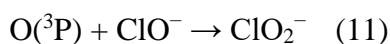


Vodikov peroksid podvrgnut je daljnjoj fotolizi i nastaju dva HO•, a fotolizom hipokloritnog iona preko reakcija (6) i (7) nastaju dva aktivna radikala: 2HO• ili HO• + Cl•. Prema tim lančanim reakcijama, jednadžba (4) je zapravo kombinacija reakcija (6) i (8). Kada otopina sadrži otopljeni kisik (O_2), tripletni kisik ($\text{O}({}^3\text{P})$) reagira s njim i zajedno daju ozon (O_3): [31,32]

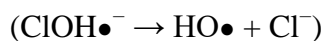
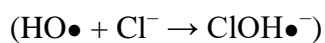
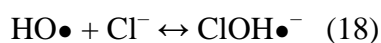
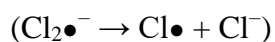
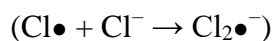
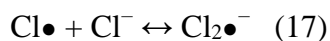
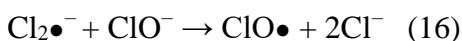
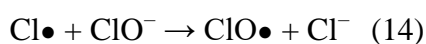
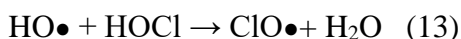


Proizvodnja ozona je zavisna o valnoj duljini koja je zanemariva pri 254 nm, ali postane važni proces pri valnim duljinama većim od 320 nm. Zbog toga, se kod njegove proizvodnje koristi UV-A ili polikromatsko UV zračenje kako bi se aktivirao slobodni klor. [31]

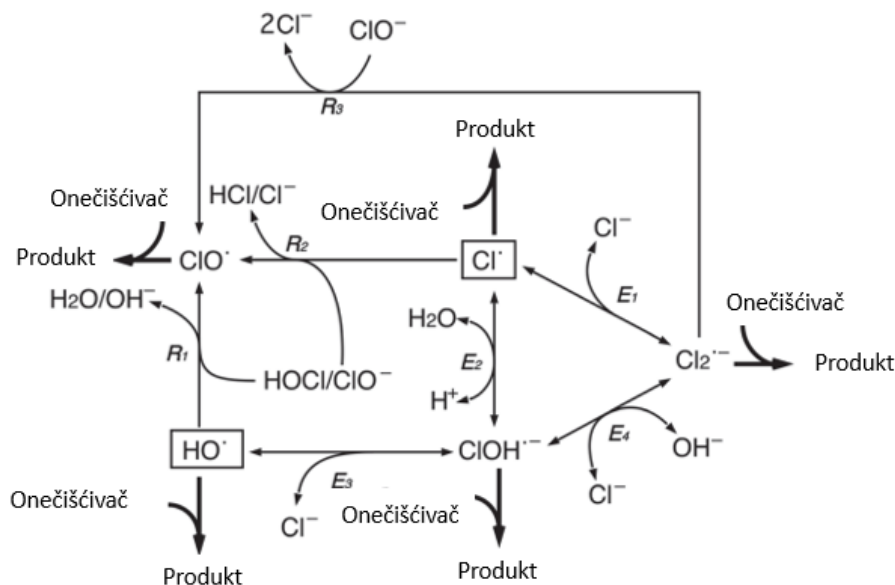
Tripletni kisik također reagira s viškom hipokloritnog iona kako slijedi:



Osim primarnih radikala, nastaju i sekundarni radikali čiji je zajednički naziv reaktivne vrste klora (engl. *Reactive chlorine species*). Tu spadaju klor oksidni radikal ($\text{ClO}\bullet$), klorohidroksidni anionski radikal ($\text{ClOH}\bullet^-$) i diklor radikal ($\text{Cl}_2\bullet^-$) koji su zaslužni za naprednu oksidaciju. Oni nastaju kada $\text{HO}\bullet$ i $\text{Cl}\bullet$ reagiraju sa viškom slobodnoga klora i kloridnih iona (Cl^-). Nastajanje tih sekundarnih radikala opisano je primarnim reakcijama: [3]

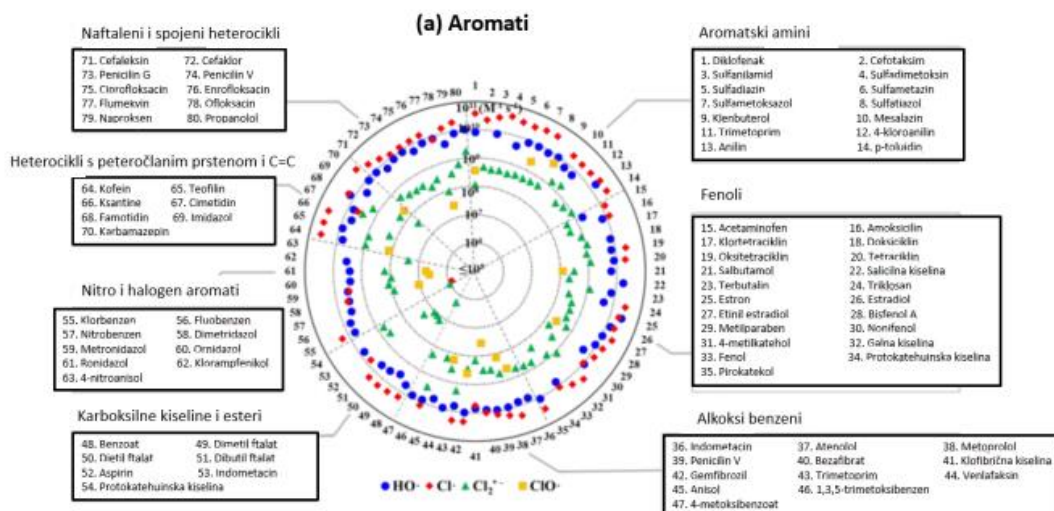


Shematski prikaz radikalskih reakcija u UV/ Cl_2 naprednom oksidacijskom procesu prikazani su na Slici 2.10.

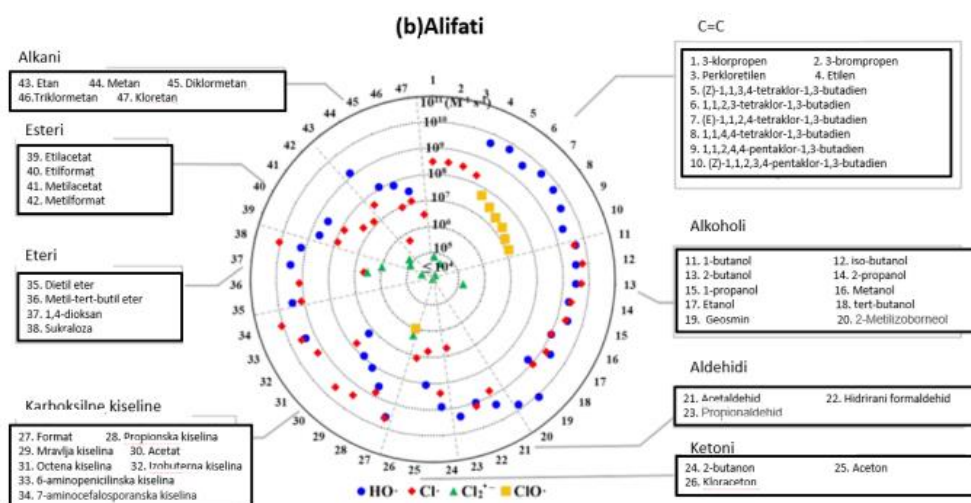


Slika 2.10. Shematski prikaz nastajanja primarnih (u kvadratićima) radikala i sekundarnih radikala u UV/Cl₂ naprednom oksidacijskom procesu [3]

Reaktivnost svake radikalne vrste je drugačija i iskazuje se konstantom brzine reakcije (k). [3] Konstanta brzine reakcije je konstanta proporcionalnosti koja kvantificira brzinu i smjer kemijske reakcije povezujući je s koncentracijom reaktanata. [25] HO• ima vrijednost konstante brzine reakcije drugoga reda otprilike $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ dok radikal klora pokazuje također visoku konstante brzine reakcije drugoga reda. ClO• i Cl₂•⁻ reagiraju sporo s konstantom brzine reakcije drugoga reda $10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ili niže. Zavisno od kemijske komponentne s kojom reagira ClO• konstanta brzine reakcije drugoga reda može biti i veća od $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. [3] Na Slici 2.11. i 2.12. prikazane su konstante brzine reakcije drugoga reda HO• i reaktivnih vrsta klora kada djeluju na neke aromatske i alifatske onečišćivače.



