

# ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD CHEMICKOU OXIDACÍ HYDROXYLOVÝMI RADIKÁLY

**LIBOR DUŠEK**

*Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice  
libor.dusek@upce.cz*

Došlo 22.9.08, přepracováno 1.2.10, přijato 18.2.10.

**Klíčová slova:** hydroxylový radikál, procesy AOP, Fentonova oxidace, fotolýza, fotokatalýza

## Obsah

1. Úvod
2. Procesy chemické oxidace využívající hydroxylový radikál
  - 2.1. Fentonova oxidace
  - 2.2. Modifikace Fentonovy oxidace
  - 2.3. Foto-Fentonova oxidace
  - 2.4. Fotokatalytická oxidace
  - 2.5. Fotolýza peroxidu vodíku UV zářením
  - 2.6. Procesy využívající ozon
3. Mechanismy ataku organického polutantu hydroxylovými radikály
4. Perspektivy využívání pokročilých oxidačních procesů při čištění průmyslových odpadních vod
5. Závěr

## 1. Úvod

Sanačních technologie používané při čištění odpadních vod a starých ekologických zátěží zaznamenaly rychlý rozvoj. Společným a často se vyskytujícím požadavkem podmiňujícím průmyslovou aplikaci je jejich schopnost odbourávat toxické a často také perzistentní organické polutanty, které vzdorují nebo přímo deaktivují tradičně používaný biologický stupeň, tvořící nedílnou součást většiny ČOV<sup>1</sup>. Součástí nových technologií jsou obvyklé separační techniky<sup>2,3</sup> (adsorpce, stripování, membránové procesy aj.) a procesy, které přímo rozkládají organické polutanty, využívající přitom obvykle chemické oxidace a redukce. Jsou-li výslednými produkty chemické oxidace organických polutantů CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O a další neškodné anorganické sloučeniny, hovoříme o mineralizaci organické matrice. Odpadní vody předupravené, nejlépe přímo v průmyslovém komplexu, technologií zahrnující proces chemické oxidace, pak mohou být dočištěny v ČOV běžným způsobem, aniž se likviduje aktivovaný kal.

V souvislosti s průmyslovou aplikací chemické oxidace odpadních vod se často vyskytují polutanty, které jsou obvyklými oxidačními činidly (KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) oxidovatelné pouze obtížně a částečně<sup>4</sup>. Je-li třeba snížit vodárenské ukazatele CHSK či TOC nebo dokonce je-li požadována mineralizace organické matrice, jsou pak postupy založené na těchto oxidačních činidlech prakticky bezcenné. Účinnost oxidovadla vyplývá z jeho oxidačního potenciálu (tab. I). Náchylnost polutantu k oxidaci vyjadřuje poměr ukazatelů BSK, CHSK<sub>Cr</sub> a zejména TSK udávající spotřebu O<sub>2</sub> v mg l<sup>-1</sup> (cit.<sup>5-8</sup>).

## 2. Procesy chemické oxidace využívající hydroxylové radikály

Vývoj účinných oxidačních procesů vedl ke vzniku samostatné skupiny oxidačních technik označovaných jako pokročilé oxidační procesy (AOP, advanced oxidation processes)<sup>9-13</sup>. Ve stručnosti je lze charakterizovat těmito společnými znaky:

- bez ohledu na reakční mechanismus jsou reakčním činidlem vysoce reaktivní hydroxylové radikály OH<sup>•</sup>,
- atak OH<sup>•</sup> na organický substrát je velice rychlý, rychlostní konstanty reakce druhého řádu dosahují hodnot 10<sup>6</sup>–10<sup>9</sup> l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>,
- atak OH<sup>•</sup> se vyznačuje nízkou selektivitou, což dává předpoklad pro široké uplatnění AOP při předúpravě průmyslových odpadních vod s obsahem toxické organické matrice,
- AOP probíhají za normální teploty a tlaku, což s sebou přináší energetické úspory,
- možnost generovat OH<sup>•</sup> různými chemickými reakcemi dává procesům AOP potřebnou variabilitu při řešení praktických ekologických problémů,
- jelikož činidla potřebná pro tvorbu OH<sup>•</sup> radikálů jsou dosud drahá (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), je ekonomické využívat procesy AOP na odpadní vody s hodnotou CHSK resp. TSK < 5000 mg l<sup>-1</sup>, nebo je kombinovat s aerobním biologickým stupněm.

Je zřejmé, že širšímu rozšíření procesů AOP brání především ekonomický aspekt a je otázkou, jaké alternativní postupy lze použít. Pro vysoce toxické organické polutanty a CHSK > 5000 mg l<sup>-1</sup> přichází v úvahu proces mokré oxidace<sup>9</sup>, probíhající za zvýšených teplot (125 až 300 °C) a tlaků (0,5–20 MPa). Ekonomicky výhodný se tento proces stává při CHSK cca 20 g l<sup>-1</sup>, kdy lze teplo uvolňované v průběhu oxidace využít pro ohřev reakční směsi. Při ještě vyšších hodnotách CHSK začíná mokrá oxidace konkurovat spalování odpadních vod, které je při CHSK vyšších než 200 g l<sup>-1</sup> ekonomicky jednoznačně zvýhodněno. Vraťme se ale nyní k technikám AOP a po-

