Napredni oksidacijski postupci u obradi brodskih balastnih voda

Juretić, Hrvoje

Doctoral thesis / Disertacija

2007

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:445145

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

NAPREDNI OKSIDACIJSKI POSTUPCI U OBRADI BRODSKIH BALASTNIH VODA

DOKTORSKI RAD

Mentor:

prof.dr.sc. NIKOLA RUŽINSKI mr.sc. HRVOJE JURETIĆ

ZAGREB, 2007.

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU

UDK: 66.094.3-926.214:629.5.062.6

Ključne riječi: napredni oksidacijski postupci, obrada brodskih balastnih voda, inaktivacija alohtonih morskih organizama, ukupni rezidualni oksidanti, organske tvari

Znanstveno područje: TEHNIČKE ZNANOSTI

Znanstveno polje: Druge temeljne tehničke znanosti

Institucija u kojoj je rad izrađen: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu

Mentor rada: Prof.dr.sc. Nikola Ružinski

Broj stranica: 158

Broj slika: 109

Broj tablica: 22

Broj korištenih bibliografskih jedinica: 135

Datum obrane: 30. studenoga 2007.

Povjerenstvo:

Dr.sc. Ivan Galaso, redoviti profesor, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu – predsjednik

Dr.sc. Nikola Ružinski, redoviti profesor, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu – mentor

Dr.sc. Slaven Dobrović, docent, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu – član

Dr.sc. Adam Benović, redoviti profesor, Institut za more i priobalje Sveučilišta u Dubrovniku – član

Dr.sc. Ivan Mijatović, izvanredni profesor, Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu – član

Institucija u kojoj je rad pohranjen: Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu

ZAHVALA

Zahvaljujem svima koji su me poticali i pomagali tijekom pisanja ovog rada, a osobito mentoru prof.dr.sc. Nikoli Ružinskom. Bez njegove pomoći ovo se istraživanje ne bi nikada ostvarilo.

Također se zahvaljujem kolegicama i kolegama s Katedre za ekologiju i tehnologiju vode na razumijevanju i preuzimanju obveza u nastavi. Posebno se zahvaljujem doc.dr.sc. Slavenu Dobroviću, Branku Škrtiću, dipl.ing i inženjeru Ivi Baraću na pomoću pri montaži pilot uređaja i mjerenju. Mukotrpan biološki dio eksperimenata na pilot uređaju u Dubrovniku odradili su Marijana Pečarević, dipl.ing. i mr.sc. Joško Mikuš vođeni dobrim duhom dubrovačkog sveučilišta prof.emerit.dr.sc. Josipom Lovrićem. Iskreno se zahvaljujem na suradnji i pomoći.

Zahvaljujem se Nadiji i Franku Kovacicu te Kseniji i Krešimiru Mijiću na gostoprimstvu i potpori tijekom boravka u SAD-u. Njihova pažnja i prijateljstvo su na poseban način obogatili razdoblje kalifornijskog dijela američke pustolovine.

Zahvaljujem se Saši Brlek, savjetnici za Fulbright program iz Ureda za odnose s javnošću Američkog veleposlanstva u Zagrebu na besprijekornoj organizaciji i podršci.

Profesorima Williamu J. Cooperu, Hansu van Leeuwenu i Davidu Grewellu zahvaljujem na pomoći pri osmišljavanju i izvođenju eksperimenata te na nadahnutim raspravama eksperimentalnih rezultata.

Prachand, Bishnu, Samir, Micky, Carol, Daina i Weihua, iako opterećeni nastavom i eksperimentima, uvijek su nastojali moj boravak u laboratoriju učiniti što ugodnijim.

Rad posvećujem supruzi Anamariji.

SADRŽAJ

POPIS OZNAKA iii
POPIS SLIKA v
POPIS TABLICA x
PREDGOVOR xi
SAŽETAK xii
SUMMARY xiii
1. UVOD 1
1.1 DEFINICIJA PROBLEMA 1
1.2 DOSADAŠNJE SPOZNAJE 5
1.2.1 Značaj Rezolucija MEPC.125(53) i MEPC.126(53) 8
1.2.2 Pregled dosadašnjih istraživanja i trenutni status postojećih tehnologija za obradu brodskih balastnih voda 11
1.3 UPRAVLJANJE BALASTNIM VODAMA – ANALIZA TEHNOLOŠKIH POSTUPAKA OBRADE BRODSKOG VODENOG BALASTA 14
1.3.1 Upravljanje vodenim balastom na kopnu 15
1.3.1.1 Balastiranje broda obrađenom vodom 15
1.3.1.2 Obrada balastnih voda nakon debalastiranja broda 15
1.3.2 Upravljanje vodenim balastom na brodu 16
1.3.2.1 Izmjena balastnih voda 16
1.3.2.2 Tehnološki postupci obrade balastnih voda na brodu 19
Filtracija 19
Hidrociklonska separacija 22
Toplinska obrada 23
UV zračenje 24
Deoksigenacija 26
Ultrazvuk i kavitacija 28
Klor 29
Klor-dioksid 34
Ozon 36
Ostali biocidi 40
1.4 HIPOTEZA RADA 43
2. TEORIJSKA OSNOVA 44
2.1 NAPREDNI OKSIDACIJSKI POSTUPCI 44
2.1.1 Uvodna razmatranja 44
2.1.2 Ozon 49
2.1.2.1 Reaktivnost molekulskog ozona 50
2.1.2.2 Raspad ozona 52
Mehanizam raspada ozona 52
2.1.2.3 Kemijske reakcije ozona u morskoj vodi 59
Nastajanje nusprodukata tijekom ozonizacije vode s povišenim sadržajem bromida 59
2.1.3 O_3/H_2O_2 postupak (perokson postupak) 64
2.1.4 UV zračenje i fotokemijske reakcije 66
2.1.4.1 Interakcija svjetla i molekula u otopinama 68
2.1.4.2 Pobuđena stanja i fotokemijske reakcije 70
2.1.4.3 Kvantno iskorištenje 71
2.1.5 UV/O_3 postupak 73

2.1.6 UV/H_2O_2 postupak 76
2.1.7 Ultrazvuk velike snage i akustična kavitacija 78
2.2 KALORIMETRIJA I DOZIMETRIJA U ULTRAZVUČNOJ KEMIJI 84
2.2.1 Kalorimetrijsko mjerenje snage ultrazvuka 85
2.2.2 Kemijski dozimetrijski sustavi za procjenu sadržaja OH radikala nastalih primjenom ultrazvuka velike snage 87
2.2.2.1 Frickeova dozimetrija 87
2.2.2.2 Jodidna dozimetrija 88
2.2.2.3 Tereftalatna dozimetrija 89
3. EKSPERIMENTALNI DIO 92
3.1 ISPITIVANJE UČINKOVITOSTI ULTRAZVUKA VELIKE SNAGE 92
3.1.1 Opis eksperimentalnog rada 92
3.1.2 Materijali i metode 94
3.2 ISPITIVANJE UV/O_3 POSTUPKA NA PILOT UREĐAJU 98
3.2.1 Opis eksperimentalnog rada 98
3.2.2 Materijali i metode 102
3.3 KINETIKA RASPADA UKUPNIH REZIDUALNIH OKSIDANATA U TAMI – SIMULACIJA UVJETA U BALASTNIM TANKOVIMA 103
3.3.1 Opis eksperimentalnog rada 103
3.3.2 Materijali i metode 105
4. REZULTATI 108
4.1 REZULTATI ISPITIVANJA UČINKOVITOSTI ULTRAZVUKA VELIKE SNAGE 108
4.1.1 Rezultati ispitivanja u neprotočnom načinu rada 108
4.1.2 Rezultati ispitivanja u protočnom načinu rada 110
4.1.3 Rezultati ispitivanja utjecaja zasićenja tereftalne kiseline plinovima na nastajanje hidroksilnih radikala 111
4.2 REZULTATI ISPITIVANJA UV/O_3 POSTUPKA NA PILOT UREĐAJU ZA OBRADU BALASTNIH VODA 114
4.3 ISTRAŽIVANJE KINETIKE RASPADA UKUPNIH REZIDUALNIH OKSIDANATA U TAMI 118
4.3.1 Kinetički modelni pokusi s površinskom vodom Black River 118
4.3.2 Kinetički modelni pokusi s površinskom vodom Cape Fear River 129
5. RASPRAVA 141
Utjecaj amplitude ultrazvuka velike snage frekvencije f = 20 kHz na nastajanje hidroksilnih radikala 141
Utjecaj zasićenja tereftalatnog dozimetrijskog sustava plinovima na formiranje hidroksilnih radikala 143
Učinkovitost UV/O_3 postupka na preživljavanje cista račića *Artemia salina* 144
Kinetika raspada ukupnih rezidualnih oksidanata u tami 146
6. ZAKLJUČCI 150
POPIS LITERATURE 152
KRATKI ŽIVOTOPIS
SHORT BIOGRAPHY

POPIS OZNAKA

Oznaka	Objašnjenje	Jedinica
A_λ	apsorbancija pri valnoj duljini λ	-
A_{US}	amplituda ultrazvuka	m
a	apsorpcijski koeficijent medija	m^{-1}
a.u.	arbitrarna jedinica	-
C	lokalna brzina zvuka	m/s
c_∞	neporemećena brzina zvuka u kapljevini	m/s
c	brzina svjetlosti u vakuumu	m/s
E	energija zračenja	J
E°_{red}	Standardni elektrodni potencijal	V
E°	elektromotorna sila	V
E_a	energija aktiviranja	$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta E°$	energija disocijacije veza	$J \cdot mol^{-1}$
F	Faradayeva konstanta	$A \cdot s \cdot mol^{-1}$
f	frekvencija	Hz
G	G vrijednost	$mol \cdot J^{-1}$
G°	standardna molarna Gibbsova energija	$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta_r G^\circ$	promjena standardne reakcijske Gibbsove energije	$J \cdot mol^{-1}$
H	entalpija	$J \cdot kg^{-1}$
H	Planckova konstanta	$J \cdot s$
$I_a(\lambda)$	brzina kojom tvar apsorbira svjetlo	$mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$
k'	konstanta brzine reakcije prvog reda	s^{-1}
M	molarna masa	$mol \cdot L^{-1}$
N	broj fotona emitiranih polikromatskim izvorom zračenja	-
N_a	ukupan broj apsorbiranih fotona	-
N_λ	broj fotona emitiranih monokromatskim izvorom zračenja	-
P	snaga	W
P_λ^0	ulazna spektralna snaga zračenja	$W \cdot m^{-1}$
P_λ	transmitirana spektralna snaga zračenja	$W \cdot m^{-1}$
p_{bub}	tlak unutar mjehurića	Pa
p_e	vanjski tlak (suma hidrostatskog i akustičnog tlaka)	Pa
pH	pH-vrijednost	-
p_i	inicijalni tlak plina u mjehuriću radijusa R_{max}	Pa
pK_a	pK vrijednost (negativni logaritam konstante disocijacije)	-
$p(R)$	tlak uz stijenku mjehurića	Pa
$p_\infty(t)$	tlak u neporemećenoj kapljevini	Pa
Q_λ	energija monokromatskog izvora zračenja	J

R	radijus mjehurića	m
R_{max}	maksimalna vrijednost radijusa mjehurića	m
R_{min}	minimalna vrijednost radijusa mjehurića	m
T_i	Inicijalna temperatura plina pri tlaku p_i	K
T_λ	transmitancija pri valnoj duljini λ	-
U	brzina stijenke mjehurića	m/s
z	broj elektrona	-
α_λ	dekadski koeficijent prigušenja medija	m^{-1}
γ	politropski eksponent	-
ε_λ	dekadski molarni koeficijent apsorpcije	$m^2 \cdot mol^{-1}$
η	reakcijska kvantna učinkovitost	-
κ	izentropski eksponent	-
λ	valna duljina	m
μ	dinamički viskozitet	Pa·s
ν	frekvencija zračenja	s^{-1}
σ	površinska napetost	N/m
Φ	kvantno iskorištenje	-
Φ_r	reakcijsko kvantno iskorištenje	-
DOC	sadržaj otopljenog organskog ugljika u vodi	mg/L
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija	
HPLC	tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti	
LC_{50}	srednja letalna koncentracija	
NOM	prirodne organske tvari u vodi	
ORP	Oksidacijsko-redukcijski potencijal	
ROS	reaktivne kisikove vrste	
SOC	sintetski organski spojevi	
SUVA	specifična UV apsorbancija	L/(mg·m)
THMFP	potencijal za formiranje trihalometana	mg/L
TOC	sadržaj ukupnog organskog ugljika u vodi	mg/L
TRO	ukupni rezidualni oksidanti u vodi	
WET	test za ispitivanje akutne toksičnosti vode	

POPIS SLIKA

Slika 1. *Shematski prikaz mogućnosti upravljanja balastnim vodama* 14
Slika 2. *Shematski prikaz brzih tlačnih filtara* 21
Slika 3. *Princip toplinske obrade balasta simultanim grijanjem i ispiranjem balastne vode na brodu Iron Whyalla* 23
Slika 4. *Spektar elektromagnetskih valova* 25
Slika 5. *Princip rada brodskog VOS sustava za deoksigenaciju balastne vode* 27
Slika 6. *Prikaz osnovnih dijelova ultrazvučnog uređaja velike snage* 28
Slika 7. *Utjecaj pH-vrijednosti na udio hipokloritne kiseline i hipoklorita pri 25 ºC* 30
Slika 8. *Distribucija hipobromitne kiseline i hipobromitnog aniona u ovisnosti o pH-vrijednosti pri 25 ºC* 32
Slika 9. *Strukturne formule nekih dezinfekcijskih nusprodukata kloriranja balastne vode koja sadrži prirodne organske tvari* 33
Slika 10. *Strukturne formule nekih biocida za obradu balastnih voda* 40
Slika 11. *Broj znanstvenih radova iz područja NOP-a u razdoblju od 1975. do 2000. godine* 45
Slika 12. *Ekstremne forme rezonancijskih struktura molekule ozona* 50
Slika 13. *Mehanizam ozonolize* 50
Slika 14. *Orto- i para-usmjerenje pri elektrofilnoj reakciji ozona s aromatskim spojevima supstituiranim elektron-donorskim skupinama* 51
Slika 15. *Hoigné, Staehelin i Baderov mehanizam raspada ozona* 53
Slika 16. *Regeneracija superoksidnog radikal aniona – napredovanje lančane reakcije* 55
Slika 17. *Inhibicija slobodnoradikalske lančane reakcije raspada ozona u vodi* 56
Slika 18. *Pretpostavljena struktura huminske kiseline prema Stevensonu* 57
Slika 19. *Pretpostavljena struktura fulvinske kiseline prema Buffleu* 57
Slika 20. *Shematski prikaz terminacije slobodnoradikalske lančane reakcije u slučaju povišenog sadržaja bikarbonata u vodi* 58
Slika 21. *Raspad ozona u morskoj vodi – nastajanje hipobromita (OBr^-), hipobromitne kiseline (HOBr) i dvaju relativno stabilnih dezinfekcijskih nusprodukata – bromatnog aniona (BrO_3^-) i bromoforma ($CHBr_3$)* 60
Slika 22. *Mehanizam raspada ozona iniciran dodatkom vodikova peroksida (perokson postupak)* 66
Slika 23. *Mogući putovi raspada vodikova peroksida nastalog u UV/O_3 postupku* 74
Slika 24. *Mehanizam raspada ozona induciran UV zračenjem pri 253,7 nm* 74
Slika 25. *Shematski prikaz mjehurića nastalog u kapljevini djelovanjem ultrazvuka velike snage i karakterističnih područja značajnih za odvijanje kemijskih reakcija* 78
Slika 26. *Akustično generiranje i implozivno urušavanje kavitacijskog mjehurića* 80
Slika 27. *Pojednostavljeni reakcijski mehanizam nastajanja fluorescentnog 2-HTA iona* 90
Slika 28. *Prikaz osnovnih dimenzija reaktora i eksperimentalnog sustava za ispitivanje učinkovitosti ultrazvuka velike snage* 92
Slika 29. *Shematski prikaz eksperimentalnog sustava za ispitivanje učinkovitosti ultrazvuka velike snage u protočnom načinu rada* 93
Slika 30. *Posebna izvedba roga za ispitivanje učinkovitosti ultrazvuka velike snage u protočnom eksperimentalnom sustavu* 94
Slika 31. *Izvješće o kalorimetrijskom (DSC) ispitivanju čistoće 2-hidroksitereftalne kiseline* 95
Slika 32. *Izvješće o ispitivanju čistoće 2-HTA pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti* 96