Slika 2.11. Vrijednosti konstanti brzine reakcije drugoga reda HO• i reaktivnih vrsta klora kada djeluju na aromatske zagađivače [14]



Slika 2.12. Vrijednosti konstanti brzine reakcije drugoga reda HO• i reaktivnih vrsta klora kada djeluju na alifatske zagađivače [14]

Općenito, $\text{Cl}\bullet$ reaktivniji je od $\text{HO}\bullet$ za uklanjanje određenih organskih spojeva kao što su benzojeva kiselina, klorbenzen i fenol, $\text{Cl}_2\bullet^-$ selektivan je za olefine i aromate s hidroksi, metoksi ili amino skupinom, a $\text{ClO}\bullet$ selektivan je za aromate koji sadrže metoksi skupinu. [38]

Jednadžbe (1) i (2) uzete su iz literature [24], (3) i (4) iz [28], od (5) do (11) iz [31], (12) iz [33], (13) iz [34], (14) i (15) iz [35], (16) iz [36], (17) i (18) iz [37].

2.4. Utjecaj komponenata vodene matrice na UV/Cl₂ napredni oksidacijski proces

Kvaliteta vodene matrice koja se mora pročistiti u velikoj mjeri ima utjecaj na eliminaciju mikro onečišćivača NOP. Postojanje hvatača slobodnih radikala (engl. *Scavengers*) u vodenoj matrici može ometati uklanjanje otopljenje organske tvari. U organsku tvar otpadnih voda spadaju otporni organski spojevi koji sadrže prirodnu organsku tvar, topive mikrobne proizvode i tragove mikro onečišćivača. Sastav otopljenje organske materije ovisi o izvorima otpadnih voda, lokaciji, godišnjem dobu i radnim uvjetima. Transformacije i stvaranje nusproizvoda tijekom obrade otpadnih voda može promijeniti biološka svojstva i okolišni utjecaj otopljene organske materije, ali znanje o njihovoj transformaciji u obradi otpadnih voda je još uvijek ograničeno. [38]

Komponente otpadnih voda uključuju široki raspon organskih i anorganskih vrsta koje reagiraju s $\text{HO}\bullet$ tako što se natječu s organskim mikro zagađivačima za oksidaciju ili stvaraju odgovarajuće radikale s nižim oksidacijskim potencijalom. [38]

Najčešće komponente vodene matrice u praktičnim vodama (npr. voda za piće ili voda u bazenima) koje utječu na izvođenje UV/Cl₂ NOP su Br^- (bromid), amonijak ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$), (bi)karbonat i otopljena tj. prirodna organska tvar. Njihov utjecaj usmjeren je na klor i/ili radikale klora. Primarni radikali ($\text{HO}\bullet$ i $\text{Cl}\bullet$) mogu biti potrošeni komponentama vodene matrice dok se sekundarni radikali (npr. reaktivne vrste klora, broma, dušika i karbonatni radikali) stvaraju u isto vrijeme. [14]

2.4.1. Utjecaj Br⁻

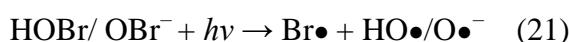
Br⁻ nalazi se u prirodnim vodama u koncentracijama između nekoliko μM do 838 μM (67 mgL⁻¹) u morskoj vodi. Ovakva količina Br⁻ u morskoj vodi inhibira razgradnju fenola UV/H₂O₂ NOP te razgradnju benzojeve kiseline i cikloheksankarboksilne kiseline UV/S₂O₈²⁻ NOP. Međutim, razgradnja sulfametoksazola je pojačana u UV/S₂O₈²⁻ NOP kada je u slanoj vodi koncentracija Br⁻ između 28-36 μM. U UV/Cl₂ NOP razgradnja ioheksola, dietiltoluamida, metronidazola i nalidiksične kiseline uvelike je inhibirana u prisustvu nekoliko μM Br⁻ dok je razgradnja triklosana, acetaminofena, diklofenaka, karbamazepina, kafeina i iopromida bila pojačana. [41]

Suzbijanje razgradnje mikro onečišćivača događa se zbog uklanjanja primarnih radikala kao što su HO• i Cl• pomoću Br⁻. Za mikro onečišćivače koji imaju elektron donorske funkcionalne grupe (npr. fenolske, anilinske i one sa dvostrukom vezom) njihova razgradnja je pojačana NOP u prisustvu Br⁻ zbog stvaranja sekundarnih reaktivnih vrsta broma kao što su Br•, Br₂•⁻, BrO•, ClBr•⁻ i slobodni brom (HOBr/ OBr⁻). [41]

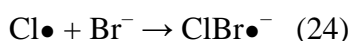
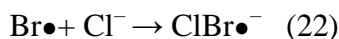
U UV/Cl₂ NOP slobodni brom (HOBr/ OBr⁻) brzo nastaje iz reakcije slobodnoga klora i Br⁻ prema navedenim reakcijama:



Zatim, Br• i HO• nastaju fotolizom HOBr/ OBr⁻ koju prati nastajanje Br₂•⁻ reakcijom između Br• i HO• s Br⁻:



U međuvremenu, ClBr•⁻ nastaje iz reakcije Br•/Br₂•⁻ i Cl⁻ te reakcija Cl•/Cl₂•⁻ i Br⁻:



Koncentracija Cl⁻ (izražava se u mM) je puno viša od koncentracije Br⁻ (izražava se u μM) u praktičnim vodama te se zbog toga ClBr•⁻ formira iz reakcije Br• i Cl⁻. Koncentracija ClBr•⁻

u slatkim vodama može se usporediti s koncentracijom $\text{Br}\bullet$ i $\text{Br}_2\bullet^-$. $\text{Br}\bullet$ i $\text{ClBr}\bullet^-$ imaju sličan raspon koncentracije od 10^{-13} do 10^{-12} . Suprotno, $\text{Br}_2\bullet^-$ ima veću koncentraciju od $\text{ClBr}\bullet^-$ i to za 1-2 reda veličine. [42]

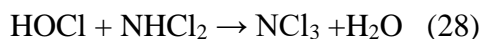
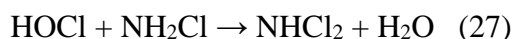
Nastaje i $\text{BrO}\bullet$ tako da HOBr/OBr^- reagira s $\text{Br}\bullet$ i $\text{HO}\bullet$. [14] Koncentracije Br^- i $\text{Br}_2\bullet^-$ u UV/brom NOP mogu dosegnuti vrijednosti od 10^{-14} M do 10^{-12} M u čistoj vodi dok koncentracije $\text{BrO}\bullet$ dosežu koncentracije od 10^{-10} M do 10^{-9} M. [43,44]

Jednadžbe od (19) do (25) uzete su iz literature [41].