Tabulka I

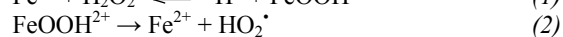
Přehled oxidačních činidel používaných pro úpravu vody a jejich standardních oxidačně-redukční potenciálů  $E^{\circ}$  při teplotě 25 °C

Činidlo	Reakce	$E^{\circ}$ [V]
Fluor	$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF(aq)$	3,03
Hydroxylové radikály	$OH^{\cdot} + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O$	2,80
Singletový kyslík	$O^1 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	2,42
Ozon	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O + O_2$	2,07
Peroxydisíran sodný	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01
Peroxid vodíku	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,78
Hydroperoxylový radikál	$2HOO^{\cdot} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O + O_2$	1,70
Manganistan draselný	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,68
Oxid chloričitý	$ClO_2 + 4H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2H_2O$	1,57
Dichroman draselný	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,38
Chlor	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36
Kyslík rozpuštěný ve vodě	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ $O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	1,22 0,68

píše si nejznámější reakční systémy. Jejich přehled uvádí tab. II.

### 2.1. Fentonova oxidace

Historicky nejstarším procesem AOP je bezesporu Fentonova reakce, pojmenovaná podle svého objevitele, britského chemického inženýra Henryho Johna Horstmana Fentona (1854–1929), který v roce 1890 objevil oxidaci činidlem obsahujícím ionty  $Fe^{2+}$  a peroxid vodíku. V literatuře je reakce často zmiňována v souvislosti s oxidačním odbouráváním etherů, alkoholů, fenolů, aldehydů, ketonů a dále aromátů včetně polycyklických, aminů či barviv, čehož se často využívá při odbarvování odpadních vod z textilního průmyslu<sup>15,51,52</sup>. Velmi významným přínosem reakce pro chemickou předúpravu odpadních průmyslových vod je úspěšná oxidace organických halogenovaných látek, jako jsou PCB, chlorfenoly či alifatická chlorovaná rozpouštědla<sup>49,50</sup>. Právě tato neselektivnost předurčuje Fentonovu reakci k čištění některých problematických typů průmyslových odpadních vod – např. z textilní výroby, či z farmaceutického nebo chemického průmyslu. Další výhodou je její malá náročnost na technologické vybavení. Potřebné chemikálie jsou relativně laciné, snadno dostupné a z pohledu zátěže pro životní prostředí neškodné. S rostoucím počtem prací se zdá, že reakční systém je složitější, než popisuje rovnice v tab. II. Při pH 2,5–3 byla pozorována také redukce iontů  $Fe^{3+}$ , rovnice (1) a (2):



Za těchto podmínek lze jako katalyzátor reakce v jistém smyslu považovat i samo železo. Kapacita zaříze-

ní musí vycházet z faktu, že nezbytná doba prodlevy v oxidačním reaktoru je nejméně 2–4 h (cit.<sup>2,3</sup>). Oxidaci předchází úprava pH, prováděná nejčastěji vápenným mlékem, přičemž vysrážené soli např.  $CaSO_4$ , se oddělují sedimentací v usazovacích či filtračních. Z praxe přitom vyplývá, že nezbytná doba pro sedimentaci je alespoň 5–8 h (cit.<sup>2</sup>).

### 2.2. Modifikace Fentonovy oxidace

Se vzrůstajícím využitím Fentonovy reakce se hledají nové možnosti aplikace a přibývá podobných procesů, ale které již nelze označovat jako Fentonovu reakci. Typickými příklady jsou procesy využívající jako katalyzátor železo v jiném oxidačním stupni<sup>13</sup>, ( $Fe^0$ ,  $Fe^{3+}$ ), jiné kovy (přechodné kovy jako Cu, Ti, Cr a Co)<sup>31–33</sup>, popř. jiný zdroj radikálů (např. HOCl) nebo různé foto- a elektro-Fentonovy reakce<sup>53</sup>.

### 2.3. Foto-Fentonova oxidace

Je známo, že Fentonova oxidace je silně urychlována UV zářením. To lze rozdělit podle energie resp. vlnové délky na UV-A (3,26–3,87 eV, 320–380 nm), UV-B (do 4,41 eV, 280 nm) a UV-C (do 6,52 eV, 190 nm). Do skupiny AOP procesů označovaných jako foto-Fentonova oxidace patří systémy  $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ ,  $H_2O_2/Fe^{3+}/UV$  nebo ozařovaný roztok peroxidu vodíku se solí tris(oxaláto)železitanu  $H_2O_2/[Fe^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}/UV$ , jejichž reakční mechanismy shrnuje tab. II. Zatímco Fentonovo činidlo  $H_2O_2/Fe^{2+}$  je schopno využívat záření do cca 400 nm, systém  $H_2O_2/Fe^{3+}$  je schopen absorbovat záření do 550 nm. Oproti fotolýze lze tak při účasti  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  iontů využívat fotony s nižší energií. Třetí z uvedených systémů založený