Slika 33. *Fluorescentni spektri nekih koncentracija vodene otopine 2-hidroksitereftalne kiseline* 97
Slika 34. *Shematski prikaz nastajanja izrazito fluorescentnog 2-hidroksitereftalata* 97
Slika 35. *Kalibracijska krivulja za 2-hidroksitereftalat* 98
Slika 36. *Pojednostavljeni P & I dijagram pilot uređaja za obradu brodskog vodenog balasta u Dubrovniku* 99
Slika 37. *Prikaz mogućnosti izvođenja eksperimenata na pilot uređaju Sveučilišta u Dubrovniku* 100
Slika 38. *Shematski prikaz eksperimentalnog postava za ispitivanje naprednih oksidacijskih postupaka na pilot uređaju za obradu balastnih voda* 101
Slika 39. *Kalibracijska krivulja za HOBr/OBr$^-$* 107
Slika 40. *Utjecaj energije ultrazvuka velike snage različitih amplituda pri konstantnoj frekvenciji na nastajanje hidroksilnih radikala primjenom tereftalatnog dozimetrijskog sustava (V =* 35 mL*, c* = 2 mmol/L*, mali reaktor; f* = 20 kHz*)* 108
Slika 41. *Nastajanje hidroksilnih radikala u ovisnosti o amplitudi ultrazvuka u neprotočnom načinu rada ozračivanjem u malom reaktoru pri konstantnoj frekvenciji f* = 20 kHz 108
Slika 42. *Utjecaj energije ultrazvuka velike snage različitih amplituda pri konstantnoj frekvenciji na nastajanje hidroksilnih radikala primjenom tereftalatnog dozimetrijskog sustava (V =* 100 mL*, c* = 2 mmol/L*, veliki reaktor; f* = 20 kHz*)* 109
Slika 43. *Nastajanje hidroksilnih radikala u ovisnosti o amplitudi ultrazvuka u neprotočnom načinu rada ozračivanjem u velikom reaktoru pri konstantnoj frekvenciji f* = 20 kHz 109
Slika 44. *Utjecaj energije ultrazvuka velike snage različitih amplituda pri konstantnoj frekvenciji na nastajanje hidroksilnih radikala primjenom tereftalatnog dozimetrijskog sustava u protočnom načinu rada* 110
Slika 45. *Nastajanje hidroksilnih radikala u ovisnosti o amplitudi ultrazvuka u protočnom načinu rada pri konstantnoj frekvenciji f* = 20 kHz 110
Slika 46. *Opažena brzina formiranja* OH *radikala nultog reda neizravno izmjerena pomoću tereftalatnog dozimetrijskog sustava pri f* = 20 kHz *i amplitudi* 9 μm *u zasićenju otopine zrakom i helijem (*Q_{zraka} =1 L/min*;* Q_{He} = 1 L/min*)* 111
Slika 47. *Opažena brzina formiranja* OH *radikala nultog reda neizravno izmjerena pomoću tereftalatnog dozimetrijskog sustava pri f* = 20 kHz *i amplitudi* 18 μm *u zasićenju otopine zrakom i helijem (*Q_{zraka} =1 L/min; Q_{He} = 1 L/min*)* 111
Slika 48. *Opažena brzina formiranja* OH *radikala nultog reda neizravno izmjerena pomoću tereftalatnog dozimetrijskog sustava pri f* = 20 kHz *i amplitudi* 27 μm *u zasićenju otopine zrakom i helijem (*Q_{zraka} =1 L/min; Q_{He} = 1 L/min*)* 112
Slika 49. *Opažena brzina formiranja* OH *radikala nultog reda neizravno izmjerena pomoću tereftalatnog dozimetrijskog sustava pri f* = 20 kHz *i amplitudi* 36 μm *u zasićenju otopine zrakom i helijem (*Q_{zraka} =1 L/min; Q_{He} = 1 L/min*)* 112
Slika 50. *Opažena brzina formiranja* OH *radikala nultog reda neizravno izmjerena pomoću tereftalatnog dozimetrijskog sustava pri f* = 20 kHz *i amplitudi* 45 μm *u zasićenju otopine zrakom i helijem (*Q_{zraka} =1 L/min; Q_{He} = 1 L/min*)* 113
Slika 51. *Broj cista Artemia sp. i izvaljenih nauplija u litri uzorka pri dozi ozona od 0,46 mg/L i različitim brzinama vrtnje miješalice UV reaktora* 114
Slika 52. *Broj cista Artemia sp. i izvaljenih nauplija u litri uzorka pri dozi ozona od 0,59 mg/L i različitim brzinama vrtnje miješalice UV reaktora* 114
Slika 53. *Broj cista Artemia sp. i izvaljenih nauplija u litri uzorka pri dozi ozona od 0,98 mg/L i različitim brzinama vrtnje miješalice UV reaktora* 115
Slika 54. *Utjecaj primijenjene doze ozona na preživljavanje cista račića Artemia u UV/O_3 postupku pri brzini miješalice UV reaktora od 500* min^{-1} 115
Slika 55. *Utjecaj primijenjene doze ozona na preživljavanje cista račića Artemia u UV/O_3 postupku pri brzini miješalice UV reaktora od 350* min^{-1} 116

Slika 56. *Utjecaj primijenjene doze ozona na preživljavanje cista račića Artemia u UV/O_3 postupku uz isključenu miješalicu UV reaktora* 116
Slika 57. *Usporedba učinkovitosti hidrociklona, UV zračenja i UV/O_3 postupka u inaktivaciji cista račića Artemia* 117
Slika 58. *Utjecaj brzine vrtnje miješalice UV reaktora na inaktivaciju cista UV/O_3 postupkom* 117
Slika 59. *Raspad HOBr/OBr^- u mraku pri 1 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 290 µmol/L površinske vode Black River* 118
Slika 60. *Kinetika raspada HOBr/OBr^- pseudo prvog reda pri 1 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 290 µmol/L površinske vode Black River* 118
Slika 61. *Raspad HOBr/OBr^- u mraku pri 1 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 464 µmol/L površinske vode Black River* 119
Slika 62. *Kinetika raspada HOBr/OBr^- pseudo prvog reda pri 1 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 464 µmol/L površinske vode Black River* 119
Slika 63. *Raspad HOBr/OBr^- u mraku pri 5 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 290 µmol/L površinske vode Black River* 120
Slika 64. *Kinetika raspada HOBr/OBr^- pseudo prvog reda pri 5 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 290 µmol/L površinske vode Black River* 120
Slika 65. *Raspad HOBr/OBr^- u mraku pri 5 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 464 µmol/L površinske vode Black River* 121
Slika 66. *Kinetika raspada HOBr/OBr^- pseudo prvog reda pri 5 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 464 µmol/L površinske vode Black River* 121
Slika 67. *Raspad HOBr/OBr^- u mraku pri 10 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 290 µmol/L površinske vode Black River* 122
Slika 68. *Kinetika raspada HOBr/OBr^- pseudo prvog reda pri 10 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 290 µmol/L površinske vode Black River* 122
Slika 69. *Raspad HOBr/OBr^- u mraku pri 10 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 464 µmol/L površinske vode Black River* 123
Slika 70. *Kinetika raspada HOBr/OBr^- pseudo prvog reda pri 10 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 464 µmol/L površinske vode Black River* 123
Slika 71. *Raspad HOBr/OBr^- u mraku pri 15 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 290 µmol/L površinske vode Black River* 124
Slika 72. *Kinetika raspada HOBr/OBr^- pseudo prvog reda pri 15 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 290 µmol/L površinske vode Black River* 124
Slika 73. *Raspad HOBr/OBr^- u mraku pri 15 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 464 µmol/L površinske vode Black River* 125
Slika 74. *Kinetika raspada HOBr/OBr^- pseudo prvog reda pri 15 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 464 µmol/L površinske vode Black River* 125
Slika 75. *Raspad HOBr/OBr^- u mraku pri 25 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 290 µmol/L površinske vode Black River* 126
Slika 76. *Kinetika raspada HOBr/OBr^- pseudo prvog reda pri 25 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 290 µmol/L površinske vode Black River* 126
Slika 77. *Sumarni prikaz konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda slobodnog raspoloživog broma inicijalne koncentracije 12,5 µmol/L s otopljenim organskim ugljikom koncentracije 290 µmol/L površinske vode Black River* 127
Slika 78. *Arrheniusov dijagram – energija aktiviranja reakcije slobodnog raspoloživog broma inicijalne koncentracije 12,5 µmol/L s otopljenim organskim ugljikom koncentracije 290 µmol/L površinske vode Black River* 127

Slika 79. *Sumarni prikaz konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda slobodnog raspoloživog broma inicijalne koncentracije 12,5 µmol/L s otopljenim organskim ugljikom koncentracije 464 µmol/L površinske vode Black River* 128
Slika 80. *Arrheniusov dijagram – energija aktiviranja reakcije slobodnog raspoloživog broma inicijalne koncentracije 12,5 µmol/L s otopljenim organskim ugljikom koncentracije 464 µmol/L površinske vode Black River* 128
Slika 81. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 1 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 129
Slika 82. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 1 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 129
Slika 83. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 1 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 130
Slika 84. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 1 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 130
Slika 85. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 5 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 131
Slika 86. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 5 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 131
Slika 87. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 5 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 132
Slika 88. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 5 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 132
Slika 89. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 10 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 133
Slika 90. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 10 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 133
Slika 91. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 10 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 134
Slika 92. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 10 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 134
Slika 93. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 15 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 135
Slika 94. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 15 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 135
Slika 95. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 15 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 136
Slika 96. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 15 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 136
Slika 97. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 25 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 137
Slika 98. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 25 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 137
Slika 99. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 25 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 138
Slika 100. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 25 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 138

Slika 101. *Sumarni prikaz konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda slobodnog raspoloživog broma inicijalne koncentracije 12,5 µmol/L s otopljenim organskim ugljikom koncentracije 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 139

Slika 102. *Arrheniusov dijagram – energija aktiviranja reakcije slobodnog raspoloživog broma inicijalne koncentracije 12,5 µmol/L s otopljenim organskim ugljikom koncentracije 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 139

Slika 103. *Sumarni prikaz konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda slobodnog raspoloživog broma inicijalne koncentracije 12,5 µmol/L s otopljenim organskim ugljikom koncentracije 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 140

Slika 104. *Arrheniusov dijagram – energija aktiviranja reakcije slobodnog raspoloživog broma inicijalne koncentracije 12,5 µmol/L s otopljenim organskim ugljikom koncentracije 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River* 140

Slika 105. *Prikaz distribucije opaženih konstanta formiranja OH radikala nultog reda u ovisnosti o amplitudi ultrazvuka za slučaj zasićenja otopine zrakom i helijem* 144

Slika 106. *Kinetika raspada ukupnog raspoloživog broma s naznačenom inicijalnom brzom potrošnjom broma u reakciji s prirodnim organskim tvarima pri 10 °C u površinskoj vodi Cape Fear River* 146

Slika 107. *Kinetika raspada ukupnog raspoloživog broma s naznačenom inicijalnom brzom potrošnjom broma u reakciji s prirodnim organskim tvarima pri 10 °C u površinskoj vodi Black River* 147

Slika 108. *Analiza konstante brzine reakcije drugog reda između broma* [HOBr/OBr$^-$] *i prirodnih organskih tvari u predmetnoj vodi Cape Fear River pri različitim temperaturama* 148

Slika 109. *Analiza konstante brzine reakcije drugog reda između broma* [HOBr/OBr$^-$] *i prirodnih organskih tvari u predmetnoj vodi Black River pri različitim temperaturama* 149

POPIS TABLICA

Tablica 1. *Konstante brzine reakcije ozona i OH radikala s organskim spojevima u vodi* 4

Tablica 2. *Standard za ispuštanje balastnih voda prema odredbi D-2 Konvencije o balastnim vodama* 7

Tablica 3. *Pregled zastupljenosti pojedinih zemalja u proizvodnji sustava za obradu balastnih voda, procijenjenih kapitalnih i operativnih troškova, projektiranih kapaciteta i broja instaliranih brodskih uređaja* 10

Tablica 4. *Pregled značajnijih objavljenih istraživanja obrade brodskog vodenog balasta* 12

Tablica 5. *Trenutni status postojećih tehnologija za obradu balastnih voda* 13

Tablica 6. *Pregled značajnijih istraživanja učinkovitost izmjene balastnih voda* 18

Tablica 7. *Potreba za balastom tipičnih vrsta brodova i karakteristične vrijednosti protoka* 20

Tablica 8. *Inaktivacija organizama UV zračenjem primjenom doze 20 mW·s·cm^{-2}* 25

Tablica 9. *Standardni elektrodni potencijal važnijih oksidacijskih/dezinfekcijskih sredstava u obradi vode* 31

Tablica 10. *C·t-vrijednosti potrebne za 2-log inaktivaciju mikroorganizama nekih dezinfekcijskih sredstava pri 5 ºC* 39

Tablica 11. *Pregled naprednih oksidacijskih postupaka i pripadajućih reaktivnih vrsta uključenih u obradi vode* 49

Tablica 12. *Konstante brzine reakcije OH radikala sa značajnijim hvatačima radikala* 58

Tablica 13. *Vrste broma uključene u formiranje bromata, stupnjevi oksidacije i značajne oksidacijske vrste* 64

Tablica 14. *Energije disocijacije veze i odgovarajuće valne duljine zračenja* 68

Tablica 15. *Kromoforne karakteristike tipičnih organskih funkcionalnih skupina* 70

Tablica 16. *Kvantna iskorištenja izravne UV fotolize nekih tipičnih onečišćivača u vodi* 72

Tablica 17. *Koeficijenti toplinske vodljivosti i izentropski eksponenti nekih plinova* 84

Tablica 18. *Vrijednosti otopljenog organskog ugljika, ukupnog otopljenog dušika i saliniteta dviju predmetnih voda – Black River i Cape Fear River* 103

Tablica 19. *Pregled G vrijednosti postignutih primjenom ultrazvuka velike snage u neprotočnom i protočnom načinu rada* 142

Tablica 20. *Pregled vrijednosti opaženih konstanta brzine formiranja OH radikala nultog reda pri zasićenju otopine tereftalne kiseline zrakom i helijem* 144

Tablica 21. *Pregled konstanta reakcije pseudo prvog reda, vremena poluraspada i energije aktiviranja za predmetnu vodu Cape Fear River* 147

Tablica 22. *Pregled konstanta reakcije pseudo prvog reda, vremena poluraspada i energije aktiviranja za predmetnu vodu Black River* 148

PREDGOVOR

S obzirom na turističku orijentaciju Republike Hrvatske, središnje mjesto u zaštiti prirodnih bogatstva zauzima Jadransko more. Pored opasnosti koje prijete od izlijevanja nafte, unošenje alohtonih morskih vrsta brodskim balastnim vodama sve više zaokuplja interes javnosti. Trenutno jedina strategija koja se primjenjuje za suzbijanje prenošenja potencijalno invazivnih morskih organizama jest izmjena balastnih voda. Kako se ona zbog očitih nedostataka općenito smatra privremenom mjerom, ovim radom se namjeravalo istražiti primjenjivost nekih naprednih oksidacijskih postupaka za obradu brodskog vodenog balasta.

Napredni oksidacijski postupci su plod višegodišnjih napora u razvijanju tehnologija za obradu pitkih i otpadnih voda u slučajevima kad se klasičnim postupcima obrade ne može postići zadovoljavajuća razina kvalitete obrađene vode. To je ujedno bila i osnovna ideja pri pokretanju ovog istraživanja – ponuditi učinkovito tehnološko rješenje problema balastnih voda zasnovano na dosadašnjim uspjesima u uklanjanju visoko otpornih kemijskih vrsta.

SAŽETAK

Brodske balastne vode općenito se smatraju glavnim vektorom za prenošenje alohtonih morskih organizama. Iako je primjenjivost priličnog broja tehnologija utemeljenih na poznatim postupcima pripreme pitke i obrade otpadne vode ispitana na balastnim vodama, vrlo malo njih oslanjalo se na postupke napredne oksidacije. Glavni cilj ovog rada bio je istražiti primjenjivost nekih naprednih oksidacijskih postupaka u obradi brodskog vodenog balasta. Ove tehnologije počivaju na generiranju vrlo reaktivnih OH radikala u dovoljnoj količini da mogu učinkovito utjecati na uklanjanje mnoštva visoko otpornih spojeva u vodi.

Ispitana je mogućnost primjene ultrazvuka velike snage u obradi brodskih balastnih voda. Djelovanje ultrazvuka u vodenim otopinama očituje se kroz fenomen akustične kavitacije u kojoj pri implozivnom urušavanju kavitacijskog mjehurića nastaju izvanredne okolnosti koje pogoduju nastajanju hidroksilnih radikala. Ispitan je utjecaj amplitude ultrazvuka i zasićenje otopine pojedinim plinovima na nastajanje OH radikala. Rezultati istraživanja upućuju na mogućnost primjene ultrazvuka velike snage u obradi balastnih voda.

Primjenu ozona u obradi balastnih voda prati nastajanje ukupnih rezidualnih oksidanata koji posjeduju izvjesno dezinfekcijsko svojstvo te se ponekad i nazivaju sekundarnim oksidantima. Ispitivanje raspada ukupnih rezidualnih oksidanata u tami pokazalo je da neki parametri vode poput temperature, saliniteta i sadržaja prirodnih organskih tvari u vodi bitno utječu na brzinu raspada te se njihov uglavnom nepoznati i nepredvidivi utjecaj na kinetiku raspada ukupnih rezidualnih oksidanata mora uzeti u obzir prilikom obrade balastne vode ozonom.

S ciljem ispitivanja primjenjivosti UV/O_3 postupka u obradi vodenog balasta, konstruiran je i izveden pilot uređaj u Dubrovniku koji se sastoji od hidrociklona, višeslojnog filtra, ozon generatora i UV reaktora. Rezultati preliminarnih ispitivanja ove tehnologije pokazali su da postoji veliki potencijal za njenu primjenu, međutim za postizanje učinkovitije inaktivacije vrlo otpornih vrsta kao što je *Artemia salina* potrebne su više doze ozona od onih primijenjenih u eksperimentu.

KLJUČNE RIJEČI: napredni oksidacijski postupci, obrada brodskih balastnih voda, alohtoni morski organizmi, ukupni rezidualni oksidanti, prirodne organske tvari

SUMMARY

Ships' ballast water is generally considered to be a major contributor to the introduction of non-indigenous species because of the large volumes and frequency of possible inoculations. While there has been a considerable amount of research done on the ballast water treatment in the last 15 years, there have been very few that have dealt with the application of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for the prevention of transference of aquatic invasive species. The main goal of this work was to investigate the applicability of AOPs for treating ballast water. In the treatment of drinking water, these AOPs utilize generated OH radicals (hydroxyl radicals), highly reactive oxidizing agents, to oxidize and destroy a wide variety of pollutants. Since the oxidation in these processes is accomplished by the hydroxyl radicals, any AOP which has the capability to produce high concentrations of dissolved hydroxyl radicals could be of interest and potentially used for the treatment of ballast water.

Ultrasonic irradiation is one treatment option being considered for eliminating non-indigenous species in ballast water. Ultrasonic irradiation of aqueous solutions induces acoustic cavitation that lead to enhanced chemical reactivity and OH radical production. The optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology can be accomplished by adjusting the ultrasonic amplitude and saturating gas during sonolysis. The production rate of the hydroxyl radical was investigated in terephthalic acid solution during sonolysis as a function of the horn amplitude and the nature of the dissolved gases. Results indicated that there is a great potential for the application of high power ultrasound in ballast water treatment.

When ozone is applied to seawater, secondary disinfectants are formed, commonly measured and expressed as total residual oxidant (TRO). The goal of this study was to determine those variables most likely to affect the rate of TRO decay in dark that occurs over time in ballast tanks. Results indicated that seawater characteristics such as temperature, salinity and organic content strongly affect the rate of TRO decay, and therefore need to be thoroughly considered in determining ozone requirements for ballast water treatment.

In order to examine the applicability of UV/O_3 process, a pilot plant was designed. It consisted of a hydrocyclone, multimedia filter, ozone generator and UV reactor. The pilot study showed that UV/O_3 process can offer advantages over individual use of ozone and UV irradiation in terms of inactivation efficiency, but for removal of extremely resistant cysts, such as *Artemia salina sp.*, higher ozone doses need to be applied.

KEY WORDS: advanced oxidation processes, ballast water treatment technology, non-indigenous species, total residual oxidants, natural organic matter

1. UVOD

1.1 DEFINICIJA PROBLEMA

Biološka invazija je široko rasprostranjena i značajna komponenta globalne promjene u okolišu izazvana ljudskom aktivnošću. Invazija alohtonih vrsta smatra se jednom od najvećih prijetnji biološkoj raznolikosti [1-4]. Zbog velikih količina potencijalno kontaminiranih balastnih voda koje svjetska trgovačka flota godišnje prenosi, transport balastnih voda prepoznat je kao glavni mehanizam unošenja alohtonih i invazivnih vrsta [4-11].