2.4.2. Utjecaj amonijaka

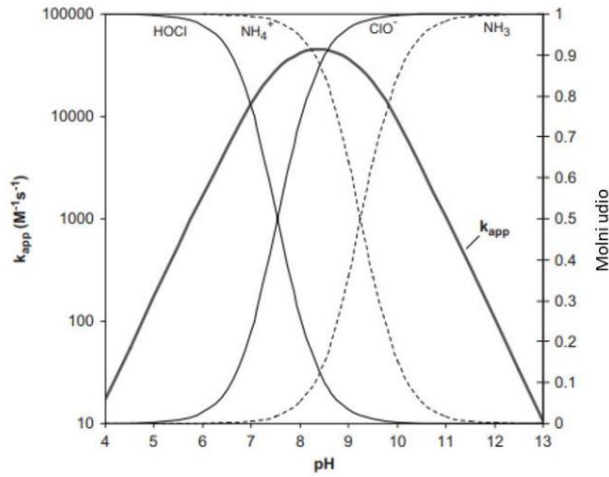
Ukupni $\text{NH}_3\text{-N}$ (engl. Total ammonia nitrogen), koji je široko prisutan u vodenim izvorima mnogih postrojenja za obradu, ima veliki utjecaj na izvedbu UV/ Cl_2 procesa. Zbog svoga baznoga karaktera, prisutne vrste u vodenim otopinama su NH_3 i NH_4^+ , ali je reaktivnost klora s NH_4^+ zanemariva. Površinske vode koje se koriste za piće mogu sadržavati do 1,0 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$, a otpadne vode čak i oko 23,3 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$. [45]

Kako se UV/ Cl_2 NOP sastoji od dvije faze (kloriranja i UV zračenja), ukupni $\text{NH}_3\text{-N}$ u vodi može značajno promijeniti vrste klora u procesu kloriranja pa je tako amonijak vrlo reaktivan prema kloru stvarajući većinom kloramine (npr. NH_2Cl , NHCl_2 , i NCl_3) i druge dušikove produkte prema sljedećim jednadžbama: [45]



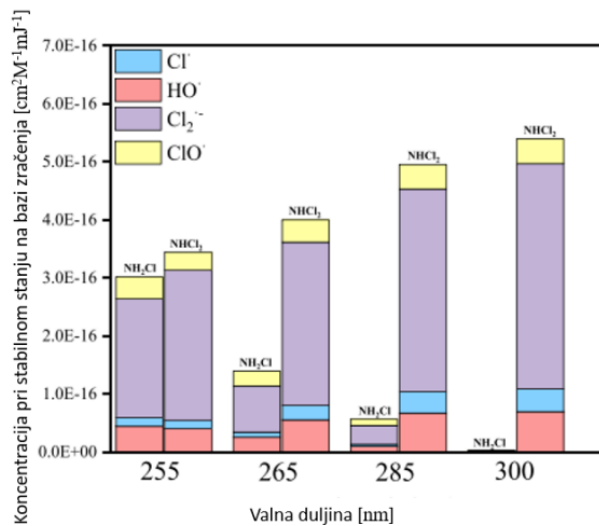
U reakcijama (27) i (28) dolazi do elektrofilnog napadaja HOCl na kloraminski i dikloraminski dušik. [46]

UV fotolizom NH_2Cl i NHCl_2 nastaju $\bullet\text{NH}_2$, $\bullet\text{NHCl}$ i $\text{Cl}\bullet$ nakon čega $\text{Cl}\bullet$ može prijeći u $\text{HO}\bullet$ i $\text{Cl}_2\bullet^-$ preko reakcija s $\text{H}_2\text{O/OH}^-$ i Cl^- . $\bullet\text{NH}_2$ i $\bullet\text{NHCl}$ mogu se brzo pretvoriti u $\text{NH}_2\text{OO}\bullet$ i $\text{NHClO}_2\bullet$ putem reakcija s otopljenim kisikom, a zatim se raspadaju na dušikov oksid ($\bullet\text{NO}$). Dušikov oksid može dalje oksidirati u $\bullet\text{NO}_2$. Također, $\bullet\text{NO}_2$ može nastati fotolizom NH_2Cl koji reagira brzo sa $\text{HO}\bullet$ ili reaktivnim vrstama klora. [14] Osim navedenoga, mogu nastati i bromamini ako su u vodi prisutni Br^- i amonijak. [47]



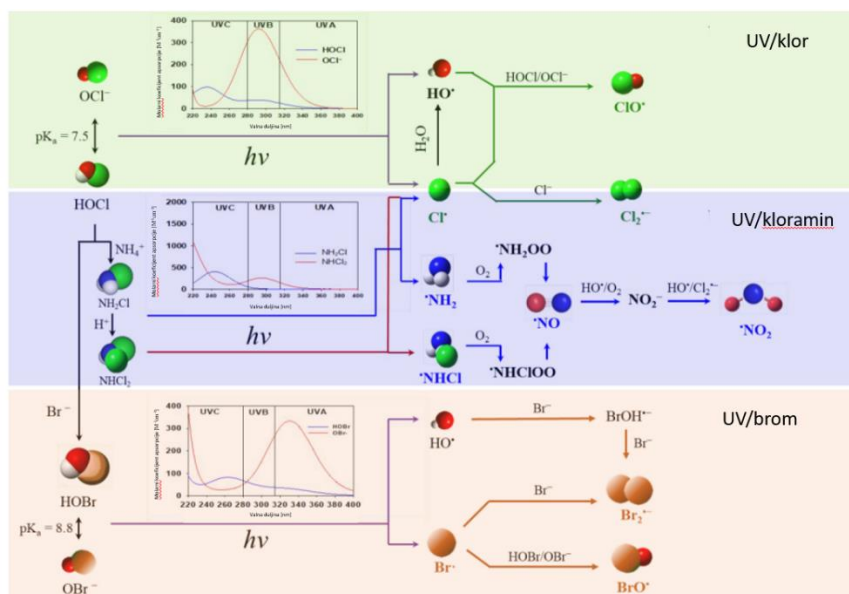
Slika 2.13. pH ovisnost prividnih konstanti brzine drugoga reda kloriranja amonijaka pri 25°C [46]

Sa Slike 2.14. vidi se smanjenje koncentracije svakog pojedinačnog radikala sa povećanjem valne duljine UV zračenja. Takva ovisnost koncentracije radikala o valnoj duljini prati isti trend kao i fotoraspad NH_2Cl . [48]



Slika 2.14. Koncentracija pri stabilnom stanju na bazi zračenja za $\text{HO}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$, $\text{Cl}_2\cdot^-$ i $\text{ClO}\cdot$ koji su generirani UV fotolizom iz NH_2Cl i NHCl_2 pri različitim valnim duljinama [48]

Na Slici 2.15. shematski su prikazana nastajanja radikala u UV/Cl₂ NOP te utjecaj amonijaka i broma na stvaranje istih. Prikazani su i grafovi ovisnosti valne duljine o molarnom koeficijentu apsorpcije za svaki navedeni NOP na shemi (UV/Cl₂, UV/kloramin, UV/brom) koji se iskazuju u M⁻¹cm⁻¹. [14]