Tabulka II  
Přehled procesů AOP a vznik hydroxylových radikálů

Proces	Reakční systém	Reakce	Lit.
Fentonova oxidace	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$	9, 15–30
Modifikovaná Fentonova oxidace	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$ $\text{Fe}^0 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	28–30
Foto-Fentonova oxidace	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$ $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^\bullet$	31–33
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$ $\text{H}_2\text{O}_2/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}/\text{UV}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$ $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + h\nu \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$ $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-} + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{CO}_2$ $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + 2\text{CO}_2$	34–40 9
Fotokatalytická oxidace	$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{e}^- + \text{TiO}_2(\text{h}^+)$ $\text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-}$ $2\text{O}_2^{\bullet-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^\bullet + \text{OH}^- + \text{O}_2$ $\text{TiO}_2(\text{h}^+) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^\bullet$ $\text{TiO}_2(\text{h}^+) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^\bullet + \text{H}^+$	9
	$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{e}^- + \text{TiO}_2(\text{h}^+)$ $\text{TiO}_2(\text{h}^+) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^\bullet$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$	41–45
	$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_2$	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{e}^- + \text{TiO}_2(\text{h}^+)$ $\text{TiO}_2(\text{h}^+) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^\bullet$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{SO}_4^{2-}$	9, 14
Fotolýza	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}-\text{C}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}^\bullet$ $2\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$ $2\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	9, 43 44 46
Procesy využívající ozon	$\text{O}_3$	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	9, 10,
	$\text{O}_3/\text{UV}$	$\text{O}_3 + h\nu(\lambda < 310\text{nm}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}({}^1\text{D})$ $\text{O}({}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^\bullet$	47, 48
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}^+$ $\text{HO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_3^{\bullet-}$ $\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+$ $\text{O}_2^{\bullet-} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^{\bullet-} + \text{O}_2$ $\text{O}_3^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_3^\bullet$ $\text{HO}_3^\bullet \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{O}_2$ $\text{OH}^\bullet + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2$	9, 14
	$\text{Mn}^{3+}/(\text{COOH})_2/\text{O}_3$	$\text{Mn}^{\text{III}}(\text{COO})^{2-n} + \text{O}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}(\text{COO})^{2-(n-1)} + 2\text{CO}_2 + \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2$	9

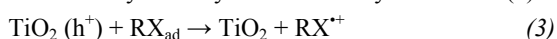
<sup>i</sup>  $\text{TiO}_2(\text{h}^+)$  je aktivovaný katalyzátor obsahující elektronové vakance, <sup>ii</sup>  $\text{O}({}^1\text{D})$  metastabilní excitovaný stav atomárního kyslíku s energií 1,97 eV

na komplexech železa s kyselinou šťavelovou v přítomnosti peroxidu vodíku se rovněž osvědčil při odbourávání organických polutantů, jako jsou benzen, toluen a xylen či methyl(ethyl)keton. Ozařováním komplexu /  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  v kyselém prostředí tak vzniká  $\text{CO}_2$  a ion  $\text{Fe}^{2+}$ , který se může dále účastnit klasické Fentonovy oxidace. Systém je zvláště účinný při oxidaci polutantů, jež absorbují ve stejné oblasti spektra jako  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Oproti předešlým systémům je spotřeba energie potřebná pro oxidaci snížena až o 80 %. To je způsobeno jednak absorpcí komplexu v rozmezí 200–400 nm, umožňující efektivní využití UV zdrojů, jednak vysokým kvantovým výtěžkem systému. Ten dosahuje hodnoty 1–1,2 oproti kvantovému výtěžku systému  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$  0,15 (313 nm) resp. 0,017 (360 nm)<sup>10</sup>.

#### 2.4. Fotokatalytická oxidace

Z mnoha prací je patrný trend využívat pro rozvíjející se sanační technologie některý z fotoprocusů AOP záření s  $\lambda > 300$  nm. Ve většině případů však jde spíše o fotokatalýzu založenou na systému  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$ .

Jako katalyzátor zde vystupuje oxid kovu zvyšující oxidační účinek kyslíku. Z mnoha testovaných katalyzátorů se jako nejvýhodnější dosud jeví  $\text{TiO}_2$  anatasového typu, vyznačující se při nízké ceně vysokou stabilitou a účinností. Ozáření katalyzátoru vzniká elektronový pár a vakance – viz tab. II. Katalyzátor tedy produkuje elektrony, které redukuje ve vodě rozpuštěné ionty kovů a kyslík, jež se přitom mění na superoxidový radikál  $\text{O}_2^{\cdot-}$ . Povrch katalyzátoru s aktivovanými elektronovými vakancemi adsorbují  $\text{H}_2\text{O}$  nebo  $\text{OH}^-$  ionty a produkuje  $\text{OH}^{\cdot}$ . Kromě ataku  $\text{OH}^{\cdot}$  může být v některých případech na povrchu katalyzátoru adsorbovaný organický substrát oxidován přímo aktivovaným katalyzátorem ve smyslu rovnice (3):



kde  $\text{TiO}_2(\text{h}^+)$  je aktivovaný katalyzátor obsahující elektronové vakance.

Většina prací studující fotokatalytické procesy se zaměřuje na využití sluneční energie<sup>43–46</sup>. V současnosti probíhá i výzkum s dopovaným  $\text{TiO}_2$ , ovšem dosud nejsou známy příklady aplikace při čištění průmyslových odpadních vod<sup>47</sup>.

#### 2.5. Fotolýza $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}-\text{C}$

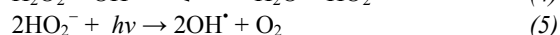
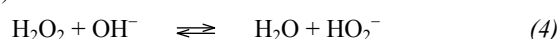
Fotolýza za přítomnosti peroxidu vodíku představuje vysoce účinný oxidační proces<sup>9</sup>, jsou-li splněny tyto předpoklady:

- organické polutanty jsou ve vodě rozpustné,
- koncentrace peroxidu vodíku překračuje hodnotu cca 0,1 %,
- je použit zdroj UV záření s  $\lambda < 280$  nm.