Da bi se transportom brodskog balasta ostvario uspješan unos organizama, oni moraju preživjeti cijeli niz etapa, tj. potencijalno invazivni organizam mora preživjeti put do balastnog tanka tijekom balastiranja broda, preživjeti u uvjetima koji vladaju u balastnom tanku za vrijeme plovidbe te konačno, preživjeti ispust u prihvatnu luku (debalastiranje). Konačna gustoća populacije potencijalno invazivnih vrsta ispuštenih u luci ukrcaja tereta (luka ispusta balasta) određena je mnoštvom faktora mortaliteta karakterističnih za svaku spomenutu etapu. Potencijalni izvori mortaliteta tijekom transporta, što je s tehnološkog aspekta obrade brodskog balasta na samome brodu najzanimljivije, uključuju biološke faktore kao što su hrana i predacija, fizikalne faktore kao na primjer nedostatak svjetla, promjenu temperature, oštećenja prilikom balastiranja i ona nastala turbulencijom za vrijeme plovidbe te kemijske faktore kao što su nedostatak kisika i toksičnost pojedinih kemijskih tvari [4].

Trenutno jedina raspoloživa strategija za sprječavanje unošenja potencijalno invazivnih morskih organizama počiva na izmjeni balastnih voda – izmjenjuje se priobalna morska voda vodom s otvorenog oceana s ciljem smanjenja inicijalne koncentracije priobalnih morskih organizama. Bez obzira na metodu koja se primjenjuje (izmjena kontinuiranim ispiranjem, sekvencijalna metoda), izmjena balastnih voda općenito se smatra privremenom mjerom za kontrolu invazivnih vrsta. Iako takvo zbrinjavanje ne zahtjeva razvoj i ugradnju novih tehnologija, izmjenu balastnih voda karakteriziraju bitna ograničenja po pitanju sigurnosti i učinkovitosti samog postupka.

U skladu s Konvencijom o kontroli i upravljanju brodskim balastnim vodama i sedimentima (*International Convention for the Control and Management of Ships' Ballast Water and Sediments*) koja je usvojena 2004. godine u sjedištu Međunarodne pomorske organizacije (*IMO – International Maritime Organization*) u Londonu potrebno je ostvariti izmjenu balastnih voda na udaljenosti od najmanje 200 nautičkih milja od najbližeg kopna i to u

području gdje je dubina mora najmanje 200 metara. Kada izmjenu nije moguće ostvariti na tako definiranoj lokaciji, Konvencijom predviđena izmjena balastnih voda mora se obaviti što dalje od najbližeg kopna, ali svakako na udaljenosti od najmanje 50 nautičkih milja od obale, na mjestu gdje je dubina mora najmanje 200 metara [12].

Budući da je Jadransko more poluzatvoreno, relativno plitko i usko more, a plovidbeni pravci razmjerno blizu obala, u njemu doista nema područja koje bi udovoljilo ovoj odredbi Konvencije. Međutim, odredbom C-1 Konvencije o balastnim vodama predviđa se mogućnost primjene dodatnih, strožih mjera ako su one neophodne za sprječavanje, smanjivanje, ili eliminaciju prijenosa štetnih morskih organizama i patogena brodskim balastnim vodama i sedimentima.

Prema tome, u skladu s Rezolucijom A.982(24) Međunarodne pomorske organizacije (točka 7.5.2.3), odredba C-1 Konvencije o balastnim vodama može poslužiti kao pravna osnova za uvođenje novih dodatnih zaštitnih mjera koje bi ujedno činile sastavni dio prijedloga (prijave) za proglašenje Jadrana osobito osjetljivim morskim područjem (*engl. Particularly Sensitive Sea Area*), a čime bi se osigurala najveća zaštita od mogućih štetnih posljedica međunarodne plovidbe [13]. Na sastanku mješovite hrvatsko-slovensko-talijanske komisije za zaštitu Jadranskog mora i obalnih područja održanom u Opatiji 4. srpnja 2006. godine, odlučeno je da se izradi nacrt zajedničkog prijedloga za proglašenje Jadranskog mora osobito osjetljivim morskim područjem koji bi se uputio Međunarodnoj pomorskoj organizaciji na razmatranje [14].

U vezi s tim jedna od mogućih zaštitnih mjera mogla bi biti zabrana izmjene balastnih voda za sve brodove koji ulaze u Jadran iz drugih mora. Međutim, takva bi mjera imala privremeni karakter jer bi potreba za njenim postojanjem trebala prestati do 2016. godine kada se prema Konvenciji o balastnim vodama očekuje univerzalna primjena brodskih uređaja za obradu balastnih voda [15-17].*

Kako se spomenutom Konvencijom kao konačno rješenje za kontrolu invazivnih vrsta predviđa postupno uvođenje obrade balastnih voda na samom brodu, diljem svijeta ulažu se veliki napori kao i financijska sredstva u istraživanje i razvoj mogućih tehnoloških alternativa postupku izmjene balastnih voda. Iako su brojne mogućnosti obrade brodskog vodenog balasta uglavnom istražene i oslanjaju se na poznate tehnologije iz područja pripreme pitkih i

* Iako je Konvencija o balastnim vodama usvojena 2004. godine, za njeno stupanje na snagu potrebno je osigurati suglasnost (ratifikacijom i drugim načinima) najmanje 30 država čije trgovačke flote zajedno čine najmanje 35% bruto tonaže svjetske trgovačke flote (članak 18. Konvencije o balastnim vodama). Do 31. srpnja 2007. godine, prema podacima Međunarodne pomorske organizacije, Konvenciju o balastnim vodama ratificiralo je samo 10 država s ukupnim zajedničkim udjelom od samo 3,42% u bruto tonaži svjetske trgovačke flote [17].

obrade otpadnih voda (filtracija, hidrociklonska separacija, UV zračenje, primjena biocida, toplinska obrada i dr.), njihova je evaluacija još uvijek u ranoj fazi.

Razina do koje pojedina tehnologija može biti uključena u sustav obrade balastnih voda ovisi o nekoliko faktora, koji između ostalog uključuju biološku učinkovitost (osjetljivost organizama na pojedini tretman), utjecaj obrađenog brodskog balasta na okoliš (mali ili nikakav utjecaj na prirodni recipijent), rentabilnost, izvedivost s obzirom na ograničeni prostor i instaliranu snagu te sigurnost.

S obzirom na to da postoji snažna potreba za razvojem inovativne tehnologije za obradu brodskih balastnih voda, predlaže se u okviru ovog rada istražiti potencijal pojedinih naprednih oksidacijskih postupaka (*engl. Advanced Oxidation Processes – AOP*) značajnih za primjenu u obradi brodskog vodenog balasta.

Napredni oksidacijski postupci su atraktivna alternativa tradicionalnim postupcima pripreme pitkih i obrade otpadnih voda. Karakterizira ih nastajanje visoko reaktivnih i kratkoživućih hidroksilnih radikala ($HO^{\bullet}$) prikladnih za oksidativnu razgradnju organskih spojeva, što u idealnom slučaju može voditi k potpunoj mineralizaciji uz stvaranje CO_2, H_2O i mineralnih kiselina [18]. Na primjer, fotokemijska razgradnja otopljene organske tvari u vodi koja završava potpunom mineralizacijom može se prikazati općom jednadžbom sljedećeg oblika:

$$C_nH_mX_z \xrightarrow{h\nu, O_2} nCO_2 + \frac{(m-z)}{2} H_2O + zHX\,. \qquad (1.1)$$

Jednadžba (1.1) opisuje proces oksidacije atoma organskog ugljika u ugljik-dioksid ili karbonatne vrste (CO_2, H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}) iniciran elektromagnetskim zračenjem, pri čemu istovremeno od vodikovih atoma nastaje voda, a od heteroatoma X organske molekule odgovarajuće mineralne kiseline (HCl, HNO_3, H_2SO_4 itd.) [19].

Iako u naprednim oksidacijskim postupcima uz OH radikale nastaju i druge reaktivne vrste, npr. hidratizirani elektron (e^-_{aq}) i vodikov atom ($H^{\bullet}$), hidroksilni radikali su primarni oksidanti i zauzimaju središnje mjesto u primjeni naprednih oksidacijskih tehnologija.

Uvidom u brzine reakcija hidroksilnih radikala i ozona sa čitavim nizom organskih spojeva u vodenim otopinama, može se zaključiti da su reakcije snažnog, ali bitno selektivnijeg oksidanta ozona nekoliko redova veličine sporije od brzina reakcija OH radikala. Konstante brzine reakcija hidroksilnih radikala s organskim spojevima kreću se u rasponu od 10^6 do 10^{10} $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ [18, 20-22]. Tablica 1. prikazuje usporedbu konstanta brzine reakcije ozona i hidroksilnih radikala s različitim klasama organskih spojeva.

Organski spojevi	Konstanta brzine reakcije, $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	
	Ozon	**$HO^{\bullet}$**
Alkini	50	$10^8 – 10^9$
Alkoholi	0,01 – 1	$10^8 – 10^9$
Aldehidi	10	10^9
Alkani	0,01	$10^6 – 10^9$
Aromatski ugljikovodici	0,01 – 100	$10^8 – 10^{10}$
Karboksilne kiseline	10^{-5} – 1	$10^7 – 10^9$
Klorirani alkeni	0,1 – 10^3	$10^9 – 10^{11}$
Ketoni	0,05 – 1	10^9
Organski spojevi s dušikom	1 – 100	$10^8 – 10^{10}$
Olefini	100 – 10^5	$10^9 – 10^{10}$
Fenoli	1 – 10^3	$10^9 – 10^{10}$
Organski spojevi sa sumporom	$10^3 – 10^5$	$10^9 – 10^{10}$

Tablica 1. *Konstante brzine reakcije ozona i OH radikala s organskim spojevima u vodi*[†]

Reakcije OH radikala mogu uključivati mnoštvo konkurentnih reakcijskih putova, ali se u većini slučajeva radi o **adiciji**, **oduzimanju vodikovog atoma** i **transferu elektrona**. Reakcije adicije obično se odvijaju na aromatskim i nezasićenim alifatskim spojevima pri čemu nastaju hidroksilirani radikali:

$$^{\bullet}OH + CH_2{=}CH_2 \rightarrow HOCH_2\text{-}CH_2^{\bullet}. \qquad (1.2)$$

Reakcije oduzimanja vodikovog atoma odvijaju se na zasićenim i mnogim nezasićenim spojevima, npr. ketonima:

$$^{\bullet}OH + CH_3COCH_3 \rightarrow {}^{\bullet}CH_2COCH_3 + H_2O. \qquad (1.3)$$

Transfer elektrona (oduzimanje elektrona) također je karakteristična reakcija za mnoge spojeve, kao na primjer:

$$^{\bullet}OH + NO_2^- \rightarrow {}^{\bullet}NO_2 + OH^-. \qquad (1.4)$$

Napredni oksidacijski postupci općenito se primjenjuju u kombinaciji s drugim oksidantima (O_3, H_2O_2), iskorištavaju energiju UV zračenja sa ili bez fotokatalizatora (TiO_2), energiju

[†] Tablica prikazuje približne vrijednosti konstanta brzine reakcije ozona i OH radikala s organskim spojevima grupiranim prema pripadajućim funkcionalnim skupinama. Prikazane vrijednosti preuzete su iz literature [18, 20-22].

ultrazvuka velike snage (*engl. high power ultrasound*), γ-zračenja ili elektronskog snopa (*engl. electron beam*) za formiranje OH radikala.

Iz grupe naprednih oksidacijskih postupaka mogu se izdvojiti s obzirom na učinkovitost generiranja OH radikala, ekonomičnost i mogućnost ugradnje u brodski sustav za obradu balastnih voda sljedeći potencijalni postupci:

- ozonizacija,
- ozonizacija uz dodatak vodikova peroksida (*engl. peroxone process*),
- ultraljubičasto zračenje uz dodatak ozona (UV/O_3),
- ultraljubičasto zračenje uz dodatak vodikova peroksida (UV/H_2O_2),
- ultraljubičasto zračenje uz dodatak ozona i vodikova peroksida ($UV/O_3/H_2O_2$),
- primjena ultrazvuka velike snage (UZV) i
- primjena ultrazvuka velike snage uz dodatak ozona (UZV/O_3).

1.2 DOSADAŠNJE SPOZNAJE

Prvo biološko istraživanje potaknuto masovnom pojavom azijske fitoplanktonske vrste *Odontella (Biddulphia) sinensis* u Sjevernom moru u kojem se posumnjalo da je transport brodovima mehanizam prijenosa (vektor) alohtonih vrsta, objavio je Ostenfeld 1908. godine. Sedamdeset godina nakon toga Medcof je proveo prvo uzorkovanje balastne vode i pokazao da je transport balastnih voda odgovoran za premještanje morskih organizama [23, 24]. Carlton i suradnici [25] procijenili su da se više tisuća vrsta dnevno transportira brodovima ("*All modern ocean-going ships are biological islands acting as biotic conveyor belt*") te da se barem 57 morskih vrsta prenesenih balastnim vodama, od ukupno 103 identificiranih u studiji, mogu smatrati invazivnim u Sjedinjenim Državama.

U želji da se smanji unošenje alohtonih morskih organizama i spriječe daljnje invazije, neke su države (Kanada, Sjedinjene Američke Države, Australija, Novi Zeland) pritisnute konkretnim ekološko-ekonomskim posljedicama pojave nepoželjnih stranih vrsta, donijele smjernice i regulative koje se odnose na zbrinjavanje balastnih voda. Sukladno kanadskim smjernicama za kontrolu brodskih balastnih voda (na snazi od 1. rujna 2000. godine), izmjenu balastnih voda potrebno je ostvariti na udaljenosti od najmanje 200 nautičkih milja od obale i to na mjestu gdje je dubina mora najmanje 2000 m. Obaveza izmjene balastnih voda odnosi se na sve brodove koji ulaze u luke Vancouver, Nanaimo i Fraser River, izuzev brodova koji stižu iz Aljaske i luka zapadne obale SAD-a sjeverno od rta Mendocino [26].

U Australiji su od 1. srpnja 2001. godine na snazi obvezni zahtjevi za zbrinjavanjem balastnih voda – zabranjeno je ispuštanje visokorizičnih balastnih voda unutar australskih teritorijalnih voda, tj. dozvoljeno je ispuštanje samo slatkovodnih balastnih voda (relativna gustoća manja ili jednaka 1,002 pri temperaturi od 25 ºC i atmosferskom tlaku od 1000 hPa), balastnih voda koje su izmijenjene na odobrenoj lokaciji odobrenom metodom te balastnih voda koje sadrže najmanje 95% vode uzete tijekom plovidbe na otvorenom moru ili unutar australskih teritorijalnih voda [27].

U novozelandskim teritorijalnim vodama nije dopušteno ispuštanje balastnih voda bez dozvole inspektora čak i kad je obavljena izmjena balasta na otvorenome oceanu. Apsolutna zabrana ispuštanja balastnih voda vrijedi za brodove balastirane u južnim predjelima Australije – Port Philip Bay i Tasmanija [28].

Pomorska Administracija SAD-a (*United States Coast Guard – USCG*) usvojila je u rujnu 2004. godine odredbe kojima se regulira zbrinjavanje balastnih voda za sve brodove koji uplovljavaju u vode SAD-a izvan područja gospodarskog pojasa (*engl. Exclusive Economic Zone – EEZ*). Na snazi je obvezna izmjena balasta za sve brodove koju je potrebno ostvariti na udaljenosti većoj od 200 nautičkih milja od obale, osim za brodove koji plove u cijelosti unutar gospodarskog pojasa SAD-a i one koji plove pod teretom bez balasta (*engl. NOBOB – no ballast on board*) [29].

Na međunarodnoj razini, Međunarodna pomorska organizacija (IMO) je 1997. godine usvojila Rezoluciju A.868(20) – Smjernice za kontrolu i upravljanje brodskim balastnim vodama za smanjenje prijenosa štetnih morskih organizama i patogena (*Guidelines for the Control and Management of Ships´ Ballast Water to Minimize the Transfer of Harmful Aquatic Organisms and Pathogens*) koja je zamijenila prethodno važeću Rezoluciju A.774(18) iz 1993. godine. S obzirom na to da spomenute smjernice Rezolucije iz 1997. godine nisu obvezne već se preporučuju svim obalnim državama, započelo je s pripremama za izradu pravno obvezujućeg međunarodnog instrumenta, što je rezultiralo usvajanjem **Konvencije o kontroli i upravljanju brodskim balastnim vodama i sedimentima** 2004. godine.

Iako su pojedine odredbe Konvencije izazvale brojne prigovore i rasprave u znanstvenim krugovima, a posebno odredba D-2 koja se odnosi na standard za ispuštanje balastnih voda (*Ballast Water Performance Standard*) [23, 30], ipak je stvorena polazišna osnova za ispitivanje budućih tehnologija i strategija gospodarenja balastom.

Veličina organizama/mikrobiološki indikatori kvalitete vode	Prihvatljiv broj organizama/koncentracija
≥ 50 µm	< 10 živih organizama/m^3
10 – 50 µm	< 10 živih organizama/ml
Vibrio cholerae, serogrupe O1 i O139	< 1 cfu/100 ml
Escherichia coli	< 250 cfu/100 ml
Fekalni streptokoki (enterokoki)	< 100 cfu/100 ml

Tablica 2. *Standard za ispuštanje balastnih voda prema odredbi D-2 Konvencije o balastnim vodama*[‡]

Jedan od prigovora tiče se dimenzija organizama i njihove dopuštene koncentracije. Dobbs i Rogerson smatraju da se ograničavanjem ispuštanja značajnog broja organizama u rasponu dimenzija od 10 do 50 µm zasigurno utječe na smanjenje prijetnje koju donose dinoflagelati i drugi protisti odgovorni za štetno cvjetanje, međutim ukazuju također na to da dopušteni prag mora biti određen empirijski [30]. Nadalje, D-2 standardom nisu obuhvaćeni organizmi manji od 10 µm iako je priličan broj vrsta, uključujući štetne alge koje uzrokuju cvjetanje mora, manji od 10 µm (*Phaeocystis spp.*, *Pfiesteria spp.* i *Chrysochromulina spp.*) [23].

Potrebno je istaknuti da se primjena zahtjeva odredbe D-2 odnosi na brod, a ne na sustav obrade brodskog balasta. Odobreni sustav za obradu balasta mora udovoljiti graničnim vrijednostima standarda **tijekom ispuštanja balasta**, što zbog moguće naknadne kontaminacije tretiranog balasta zaostalim organizmima u balastnom tanku i ponovnog razvoja organizama, implicira obradu balastnih voda i za vrijeme debalastiranja.

Odbor za zaštitu morskog okoliša Međunarodne pomorske organizacije (*Marine Environment Protection Committee – MEPC*) Rezolucijom 125(53) donosi smjernice (*Guidelines for Approval of Ballast Water Management Systems (G8)*) kojima se regulira odobravanje sustava za upravljanje balastnim vodama (*engl. Ballast Water Management Systems – BWMS*). Na temelju tih smjernica odobrit će se sustavi koji udovoljavaju standard propisan odredbom D-2 Konvencije o balastnim vodama te u okviru ponuđenog tehnološkog rješenja jamče izvedivost, sigurnost i ekološku prihvatljivost. Međutim, odobrenje pojedinog sustava za upravljanje vodenim balastom ne garantira da će on djelovati sukladno propisanom standardu na svim brodovima ili u svim situacijama. Da bi se udovoljilo Konvenciji, ispust balasta mora biti u skladu sa standardom D-2 tijekom cijelog životnog vijeka broda [31].