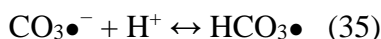
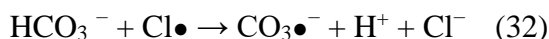
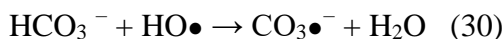
Slika 2.15. Shematski prikaz stvaranja HO• i reaktivnih vrsta klora u UV/Cl₂ procesu te utjecaj amonijaka i broma na stvaranje ostalih sekundarnih radikala (reaktivne vrste dušika i reaktivne vrste broma) u UV/Cl₂ NOP [14]

Jednadžbe od (26) do (28) uzete su iz literature [45]

2.4.3. Utjecaj (bi)karbonata

Karbonat (CO₃²⁻) i bikarbonat (HCO₃⁻) nalaze se u vodi za piće i u otpadnim vodama. Njihova koncentracija kreće se u rasponu od 0,3 mM do par mM.[49]

U vodama u kojima se primjenjuje UV/Cl₂ NOP reagiraju sa radikalima kao što su HO•, Cl• i Cl₂•⁻ tvoreći CO₃•⁻ koji može prijeći u HCO₃•. [14] Navedene reakcije prikazane su sljedećim jednadžbama:



HO• reagira s HCO₃⁻ s vrijednosti konstante brzine drugoga reda od 8.5 × 10⁶ M⁻¹s⁻¹ dok je reakcija HCO₃• s Cl• i Cl₂•⁻ brža i njena vrijednost konstante brzine drugoga reda iznosi od 10⁷ do 10⁸ M⁻¹s⁻¹. [55] Koncentracija ClO• ne mijenja se previše u prisustvu HCO₃⁻ jer je vrijednost konstante brzine drugoga reda manja od 600 M⁻¹s⁻¹ te je ta reakcija zanemariva dok je reaktivnost CO₃²⁻ s HO•, Cl• i Cl₂•⁻ znatno veća od one s HCO₃⁻. [56] U UV/Cl₂ NOP sekundarni radikal CO₃•⁻ nalazi se u koncentracijama od oko 10⁻¹⁰ do 10⁻⁹ što je za 3 do 6 redova veličina više od koncentracije HO• i Cl•. [57]

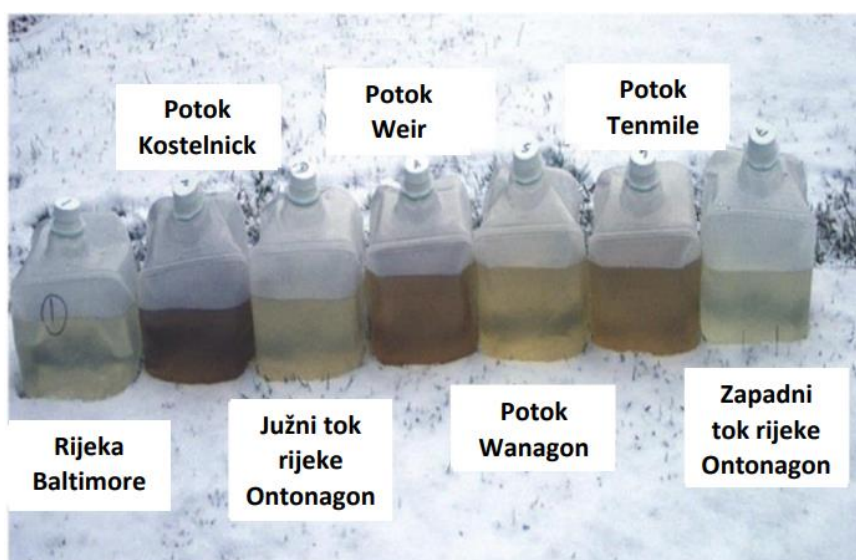
Jednadžbe (29) i (30) uzete su iz literature [50], (31) i (32) iz [51], (33) i (34) iz [52], (35) iz [53] i (36) iz [54].

2.4.4. Utjecaj otopljene organske tvari

Otopljena organska tvar u vodenim sistemima dolazi iz različitih izvora kao npr. iz okoliša, ljudi ili mikroorganizama. Nalazi se u vodi za piće pri koncentraciji od otprilike miligram po litri dok se npr. u gornjim potocima kreće od 1 do 5 mg/L, a u potocima koji isušuju ili močvarama obraslima vegetacijom koncentracije mogu dosezati i do 50 m/L. [3,39] Organska tvar koja se dovodi u vodu nalazi se pod utjecajem fizikalno-kemijskih i biokemijskih

djelovanja te se posljedično smanjuje njezina labilna frakcija. Ostatak stabilne frakcije sastoji se većinom od fluvinskih kiselina. [3]

Sastav otopljene organske tvari je od elemenata (ugljik, vodik, kisik, dušik, fosfor i sumpor) koji su povezani u milijune različitih organskih molekula i javlja se u svakom odjeljku hidrološkog ciklusa od oceana i kiše do površinskih i podzemnih voda. [39] Svi navedeni elementi su prisutni, ali ugljik i dušik su ipak prisutni u manjim količinama nego kisik i sumpor. Neke od funkcionalnih grupa su npr. aromatska C=C, metoksi, karboksilna, alkoholna, fenolna ili ketonska. [58] Na Slici 2.16. prikazani su uzorci vode s različitim koncentracijama otopljene organske tvari (od 5 do 40 mg/L) iz rijeka i potoka u Sjedinjenim Američkim Državama. [39]



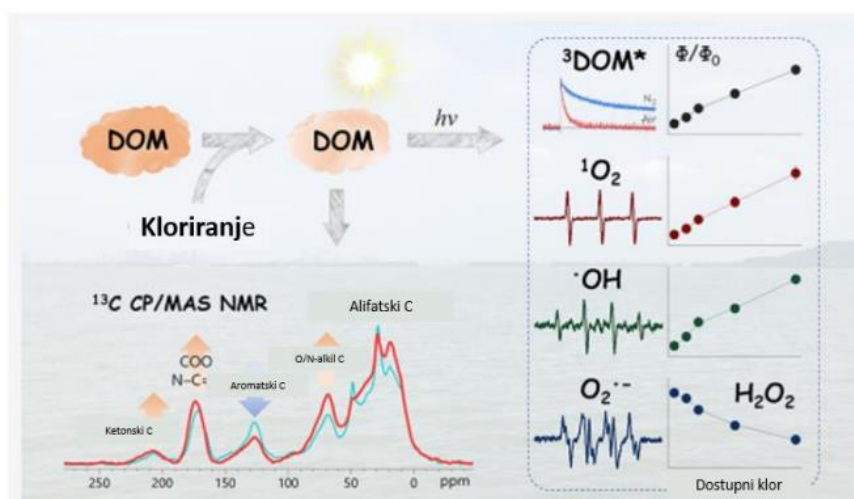
Slika 2.16. Primjeri otopljene organske tvari različitih koncentracija u potocima i rijekama Sjedinjenih Američkih Država [39]

Iako su otopljene organske tvari relativno stabilne, one mogu lako reagirati s HO• i reaktivnim vrstama klora zbog čega sprječavaju daljnju razgradnju onečišćivača u vodi. Nadalje, one djeluju kao UV filtar tako da apsorbiraju UV zračenje i vidljivu svjetlost valnih duljina manjih od 500 nm. Time zaštićuju slobodni klor u UV/Cl₂ NOP i onečišćivače od UV zračenja čime se smanjuje brzina razgradnje tih zagađivača. Takva inhibicija UV/Cl₂ NOP otopljenim organskim tvarima provedena je na atrazinu, bezafibratu, kafeinu, karbamazepinu, dietiltoluamidu,

diuronu, gemfibrozilu, iodoformu, metronidazolu, nalidiksičnoj kiselini, fenacetinu i trimetoprimu. [3,59]

Antioksidativni dijelovi u otopljenim organskim tvarima mogu reducirati intermedijarne radikale onečišćivača natrag u njihove izvorne spojeve. [59,60] Također, otopljene organske tvari mogu pospješiti smanjenje nekih onečišćivača budući da mogu stvarati trostruko stanje otopljene organske tvari, singletni kisik i HO• pod UV ili sunčevim zračenjem. [40]

Sve reakcije koje uključuju otopljenu organsku tvar mogu promijeniti kemiju radikala u UV/Cl₂ NOP. [14] Na Slici 2.17. prikazan je utjecaj kloriranja i sunčeve svjetlosti na otopljenu organsku tvar.