Při splnění výše uvedených podmínek se dle uvedeného mechanismu (tab. II) homolyticky štěpí peroxidové vazby a vznikají dva molární ekvivalenty  $\text{OH}^{\cdot}$ . Účinnost štěpení ve vodě je oproti vzduchu snížena vlivem solvata-

ce molekul  $\text{H}_2\text{O}_2$ , v důsledku čehož klesá kvantový výtěžek na cca 0,5 (cit.<sup>10</sup>). Hydroxylové radikály zanikají atakem další molekuly peroxidu za vzniku superoxidového radikálu  $\text{HO}_2^{\cdot}$ . Nevýhodou systému  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}-\text{C}$  je nízký molární absorpční koeficient  $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}$  ve vodě, který při 254 nm činí pouze  $18,6 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . To snižuje efektivitu využití zdroje UV-C zvláště, když organický polutant současně působí jako vnitřní optický filtr<sup>9,10</sup>.

Rychlost fotolýzy  $\text{H}_2\text{O}_2$  může být vyšší za přítomnosti  $\text{OH}^-$  iontů, které produkují peroxidové aniony  $\text{HO}_2^-$ , jejichž  $\epsilon_{\text{HO}_2^-}$  ve vodě je  $240 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  při 254 nm (4) a (5):



#### 2.6. Procesy využívající ozon

Ozon jako prostředek úpravy vody není novou technologií. Počátky jeho využití sahají do přelomu 19. a 20. století. Zvláště v posledních 20 letech velmi pokročily technologie výroby ozonu a tím i jeho efektivnější využití. Ozon je uznáván jako neúčinnější prostředek oxidace ve vodárenství. V odůvodněných případech jej lze doplnit dávkou  $\text{H}_2\text{O}_2$  nebo UV zářením za účelem velice rychlé a masivní oxidace s výraznější spoluúčasti  $\text{OH}^{\cdot}$ . V praxi bývá tato technologie označována jako „peroxonová“ a lze jí odstranit např. dusitany, kyanidy, sirovodík a je-li  $\text{pH} > 9$ , pak i amoniak<sup>2,4</sup>.

Nejjednodušší systémy  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  potřebují pro dostatečnou účinnost alkalické prostředí<sup>9,10</sup>, (tab. II). Rozklad ozonu doprovází vznik  $\text{OH}^{\cdot}$ , přičemž jako iniciátor řetězové radikálové reakce vystupuje  $\text{OH}^{\cdot}$ . Reakční mechanismus současně napovídá, že v kyselém prostředí je nezbytná přítomnost  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Použití systému  $\text{O}_3/\text{UV}$  zahrnuje sycení odpadní vody ozonem za současného ozařování nízkotlakou rtuťovou výbojkou. Výhodou je, oproti použití peroxidu vodíku, vysoký absorpční koeficient  $\epsilon_{\text{O}_3} = 3600 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  při 254 nm. Nezanedbatelnou výhodou je při srovnávání s  $\text{H}_2\text{O}_2$  i větší šířka absorpčního pásu, což se projevuje vyšší účinností při oxidaci aromatických sloučenin, které ve vodě mohou působit jako vnitřní optický filtr<sup>10</sup>.

Dalším systémem využívajícím ozon je  $\text{Mn}^{3+}/(\text{COOH})_2/\text{O}_3$ . Jeho výhodou je vznik  $\text{OH}^{\cdot}$  při  $\text{pH} > 4$ . Reakce spočívá v oxidaci kyseliny šťavelové ozonem za katalýzy ionty  $\text{Mn}^{2+}$  a vzniku štavelanu di a tri manganitého, hydroxylového radikálu, kyslíku a oxidu uhličitého. Tento systém, popisovaný Andreozzim<sup>54,55</sup>, prokázal účinnost přes 98 % i pro vysoce rezistentní polutanty, např. pyrazin a pyridin.

### 3. Mechanismy reakce organického polutantu s hydroxylovými radikály

V uvedených procesech AOP vystupuje po fluoru nejsilnější oxidovadlo – hydroxylový radikál, (tab. I). Ačkoliv jde o částici s krátkou dobou života, její reaktivita je

Tabulka III

Rychlostní konstanty reakcí druhého řádu ozonu a hydroxylových radikálů s organickými polutanty

Polutant	Rychlostní konstanta [ $l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]	
	$k_{O_3}$	$k_{OH\cdot} \times 10^{-9}$
Benzen	2	7,8
Toluen	14	7,8
Chlorbenzen	0,75	4
Trichlorethen	17	4
Tetrachlorethen	< 0,1	1,7
Butan-1-ol	0,6	4,6
Propan-2-ol	0,2	3,4
2-Methylpropan-2-ol	0,03	0,4

extrémně vysoká – rychlostní konstanty pro reakce druhého řádu s organickým substrátem dosahují hodnot  $10^9 l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , (tab. III).

Organický polutant může být napaden třemi způsoby:

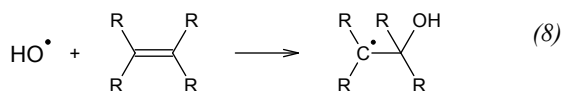
- atakem  $OH\cdot$  doprovázeným přenosem protonu,
- atakem  $OH\cdot$  ve smyslu elektrofilní adice,
- atakem  $OH\cdot$  za současně probíhajícího přenosu elektronu.