[‡] Prihvatljivi broj organizama odnosi se na sve organizme u propisanom rasponu dimenzija, stoga se prilikom ispitivanja usklađenosti sa standardom ne zahtjeva pojedinačna identifikacija organizama.
cfu = colony forming units, tj. broj jedinica koje tvore kolonije.

1.2.1 Značaj Rezolucija MEPC.125(53) i MEPC.126(53)

Potencijalne tehnologije za obradu balastnih voda moraju se podvrgnuti opsežnim i rigoroznim ispitivanjima koje je utvrdila Međunarodna pomorska organizacija, a kojima se jamči usklađenost tehnologije sa standardom D-2 Konvencije (tablica 2.), odgovarajuća robusnost, minimalni nepovoljni utjecaj na okoliš te prikladnost za primjenu u naročitim uvjetima na brodu. U cilju osiguravanja ujednačene i pravilne primjene standarda propisanih Konvencijom o balastnim vodama, smjernice G8 donose neophodan okvir za utvrđivanje uvjeta za odobravanje sustava upravljanja vodenim balastom.

Postupak odobravanja sastoji se od ispitivanja predloženog sustava (BWMS) na kopnu i ispitivanja na brodu. **Ispitivanje na kopnu** (*engl. land-based testing*) izvodi se u laboratoriju, u prostorijama proizvođača opreme, ili na pilot postrojenju, usidrenoj ispitnoj teglenici, odnosno ispitnom brodu. U svakom slučaju, ispitivanja na kopnenom postrojenju obuhvaćaju mnoštvo parametara uključujući biološku učinkovitost (D-2 standard) koja se utvrđuje na najmanje pet valjanih ponovljenih ispitnih ciklusa, uz obvezno izvođenje svakog ispitnog ciklusa u trajanju od najmanje 5 dana. Povrh toga, najmanje dvije grupe ispitnih ciklusa (svaka grupa s točno definiranim salinitetom i pripadajućim sadržajem otopljenog organskog ugljika, suspendiranog organskog ugljika i ukupne suspendirane tvari) trebaju biti izvedene prema zahtjevima ovih smjernica, iz čega proizlazi da je u idealnom slučaju minimalno vrijeme potrebno za provedbu ovog testiranja 50 dana! Zahtjevi za uzimanjem uzoraka i za analizom u prilično kratkom roku (unutar 6 sati od uzimanja uzoraka) kao i zahtjevi za testnim organizmima u ispitivanoj vodi dodatno otežavaju ovu fazu ispitivanja.

Ispitivanje na brodu (*engl. shipboard testing*) je ispitivanje cjelovitog sustava za obradu vodenog balasta u prirodnoj veličini (*engl. full-scale*), a izvodi se na brodu s ciljem potvrđivanja biološke učinkovitosti propisane odredbom D-2. Potrebno je ostvariti tri uzastopna valjana ispitna ciklusa kojima se dokazuje da je obrađeni vodeni balast na ispustu u skladu sa spomenutim zahtjevima Konvencije. Pri tome se valjanost ispitivanja utvrđuje koncentracijom organizama u neobrađenoj vodi koja mora biti najmanje 10 puta viša od one propisane odredbom D-2 (izuzev bakterija) te koncentracijom organizama iz kontrolnog tanka na ispustu, koja mora nadvisiti vrijednosti D-2.1 standarda. Ovo ispitivanje potrebno je protegnuti na zadani vremenski okvir od najmanje šest mjeseci.

Daljnji zahtjevi odnose se na tehnologije koje primjenjuju **aktivne tvari** (*engl. active substance*). Prema postupku za odobravanje sustava koji primjenjuju aktivne tvari (*Procedure*

for Approval of Ballast Water Management Systems that make use of Active Substances (G9)), aktivna tvar se definira kao tvar ili organizam, uključujući virus ili gljivu, koja ima općenito ili specifično djelovanje na štetne vodene organizme i patogene [32]. Radna skupina za balastne vode (*Ballast Water Working Group – BWWG*) ekspertne grupe GESAMP[§] nakon detaljnog razmatranja prijedloga za pojedinu aktivnu tvar, dostavlja preporuke Međunarodnoj pomorskoj organizaciji na temelju kojih se može dodijeliti osnovno odobrenje (*engl. basic approval*). Čim IMO dodijeli osnovno odobrenje za aktivnu tvar, ona se može koristiti u ispitivanjima predviđenim smjernicama G8.

Nakon uspješnog izvođenja ispitivanja na kopnu i brodu, neophodno je završno odobrenje Međunarodne pomorske organizacije za aktivnu tvar (*engl. final approval*) prije nego što tehnologija postane komercijalno dostupna. Do lipnja 2007. godine IMO je potvrdio osnovno odobrenje za aktivne tvari u sklopu četiri predložene tehnologije [33].

Imajući u vidu da je ispitni režim u svojoj naravi iznimno složen i zahtjevan po pitanju troškova i vremena potrebnog za izvođenje svih predviđenih ispitivanja, razumljivo je da su uglavnom ekonomski najjače pomorske zemlje (tablica 3.) započele utrku za verifikacijom tehnologija. Cjelokupni proces odobravanja traje približno dvije godine od trenutka podnošenja dokumentacije za aktivnu tvar, a do svibnja 2007. godine niti jedna predložena tehnologija nije prošla završni stupanj u postupku odobravanja prema smjernicama G8 [33].

[§] GESAMP (*Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection*) je grupa stručnjaka za znanstvene aspekte zaštite mora okupljena u znanstveno-savjetodavno tijelo osnovano 1968. godine.

Zemlja	Proizvođač	Procijenjeni kapitalni troškovi, 10^6 USD		Procij. operativni troškovi, USD/10^3 m^3	Kapacitet sustava[1], m^3/h	Primjena sustava	Broj ugrađenih brodskih jedinica
		200 m^3/h	2000 m^3/h				
Japan	*Hitachi*	*ND*	*ND*	*ND*	> 10000	B	0
	JFE Engineering Corp.	*ND*	*ND*	40	1300	B+D	0
	Mitsubishi Heavy Ind.	*ND*	*ND*	*ND*	*ND*	B	0
	Mitsui Engin.& Shipb.	*ND*	*ND*	150	*ND*	B	1
JAR	*Resource Ballast Techn*	0,15	0,25	*ND*	> 10000	B	0
Koreja	*Techcross*	0,15	*ND*	10	> 10000	B	0
	Nutech O3	0,35	0,8	320	> 10000	B	2
Norveška	*Alfa Laval Tumba AB*	*ND*	*ND*	80	5000	B+D	3
	MH Systems Inc.	0,65	0,95	55	> 10000	B+P	0
	Oceansaver AS	*ND*	*ND*	*ND*	> 10000	B+D	0
	Optimarin AS	0,5	*ND*	*ND*	> 10000	B+D	7
Nizozemska	*Greenship*	0,3	2,3	*ND*	> 10000	B+D	2
SAD	*Ecochlor Inc.*	0,26	0,4	60	> 10000	B	2
	Electrichlor Inc.	0,35	*ND*	*ND*	> 10000	B+D	0
	Environ. Techn. Inc.	*ND*	0,5	5	> 10000	D	0
	Hyde Marine Inc.	*ND*	*ND*	10	> 10000	B+D	7
	Marenco Tech. Group	0,135	0,165	100	1000	D	0
	NEI Treatment Sys.	0,15	0,25	50	> 10000	B	2
	Nutech O3	0,35	0,8	320	> 10000	B	2
	Qwater	*ND*	*ND*	*ND*	*ND*	B+D	0
	Severn Trent De Nora	0,35	0,5	20	> 10000	B+P+D	0
Njemačka	*Gauss*	*ND*	*ND*	*ND*	*ND*	*ND*	0
	Hamann AG	*ND*	*ND*	200	2000	B	1
	RWO Marine	*ND*	*ND*	*ND*	> 10000	B+D	1
UK	*ATG Willand*	*ND*	*ND*	*ND*	> 10000	B+D	0

Tablica 3. *Pregled zastupljenosti pojedinih zemalja u proizvodnji sustava za obradu balastnih voda, procijenjenih kapitalnih i operativnih troškova, projektiranih kapaciteta i broja instaliranih brodskih uređaja*[**]

(**ND** – nije dostupno; **B** – balastiranje; **D** – debalastiranje; **P** – tijekom plovidbe)

[1]Momentalno raspoloživi maksimalni protok sustava za obradu balasta. Vrijednost > 10000 m^3/h označava neutvrđenu maksimalnu vrijednost protoka.

[**] Podaci preuzeti iz literature [33].

1.2.2 Pregled dosadašnjih istraživanja i trenutni status postojećih tehnologija za obradu brodskih balastnih voda

Pregledom dostupne literature može se zaključiti sljedeće:

- postoji prilično mali broj recenziranih (*engl. peer-reviewed*) znanstvenih radova iz područja obrade brodskih balastnih voda;[††]
- zbog različitog pristupa u rješavanju problematike balastnih voda kao i različitih eksperimentalnih uvjeta (testni organizmi, veličina i tip postrojenja, kvaliteta morske vode i dr.), iskazani rezultati istraživanja slabo su usporedivi po pitanju učinkovitosti tehnologije, investicijskih troškova te troškova pogona i održavanja;
- u tijeku je verifikacija pojedinih tehnoloških rješenja, a kako se radi o primijenjenim znanstvenim istraživanjima, rezultati se u iščekivanju moguće komercijalizacije drže tajnima;
- od 60 dovršenih projekata obuhvaćenih programom *GloBallast*[‡‡], više od 70% je iz Sjedinjenih Država (42%), Australije (15%), Novog Zelanda (8%) i Norveške (8%). Od ispitivanih tehnologija najviše je zastupljena mehanička separacija koja prethodi UV zračenju (22%), zatim primjena biocida (20%) te toplinska obrada balasta (18%) [34];
- većina predloženih sustava za obradu balasta koji su trenutno u postupku odobravanja temelji se na postojećim tehnologijama pripreme pitkih i obrade otpadnih voda izuzev deoksigenacije (*engl. deoxygenation*) koja je specifična za obradu balastnih voda. Gotovo pola ispitanih tehnologija za obradu vodenog balasta kombinacija je primarne obrade (filtracija i/ili hidrociklonska separacija) i sekundarne obrade ultraljubičastim zračenjem ili elektrolitičkim generiranjem klora primjenom istosmjerne struje u elektrolizi morske vode [33];
- samo je jedan proizvođač napredne oksidacijske tehnologije za obradu brodskog balasta u postupku verifikacije (*Alfa Laval*). Predloženi sustav temelji se na simultanom generiranju ozona i OH radikala djelovanjem UV zračenja i heterogenoj fotokatalizi s titan(IV)-oksidom [35];

[††] 20-ak recenziranih znanstvenih radova dostupnih u cjelovitom tekstu putem web stranica *Centra za online baze podataka*. Pored toga, korišten je program *EndNote* za pretraživanje baza podataka i organizaciju bibliografskih podataka o radovima.

[‡‡] *GloBallast* – Globalni program za upravljanje balastnim vodama pokrenut od Međunarodne pomorske organizacije koji se financira u okviru Globalnog fonda za zaštitu okoliša (GEF) u svrhu unapređivanja globalne komunikacije i širenja informacija koje se odnose na problematiku balastnih voda.

- dio istraživanja posvećen je ispitivanju rezidualne toksičnosti i raspada ukupnih rezidualnih oksidanata nastalih kao posljedica primjene kemijskog tretmana na balast.

U nastavku je tablično prikazan pregled važnijih istraživanja iz područja obrade brodskih balastnih voda i trenutni status postojećih tehnologija s odgovarajućim navodima iz literature.

Tehnologija	Veličina i tip uređaja	Iskazana učinkovitost obrade balasta
Toplinska obrada (otpadna toplina glavnog brodskog motora)	Sustav za toplinsku obradu balasta na brodu za rasuti teret *Iron Whyalla* bruto nosivosti 141475 DWT	Potpuna destrukcija zooplanktona, vrlo malo preživjelih fitoplanktona (uglavnom dinoflagelata). Nakon 30 sati obrade, temperatura u balastnim tankovima > 38 ºC [36].
Deoksigenacija (ispuhivanje s N_2; ejektorski sustav za unos inertnih plinova N_2 i CO_2 – produkata izgaranja niskosumpornog goriva)	Laboratorijski eksperiment **(ispiranje s N_2)**	Ispitivanje preživljavanja triju različitih ličinki u hipoksičnim uvjetima (< 0,8 mg/L O_2) – nakon 2 dana *Ficopomatus enigmaticus* (21% preživ.), *Carcinus maenas* (3% preživ.) i *Dreissena polymorpha* (18% preživ.) nakon 3 dana [37].
	Ispitivanje na pilot uređaju kapaciteta 350 m^3/h – *Chesapeake Biological Laboratory, Solomons, MD* **Venturi Oxygen Stripping (VOS)** (NEI treatment Systems LLC)	Postignuto smanjenje sadržaja otopljenog kisika u rasponu od 0,26 do 0,87 mg/L dok je pH-vrijednost bila između 5,46 i 5,62. Zooplankton, fitoplankon i bakterije zadovoljavaju IMO standard nakon četiri dana obrade. Redukcija brzine korozije bal. tankova za 50-90% [38].
	Ispitivanje na brodu za rasuti teret *M/V Pat Cantrell* bruto nosivosti 40000 DWT Kapacitet VOS sustava 1000 m^3/h **Venturi Oxygen Stripping (VOS)**	Sadržaj otopljenog kisika u balastnoj vodi prije ispuštanja < 1 mg/L, a pH-vrijednost ≅ 6. Biol. učinkovitost: 0±0 i 10±9 živih org. većih od 50 µm po m^3 u dva pokusa [38].
Hidrociklon (HC) + ABSF filtar + UV	Veliki sustav na kopnu – *Biscayne Bay*, Miami, Florida, Q = 342 m^3/h **(HC + ABSF filtar 50 µm + UV)**	UV obrada (60 mW·s·cm^{-2}) uspješna i u slučajevima velike mutnoće (60-90 NTU) – uklanjanje bakterija (ukupni koliformi i *E. Coli*) ispod razine detekcije. Zbog nedostatka rezidualne toksičnosti zamijećen ponovni rast i razmnožavanje bakterija nakon 18 sati. Filtar (50 µm) učinkovitiji od HC u uklanjanju zooplanktona [39].
	Veliki sustav na kopnu – *Vancouver harbour*, *British Columbia*, Q = 312-350 m^3/h **(Cyclone-UV Treatment System (ITS))**	Nakon UV obrade smanjena gustoća i rast fitoplanktona – 3 dijatomeje (*Skeletonema costatum*, *Thalassiosira sp.* i *Chaetoceros gracile*) [40].
Ozon	Laboratorijsko ispitivanje inaktivacije *Bacillus subtilis* ozonom	Dezinfekcijski potencijal ozona ispitan na spori *Bacillus subtilis* kao indikatoru. Uz doze ozona od 9 mg/L (pH 7) i 14 mg/L (pH 8,2) te kontaktno vrijeme od 24 sata ostvarena 4-log inaktivacija [41].
	Laboratorijsko ispitivanje inaktivacije dinoflagelata *Amphidinium sp.* ozonom	Visoke doze ozona (5-11 mg/L) i do 6 sati rezid. kontakta potrebno za 4-log inaktivaciju *Amphidinium sp.* [42].
	Laboratorijsko ispitivanje formiranja i raspada ukupnih rezidualnih oksidanata (TRO) pri ozonizaciji	Inicijalna koncentracija TRO od 3 mg /L kao Br_2 nastala ozonizacijom vode (*Puget Sound* i *San Francisco Bay*) jamči TRO od najmanje 1 mg /L Br_2 tijekom 72 sata [43].
	Opsežno istraživanje primjene ozona na tankeru *S/T Tonsina* (**na suhom doku**)	Ozonizacijom (5-10 sati) ostvarila se 71-99%-tna redukcija odabranih fitoplanktona, zooplanktona i bakterija. U većini eksperimenata učinkovitost uklanjanja ozonom je veća od one ostvarene izmjenom balasta (prosječno 64%) [44].
Napredni oksidacijski postupci (NOP)	Ispitivanje na kopnu sustava tvrtke Alfa Laval (**Benrad AOT**)	Učinkovitost uklanjanja organizama nakon samo jednog prolaza kroz sustav (simulacija balastiranja broda): zooplankton 99,7%, fitoplankton 99,5%, *E. Coli* 99,9% [35].
	Pilot uređaj kapaciteta 20 t/h (Metoda jakog ionizacijskog izboja za generiranje OH radikala)	Uz koncentraciju OH radikala od 0,63 mg/L postignuta 100% inaktivacija bakterija, protozoa i fitoplanktona unutar 2,67 s [45].

Tablica 4. *Pregled značajnijih objavljenih istraživanja obrade brodskog vodenog balasta*

Proizvođač	Aktivna tvar	Primarna obrada			Sekundarna obrada											Komercijalno dostupno[§§]	Predvidena proizvodnja uređaja/god.
					Kemijska dezinfekcija						Fizikalni postupci obrade				NOP		
		HC	Filt	Koag	O_3	Cl_2	EL/EC	PAA	ClO_2	SK	UV	Deox	Kavit	UZV			
Alfa Laval Tumba AB	●[4]		●								●				●[5]	2006.	*ND*
Ecochlor Inc	●								●							2006.	*ND*
Electrichlor Inc	●		●				●									2006.	240
RWO Marine	●[4]		●				●									2007.	*ND*
Environmental Technol. Inc	●		●		●									●		2008.	24-48
Gauss			●								●					*ND*	*ND*
Greenship	●	●					●									2006.	*ND*
Hamann AG	●	●	●					●								2006.	*ND*
Hitachi	●		●	●[4]												2009.	50
Hyde Marine Inc	●[3]		●							●[3]	●[3]					2000.	70
Mitsui Engin. & Shipbldg.	●		●		●								●			2009.	40-100
JFE Engineering Corp.	●		●			●							●			2009.	*ND*
Marenco Techn. Group Inc			●								●					*ND*	240-360
Oceansaver AS			●									●	●			2007.	*ND*
MH Systems Inc												●				2006.	240
Mitsubishi Heavy Industries	●		●				●									*ND*	10
NEI Treatment Systems LLC												●	●			2006.	200
Nutech 03	●				●											2007.	50
Optimarin AS			●								●					2006.	*ND*
Qwater			●											●		2008.	*ND*
Resource Ballast Techn.	●		●				●						●			2008.	*ND*
Severn Trent De Nora	●		●				●									2007.	50
Techcross	●						●									2007.	100
ATG Willand		●[2]	●[2]								●					*ND*	*ND*
Sincerus Water Treatment[1]	●	●					●									*ND*	*ND*
DNV Maritime Solutions[1]	●		●					●			●					*ND*	*ND*

Tablica 5. *Trenutni status postojećih tehnologija za obradu balastnih voda*[***]

(**HC** – hidrociklon; **Filt** – filtracija; **Koag** – koagulant; **O_3** – ozonizacija; **Cl_2** – kloriranje; **EL/EC** – elektroliza/elektrokloriranje; **PAA** – peroctena kiselina (Peraclean® Ocean); **ClO_2** – klor-dioksid; **SK** – Seakleen®(menadion, tj. vitamin K3); **UV** – ultraljubičasto zračenje; **Deox** – deoksigenacija; **Kavit** – kavitacija; **UZV** – ultrazvuk; **NOP** – napredni oksidacijski postupci; **ND** – nije dostupno)

[1]Nepotpuni podaci; [2]Razmatranje predobrade u tijeku; [3]Ponuđene dvije mogućnosti za dezinfekciju; [4]Može se smatrati tehnologijom koja primjenjuje aktivne tvari; [5]Titan(IV)-oksid (TiO_2)

[§§] Godina komercijalizacije sustava za obradu balasta, odnosno očekivana godina komercijalizacije. Međutim, činjenica da su tvrtke instalirale uređaje i da ih imaju dostupne na tržištu, ne znači da one posjeduju potrebno odobrenje u skladu sa smjernicama Međunarodne pomorske organizacije.