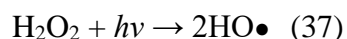


Slika 2.17. Kloriranje i izlaganje otopljenih organskih tvari u vodenom mediju sunčevoj svjetlosti kako bi se potaknula fotogeneracija reaktivnih vrsta kao što su tripletne otopljene organske tvari, singletnog kisik i HO• [40]

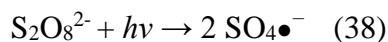
2.5. Usporedba nekih naprednih oksidacijskih procesa s UV/Cl₂ naprednim oksidacijskim procesom

Kako je već navedeno, postoje različite vrste naprednih oksidacijskih procesa koje se temelje na UV zračenju. U tu grupu spadaju UV/Cl₂, UV/H₂O₂, UV/O₃ i UV/S₂O₈²⁻ napredni oksidacijski procesi.

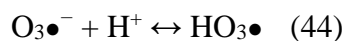
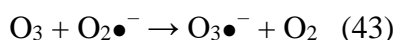
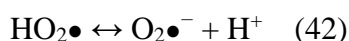
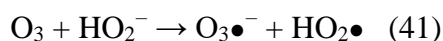
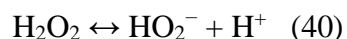
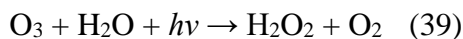
Primarni radikali koji nastaju različiti su za svaki NOP. Vodikov peroksid započinje fotolizu pri UV zračenju manjim od 310 nm i stvara dva HO•: [63]



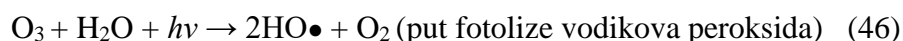
Persulfatni ion se fotolizira jedinstavnim kidanjem O-O veze i nastaju dva SO₄•⁻: [64]



U UV/O₃ NOP nastajanje radikala je kompliciranije od nastajanja radikala u UV/H₂O₂ i UV/S₂O₈²⁻ NOP. Fotolizom ozona (O₃) proizvodi se vodikov peroksid u početnom koraku (jednadžba (39)) nakon čega se HO• dobiva UV fotolizom vodikova peroksida (jednadžba (37)) i/ili lančanom reakcijom vodikova peroksida s ozonom (jednadžbe od (40-45)). [65]



Sveukupna reakcija proizvodnje radikala u UV/O₃ NOP može se sažeti prema navedenim jednadžbama:[3]



Stoga će razlike u vrstama primarnih radikala i razlike u stehiometrijskom omjeru izvornih oksidansa prema nastalom radikalu imati utjecaj na djelovanje NOP. [3]

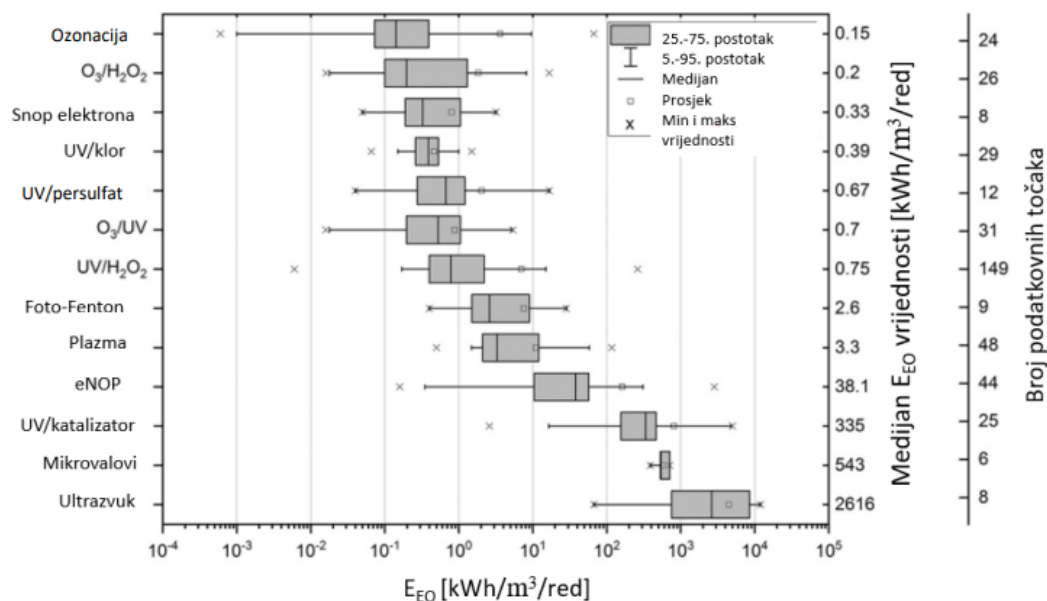
Provedena su mnoga istraživanja koja uspoređuju UV/Cl₂ i UV/ H₂O₂ NOP za pročišćavanje voda od zagađenja. Iako djelovanje NOP ovisi o ciljanom oneči kojeg treba ukloniti, konstante brzine razgradnje UV/Cl₂ NOP obično su jednake ili više u neutralnom ili kiselom mediju od onih za UV/H₂O₂ NOP. U alkalnom području pada učinkovitost razgradnje onečišćivača jer

dolazi do promjene HOCl u OCl⁻. Ta promjena ima za posljedicu smanjenje kvantnoga prinosa slobodnog klora i pojačava učinak neželjene reakcije s HO• i Cl•. [3]

Ključni radikal u UV/H₂O₂ NOP je HO• dok su u UV/Cl₂ NOP to CO₃•⁻ i reaktivne vrste klora (ClO•). Razlika je i u električnoj energiji i troškovima ovih NOP. Za UV/ H₂O₂ NOP potrebno je uložiti puno više energije nego za UV/Cl₂ NOP, a s time rastu i troškovi. [3]

Što se tiče usporedbe UV/Cl₂ i UV/O₃ NOP ne postoji toliko informacija kao za usporedbu s UV/H₂O₂ NOP. Hurwitz (2014.) je proučavao razgradnju fenola koristeći UV/Cl₂, UV/O₃ i UV/H₂O₂ NOP uz kontinuiranu anodnu oksidaciju Cl⁻ (UV/elektro-klor). Kao rezultat, UV/O₃ NOP pokazao je veći stupanj mineralizacije od UV/elektro-klor i UV/ H₂O₂ NOP. Električna energija po redu (engl. *Electric energy per order*, E_{EO}) za reduciranje zagađivača kod UV/O₃ NOP bila je najgora od ostalih navedenih NOP. Visok stupanj mineralizacije dobiven je zbog direktne oksidacije fenola ozonom. E_{EO} UV/elektro-klor procesa veći je od UV/Cl₂ NOP zbog potrošnje električne energije na anodnu oksidaciju Cl⁻. [3]