Při ataku  $OH\cdot$  doprovázeném přenosem protonu se z polutantu stává organický radikál, který dále reaguje s  $O_2$  za vzniku peroxyradikálu:

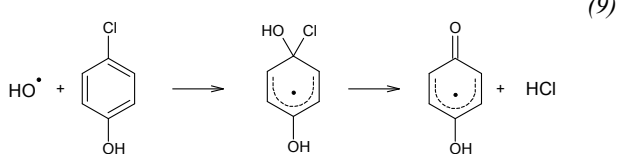


Následující řetězové reakce s radikálovým mechanismem vedou ke vzniku  $CO_2$ ,  $H_2O$  a anorganických solí.

Obsahuje-li polutant dvojnou vazbu, uplatňuje se elektrofilní adice:



Tímto mechanismem se vysvětluje např. dechlorace jinak obtížně odbouratelných chlorfenolů:



Kromě atomu vodíku může hydroxylový radikál z polutantu odtrhnout také elektron:



Tento mechanismus je upřednostněn, pokud molekula polutantu nemá dvojnou vazbu, obsahuje vazby C-X (kde X je halogen) nebo je stericky stíněna.

#### 4. Perspektivy využívání AOP procesů při čištění průmyslových odpadních vod

Mnoho procesů AOP využívá UV záření, avšak sama fotooxidace UV/ $O_2$  je zpravidla účinná při použití ionizujícího (energie > 5 eV) nebo polychromatického UV záření. Organická molekula se při absorpci záření dostává do excitovaného stavu  $C^*$ , rovnice (11). Při reakci s  $O_2$  probíhají rekombinace radikál-iontů, vznikají superoxidové radikálanionty, rovnice (12) či dochází k homolýze vazeb R-X, rovnice (13) a reakci radikálů s kyslíkem, rovnice (14):



Homolýza vazby C-X u vysoce halogenovaných alifatických sloučenin vyžaduje vysoké dávky UV záření o energii převyšující 6,5 eV ( $\lambda < 190 \text{ nm}$ ) pro vazbu C-F a 5,5 eV (225 nm) pro vazbu C-Cl.

Nízkotlaká rtuťová výbojka je zdrojem UV-C záření o vlnové délce 253,7 nm, které je samo pro odstranění většiny organických polutantů nedostatečně účinné. Proto je tento zdroj v praxi kombinován s  $H_2O_2$ ,  $O_3$  a často ještě s katalyzujícími ionty  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  nebo  $TiO_2$ . Úlohu oxidovačla přebírá radikál  $OH\cdot$ . Za těchto okolností lze z odpadní vody odstranit halogenovaná rozpouštědla ( $CCl_4$ ,  $CCl_2=CHCl$ ,  $CCl_3CH_3$ ,  $CHF_3$ ,  $CHCl_3$ ,  $CHCl_2Br$ ,  $CHClBr_2$ ,  $CHBr_3$ ), ale také aromatické sloučeniny jako je chlorbenzen, 2,5-dichlorbenzen, 1,2,4-trichlorbenzen, 2-chlorfenol, 2,5-dichlorfenol, *m*-kresol, 2,5-dimethylfenol, 4-nitrofenol a mnoho dalších. Z výzkumu je přitom patrné, že pro odstranění halogenovaných látek jsou nejvhodnějšími zdroji UV-C speciální středotlaké rtuťové výbojky dopované sodíkem nebo nízkotlaké rtuťové výbojky s xenonem emitující záření  $\lambda = 222 \text{ nm}$ .

Energie záření UV-A a UV-B je pro odbourávání většiny organických látek přímou fotolýzou nedostatečná. Přesto existuje mnoho prací studujících možnost využití solární energie pomocí reaktorů s parabolickým kolektorem slunečního záření (CPC, compound parabolic collectors)<sup>66</sup> a některého z fotokatalytických systémů, (tab. III). Zajímavá je z tohoto pohledu např. práce popisující výsledky z pilotního projektu využívající reaktory s CPC pro odbourávání problematických pesticidů<sup>12</sup>.

Mnoho prací popisuje úspěšné použití fotolýzy při aplikaci polychromatického záření, jakým je např. dostupná středotlaká rtuťová výbojka emitující záření v oblasti 254–400 nm. Toho lze využít jak pro generaci radikálů  $OH\cdot$ , tak pro přímou excitaci organických molekul absorbujících v této oblasti spektra, jako jsou např. benzen, toluen, xylen, dinitrotoluen nebo 2-chlorfenol.

Při studiu prací využívajících pro vytvoření radikálů  $OH\cdot$  Fentonovu reakci nebo nějakou z jejich četných modifikací lze dospět k závěru, že proces AOP patří v praxi mezi nejvyužívanější. Je to dáno především dostupností potřebných chemikálií a nízkými investičními náklady. Výsledná účinnost závisí na několika klíčových faktorech.