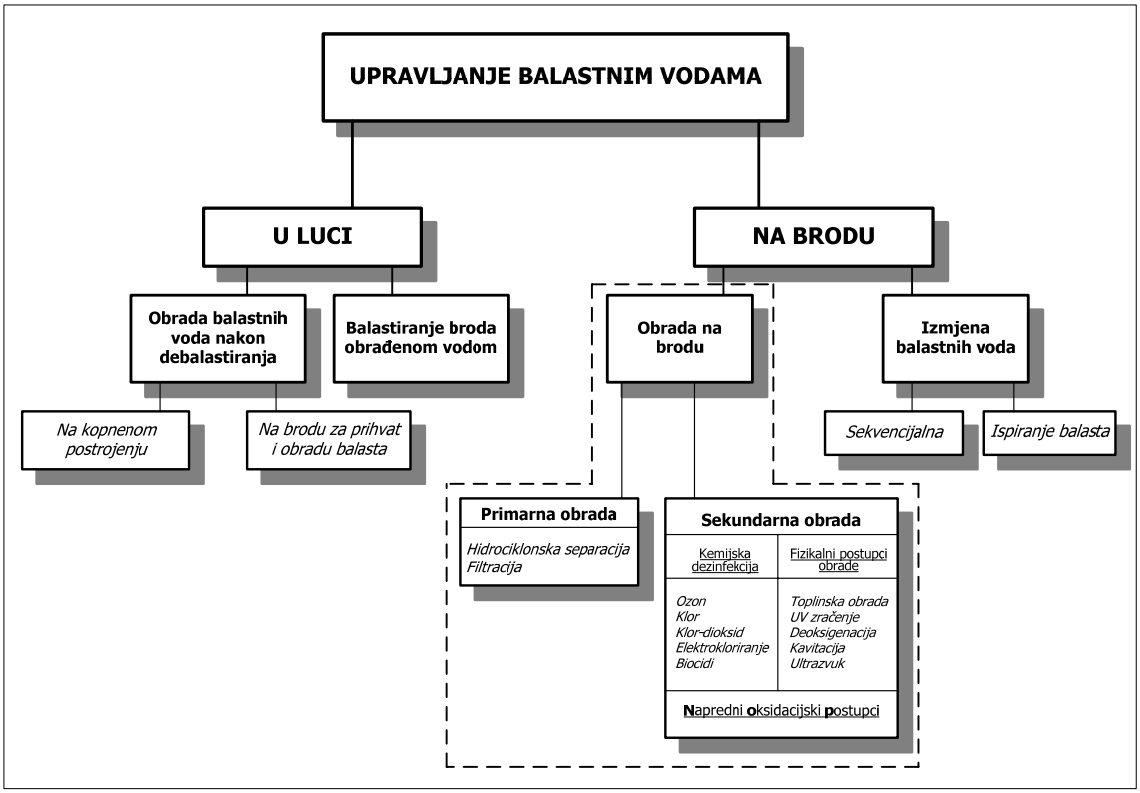
[***] Podaci preuzeti iz literature [33].

1.3 UPRAVLJANJE BALASTNIM VODAMA – ANALIZA TEHNOLOŠKIH POSTUPAKA OBRADE BRODSKOG VODENOG BALASTA

Tehnološki postupci obrade balastnih voda čine samo jedan, doduše vrlo bitan dio u cjelokupnoj strategiji upravljanja balastnim vodama. Iako postoji mnoštvo tehnologija koje se mogu smatrati mogućim rješenjem problema balastnih voda, još uvijek se ni za jedan tehnološki postupak, kao ni za kombinaciju više njih, ne može sa sigurnošću tvrditi da nude potpuno rješenje. Postoje, naime, brojna fundamentalna znanstvena i inženjerska pitanja na koja treba odgovoriti u sklopu svake ponuđene tehnologije, a navedene smjernice za verifikaciju su dugo očekivani i potreban okvir za njihovo detaljno ispitivanje.

Uspješna provedba strategije upravljanja balastnim vodama objedinjuje metode za prevenciju unosa nepoželjnih organizama, u literaturi poznate kao "*ballasting micromanagement*" [25] i tehnološke postupke obrade vodenog balasta.[†††]

Slika 1. ilustrira mogućnosti upravljanja balastnim vodama.



Slika 1. *Shematski prikaz mogućnosti upravljanja balastnim vodama* [46]

[†††] Metode za prevenciju unosa štetnih organizama ("*ballasting micromanagement*") ugrađene su u Pravilnik o upravljanju i nadzoru vodenog balasta (članak 4.) koji se u Republici Hrvatskoj primjenjuje od 1. rujna 2007. godine. Zahtjevi uključuju izbjegavanje ili ograničavanje ukrcaja vodenog balasta u područjima za koja je poznato da sadrže štetne organizme, fekalne vode, gdje se izvode podmorska jaružanja, gdje su izrazito visoke razlike morskih mijena, u kojima postoji visoka zamućenost vode te u područjima mriještenja riba i sudaranja morskih struja.

S obzirom na lokaciju, upravljanje balastnim vodama (*engl. ballast water management*) općenito se može podijeliti na upravljanje vodenim balastom u luci (na kopnu) i upravljanje na brodu.

1.3.1 Upravljanje vodenim balastom na kopnu

1.3.1.1 Balastiranje broda obrađenom vodom

Ova mogućnost nije zaživjela zbog razmjerno visoke cijene pitke vode, zahtjeva za ogromnim količinama vode (prosječno 30% bruto nosivosti broda otpada na balast) i troškova potrebne infrastrukture na pristaništu. Zahtjevi za ukrcajem balasta na pristaništu u pravilu usporavaju postupak balastiranja broda te dodatno povisuju ionako visoke troškove za iznos produljene brodske ležarine.

1.3.1.2 Obrada balastnih voda nakon debalastiranja broda

Obrada balastnih voda nakon debalastiranja može se izvesti na kopnenom postrojenju ili na brodu za prihvat i obradu vodenog balasta (*engl. treatment ship*). Kao treća mogućnost u literaturi se spominje ispust balasta u kanalizacijski sustav, kojoj se zbog očitih nedostataka – salinitet balastne vode, limitirani kapacitet kanalizacijskog sustava i nepostojanje odgovarajuće tehnologije za inaktivaciju morskih organizama – ne pridaje veći značaj [47].

Kopnena postrojenja za obradu balastnih voda uglavnom pružaju veću fleksibilnost s obzirom na smještaj te mogućnost obrade znatnih količina balastnih voda pri velikim protocima. S druge strane, nedostaci obrade balasta na kopnenom postrojenju uključuju visoke investicijske troškove, otpor brodarske industrije s namjerom da zadrže kontrolu nad zbrinjavanjem balasta i izbjegnu nove troškove vezane uz obradu na kopnu, kašnjenje na pristaništu koje prati porast troškova i odgovarajući gubitak zarade i dr. Troškovi obrade na kopnenom postrojenju variraju ovisno o lokaciji postrojenja i količini balastnih voda koje je potrebno obraditi. Kapitalni troškovi postrojenja za obradu balastnih voda na kopnu kreću se u rasponu od 9 do 19 milijuna USD, a operativni troškovi od 90 do 414 USD po toni obrađene balastne vode [48].

Glavni nedostatak obrade vodenog balasta na lučkom brodu je trošak koji nastaje za vrijeme čekanja posade u stanju pripravnosti u razdobljima smanjene gustoće lučkog prometa. Osim toga, neophodne su stanovite modifikacije sustava za debalastiranje broda da bi se ostvario prihvat balasta na lučki brod.

1.3.2 Upravljanje vodenim balastom na brodu

1.3.2.1 Izmjena balastnih voda

Glavna zamisao ovog postupka je ostvariti smanjenje gustoće priobalnih morskih organizama u brodskim balastnim tankovima izmjenom balastne vode vodom s otvorenog mora i na taj način spriječiti transport nepoželjnih morskih vrsta. Pri tome se pretpostavlja da je voda s otvorenog mora siromašna organizmima te da oni ne mogu preživjeti u uvjetima koji vladaju u priobalnim i slatkovodnim staništima u koja će biti ispušteni prilikom debalastiranja broda.
Izmjena balasta na otvorenom moru uglavnom se ostvaruje primjenom dviju osnovnih metoda:

- **sekvencijalnom metodom** (*engl. reballasting, empty/refill method*) i
- **ispiranjem (razrjeđivanjem) balasta** (*engl. ballast dilution, flow-through exchange*).

Izmjena balastnih voda sekvencijalnom metodom podrazumijeva sekvencijalno pražnjenje pojedinih balastnih tankova i naknadno punjenje vodom s otvorenog mora. Glavni nedostatak ove metode je postizanje velikih smičnih naprezanja i momenata savijanja na kritičnim konstrukcijskim elementima broda uzrokovanih promjenom opterećenja.
Učinkovitost izmjene ovisi o konstrukciji brodskih balastnih tankova, sigurnosnim zahtjevima, uvjetima na moru, izvedbi sustava balasta i količini vode koja se može izmijeniti, a u pravilu varira od 48% do približno 100% (tablica 6.). Niža učinkovitost posljedica je zaostajanja većih količina balastne vode u tankovima nakon provedenog debalastiranja (gubitka usisa pumpe). Ejektorskim usisavanjem vode s dna balastnog tanka može se smanjiti količina zaostale vode (*engl. residual ballast, deadwater*) i donekle poboljšati učinkovitost izmjene.
Ispiranje balasta je sigurnija metoda izmjene, jer se razrjeđivanje izvorne balastne vode ostvaruje upumpavanjem mora u već napunjene balastne tankove. Kako su balastni tankovi cijelo vrijeme ispunjeni vodom, izbjegnute su neprilike vezane uz pojavu opasnih naprezanja i momenata, međutim radi sprječavanja prekomjernog naprezanja tankova i cjevovoda potrebno je omogućiti preljev viška vode kroz odušnike i druge otvore koji se nalaze na tanku.
Učinkovitost izmjene ispiranjem balasta ovisi prvenstveno o količini vode upumpane u balastni tank. Rigby i Taylor navode da je potrebno upumpati trostruko veću količinu svježe oceanske vode od inicijalne količine balastne vode u tanku da bi se postigla približno 95-postotna izmjena izvorne balastne vode [49]. Upravo je minimalna razina učinkovitosti od 95% volumetričke izmjene balasta propisana odredbom D-1 Konvencije o balastnim vodama uz preporuku da je za njeno ostvarivanje primjenom metode ispiranja potrebno upumpati trostruku količinu vode od količine koja se kao balast nalazi u pojedinim tankovima. Pritom je

važno naglasiti da se spomenuta učinkovitost odnosi isključivo na volumetričku izmjenu balastne vode i da ona nužno ne podrazumijeva podjednaku razinu uspješnosti u uklanjanju morskih organizama. Imajući na umu da se učinkovitost izmjene balasta procjenjivala pretežno praćenjem promjena u salinitetu i koncentraciji dodane boje (na primjer fluorometrijsko određivanje pada koncentracije boje rodamin) prije i nakon izmjene, razumljivo je da iskazana biološka učinkovitost nije razmjerna količini izmijenjenog vodenog balasta. Naime, tijekom izmjene balasta neki se organizmi odmiču od otvora prema područjima s nižim brzinama strujanja i tzv. mrtvim zonama te prema dnu tanka, odakle ih je i nakon nekoliko izmjena teško ukloniti. Nadalje, u većini istraživanja procjena biološke učinkovitosti zasnivala se pretežno na smanjenju gustoće planktonskih zajednica priobalnih voda nakon izmjene balasta, iako mnogi uspješni invazori pripadaju bentoskim vrstama [50].

Troškovi izmjene balasta ovise o primijenjenoj metodi izmjene, starosti broda, kapacitetu pumpe i stvarnoj količini izmijenjenog balasta. Procijenjeni trošak izmjene balasta sekvencijalnom metodom iznosi približno 0,02 USD/t, dok je trošak izmjene pri ispiranju balasta nešto veći i kreće se između 0,06 i 0,08 USD/t. Najveći trošak nastaje pri izmjeni balastnih voda supertankera (*engl. Very Large Crude Carrier – VLCC*) – vrlo velikih tankera ukupne nosivosti veće od 250 000 DWT. Trošak izmjene balastnih voda sekvencijalnom metodom za ovu klasu tankera procjenjuje se između 0,12 i 0,35 USD/t pod pretpostavkom 10 plovidbi godišnje i 45-postotnog udjela balastnih voda u ukupnoj nosivosti [47, 48].

Iako je izmjena balastnih voda zasad jedina praktična mjera za smanjenje prijenosa alohtonih morskih organizama koja se ujedno odlikuje razmjerno niskim troškovima, općenito se smatra privremenom i nedostatnom za kontrolu invazivnih vrsta, ponajviše zbog spomenutih ograničenja koja se tiču sigurnosti broda i posade te dvojbene biološke učinkovitosti.
U tablici 6. prikazana su neka važnija istraživanja izmjene vodenog balasta s iskazanim učinkovitostima izmjene u odnosu na primijenjenu metodu, ciljane organizme te vrstu i broj obuhvaćenih brodova.

Efikasnost izmjene	Metoda izmjene	Organizmi	Tip broda	Obuhv. brodova	Napomena
87%	*SM*	Dijatomeje i dinoflagelati	Kontejnerski brod	**34**	Od 107 opaženih fitoplanktonskih vrsta, nađeno je 15 štetnih (9 dinoflagelata i 6 dijatomeja). Izmjena balasta na otvorenom oceanu rezultirala je smanjenjem ukupne gustoće štetnih dijatomeja i dinoflagelata od 4235 stanica/L na 550 stanica/L [51].
83%	*SM*	Dijatomeje i dinoflagelati	Kontejnerski brod	**34**	Izmjena balasta na otvorenom oceanu rezultirala je smanjenjem ukupne gustoće svih dijatomeja i dinoflagelata od 6600 stanica/L na 1100 stanica/L [51].
48%	*SM*	Dijatomeje i dinoflagelati	Kontejnerski brod	**4**	Sekvencijalnom izmjenom balasta u prosjeku je postignuto smanjenje ukupne gustoće dijatomeja i dinoflagelata od 838 stanica/L na 436 stanica/L. Smanjena učinkovitost u odnosu na prethodno istraživanje (Zhang i Dickman, 1999.) pripisuje se slabijoj djelotvornosti sustava za balastiranje starijih brodova [52].
80-100%	*SM*	Fitoplankton i zooplankton	Brod za prijevoz ugljena *MV Leon*	**1**	Učinkovitost izmjene balasta procijenjena na temelju promjene saliniteta, kretala se između 93 i 100% ovisno o ispitivanom tanku. Izrazito smanjenje gustoće planktona tijekom plovidbe (> 98% u svim ispitivanim tankovima), uz mortalitet pojedinih vrsta u rasponu od 57,1 do 95,2%. Izmjenom balasta na otvorenom oceanu ostvarena učinkovitost uklanjanja priobalnih organizama u rasponu od 80 do 100% (približna procjena zbog velikih odstupanja pri mjerenju gustoće organizama prije izmjene balasta [4].
64%	*SM*	Fitoplankton i zooplankton	Tanker za prijevoz sirovog zemnog ulja *S/T Tonsina*	**1**	Ostvarena srednja vrijednost učinkovitosti izmjene balasta od 64% s obzirom na uklanjanje ciljanih organizama u dva eksperimenta izvedenih u svibnju i rujnu 2001. godine. U oba eksperimenta balast je izmijenjen sekvencijalnom metodom, uz to da se u rujnu dvaput uzastopno praznio i punio isti balastni tank (200% SM) [44].
70-98%	*SM/MIB*	Zooplankton	Tanker za prijevoz sirovog zemnog ulja	**8**	Ispitivao se učinak sekvencijalne metode i metode ispiranja balasta na uklanjanje izvorne, priobalne balastne vode (primjenom fluorescentne boje rodamin) kao i na koncentraciju zooplanktona. Prosječno ostvarena učinkovitost uklanjanja izvorne balastne vode iznosila je 99% za SM, ali i za MIB pri kojoj se ostvarilo upumpavanje svježe oceanske vode u količini koja približno odgovara trostrukoj vrijednosti volumena balastnog tanka (300% MIB), dok je za MIB u kojoj je utrošena količina vode volumena jednog balastnog tanka (100% MIB) prosječna učinkovitost iznosila 66%. Prosječna učinkovitost u uklanjanju ciljanih zooplanktona sekvencijalnom metodom iznosila je 97,9%, metodom ispiranja balasta 100% MIB 59,8%, a metodom ispiranja balasta 300% MIB 70,1% [53].
41%	*SM/MIB*	Fitoplankton	Brod za prijevoz rasutog tereta *M/V Yeoman Bank*	**1**	Tijekom 12 plovidbi po regionalnim morima (studeni 1999. – listopad 2001.) ispitivao se utjecaj izmjene balastnih voda na salinitet, temperaturu i gustoću fitoplanktona primjenom sekvencijalne metode, metode ispiranja balasta i kombinacije obiju metoda. Zapažena su veća odstupanja u vrijednostima saliniteta nakon obavljene izmjene balasta metodom ispiranja. Ostvarena srednja vrijednost uklanjanja gustoće fitoplanktona iznosi 41%. Rezultati istraživanja sugeriraju da izmjena balastnih voda nije učinkovita metoda za kontrolu fitoplanktona, osobito tijekom plovidbe po lokalnim morima [54].