Usporedbom UV/Cl₂ i UV/S₂O₈²⁻ NOP pokazalo se da UV/S₂O₈²⁻ NOP pokazuje bolju učinkovitost razgradnje onečišćivača od UV/Cl₂ NOP. Iako UV/Cl₂ ima napredan oksidacijski potencijal sličan UV/S₂O₈²⁻ NOP, koliko bolje će razgraditi neki ciljani onečišćivač ovisi najviše o reaktivnosti tog zagađivača s reaktivnim radikalskim vrstama. Varanasi (2018.) je primijetio da primarnom oksidacijom u UV/S₂O₈²⁻ NOP nastaju SO₄•⁻ koji reagiraju s aromatskim i olefinskim strukturama te da je njihova reaktivnost s alifatskim kiselinama i alkoholima manja od reaktivnosti istih s HO• i Cl•. [3] Od svih NOP na bazi UV zračenja UV/Cl₂ NOP je energetska najučinkovitiji, ali pokazuje najniži E_{EO} u prosjeku. [3]



Slika 2.18. Pregled objavljenih E_{EO} vrijednosti različitih NOP sortiranih prema vrijednosti medijana [1]

Jednadžba (37) uzeta je iz literature [63], (38) iz [64], (39) do (45) iz [65], (46) i (47) iz [3].

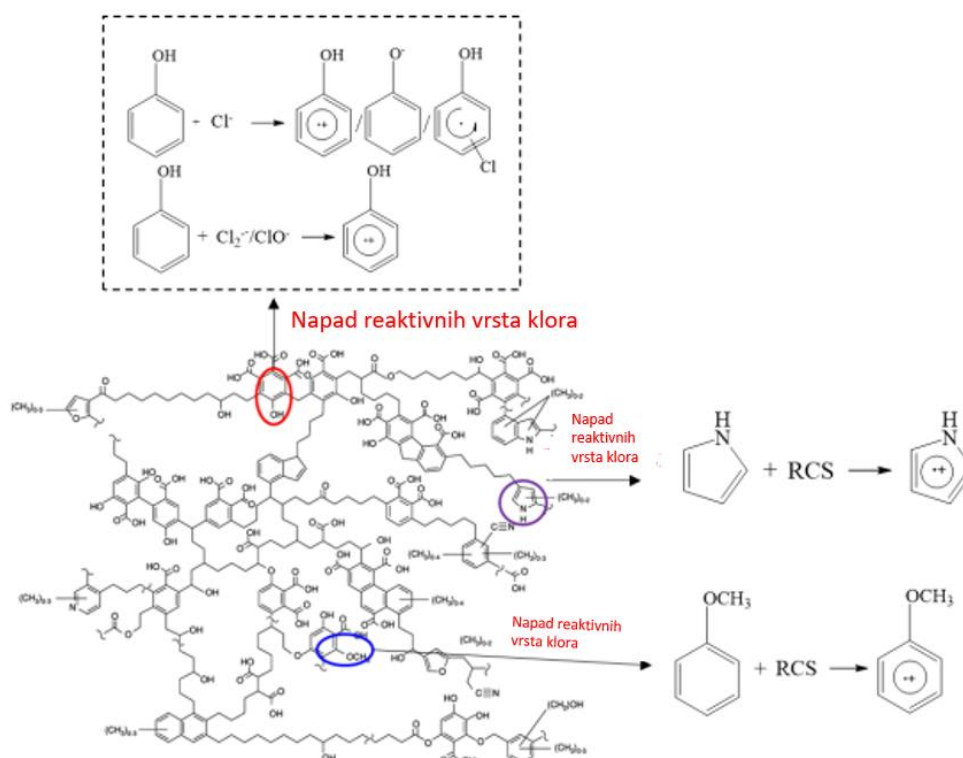
2.6. Prednosti i nedostaci UV/ Cl₂ naprednog oksidacijskog procesa

Kako se UV/Cl₂ NOP sve više koristi kao alternativa UV/H₂O₂ NOP dolazi do spoznaja o njegovim prednostima i nedostacima. Njegova sve veća upotreba ukazuje na to da ipak ima više prednosti nego nedostataka.

UV/Cl₂ NOP ima nekoliko prednosti u odnosu na NOP koji se temelje na HO•. Dodatni klor, koji je potreban za reakciju sa suviškom preostalog vodikova peroksida nakon UV/H₂O₂ NOP, nije potreban u UV/Cl₂ NOP. Prisustvo amonijaka u otpadnim vodama dovodi do stvaranja kloramina koji također doprinosi dezinfekciji vode i oksidativnim procesima. Stoga, različite vrste oksidansa mogu biti dostupne u vodama koje se tretiraju UV/Cl₂ NOP. Ono što još čini ovaj NOP boljim od UV/H₂O₂ NOP, u smislu proizvodnje radikala, su viši kombinirani molarni koeficijenti apsorpcije i kvantni prinos monokloramina pri 254 nm. [61]

Općenito, prednosti NOP su: brze reakcije (zbog visokog oksidacijskog potencijala i ne selektivne prirode HO●), organska mineralizacija (sposobnost prevođenja organske tvari u vodi u stabilne anorganske tvari kao što su voda, ugljikov dioksid i soli) i kompaktna veličina (zbog velike jačine oksidacije H● NOP ne zahtijevaju velike površine gdje će se proces odvijati), ne unose se nove toksične tvari u vodu, mogu se tretirati skoro sve organske tvari i teški metali (zbog velike reaktivnosti HO●), ne stvara se otpad za daljnju obradu (NOP direktno reagiraju sa zagađivačima pretvarajući ih u bezopasne tvari te smanjuju njihovu koncentraciju), koriste se za dezinfekciju i nema proizvodnje mulja (NOP ne djeluju tako da prenose onečišćivače u drugu fazu). [62]

Pod prvi nedostatak spada formacija dezinfekcijskih nusprodukata koji se najviše akumuliraju u vodama za piće. [66] Glavi prethodnik dezinfekcijskim nusproduktima je otopljeni organska tvar koju napadaju reaktivne vrste klora putem napada na njezine fenolne dijelove, peteročlane heterocikle i alkoksi benzenske prstene. [14] Na Slici 2.19. prikazane su interakcije otopljene organske tvari s reaktivnim vrstama klora.



Slika 2.19. Interakcije dijelova otopljene organske tvari s reaktivnim vrstama klora [14]

Kako bi se spriječilo nastajanje ovakvih nusprodukata potrebno je provesti pred- ili post-tretman vode npr. membranskom filtracijom, preoksidacijom ili adsorpcijom. [14,67] Kao drugi nedostatak smatra se mogućnost smanjenja akutne toksičnosti prema nekim patogenim mikroorganizmima kao npr. u slučaju *Vibrio Fischera*. [68] Pod zadnji nedostatak spada potrošnja energije. Za procjenu potrošnje energije koristi se E_{EO} te u nju spadaju i cijene potrošenog UV zračenja i korišteni oksidansi.[14] Cijena oksidansa u UV/klor NOP je za 50% manja od cijene onih u UV/H₂O₂ NOP. [69]

3. ZAKLJUČAK

UV/Cl₂ napredni oksidacijski procesi jedna su od mnogih vrsta naprednih oksidacijskih procesa. Spadaju u napredne oksidacijske procese na bazi UV zračenja zajedno sa UV/H₂O₂, UV/O₃ i UV/S₂O₈²⁻.

Napredni oksidacijski procesi relativno su nove metode pa se tako još istražuju i poboljšavaju. UV/Cl₂ napredni oksidacijski proces pokazao se kao učinkoviti i ekonomski isplativiji za razliku od npr. UV/H₂O₂ naprednog oksidacijskog procesa.