Tabulka IV

Příklady využití procesů AOP při čištění odpadních vod z průmyslu a zemědělství

Oblast aplikace	Polutant / koncentrace [ $\text{mg l}^{-1}$ ]	Reakční systém	Oxidovadlo; katalyzátor/ koncentrace [ $\text{mg l}^{-1}$ ]	pH	Účinnost [%]	Lit.	
Farmaceutický a chemický průmysl	2-fenyl-2-methylglycin (500)	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}\text{-UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2$ (200–500) $\text{Fe}^{2+}$ (2–20)	6–7,5	95	56	
	Metronidazol	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-UV-C}$	$\text{H}_2\text{O}_2$ (850–3400)	4–6	5–41	59	
	Prokain Penicilin G	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{3+}\text{-UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2$ (850) $\text{Fe}^{3+}$ (82)	cca 3	14–56	60	
	Rhodamin B Methylenová modř Akridinová oranž	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}\text{-UV}$ $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{3+}\text{-UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2$ (25) $\text{Fe}^{3+}$ (5)	2,7–6	80–99	57	
Textilní a barvářský průmysl, odbarvování odpadních vod	Reactive Blue 160 (7)	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-UV-C}$	$\text{H}_2\text{O}_2$ (680)		92–95	43	
	Reactive Yellow 84	$\text{TiO}_2\text{-UV-A}$	$\text{H}_2\text{O}_2$ (150)	3–11	80–95	43	
	Reactive Yellow 138:1 (15)		$\text{TiO}_2$ (1000)		69–75		
	Reactive Blue 4 (30)	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-UV-C}$ $\text{TiO}_2\text{-UV-A}$ $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}\text{-UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2$ (680) $\text{Fe}^{2+}$ (6)	3,6	30–52	45	
	Reactive Red 45	$\text{UV-H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$	$\text{H}_2\text{O}_2$ (350)	3–11	61	46	
	Reactive Yellow 14	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}\text{-UV}$ $\text{TiO}_2\text{-UV-A}$ $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$ $\text{H}_2\text{O}_2\text{-UV-C}$	$\text{H}_2\text{O}_2$ (170-850) $\text{TiO}_2$ (4000) $\text{Fe}^{2+}$ (28)	3–5	42–97 91 35–97 88	44	
Pesticidy Herbicidy	Kyselina (2,4,5-trichlorfenyl) octová (53-266 ppm)	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}_2$ (500–1800) $\text{Fe}^{2+}$ (28–110)	2–4	95–99 47–67	58	
	Endosulfan (10) Thiodan (10) Formetanate (10)	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}\text{-UV}$	$\text{Fe}^{2+}$ (14–28)	2,8	>80	61	
	Dicorzol Pyrimethanil Scala Acrinatrín Rufast Lufenuron Match Abamectin Vertimec	$\text{TiO}_2\text{-UV-O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2$ (510) $\text{TiO}_2$ (200)	2,7– 3,1	>90	41	
	Imidacloprid Confidor Oxamyl Vydate Propamocarb	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-UV-C}$ $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}\text{-UV}$ $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{3+}\text{-UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2$ (306) $\text{Fe}^{2+}$ (0,5) $\text{Fe}^{3+}$ (0,5)	2–4 5	85 87 57 90	11	
	Sanace ropný a ropných látek z moře a odpadních vod	Nafta	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}\text{-UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2$ (170–6800) $\text{Fe}^{2+}$ (0,55–55)	3	99	62 30
	Surová ropa (32 g l <sup>-1</sup> ) Ropné látky	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}_2$ (13–136 g l <sup>-1</sup> ) $\text{Fe}^{2+}$ (2,7–27 g l <sup>-1</sup> )	2–6	>97	63–66	

## pH reakčního prostředí

Jsou-li všechny reaktanty ve vodě rozpuštěny a jako zdroj železa použit  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3$  nebo ve vodě rozpustný organický komplex železa, je proces neúčinnější při pH v rozmezí 2–4. V méně kyselém prostředí rapidně klesá jak rychlost, tak i účinnost oxidace. Současně se v závislosti na koncentraci Fe iontů začíná při pH 3,7–6,2 vylučovat  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a peroxid vodíku se rozkládá na vodu a kyslík. Volba vyššího pH 6–7 se pro oxidaci modifikovanou Fentonovou reakcí v literatuře objevuje méně a souvisí s použitím kovového železa anebo Mohrovy soli  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

## Forma katalyzátoru

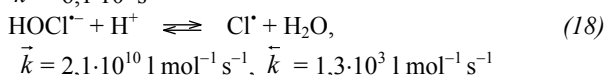
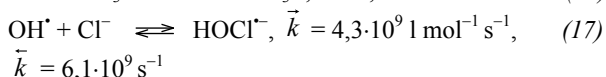
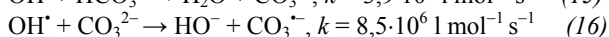
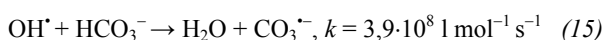
Při homogenním uspořádání jsou zdrojem železnatých iontů jednoduché anorganické soli, vzácněji železo vázané v komplexech. Při heterogenním procesu je železo převážně v pevné fázi – např. ve formě oxidů nebo v imobilizované formě na nosiči či ve formě hoblin, třísek nebo prášku.