Tablica 6. *Pregled značajnijih istraživanja učinkovitost izmjene balastnih voda*
(**SM** – sekvencijalna metoda; **MIB** – metoda ispiranja balasta**)**

1.3.2.2 Tehnološki postupci obrade balastnih voda na brodu

Obrada balasta na brodu može se izvoditi za vrijeme balastiranja broda, tijekom plovidbe i prilikom debalastiranja broda. Očita prednost obrade balasta tijekom balastiranja broda u odnosu na obradu za vrijeme debalastiranja ogleda se u činjenici da se balastiranje provodi pri nižim vrijednostima protoka uz korištenje samo jednog ulaznog otvora [47]. Pored toga, u obradi balasta tijekom balastiranja sedimenti i organizmi zaostali na filtracijskoj masi ili filtracijskom situ (*engl. screen*) kao i oni izdvojeni hidrociklonskom separacijom, jednostavno se mogu ispustiti u luku iz koje su prethodno uzeti. Premda potencijalni tehnološki postupci obrade balasta tijekom plovidbe nisu ograničeni zahtjevima brodskih sustava balasta, nemogućnost zahvaćanja cjelokupne mase balastne vode bitno utječe na učinkovitost obrade. Stoga svako tehnološko rješenje za obradu balasta u tranzitu mora osigurati rezidualno djelovanje koje se može postići na primjer elektrokloriranjem ili termičkom dezinfekcijom.
Obrada balasta na brodu načelno se dijeli na primarnu i sekundarnu, pri čemu primarna obrada prvenstveno služi za izdvajanje većih organizama i sedimenta iz balastne vode u svrhu povećanja učinkovitosti sekundarne obrade. Sekundarna obrada balasta na brodu podrazumijeva inaktivaciju svih preostalih organizama na način da kvaliteta obrađene vode zadovoljava standard za ispuštanje.

PRIMARNA OBRADA

Filtracija

Separacija i uklanjanje organizama i sedimenta tijekom balastiranja, odnosno debalastiranja broda može se ostvariti na brodskim sustavima za filtraciju balastnih voda. Glavni izazov u implementaciji primarne obrade balasta filtracijom na brodu jesu ogromne količine balastne vode koje je potrebno obraditi pri velikim vrijednostima protoka. Izrazit primjer su veliki tankeri koji prevoze više od 200 000 m^3 balasta. Uspješno debalastiranje ovih brodova izvodi se pri protocima većim od 20 000 m^3/h (tablica 7.), pri čemu se cjevovod dimenzionira za maksimalne brzine strujanja do 3 m/s [55]. Bez obzira na spomenuta ograničenja, ugradnja tlačnih pješčanih i multimedijskih (višeslojnih) filtara te automatskih samoispirajućih filtar-sita u brodski sustav za obradu balasta čini se vrlo izvedivom. Drugi tipovi filtara, također često zastupljeni u pripremi pitkih i obradi otpadnih voda kao npr. membranski filtri, nisu prikladni za obradu balastnih voda osim u vrlo specijalnim slučajevima kada se radi o malim količinama balasta ili kada su visoki troškovi njihove ugradnje zbog određenih razloga opravdani.

Potreba za balastom	Vrste brodova	Karakteristične vrijednosti protoka, (m^3/h)
Balast kao zamjena za brodski teret Velike količine balasta neophodne za povratak broda do luke ukrcaja tereta	Brodovi za prijevoz suhog rasutog tereta	5000 – 10000
	Brodovi za rudaču	10000
	Tankeri	5000 – 20000
	Brodovi za ukapljene plinove	5000 – 10000
	Brodovi za rudaču, rasuti teret i naftu	10000 – 15000
Balast za upravljanje brodom Balast potreban u pretežno svim uvjetima plovidbe pod opterećenjem za kontrolu stabiliteta i uzdužnog nagiba broda	Kontejnerski brodovi	1000 – 2000
	Trajekti	200 – 500
	Brodovi za opći teret	1000 – 2000
	Putnički brodovi	200 – 500
	Ro-Ro brodovi	1000 – 2000
	Ribarski brodovi	50
	Brodovi za preradu ulova	500
	Vojni brodovi	50 – 100
Balast za ukrcavanje i iskrcavanje tereta Velike količine balasta uzete i ispuštene na istoj lokaciji	Poluuronjivi brodovi za teške terete (Flo-Flo brodovi)	10000 – 15000
	Brodovi za teške terete	5000
	Amfibijski jurišni brodovi	5000
	Brodovi za prijevoz teglenica	1000 – 2000

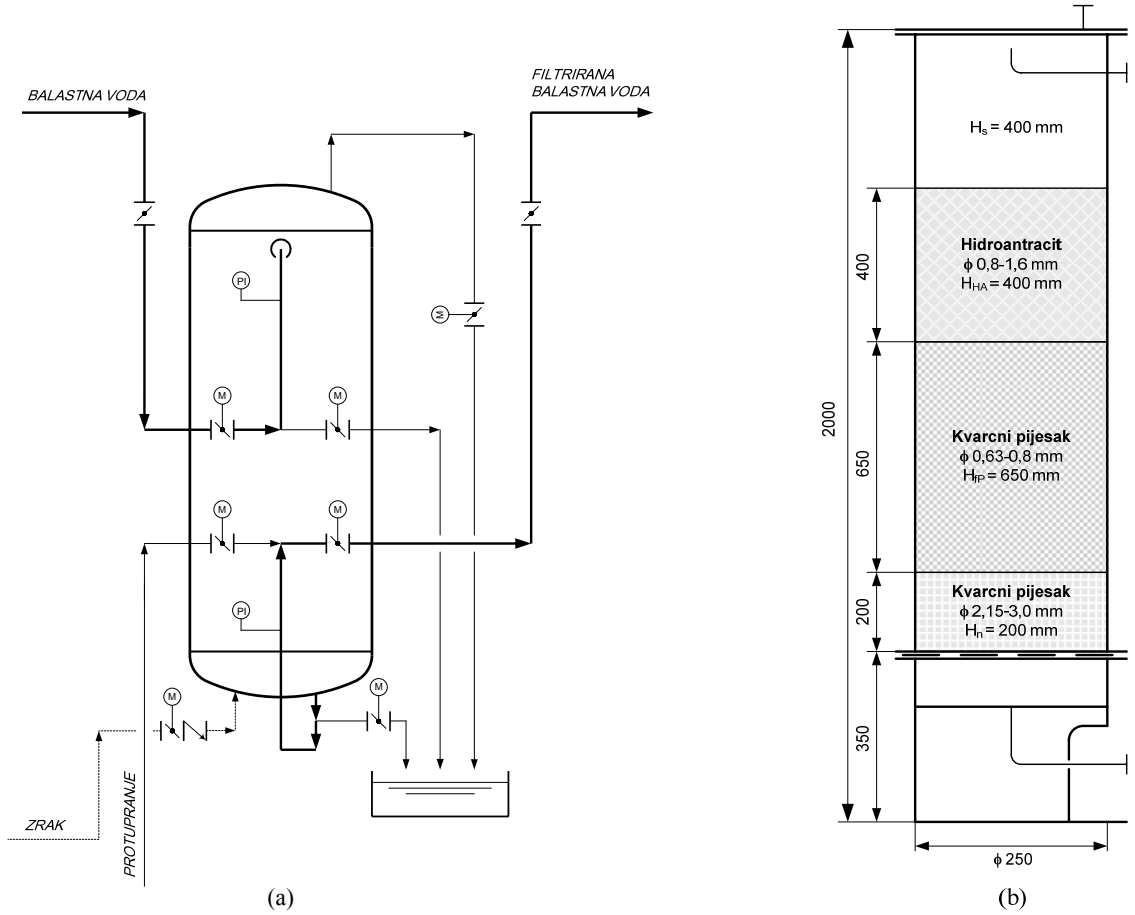
Tablica 7. *Potreba za balastom tipičnih vrsta brodova i karakteristične vrijednosti protoka*[‡‡‡]

Filtracijom na pješčanim i višeslojnim filtrima uklanjaju se čestice iz vode efektom prosijavanja, adsorpcijom i adhezijom na filtarskoj ispuni te hvatanjem manjih čestica unutar pora filtracijskog materijala. Primjena višeslojnih ispuna produljuje radni ciklus filtra, omogućuje bolji učinak filtracije i povećava kapacitet filtra. Kao gornji sloj filtra najčešće se primjenjuje hidroantracit, dok se u filtracijskom i nosivom sloju nalazi kvarcni pijesak. Budući da je hidroantracit veće granulacije od kvarcnog pijeska u filtracijskom sloju, u gornjem se sloju filtra zadržavaju samo krupnije nečistoće i na taj način štiti filtracijski sloj pijeska od preuranjenog prljanja. Filtracijom na višeslojnim filtrima moguće je ostvariti uklanjanje čestica i organizama iz balastne vode promjera većih od 10 μm [55].

Brzina filtracije višeslojnih tlačnih filtara kreće se u rasponu od 10 do 30 m/h. Prema tome, za protok balastne vode od 5000 m^3/h uz brzinu filtracije od 25 m/h, potrebno je osigurati filtracijsku površinu od 200 m^2.

Slika 2. prikazuje tlačni filtar s pripadajućom armaturom i multimedijski filtar pilot uređaja za obradu vodenog balasta Sveučilišta u Dubrovniku.

[‡‡‡] Podaci preuzeti iz literature [55].



Slika 2. *Shematski prikaz brzih tlačnih filtara*

(a) pješčani tlačni filtar s pripadajućom armaturom; (b) multimedijski filtar pilot uređaja za obradu balastnih voda Sveučilišta u Dubrovniku

Princip primarne obrade vode na filtracijskim sitima zasniva se na zaustavljanju čestica i organizama većih od veličine otvora sita. Međutim, zbog sposobnosti nekih organizama da se neoštećeni elastično i plastično deformiraju pri prolasku kroz sita s promjerom pora manjim od njihovih vanjskih dimenzija, potrebno je biti na oprezu prilikom odabira optimalnog nazivnog otvora sita. Tako na primjer, jajne stanice (oocite) zvjezdače *Asterias amurensis* dimenzija većih od 100 µm zbog sposobnosti plastičnog deformiranja zahtijevaju filtar sa sitom nazivnog promjera pora od 50 µm [47].

Do pojave automatskog samoispirajućeg filtar-sita (*engl. Automatic Backwash Screen Filter – ABSF*) na tržištu, filtracija na sitima nije bila prikladna za primjenu u obradi balasta zbog prebrzog čepljenja filtra. Kako u primjeni ovih filtara izostaje efekt dubinske filtracije, nakon formiranja depozita na situ, protok vode u sustavu rapidno pada. Potrebno je stoga isprati talog i ponovno osigurati nesmanjeni protok vode kroz filtar. Kod automatskih

samoispirajućih filtara ispiranje se pokreće čim vrijednost diferencijalnog tlaka postigne prethodno namještenu vrijednost, odnosno na vremenskoj osnovi.

Rigby i Taylor su pokazali da se primjenom automatskog samoispirajućeg filtra sa sitom nazivnog promjera pora od 50 μm postiže srednja učinkovitost uklanjanja ukupnog broja čestica od 90%, dok se primjenom sita s nazivnim promjerom pora od 25 μm ostvarila prosječna učinkovitost od približno 85% [49]. Slične rezultate dobili su Waite i suradnici – u eksperimentu s ličinkama pojedinih organizama (gastropodi i školjkaši) filtracijom na situ promjera pora 50 μm ostvarili su učinkovitost uklanjanja veću od 90% neovisno o varijabilnoj mutnoći vode [39].

Hidrociklonska separacija

Na mogućnost primjene hidrociklona u primarnoj obradi balastnih voda prvi je upozorio Jelmert 1998. godine. Princip hidrociklonske separacije počiva na djelovanju gravitacijske i centrifugalne sile koja se javlja nakon tangencijalnog uvođenja vode u gornji dio hidrociklona. Zbog specifične konstrukcije hidrociklona postiže se vrtložno strujanje vode u kojem se pod djelovanjem centrifugalne sile izdvajaju čestice s većom specifičnom težinom od vode prema stijenci hidrociklona i naknadno djelovanjem gravitacije bivaju izbačene kroz donji dio hidrociklona. Obrađena voda napušta hidrociklon u vrtložnom strujanju usmjerenom suprotno od smjera djelovanja gravitacijske sile.

U istraživanju naručenom od tvrtke *OptiMarin* (A. Jelmert, 1999.) koristio se prototip hidrociklona dužine 5 metara tvrtke *Velox Technologies* projektiran za nazivni protok od 100 m^3/h, 2-3 bara pretlaka vode na ulazu i pada tlaka od 1 bar pri punom kapacitetu. Rezultati eksperimenta pokazali su da je hidrociklon prikladan za obradu balastne vode isključivo u kombinaciji sa sekundarnim postupcima obrade (u ovom pokusu ispitivao se učinak UV zračenja nakon separacije balastne vode hidrociklonom). Ostvarena učinkovitost obrade balasta na hidrociklonu bila je 13,7% za ciste račića *Artemia*, 8,3% za nauplije račića *Artemia*, dok je učinak u uklanjanju bakterija bio zanemariv [56]. Waite i suradnici navode također skroman učinak u hidrociklonskoj separaciji ciljanih ličinki – između 10 i 40% ovisno o vrsti organizama [39].

Grupa istraživača Sveučilišta u Dubrovniku ispitivala je učinkovitost obrade cista i nauplija račića *Artemia* na tipskom hidrociklonu. Paralelno s eksperimentalnim dijelom ispitivanja učinkovitosti pristupili su modeliranju strujanja balastne vode u hidrociklonu. Rezultati simulacije na programskom paketu *Fluent* pokazali su da postoje područja unutar hidrociklona s vrijednostima ubrzanja do 15 000 *g* i lokalnim vrijednostima brzine pada tlaka

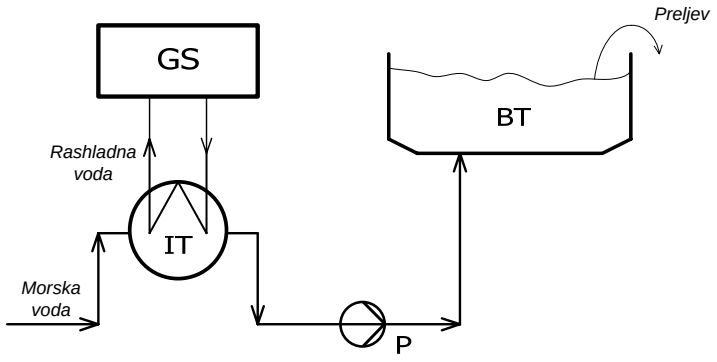
do 128 bar/s koje je vjerojatno zaslužno za značajno oštećivanje cista. Stoga se u primjeni hidrociklona specijalno definirane geometrije i pri optimalnim uvjetima tlaka balastne vode na ulazu, uz koristan učinak separacije može računati i na izvjesni stupanj inaktivacije pojedinih morskih organizama (Josip Lovrić, *usmeno priopćenje*).

SEKUNDARNA OBRADA

Toplinska obrada

Iskorištavanje otpadne topline ispušnih plinova i topline rashladne vode glavnog brodskog stroja za inaktivaciju morskih organizama najčešće je razmatrana mogućnost obrade balasta tijekom plovidbe. Porast temperature uzrokuje promjene u strukturi staničnih proteina morskih organizama i ubrzava metabolizam iznad održive razine. Učinkovitost toplinske obrade ovisi o osjetljivosti pojedinih organizama na porast temperature, maksimalnoj temperaturi i vremenu izloženosti, pri čemu se smrt uzrokovana poremećajem metabolizma općenito prije javlja kod složenijih organizama [57].

Analizom raspoložive toplinske energije na brodu za prijevoz rasutog tereta *Iron Whyalla*, Rigby i suradnici su zaključili da je najprikladniji način za iskorištavanje otpadne topline ispiranje balasta zagrijanom morskom vodom (na približno 42 ºC), dopuštajući pritom preljev viška vode iz balastnih tankova [36]. Uz povoljan učinak zagrijavanja balastne vode, razrjeđivanjem inicijalne količine balasta dodatno se utječe na poboljšanje učinkovitosti obrade (slika 3.). Rezultati ovog istraživanja ukratko su opisani u tablici 4.



Slika 3. *Princip toplinske obrade balasta simultanim grijanjem i ispiranjem balastne vode na brodu Iron Whyalla*

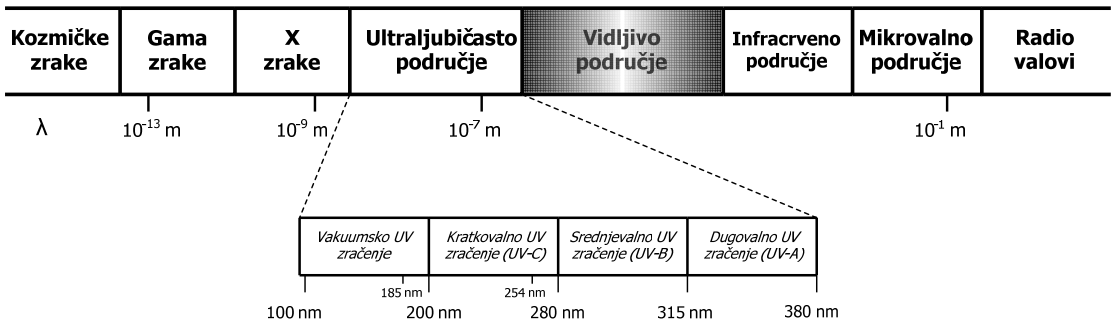
(**GS** – glavni brodski stroj; **IT** – izmjenjivač topline; **P** – pumpa; **BT** – balastni tank)

Unatoč razmjerno niskim troškovima, glavni nedostatak toplinske obrade vezan je uz naknadno opremanje sustava (retrofiting) – morsku vodu potrebno je preusmjeriti iz postojećeg sustava balasta na izmjenjivač topline, što u nekim slučajevima može iziskivati značajne modifikacije cjevovoda. Kod sustava koji bi kao izvor topline koristili ispušne plinove treba predvidjeti dodatni cjevovod za njihovo uvođenje u izmjenjivač topline. Pored toga, toplinska obrada brodskog balasta nije prikladna za brodove koji plove na kratkim relacijama na kojima se ne može postići potrebna temperatura balastne vode. Slično, smanjena učinkovitost toplinske obrade balasta može se očekivati prilikom plovidbe po hladnijim morima (< 15 ºC) – niže ulazne temperature mora nepovoljno utječu na produljenje vremena potrebnog za zagrijavanje mora, odnosno na postizanje optimalne konačne temperature mora. Za inaktivaciju većine patogena i neželjenih morskih organizama temperatura balastne vode tijekom toplinske obrade mora biti iznad 45 ºC [47].
Procijenjeni kapitalni troškovi za kapacitet u rasponu od 273 do 1817 m^3/h (1200 – 8000 gpm) kreću se od 60 000 do 200 000 USD [57].