Dokazano je da UV/Cl₂ napredni oksidacijski proces pokazuje učinkovitost kod proizvodnje halogenih radikala tj. reaktivnih vrsta klora koje su zaslužne za uklanjanje patogenih mikroorganizama.

U tehničkom smislu, UV/Cl₂ napredni oksidacijski proces je jednostavan, ali postoji mogućnost stvaranja nusprodukata kada se primjenjuje u otpadnim vodama ili u vodama za piće. Zbog prisustva komponenata vodene matrice može doći do neželjenih reakcija koje će smanjiti njegovu učinkovitost.

Kao i ostali napredni oksidacijski procesi, UV/Cl₂ napredni oksidacijski proces ima svoje prednosti i nedostatke. Njegove prednosti su te koje ga čine bitnim procesom u obradi pitkih i otpadnih voda.

Kako u današnje vrijeme problemi onečišćene vode postaju sve veći tako će i važnost ovog naprednog oksidacijskog procesa u obradi voda rasti.

4. LITERATURA

- [1] Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U., Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review, *Water Research*, **139**(2018)118–131
- [2] Nathanson, J. A., Schneider, R. A., Basic Environmental Technology: Water Supply, Waste Management and Pollution Control (6th Edition), Pearson Publ., London, 2015., str. 106-107.
- [3] Kishimoto, N., State of the Art of UV/Chlorine Advanced Oxidation Processes: Their Mechanism, Byproducts Formation, Process Variation, and Applications, *Journal of Water and Environment Technology*, **17**(5)(2019)302–335
- [4] URL:<https://www.conserve-energy-future.com/sources-and-causes-of-water-pollution.php> (pristup 9.8.2023.)
- [5] URL: <https://www.environmentalpollutioncenters.org/water/causes/> (pristup 9.8.2023.)
- [6] Häder, D.-P., Ecotoxicological monitoring of wastewater, *Bioassays*, **18**(2018)369–386
- [7] URL: <https://www.zakon.hr/cms.htm?id=8786> (pristup 9.8.2023.)
- [8]URL: <https://www.epa.gov/soakuptherain/soak-rain-whats-problem> (pristup 9.8.2023.)
- [9] Patterson, C. L., Haught, R. C., Handbook of Water Purity and Quality (2nd Edition), Academic Press Publ., Massachusetts, 2021., str. 93-135.
- [10, Ibid. 6] Häder, D.-P., Ecotoxicological monitoring of wastewater, *Bioassays*, **18**(2018)369–386
- [11] Juang, Y., Nurhayati, E., Huang, C., Pan, J. R., & Huang, S. , A hybrid electrochemical advanced oxidation/microfiltration system using BDD/Ti anode for acid yellow 36 dye wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, **120**(2013)289–295
- [12]Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poulios, I., & Mantzavinos, D., Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **83**(6)(2008)769–776
- [13] Kishimoto, N., State of the Art of UV/Chlorine Advanced Oxidation Processes: Their Mechanism, Byproducts Formation, Process Variation, and Applications, *Journal of Water and Environment Technology*, **17**(5)(2019)302–335

- [14] Guo, K., Wu, Z., Chen, C., Fang, J., UV/Chlorine Process: An Efficient Advanced Oxidation Process with Multiple Radicals and Functions in Water Treatment, *Accounts of Chemical Research*, **55(3)**(2022)286-297
- [15] Hoigné, J., & Bader, H., The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Water Research*, **10(5)**(1976)377–386
- [16] Glaze, W. H., Kang, J.-W., & Chapin, D. H. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Ozone: Science & Engineering*, **9(4)**(1987)335–352
- [17] Nowell, L. H., & Hoigné, J., Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelengths—I. Degradation rates, *Water Research*, **26(5)**(1992)593–598
- [18] Nowell, L. H., & Hoigné, J., Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelengths—II. Hydroxyl radical production, *Water Research*, **26(5)**(1992)599–605
- [19] EPA, 2006. National Primary Drinking Water Regulations: Long Term 2 Enhanced Surface Water Treatment Rule; Final Rule. Environmental Protection Agency. Federal Register 40 CFR dijelovi 9, 141 i 142
- [20] URL: https://www.researchgate.net/figure/The-UV-dose-LPML-required-for-4-log-removal-of-different-microorganisms_fig1_352083002 (pristup 12.8.2023.)
- [21] Minh Tran, H. D., Boivin, S., Kodamatani, H., Ikehata, K., & Fujioka, T., Potential of UV-B and UV-C irradiation in disinfecting microorganisms and removing N-nitrosodimethylamine and 1,4-dioxane for potable water reuse: A review, *Chemosphere*, **286**(2022)131682
- [22] Gray, N. F., *Microbiology of Waterborne Diseases* (2nd edition), Academic Press Publ., Massachusetts, 2014., str. 617–630.
- [23] Fang, J., Fu, Y., & Shang, C., The Roles of Reactive Species in Micropollutant Degradation in the UV/Free Chlorine System, *Environmental Science & Technology*, **48(3)**(2014)1859–1868
- [24] Feng, Y., Smith, D. W., & Bolton, J. R., Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl⁻) with 254 nm ultraviolet light. *Journal of Environmental Engineering and Science*, **6(3)**(2007)277–284
- [25] URL: <https://www.britannica.com/science/rate-constant> (pristup 13.8.2023.)
- [26] Allmand, A. J., Cunliffe, P. W., Maddison, R. E. W.,: CXVII.— The photodecomposition of chlorine water and of aqueous hypochlorous acid solutions, *Part I. J. Chem. Soc. Trans.*, **127(0)**(1925)822–840

- [27] Allmand, A. J., Cunliffe, P. W., Maddison, R.E.W.,C.—The photodecomposition of chlorine water and of aqueous hypochlorous acid solutions, *Part II. J. Chem. Soc.*, (1927.) 655–669
- [28] Young, K. W., Allmand, A. J., Experiments on the photolysis of aqueous solutions of chlorine, hypochlorous acid, and sodium hypochlorite. *Can. J. Res.*, **27b(4)**(1949)318–331
- [29] Thomsen, C. L., Madsen, D., Poulsen, J. A., Thøgersen, J., Jensen, S. J. K., Keiding, S. R., Femtosecond photolysis of aqueous HOCl, *J. Chem. Phys.*, **115(20)**(2001)9361–9369
- [30] Madsen, D., Thomsen, C. L., Poulsen, J. A., Knak Jensen, S. J., Thøgersen, J., Keiding, S. R., Krissinel, E. B., Femtosecond photolysis of HOCl(aq): dissipation of fragment kinetic energy. *J. Phys. Chem. A*, **107(19)**(2003)3606–3611
- [31] Buxton, G. V., Subhani, M. S., Radiation chemistry and photochemistry of oxychlorine ions. Part 2.—Photodecomposition of aqueous solutions of hypochlorite ions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1: Phys. Chem. Condens. Phases*, **68**(1972)958–969
- [32] Luňák, S., Sedlák, P., Photoinitiated reactions of hydrogen peroxide in the liquid phase, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, **68(1)**(1992)1–33
- [33] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B., Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^-$ in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17(2)**(1988)513–886
- [34] Watts, M. J., Linden, K. G., Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water, *Water Res.*, **41(13)**(2007)2871–2878
- [35] Klänig, U. K., Wolff, T., Laser flash photolysis of HClO, ClO^- , HBrO, and BrO^- in aqueous solution. Reactions of Cl- and Br- atoms, *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, **89(3)**(1985)243–245
- [36] Zuo, Z., Katsumura, Y., Ueda, K., Ishigure, K., Reactions between some inorganic radicals and oxychlorides studied by pulse radiolysis and laser photolysis, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93(10)**(1997)1885–1891
- [37] Jayson, G. G., Parsons, B. J., Swallow, A. J., Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution. Their formation using pulses of radiation and their role in the mechanism of the Fricke dosimeter, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, **69**(1973)1597–1607
- [38] Ribeiro, A. R., Moreira, N. F. F., Li Puma, G., & Silva, A. M. T. (2019). Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies, *Chemical Engineering Journal*, **363**(2019)155-173