Poměr  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ 

Reakční rychlost oxidace polutantu má tendenci růst se zvyšující se koncentrací peroxidu vodíku, který je zdrojem radikálu  $\text{OH}^\cdot$ . Železo plní roli katalyzátoru. Z toho vyplývá, že oxidace nastává, je-li koncentrace železnatých iontů menší než koncentrace peroxidu vodíku. Pokud by koncentrace železa použitého pro reakci přesáhla koncentraci  $\text{H}_2\text{O}_2$ , oxiduje se nejprve železo za vzniku  $\text{Fe}^{3+}$  a při vhodném pH koaguluje  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Ionty  $\text{Fe}^{2+}$  nemají vliv jen na tvorbu hydroxylových radikálů, ale podílí se také na jejich zachytávání. Poměr  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  tedy ovlivňuje jak rychlost vzniku, tak i záchyt hydroxylových radikálů. V praxi se tento poměr obvykle volí v rozpětí 1/5 až 1/10.

Koncentrace lapačů  $\text{OH}^\cdot$ 

Rychlost rozkladu polutantu Fentonovým činidlem klesá za přítomnosti určitých aniontů, které zachycují hydroxylové radikály, nebo tvoří s  $\text{Fe}^{(III)}$  nereaktivní komplexy. Za určitých podmínek tak mohou působit např. anionty  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  či  $\text{Cl}^-$ :



## 5. Závěr

Přes výše uvedené technické problémy a omezení procesy AOP pronikají stále více do sanačních technologií. Z tab. IV je patrné, že se s nimi můžeme v praxi setkat při odbarvování odpadních vod z výroben textilních barviv a pigmentů, z barviren a z provozů textilního a kožedělného průmyslu. Další možné využití představuje čištění odpadních vod z chemických a farmaceutických provozů, likvidace úniků ropných látek do vodoteče nebo odbourávání agrochemikálií, vyplavených ze zemědělské půdy.

## Seznam zkratek

AOP	pokročilé oxidační procesy (advanced oxidation processes)
ČOV	čistírna odpadních vod
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
TOC	celkový organický uhlík (total organic carbon)
BSK	biochemická spotřeba kyslíku
CHSK <sub>Cr</sub>	chemická spotřeba kyslíku stanovená dichromanem draselným
TSK	teoretická spotřeba kyslíku
PCB	polychlorované bifenyly

*Tato práce vznikla za podpory výzkumného záměru MŠMT VZ 0021627502.*

## LITERATURA

- Vácha R., Horváthová V., Vysloužilová M., Čechmáneková J.: Chem. Listy 101, 811 (2007).
- Hendricks D.: *Water Treatment Unit Processes*. CRC Press Taylor&Francis Group, Boca Raton 2006.
- Matějí V. (ed.): *Kompendium sanačních technologií*. Vodní zdroje Ekomonitor s. r. o., Chrudim 2006.
- Pitter P.: *Hydrochemie*. 3.vydání. VŠCHT, Praha 1999.
- ČSN EN ISO 9888: Jakost vod – Hodnocení aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí – Statická zkouška (Zahn-Wellensova metoda) (březen 2000).
- ISO 8245:1999 Water quality – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC).
- TNV 75 7520: Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanem (CHSK<sub>Cr</sub>) (1998) – odvětvová technická norma vodního hospodářství.
- Gajdo L., Munka K., Karácsonyová M., Dercó J.: Chem. Listy 101, 480 (2007).
- Legrini O., Oliveros E., Braun A. M.: Chem. Rev. 93, 671 (1999).
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R.: Catal. Today 53, 51 (1999).
- Badawya M.I., Ghalyb Y., Gad-Allaha T. A.: Desalination 194, 166 (2006).