UV zračenje

Ultraljubičasto zračenje inicira fotokemijske reakcije staničnih nukleinskih kiselina. Energiju UV zračenja apsorbira deoksiribonukleinska kiselina (DNA) organizma izloženog zračenju. Ako organizam primi dovoljan broj kvanata UV zračenja u kratkom vremenu, formirat će se kovalentne veze među susjednim bazama u DNA. Stvaranje tih veza sprječava razdvajanje vlakana dvostruke uzvojnice i time onemogućuje umnažanje (replikaciju) molekule DNA. Stoga primjena dovoljne doze UV zračenja na zajednice mikroorganizama (npr., virusi i bakterije) uzrokuje njihovu smrt tijekom ili ubrzo nakon obrade ultraljubičastim zračenjem. Kod primjene nedovoljnih doza i/ili pri kratkotrajnom ozračivanju moguća je pojava genetskih mutacija i naknadno obnavljanje strukture DNA (npr. fotoreaktivacija).
Ultraljubičasto zračenje u spektru elektromagnetskih valova zauzima područje valnih duljina od 100 do 380 nm, između rendgenskog zračenja i vidljivog dijela spektra (slika 4.). Daljnja podjela ultraljubičastog područja zračenja na vakuumsko UV zračenje (VUV), UV-C, UV-B i UV-A nastala je iz fenomenoloških razloga. VUV zračenje (100 – 200 nm) apsorbiraju gotovo sve tvari uključujući vodu, ugljik-dioksid i kisik, stoga se spektroskopska mjerenja ispod 200 nm u pravilu moraju izvoditi u vakuumu. Ovaj specijalni uvjet zaslužan je za naziv ovog dijela spektra UV zračenja. Apsorpcija UV-C zračenja (200 – 280 nm) staničnim konstituentima može uzrokovati ozbiljne mutacije u stanicama organizama i staničnu smrt, stoga se UV-C zračenje primjenjuje za inaktivaciju bakterija, virusa i drugih

mikroorganizama. Zbog uspješne apsorpcije VUV i UV-C zračenja kisikom (λ < 200 nm) i ozonom (λ < 330 nm) u gornjim slojevima atmosfere, Sunčevo zračenje valnih duljina ispod 330 nm uglavnom ne dopire do površine Zemlje. S druge strane, dozračena energija UV-B (280 – 315 nm) i UV-A (315 – 380 nm) dijela spektra može izazvati opekline, preplanulost, ali i rak kože [19].



Slika 4. *Spektar elektromagnetskih valova*

Učinkovitost obrade balasta UV zračenjem ovisi o intenzitetu i izloženosti zračenju. Tipične doze UV zračenja u dezinfekciji pitkih voda nalaze se u rasponu od 16 do 40 mW·s·cm^{-2}. Tablica 8. prikazuje ostvarenu učinkovitost u inaktivaciji različitih virusa i bakterija UV zračenjem uz primjenu doze od 20 mW·s·cm^{-2} [48].

Organizam	**Inaktivacija**
Bacillus anthracis	99,9964%
Clostridium tetani	97,8456%
Corynebacterium diphthera	99,9999%
Escherichia coli	99,9999%
Legionela pneumophila	99,9999%
Mycobacterium tuberculosis	99,9536%
Pseudomonas aeruginosa	99,9769%
Salmonella paratyphi	99,9999%
Shigella dysenteriae	99,9999%
Streptococcus faecalis	99,9972%
Vibrio cholera	99,9162%
Virus influence	99,9997%
Poliovirus	99,7846%
Rotavirus	98,3014%

Tablica 8. *Inaktivacija organizama UV zračenjem primjenom doze 20 mW·s·cm^{-2}*

Oemcke navodi da neki organizmi nakon djelovanja UV zračenja mogu biti podvrgnuti mehanizmima popravka DNA – fotoreaktivaciji i ekscizijskim popravcima (*engl. dark repair*). Zato je potrebno pri odabiru optimalne doze UV zračenja računati s njenim povećanjem uzimajući u obzir navedene mehanizme popravka. Doze UV zračenja od približno 60 $mW \cdot s \cdot cm^{-2}$ djelotvorno uklanjaju bakterije i većinu virusa, dok primjena doze od 120 $mW \cdot s \cdot cm^{-2}$ omogućuje uklanjanje gotovo svih mikroorganizama osim visoko otpornih cista i virusa [47]. Jednako tako, prisutnost sedimenta i organskih tvari te povišena mutnoća balastne vode nepovoljno utječu na učinkovitost obrade balasta UV zračenjem. To znači da je za poboljšanje djelotvornosti ultraljubičastog zračenja u većini slučajeva neophodna prethodna filtracija ili hidrociklonska obrada balasta. U već spomenutom istraživanju učinkovitosti integriranog sustava hidrociklon-UV reaktor (Jelmert, 1999.), efikasnost uklanjanja nauplija račića *Artemia* nakon UV zračenja bila je 99,5%, a broj izlegnutih cista nakon prolaska kroz UV reaktor bio je 26% niži od broja izlegnutih cista nakon obrade hidrociklonom [56].
Kapitalni troškovi sekundarne obrade UV zračenjem za protoke između 273 i 1817 m^3/h (1200 – 8000 gpm) kreću se u rasponu od 10 200 do 545 000 USD. Godišnji pogonski troškovi i godišnji troškovi održavanja procjenjuju se na 2200 USD pri kapacitetu sustava od 273 m^3/h, odnosno 11 000 USD za sustave kapaciteta 1817 m^3/h [57].

Deoksigenacija

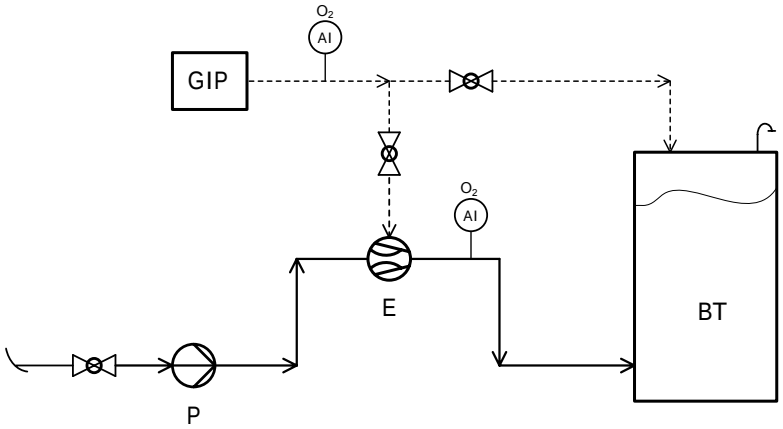
Među postojećim metodama obrade balasta jedino deoksigenacija (deprivacija kisika) nije proizašla iz tehnoloških postupaka obrade pitkih i otpadnih voda, već je isključivo karakteristična za obradu balastnih voda. Temeljna zamisao ove obrade balasta počiva na uklanjanju kisika iz balastne vode propuhivanjem (ispiranjem) inertnim plinovima (na primjer dušikom) [37], dodavanju nutrijenata kao što su glukoza, saharoza, kalij-nitrat i dr. za stimuliranje rasta bakterija koje konzumiraju kisik iz balastne vode [58] i ejektorskoj obradi balastne vode (tzv. *Venturi Oxygen Stripping – VOS*) [38]. Glavni nedostatak u deprivaciji kisika je taj da se u anoksičnim uvjetima uz željenu inaktivaciju aerobnih organizama može javiti korozija pod djelovanjem sulfat-reducirajućih bakterija (*engl. Microbially Influenced Corrosion – MIC*). Mehanizam korozije metala u prisutnosti sulfat-reducirajućih bakterija (SRB) je kompleksan [59]. Vjeruje se da u anaerobnim uvjetima u vodi SRB reduciraju otopljene sulfate u sulfide prema sljedećoj reakciji:

$$SO_4^{2-} + 8H \rightarrow S^{2-} + 4H_2O \qquad (1.5)$$

te nastaje korozijski produkt željezov(II)-sulfid:

$$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS. \qquad (1.6)$$

Osim moguće pojave korozije neki fakultativni i obligatni anaerobi[§§§] mogu se razvijati tijekom produljene hipoksije u balastnoj vodi tretiranoj dušikom [38]. Tamburri i suradnici postigli su najbolje rezultate primjenom VOS sustava za deoksigenaciju balastne vode. Primjenom ovog sustava (slika 5.) ostvaruju se višestruko korisni učinci u obradi balastne vode – trajna hipoksija (kisik između 0,2 i 1 mg/L), zasićenje s CO_2 i pripadajući pad pH-vrijednosti (između 5,5 i 6) te mehaničko oštećenje organizama (uglavnom zooplanktona) pri prolasku kroz ejektor.



Slika 5. *Princip rada brodskog VOS sustava za deoksigenaciju balastne vode*
(**P** – pumpa; **GIP** – generator inertnog plina; **E** – ejektor; **AI** – indikacija kisika; **BT** – balastni tank)

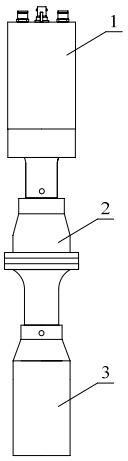
Inertni plin se proizvodi izgaranjem niskosumpornog brodskog dizel goriva a sastoji se uglavnom od dušika i manjih količina ugljik-dioksida, dok kisika jedva ima u tragovima. Plin se ejektorom usisava i miješa s balastnom vodom. Prolaskom vode kroz ejektor formiraju se fini mjehurići i kisik difuzijom izlazi iz balastne vode. Zbog otapanja CO_2, pH-vrijednost balastne vode opada na vrijednost između 5,5 i 6. Preostala koncentracija otopljenog kisika sprječava rast aerobnih mikroba, dok je istovremeno toksična za obligatne anaerobne mikroorganizme kao što su sulfat-reducirajuće bakterije. Autori smatraju da nagli pad pH-vrijednosti također uzrokuje smrt fakultativnih anaeroba kao što su *Escherichia coli* i *Vibrio cholerae* jer iako se u probavnim sustavima lako adaptiraju na niže pH-vrijednosti, vrlo su osjetljivi na nagle promjene (100-postotni mortalitet nakon samo 30 minuta izlaganja padu pH-vrijednosti za dvije jedinice) [38].

[§§§] Fakultativni anaerobi rastu bolje u prisustvu kisika, ali im nije neophodan. Obligatni anaerobi žive u medijima bez otopljenog kisika..

Ultrazvuk i kavitacija

Ultrazvuk obuhvaća široki zvučni spektar od 20 kHz do 10 MHz. Postoje dvije osnovne vrste uređaja – ultrazvuk niskog intenziteta (*engl. low intensity ultrasound*) i ultrazvuk velike snage (*engl. high power ultrasound*). Ultrazvučni uređaji velike snage najčešće djeluju u području frekvencija od 20 do 100 kHz. Istraživanja djelovanja ultrazvuka velike snage novijeg su datuma – intenzivna primjena ovih uređaja započela je 80-tih godina prošlog stoljeća, ubrzo nakon pojave jeftinih i pouzdanih laboratorijskih generatora ultrazvuka visokog intenziteta.

Princip djelovanja ultrazvuka velike snage u obradi voda temelji se na pretvaranju električne energije u vibracije određene amplitude i frekvencije. Kada se ta energija prenese na kapljevinu, dolazi do značajnih promjena u njenim fizikalno-kemijskim svojstvima. Nakon apsorpcije ultrazvučne energije, u kapljevini se formiraju mikroskopski mjehurići plina koji pri daljnjem ultrazvučnom ozračivanju rastu i naposljetku se naglo urušavaju (implozija). U neposrednoj okolini mjehurića nastaju visoke temperature i tlakovi (približno 5000 K i 1000 bar, uz munjevitu promjenu temperature pri dovođenju i odvođenju implozijom generirane topline od približno 10^{10} K/s) što uzrokuje porast kemijske reaktivnosti i nastajanje slobodnih radikala [60]. Formiranje mjehurića, naknadni rast i implozivno urušavanje mjehurića pri djelovanju ultrazvuka na kapljevine naziva se **akustičnom kavitacijom**. Prema tome, kemijski učinci ultrazvuka ne nastaju u izravnoj interakciji s molekulskim vrstama, već **ultrazvučna kemija** (*engl. sonochemistry*) prije svega proizlazi iz akustične kavitacije koja služi kao djelotvorno sredstvo za koncentriranje difuzne energije zvuka.



Slika 6. *Prikaz osnovnih dijelova ultrazvučnog uređaja velike snage*
1 – pretvarač (*engl. transducer*); **2** – pobuđivač (*engl. booster*); **3** – rog (*engl. horn*)

Primjena ultrazvuka u obradi balastnih voda uzrokuje lomljenje stanica morskih organizama i njihovu smrt. Kolizije s drugim organizmima i česticama prisutnim u balastnoj vodi kao i oksidativno djelovanje slobodnih radikala nastalih u akustičnoj kavitaciji dodatno pospješuju ultrazvučnu obradu balasta. Slično kao i kod toplinske obrade balasta, učinkovitost ultrazvuka u inaktivaciji morskih organizama ovisi o količini prenesene energije i vremenu izlaganja (kontaktnom vremenu). Smatra se da organizmi koji prežive obradu balasta ultrazvukom, za razliku od organizama nakon obrade UV zračenjem, nisu podložni genetskim mutacijama.
Buchholz i suradnici procijenili su kapitalni trošak sustava za ultrazvučnu obradu balasta kapaciteta 136 m^3/h (600 gpm) na 250 000 USD. Za isti sustav (6 UZV komora kapaciteta 22,7 m^3/h) mjesečni operativni troškovi procijenjeni su na 605 – 18144 USD za kapacitet sustava u rasponu od 227 do 6814 m^3/h (1000 – 30000 gpm) [57].

Klor

Iako klora u prirodi nema slobodnog, od svih halogenih elemenata najviše je zastupljen i to isključivo u obliku klorida – u velikim količinama u morskoj vodi kao kloridni anion i u Zemljinoj kori povezan najčešće s ionima natrija, kalija i magnezija [61].
Klor je najraširenije dezinfekcijsko sredstvo u pripremi pitke vode. Čak i kada se u primarnoj dezinfekciji pitkih voda koriste druga sredstva, klor se i dalje primjenjuje za održavanje zaštitne koncentracije rezidualnog klora u distribucijskim mrežama. Scheele je 1774. godine prvi pripravio plin klor, ali se s njegovom širom primjenom u dezinfekcijske svrhe započelo tek 1831. godine za vrijeme velike europske epidemije kolere [62]. Za potrebe dezinfekcije, klor je dostupan u plinovitoj formi kao Cl_2 i kao koncentrirana vodena otopina natrijevog hipoklorita (NaOCl). Uvođenjem plinskog klora u vodu dolazi do brzog disproporcioniranja klora na hipokloritnu kiselinu (HOCl) i klorid (Cl^-) prema sljedećoj kemijskoj jednadžbi:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + Cl^-. \qquad (1.7)$$

Hipokloritna kiselina je slaba kiselina (pK_a = 7,5 pri 25 ºC) i djelomično disocira na hipokloritni anion (OCl^-):

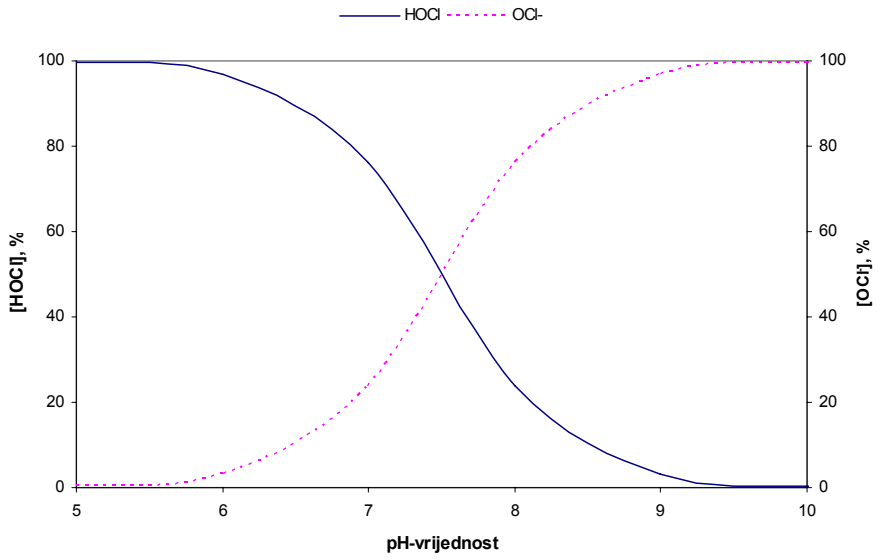
$$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-. \qquad (1.8)$$

Primjenom Henderson-Hasselbalchove jednadžbe može se izračunati omjer hipokloritne kiseline i njene konjugirane baze pri nekoj pH-vrijednosti:

$$\log\left(\frac{[\mathrm{HOCl}]}{[\mathrm{OCl^-}]}\right) = 7{,}5 - \mathrm{pH}\,. \qquad (1.9)$$

Suma ovih triju vrsta (Cl_2, HOCl i OCl^-) obično se naziva **slobodnim raspoloživim klorom** (*engl. free available chlorine*), a koncentracija pojedine vrste kao i njihove sume u pravilu se iskazuje u mg/L kao Cl_2.

Slika 7. prikazuje utjecaj pH-vrijednosti na distribuciju hipokloritne kiseline i hipokloritnog aniona pri 25 ºC.



Slika 7. *Utjecaj pH-vrijednosti na udio hipokloritne kiseline i hipoklorita pri 25 ºC*

Pri 25 ºC hipokloritna kiselina je dominantna vrsta između pH 1 i pH 7,5, dok porastom pH-vrijednosti iznad 7,5 hipokloritni anion postaje sve više zastupljeniji u otopini. Koncentracije ovih dviju vrsta jednake su pri pH 7,5 (pK_a = pH)!

Ako se klor dodaje u formi otopine natrijevog hipoklorita, odvijaju se sljedeće reakcije:

$$\mathrm{NaOCl} \rightarrow \mathrm{Na^+} + \mathrm{OCl^-} \qquad (1.10)$$

$$\mathrm{OCl^-} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{HOCl} + \mathrm{OH^-}. \qquad (1.11)$$

Prema tome, bez obzira u kojem se obliku klor uvodi u vodu, hipokloritna kiselina, hipokloritni ion i molekulski klor nalazit će se u kemijskoj ravnoteži u skladu s prethodnim jednadžbama. Jedina razlika je da pri uvođenju plinskog klora u vodu nastaje kisela reakcija koju prati pad pH-vrijednosti otopine, dok će primjenom natrijevog hipoklorita (baza!) rasti pH-vrijednost otopine. U kojoj mjeri će se mijenjati pH-vrijednost, ovisit će o alkalitetu vode.