- [39] Findlay, S. E. G., & Parr, T. B. (2017). Dissolved Organic Matter, Academic Press Publ., Massachusetts, 2017., str. 21–36.
- [40] Wan, D., Wang, H., Sharma, V. K., Selvinsimpson, S., Dai, H., Luo, F., Wang, C., Chen, Y., Mechanistic Investigation of Enhanced Photoreactivity of Dissolved Organic Matter after Chlorination, *Environmental Science & Technology*, **55(13)**(2021)8937–8946
- [41] Guo, K., Zheng, S., Zhang, X., Zhao, L., Ji, S., Chen, C., Wu, Z., Wang, D., Fang, J., Roles of bromine radicals and hydroxyl radicals in the degradation of micropollutants by the UV/bromine process, *Environ. Sci. Technol.*, **54**(2020)6415–6426
- [42] Guo, K., Zheng, S., Zhang, X., Zhao, L., Ji, S., Chen, C., Wu, Z., Wang, D., Fang, J., Roles of bromine radicals and hydroxyl radicals in the degradation of micropollutants by the UV/bromine process, *Environ. Sci. Technol.*, **54**(2020)6415–6426
- [43, Ibid. 42,41] Guo, K., Zheng, S., Zhang, X., Zhao, L., Ji, S., Chen, C., Wu, Z., Wang, D., Fang, J., Roles of bromine radicals and hydroxyl radicals in the degradation of micropollutants by the UV/bromine process, *Environ. Sci. Technol.*, **54**(2020)6415–6426
- [44] Guo, K., Wu, Z., Yan, S., Yao, B., Song, W., Hua, Z., Zhang, X., Kong, X., Li, X., Fang, J., Comparison of the UV/chlorine and UV/ H₂O₂ processes in the degradation of PPCPs in simulated drinking water and wastewater: Kinetics, radical mechanism and energy requirements, *Water Res.*, **147**(2018)184–194
- [45] Zhang, R., Meng, T., Huang, C.-H., Ben, W., Yao, H., Liu, R., & Sun, P., PPCP Degradation by Chlorine–UV Processes in Ammoniacal Water: New Reaction Insights, Kinetic Modeling, and DBP Formation, *Environmental Science & Technology*, **52(14)**(2018)7833–7841
- [46] Deborde, M., & von Gunten, U., Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review, *Water Research*, **42(1-2)**(2008)13–51
- [47] Ling, L., Deng, Z., Fang, J., Shang, C., Bromate control during ozonation by ammonia-chlorine and chlorine-ammonia pretreatment: Roles of bromine-containing haloamines, *Chem. Eng. J.*, **389**(2020)123447
- [48] Yin, R., Blatchley, E. R., & Shang, C., UV Photolysis of Mono- and Dichloramine Using UV-LEDs as Radiation Sources: Photodecay Rates and Radical Concentrations, *Environmental Science & Technology*, **54(13)**(2020)8420-8429
- [49] Crittenden, J., Trussell, R., Hand, D., Howe, K., Tchobanoglous, G., Water Treatment - Principles and Design, (2nd Edition), John Wiley & Sons Publ., New Jersey, 2005., str. 1335–1414.

- [50] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B., Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17(2)**(1988)513–886
- [51] Mertens, R., von Sonntag, C., Photolysis ($\lambda = 354$ nm) of tetrachloroethene in aqueous solutions, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, **85(1-2)** (1995) 1–9
- [52] Matthew, B. M., Anastasio, C., A chemical probe technique for the determination of reactive halogen species in aqueous solution: Part 1 – bromide solutions, *Atmos. Chem. Phys.*, **6(9)**(2006)2423–2437
- [53] Neta, P., Huie, R. E., Ross, A. B., Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17(3)**(1988)1027–1284
- [54, Ibid. 50] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B., Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17(2)**(1988)513–886
- [55] Wu, Z., Guo, K., Fang, J., Yang, X., Xiao, H., Hou, S., Kong, X., Shang, C., Yang, X., Meng, F., Chen, L., Factors affecting the roles of reactive species in the degradation of micropollutants by the UV/ chlorine process, *Water Res.*, **126**(2017)351–360
- [56] NIST. The Radiation Chemistry Data Center of the Notre Dame Radiation Laboratory (ndrlRCDC) Kinetics Database. kinetics. nist.gov/solution/SearchForm
- [57] Guo, K., Wu, Z., Shang, C., Yao, B., Hou, S., Yang, X., Song, W., Fang, J., Radical chemistry and structural relationships of PPCP degradation by UV/chlorine treatment in simulated drinking water, *Environ. Sci. Technol.* **51**(2017)10431–10439
- [58] Chen, J., Gu, B., LeBoeuf, E. J., Pan, H., Dai, S., Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions, *Chemosphere*, **48(1)**(2002)59–68
- [59] Canonica, S., Schönenberger, U., Inhibitory effect of dissolved organic matter on the transformation of selected anilines and sulfonamide antibiotics induced by the sulfate radical, *Environ. Sci. Technol.*, **53**(2019)11783–11791
- [60] Wenk, J., von Gunten, U., Canonica, S., Effect of dissolved organic matter on the transformation of contaminants induced by excited triplet states and the hydroxyl radical, *Environ. Sci. Technol.*, **45**(2011)1334–1340
- [61] Khajouei, G., Finklea, H. O., Lin, L.-S., UV/chlorine advanced oxidation processes for degradation of contaminants in water and wastewater: A comprehensive review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10(3)**(2022)107508

- [62] URL: <https://www.netsolwater.com/what-are-the-advantages-and-disadvantages-of-aop.php?blog=3509> (pristup 23.8.2023)
- [63] Urey, H. C., Dawsey, L. H., Rice, F. O., The absorption spectrum and decomposition of hydrogen peroxide by light, *J. Am. Chem. Soc.*, **51(5)**(1929)1371–1383
- [64] Dogliotti, L., Hayon, E., Flash photolysis of peroxydi sulfate ions in aqueous solutions. The sulfate and ozonide radical anions, *J. Phys. Chem.*, **71(8)**(1967)2511–2516
- [65] URL: <https://libguides.okanagan.bc.ca/c.php?g=726269&p=5205151> (pristup 23.8.2023.)
- [66] Li, X., Mitch, W. A., Drinking water disinfection byproducts (DBPs) and human health effects: Multidisciplinary challenges and opportunities, *Environ. Sci. Technol.*, **52**(2018)1681–1689
- [67] Dong, H., Zhang, H., Wang, Y., Qiang, Z., Yang, M., Disinfection by-product (DBP) research in China: Are we on the track? *J. Environ. Sci.*, **110**(2021)99–110
- [68] Hua, Z., Li, D., Wu, Z., Wang, D., Cui, Y., Huang, X., Fang, J., An, T., DBP formation and toxicity alteration during UV/chlorine treatment of wastewater and the effects of ammonia and bromide, *Water Res.*, **188**(2021)116549
- [69] Remucal, C. K., Manley, D., Emerging investigators series: The efficacy of chlorine photolysis as an advanced oxidation process for drinking water treatment, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, **2**(2016)565–579