12. Malato S., Blanco J., Vidal A., Alarc D., Maldonado M. I., Caceres J., Gernjak W.: *Sol. Energy* 75, 329 (2003).
13. Kubal M., Janda V., Beneš P., Hendrych J.: *Chem. Listy* 102, 493 (2008).
14. Gogate R. P., Pandit A. B.: *Adv. Environ. Res.* 8, 501 (2004).
15. Modirshahla N., Behnajady M.A., Ghanbary F.: *Dyes Pigm.* 73, 305 (2007).
16. Muruganandham M., Swaminathan M.: *Dyes Pigm.* 63, 315 (2004).
17. Lucas M.S., Peres J. A.: *Dyes Pigm.* 71, 236 (2006).
18. Liu R., Chiu H.M., Shiao Ch. S., Yeh R. Y., Hung Y.: *Dyes Pigm.* 73, 106 (2007).
19. Xu X. R., Li H.B., Wang W. H., Ji-Dong Gu: *Chemosphere* 57, 595 (2004).
20. Kavitha V., Palanivelu K.: *J. Photochem. Photobiol., A* 170, 83 (2005).
21. Ghiselli G., Jardim W. F., Litter M. I., Mansilla H.: *J. Photochem. Photobiol., A* 167, 59 (2004).
22. Lu M. Ch., Lin Ch. J., Liao Ch. H., Juany R., Ting W.: *Adv. Environ. Res.* 7, 667 (2003).
23. Riga A., Soutsasb K., Ntampeglotisa K., Karayannisa V., Papapolymeroua G.: *Desalination* 211, 72 (2007).
24. Piereza M., Torradesa F., Domenechb X., Peralb J.: *Water Res.* 36, 2703 (2002).
25. Merkofer M., Kissner R., Hider R. C., Brunk F.T., Koppenol W.H.: *Chem. Res. Toxicol.* 19, 1263 (2006).
26. Kušič H., Božič A.L., Koprivanac N.: *Dyes Pigm.* 74, 380 (2007).
27. López-Cueto G., Ostra M., Ubide C., Zuriarrain J.: *Anal. Chim. Acta* 515, 109 (2004).
28. Flores Y., Flores R., Gallegos A.: *J. Mol. Catal., A: Chem.* 281, 184 (2008).
29. Anotaiia J., Lub M., Chewpreecha P.: *Water Res.* 40, 1841 (2006).
30. Millioli V. S., Freire D., Cammarotaa M.C.: *J. Hazard. Mater., B* 103, 79 (2003).
31. Jiříček M., Ondra R., Janda V.: *Chem. Listy* 101, 176 (2007).
32. Minero C., Pelizzetti E., Malato S., Blanco J.: *Chemosphere* 26, 2103 (1993).
33. Turchi C.S., Ollis D.F.: *J. Catal.* 122, 178 (1990).
34. Bauer R., Fallmann H.: *Res. Chem. Intermed.* 23, 341 (1997).
35. Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P.: *Appl. Catal., B* 335 (1994).
36. Pignatello J. J.: *Environ. Sci. Technol.* 26, 944 (1992).
37. Safarzadeh A. A., Bolton J.R., Cater S.R.: *J. Adv. Oxid. Technol.* 1, 18 (1996).
38. Tang W.Z., Huang C.P.: *Environ. Sci. Technol.* 17, 1371 (1996).
39. Pignatello J.J., Liu D., Huston P.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 1832 (1999).
40. Kusic H., Koprivanac N., Srsan L.: *J. Photochem. Photobiol., A* 181, 195 (2006).
41. Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter Ch.: *Appl. Catal., B* 37, 1 (2002).
42. San N., Hatipoglu A., Koçtürk G., Çınar Z.: *J. Photochem. Photobiol., A* 146, 189 (2002).
43. Alatona I. A., Balcioglu I. A., Bahnemann D. W.: *Water Res.* 36, 1143 (2002).
44. Muruganandham M., Swaminathan M.: *Sep. Purif. Technol.* 48, 297 (2006).
45. Duran A., Monteagudo J.M.: *Water Res.* 41, 690 (2007).
46. Peternel I., Koprivanac N., Kusic H.: *Water Res.* 40, 525 (2006).
47. Dominguez J.R., Beltrán J., Rodríguez O.: *Catal. Today* 101, 389 (2005).
48. Ruppert G., Bauer R.: *Chemosphere* 28, 1447 (1994).
49. Lipczynska-Kochany E., Sprah, G., Harms S., 1995.: *Chemosphere* 30, 9 (1995).
50. Lu, M. C., Chen, J. N., Chang, C. P.: *Chemosphere* 35, 2285 (1997).
51. Mahmoodia N.M., Arami M., Limaee N. Y., Gharanjig K., Ardejani F. D.: *Colloids Surf., A* 290, 125 (2006).
52. Wu Ch. H.: *Dyes Pigm.* 77, 24 (2008).
53. Flox Ch., Ammar S., Arias C., Brillas E., Zavala V. V., Abdelhedi R.: *Appl. Catal., B* 67, 93 (2006).
54. Andreozzi R., Caprio V., Insola A., D'Amore M.G.: *Water Res.* 26, 917 (1992).
55. Andreozzi R., Caprio V., D'Amore M.G., Insola A.: *Environ. Technol.* 16, 885 (1995).
56. Oller I., Malato S., Sanchez-Pérez J. A., Gernjak W., Maldonado M. I., Pérez-Estrada L. A., Pulgarin L. A.: *Catal. Today* 122, 150 (2007).
57. Tao X., Sua J., Wang L., Chenc J. F.: *J. Mol. Catal., A: Chem.* 280, 196 (2008).
58. Boye B., Morieme D. M., Brillas E.: *J. Electroanal. Chem.* 557, 135 (2003).
59. Johnson M. B., Mehrvar M.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 6525 (2008).
60. Alaton A., Gurses F.: *J. Photochem. Photobiol., A* 165, 165 (2004).
61. Fallmann H., Krutzler T., Bauer R., Malato S., Blanco J.: *Catal. Today* 54, 309 (1999).
62. Amélia S., Galvão O., Mota L.N., Douglas N. S., Moraes J. CH., Nascimento A. O., Chiavone-Filho O.: *Sci. Total Environ.* 367, 42 (2006).
63. Watts R. J., Kong S., Dippre M., Barnes W. T.: *J. Hazard. Mater.* 41, 105 (1994).
64. Watts R. J., Foyer M.K., Kong S. H., Teel A. L.: *J. Hazard. Mater., B* 69, 229 (1999).
65. Watts R. J., Haller D.R., Jones A.P., Teel A.L.: *J. Hazard. Mater., B* 76, 73 (2000).
66. Goswami D. Y., Böer K. W. (ed.): *Advances in Solar Energy*, s. 165. American Solar Energy Society, USA 1995.



**L. Dušek** (*Institute of Environment Protection, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice*):  
**Purification of Wastewater Using Chemical Oxidation Based on Hydroxyl Radicals**

This paper reviews advanced oxidation processes (AOP) such as Fenton, Fenton-like, photo-assisted Fenton processes, photocatalysis and photolysis process. All AOP

are characterised by exploiting the highly reactive  $\text{OH}^\bullet$ , which are suitable for degradation of organic pollutants. The organic radicals are generated by photolysis of the organic matrix or by reaction with  $\text{OH}^\bullet$ . These radical intermediates subsequently react with dissolved molecular oxygen to afford peroxy radicals and peroxides, which speed up the overall degradation process, and lead to total mineralization.