Oksidacijsko/dezinfekcijsko sredstvo	**Redukcijske polureakcije**	E^{o}_{red}, **V**
Ozon	$\frac{1}{2}\ O_{3(aq)} + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\ O_{2(aq)} + \frac{1}{2}\ H_2O$	2,08
Hidroksilni radikal	$HO^{\bullet} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	**2,85**
Vodikov peroksid	$\frac{1}{2}\ H_2O_2 + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	1,78
Permanganat	$\frac{1}{3}\ MnO_4^- + 4/3\ H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{3}\ MnO_{2(s)} + \frac{2}{3}\ H_2O$	1,68
Klor	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
Klor-dioksid	$ClO_2 + e^- \rightarrow ClO_2^-$	1,15
Hipokloritna kiselina	$\frac{1}{2}\ HOCl + \frac{1}{2}\ H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\ Cl^- + \frac{1}{2}\ H_2O$	**1,49**
Hipokloritni ion	$\frac{1}{2}\ ClO^- + \frac{1}{2}\ H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\ Cl^- + OH^-$	**0,84**
Hipobromitna kiselina	$\frac{1}{2}\ HOBr + \frac{1}{2}\ H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\ Br^- + \frac{1}{2}\ H_2O$	**1,33**
Hipobromitni ion	$\frac{1}{2}\ BrO^- + \frac{1}{2}\ H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\ Br^- + OH^-$	**0,76**
Monokloramin	$\frac{1}{2}\ NH_2Cl + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\ Cl^- + \frac{1}{2}\ NH_4^+$	1,40
Dikloramin	$\frac{1}{4}\ NHCl_2 + \frac{3}{4}\ H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\ Cl^- + \frac{1}{4}\ NH_4^+$	1,34
Kisik	$\frac{1}{4}\ O_{2(aq)} + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\ H_2O$	1,23

Tablica 9. *Standardni elektrodni potencijal važnijih oksidacijskih/dezinfekcijskih sredstava u obradi vode*

(Vrijednosti standardnih elektrodnih potencijala prikazane u tablici 9. preuzete su iz literature [62-64])

Klasična termodinamika navodi da se kemijske reakcije kod kojih se smanjuje Gibbsova slobodna energija, tj. kod kojih je Gibbsova energija reaktanata veća od Gibbsove energije produkata reakcije ($\Delta_r G < 0$), odvijaju spontano u smjeru kako su napisane (slijeva na desno). S obzirom na to da je promjena slobodne Gibbsove energije i elektromotorna sila redoks sustava povezana izrazom:

$$-\Delta_r G^o = z \cdot F \cdot E^o, \qquad (1.12)$$

spontano će se odvijati one reakcije kod kojih je standardni potencijal reakcije (elektromotorna sila) pozitivan, tj. $E^o > 0$. U jednadžbi (1.12) z je broj elektrona koji se izmjenjuju u redoks reakciji, a F je Faradayeva konstanta koja iznosi 96485 $A \cdot s \cdot mol^{-1}$.

Dakle, poželjno je da oksidacijsko sredstvo ima što pozitivniji elektrodni potencijal kako bi se osigurala pozitivna razlika potencijala redoks sustava, jer je ona mjera sklonosti prema spontanom odvijanju kemijske reakcije. Potentnost oksidacijskog sredstva može se ocijeniti na temelju mjesta koje zauzima u elektrokemijskom nizu. U skladu s vrijednostima

prikazanima u tablici 9., hipokloritna kiselina je snažnije oksidacijsko sredstvo od hipokloritnog aniona te je dezinfekciju s klorom povoljnije izvoditi pri nižim pH-vrijednostima pri kojima u otopini prevladava HOCl (slika 7.).

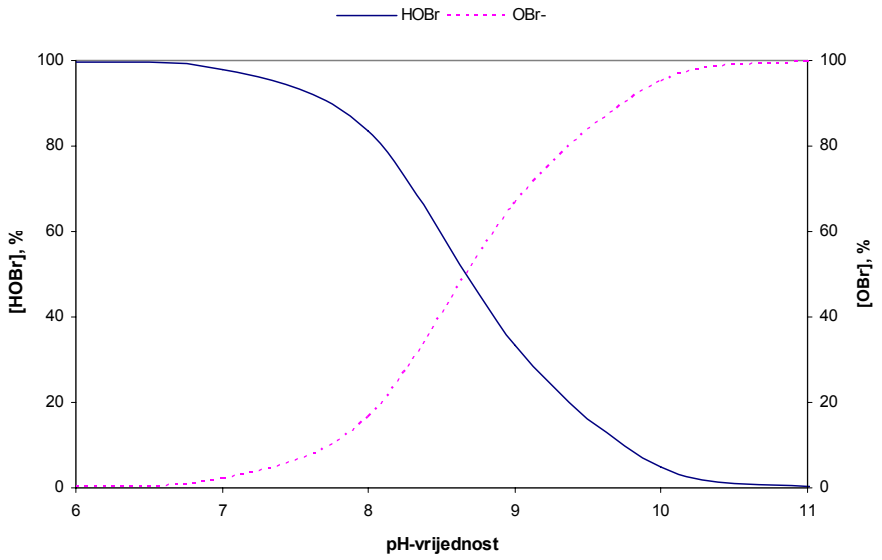
U vodama s povišenim sadržajem bromida, kao što je na primjer morska voda, klor oksidira bromid i nastaje hipobromitna kiselina (HOBr):

$$HOCl + Br^- \rightarrow HOBr + Cl^-. \qquad (1.13)$$

Reakcija je iznimno brza, a pripadajuća konstanta brzine reakcije iznosi $2{,}95 \cdot 10^3$ L/(mol·s) [62]. Nastala hipobromitna kiselina je, kao i HOCl, slaba kiselina (pK_a = 8,7 pri 25 ºC) i djelomično disocira pri čemu nastaje hipobromitni ion (OBr^-):

$$HOBr \rightleftharpoons H^+ + OBr^-. \qquad (1.14)$$

Ova je reakcija iznimno značajna za obradu balastne vode klorom. Nastala hipobromitna kiselina je za tipične pH-vrijednosti morske vode dominantna forma broma što zorno prikazuje sljedeća slika.



Slika 8. *Distribucija hipobromitne kiseline i hipobromitnog aniona u ovisnosti o pH-vrijednosti pri 25 ºC*

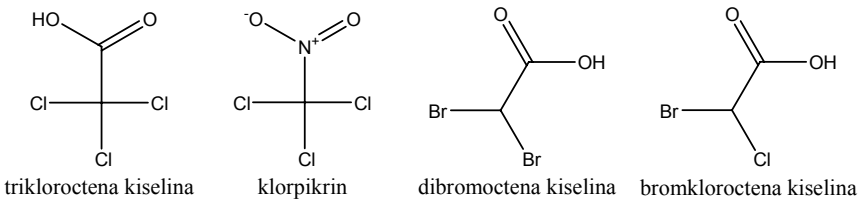
Iako je hipobromitna kiselina nešto slabije oksidacijsko sredstvo od hipokloritne kiseline (tablica 9.), pri uobičajenim pH-vrijednostima morske vode, više hipobromitne kiseline ostaje u nedisociranoj HOBr formi nego hipokloritne. Budući da je nedisocirana forma ovih kiselina

snažnije oksidacijsko sredstvo od njihovih konjugiranih baza, hipobromitna kiselina djeluje kao snažniji oksidant pri tipičnim pH-vrijednostima morske vode.

Glavna neprilika koja prati primjenu klora u dezinfekciji vode očituje se u nastajanju neželjenih **dezinfekcijskih nusprodukata** (*engl. disinfection byproducts*). Reakcije klora s organskim tvarima u vodi najčešće su kombinacija oksidacijskih i supstitucijskih reakcija. Na primjer, u reakciji klora s aminokiselinama nastaju nehalogenirani oksidacijski nusprodukti kao što su aldehidi i organske kiseline. Naprotiv, u reakciji klora s fenolom formiraju se klorirani fenolni spojevi poput *o*- i *p*-klorfenola.

Najopasniji dezinfekcijski nusprodukti nastaju u reakciji klora s prirodnim organskim tvarima u vodi (*engl. Natural Organic Matter – NOM*) među kojima su najznačajniji kloroform ($CHCl_3$), dikloroctena kiselina ($CHCl_2COOH$), trikloroctena kiselina (CCl_3COOH) i triklornitrometan (CCl_3NO_2). Spoj triklornitrometan, također poznat i kao klorpikrin, može nastati pri kloriranju vode koja sadrži nitrite, a pokazuje približno 32 puta veću citotoksičnost od spomenutih kloriranih derivata octene kiseline [65].

Prisutnost bromida u morskoj vodi i njegova naknadna oksidacija u hipobromitnu kiselinu doprinosi nastajanju bromiranih dezinfekcijskih nusprodukata poput bromoforma ($CHBr_3$) i dibromoctene kiseline ($CHBr_2COOH$). Budući da HOBr nastupa kao jače oksidacijsko sredstvo pri tipičnim pH-vrijednostima morske vode, to će imati za posljedicu formiranje veće količine halogeniranih nusprodukta od one koja bi nastala djelovanjem hipokloritne kiseline. Međutim, pri obradi bočatih balastnih voda klorom, doći će do nastajanja miješanih kloriranih i bromiranih nusprodukata kao što su bromdiklormetan ($CHBrCl_2$) i bromkloroctena kiselina ($CHBrClCOOH$) [62].



Slika 9. *Strukturne formule nekih dezinfekcijskih nusprodukata kloriranja balastne vode koja sadrži prirodne organske tvari*

Pored nastajanja štetnih nusprodukata, primjenu klora u obradi balastnih voda karakterizira izvjesna opasnost pri rukovanju stlačenim plinom na brodu. Generiranje klora in situ elektrolizom morske vode (veliki spremnik kuhinjske soli!) plauzibilno je rješenje za kloriranje balastne vode kojim se ujedno izbjegava rukovanje opasnim tvarima pod tlakom.

Pod djelovanjem istosmjerne struje na anodi se odvija oksidacija klorida i nastaje klor. Simultano, na katodi se reducira voda i razvija vodik, a u prostoru oko katode nakupljaju natrijevi ioni koji s hidroksidnim ionima tvore natrijevu lužinu. Otapanjem molekulskog klora u natrijevoj lužini dobiva se koncentrirana otopina natrijevog hipoklorita prema jednadžbi:

$$Cl_2 + NaOH \rightarrow NaOCl + H^+ + Cl^-. \qquad (1.15)$$

Bez obzira na način kojim se ostvaruje kloriranje balastne vode, prije ispuštanja u luku potrebno je izvesti redukciju rezidualnih oksidanata u balastnoj vodi. To se najčešće postiže primjenom natrijevog bisulfita ($NaHSO_3$) ili natrijevog sulfita (Na_2SO_3).

Klor-dioksid

Klor-dioksid je zelenkasto-žuti plin pri sobnoj temperaturi i sličnog je mirisa kao klor. Pri atmosferskom tlaku vrelište klor-dioksida je na 11 ºC. U tekućem agregatnom stanju gušći je od vode, dok je u plinovitom gušći od zraka. Eksplozivan je u smjesi sa zrakom u koncentraciji većoj od 10% (donja granica eksplozivnosti) i stoga se generira uvijek in situ. Klor-dioksid se najčešće dobiva u reakciji natrijevog klorita ($NaClO_2$) s plinskim klorom, hipokloritnom kiselinom ili klorovodičnom kiselinom u skladu sa sljedećim reakcijama:

$$2NaClO_2 + Cl_2(g) \rightarrow 2ClO_2(g) + 2Na^+ + 2Cl^- \qquad (1.16)$$

$$2NaClO_2 + HOCl \rightarrow 2ClO_2(g) + 2Na^+ + Cl^- + OH^- \qquad (1.17)$$

$$5NaClO_2 + 4HCl \rightarrow 4ClO_2(g) + 5Na^+ + 5Cl^- + 2H_2O. \qquad (1.18)$$

Jednom generiran, klor-dioksid se može otopiti u vodi i prilično je stabilan u odsutnosti svjetla i povišene temperature. Pri višim temperaturama, ili pri većim pH-vrijednostima, klor-dioksid se disproporcionira na klorit i klorat:

$$2ClO_2 + 2OH^- \rightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O. \qquad (1.19)$$

U prošlosti se klor-dioksid najčešće primjenjivao za kontrolu organoleptičkih svojstava vode, dok se u novije vrijeme sve više koristi u dezinfekciji pitkih voda. Budući da ne reagira s amonijakom, za većinu oksidativnih aplikacija potrebne su znatno niže doze klor-dioksida u usporedbi s potrebnim dozama klora (prijelomna točka kod kloriranja). Mnogo značajnije svojstvo klor-dioksida je da ne ulazi u reakcije supstitucije s prirodnim organskim tvarima u jednakoj mjeri kao klor i prema tome ne uzrokuje nastajanje trihalometana, halogeniranih octenih kiselina i drugih halogeniranih nusprodukata uobičajeno prisutnih pri dezinfekciji

vode klorom. U primijeni klor-dioksida ipak nastaje izvjestan broj dezinfekcijskih nusprodukata poput aldehida, karboksilnih kiselina te poneki halogenirani spojevi, ali su oni prisutni u iznimno niskim koncentracijama [62]. Međutim, novija istraživanja pokazala su da klor-dioksid tvori više jodiranih dezinfekcijskih nusprodukata nego klor kada je jodid prisutan u sirovoj vodi. Do tih zaključaka došli su Hua i Reckhow ispitujući u laboratorijskim uvjetima utjecaj klora, kloramina, ozona i klor-dioksida na nastajanje dezinfekcijskih nusprodukata u površinskoj vodi kojoj je dodano jodida u koncentraciji od 200 μg/L. Toksikološka istraživanja sugeriraju da jodirani dezinfekcijski nusprodukti mogu biti toksičniji od njihovih kloriranih analoga [66].

Iako je prosječna koncentracija jodida u morskoj vodi u pravilu vrlo niska i kreće se između 48 i 60 μg/L [67], mogućnost formiranja toksičnih jodiranih nusprodukata može limitirati primjenu klor-dioksida u obradi balastnih voda sa sadržajem jodida većim od prosječnog, što je čest slučaj kod priobalnih voda opterećenih intenzivnom ljudskom aktivnošću.

U literaturi uglavnom postoje podaci o djelovanju klor-dioksida na slatkovodne vrste. Oemcke [47] navodi da je doza klor-dioksida od 5 mg/L potrebna za 70-postotni mortalitet ličinki u veliger stadiju slatkovodnog školjkaša *Dreissena polymorpha* (*engl. zebra mussel*), dok se 90-postotno uklanjanje (1-log inaktivacija) oocista protozoe *Cryptosporidium parvum* pri pH 8 i temperaturi od 22 ºC ostvaruje primjenom doze od 2 mg/L ($C{\cdot}t$ = 60 mg·min/L).[****]

Prema jednadžbi (1.19) u dezinfekciji klor-dioksidom mogu nastati klorit (ClO_2^-) i klorat (ClO_3^-), međutim, klorit se smatra glavnim oksidacijskim nusproduktom u primjeni klor-dioksida jer se približno 50 do 70% u odnosu na ukupnu masu primijenjenog klor-dioksida u procesu dezinfekcije pretvori u klorit [62]. Premda klorit nije dokazani karcinogen, zbog mogućeg štetnog djelovanja na zdravlje ljudi neke su zemlje propisale granične vrijednosti za klorit u pitkoj vodi. Tako je u Sjedinjenim Državama maksimalno dopuštena koncentracija klorita ograničena na 1 mg/L, pri čemu rezidualna koncentracija klor-dioksida na mjestu ulaska u distribucijski sustav ne smije prijeći vrijednost od 0,8 mg/L. U Saveznoj Republici Njemačkoj maksimalno dopuštena koncentracija klorita u pitkoj vodi ograničena je na svega 0,2 mg/L (Trinkwasserverordnung).

[****] Umnožak koncentracije dezinfekcijskog sredstva i vremena $\boldsymbol{C{\cdot}t}$ često se kao parametar primjenjuje u dezinfekciji vode, a proizašao je iz Chick-Watsonovog zakona koji glasi $\mathbf{ln}(N_t/N_0) = -k'{\cdot}C^n{\cdot}t$, gdje je N_t koncentracija mikroorganizama u vremenu t, N_0 početna koncentracija mikroorganizama u vremenu t = 0, k' konstanta neovisna o koncentraciji C dezinfekcijskog sredstva i koncentraciji mikroorganizama N_t i t kontaktno vrijeme. U mnogim slučajevima veličina n (koeficijent razrjeđenja) približno je jednaka jedinici, stoga se za fiksnu vrijednost produkta $C{\cdot}t$ dobiva fiksan stupanj inaktivacije pri danoj temperaturi i pH-vrijednosti.

Klorit je toksičan za slatkovodne alge u koncentracijama većim od 20 mg/L [47]. Postizanje tako visokih doza, čak i da se 70% klor-dioksida reducira u klorit, ne smatra se prihvatljivim u obradi balastnih voda.
Klorat inhibira staničnu diobu mikroalgi pri višim koncentracijama, ali prisutnost nitrata reducira njegovu toksičnost. Slabo je toksičan za ribe i beskralješnjake [47].

Koncentracija klor-dioksida u otopini uobičajeno se iskazuje jedinicom g/L u odnosu na klor. Za izvođenje ove konverzije potrebno je najprije razmotriti sljedeću reakciju:

$$\overset{+4}{\mathrm{Cl}}\overset{-2}{\mathrm{O}}_2 + 5\mathrm{e}^- + 4\mathrm{H}^+ \rightarrow \mathrm{Cl}^- + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}\,. \qquad (1.20)$$

U molekuli klor-dioksida oksidacijski broj klora je +4. Prema jednadžbi (1.20), klor-dioksid se reducira, jer se oksidacijski broj klora snizuje od +4 na –1, a njegova se ekvivalentna težina računa kao kvocijent molarne mase i broja izmijenjenih elektrona u reakciji i iznosi 67,5/5 = 13,5 g/L [68]. Njoj odgovara ekvivalentna težina klora od 35,5 g/L, iz čega proizlazi da koncentraciji klor-dioksida od 1 g/L odgovara koncentracija od približno 2,63 g/L iskazana s obzirom na klor. Jednadžba (1.20), međutim, služi samo za konverziju jedinica koncentracije budući da se u praksi koncentracije klor-dioksida redovito iskazuju u odnosu na klor. Stoga je potrebno naglasiti da se tipična reakcija redukcije klor-dioksida u vodi odvija uz prijenos jednog elektrona pri čemu nastaje klorit u skladu sa sljedećom reakcijom:

$$\mathrm{ClO_2} + \mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{ClO_2}^-. \qquad (1.21)$$

Ozon

Ozon je 1785. godine prvi opazio nizozemski kemičar Martinus van Marum po specifičnom mirisu koji je nastao u zraku prilikom iskrenja njegovog elektrostatskog generatora, ali je tek 1840. godine njemački kemičar Christian Friedrich Schönbein, poznat po otkriću nitroceluloze (*engl. guncotton*), skovao naziv ozon (*grč. ozo* – mirišem) za tvar vrlo karakteristična i intenzivna mirisa. Werner von Siemens je 1857. godine razvio prvi industrijski generator ozona na principu korona pražnjenja (*engl. corona discharge*) koji se uz određene preinake razvio u današnje komercijalno dostupne generatore ozona te se oni ponekad i nazivaju Siemensovim tipom generatora ozona. Nikola Tesla je u rujnu 1896. godine prijavio američkom patentnom zavodu patent pod brojem 568177 ("*Apparatus for producing ozone*") i nakon toga osnovao tvrtku pod imenom *Tesla Ozone Company*. U

specifikaciji patenta Tesla navodi da je izumio jednostavan, jeftin i učinkovit uređaj za dobivanje ozona i da je u tu svrhu prilagodio neke svoje prijašnje izume (također patentirane) koji se tiču visokonaponskih električnih pražnjenja [69]. Francuski kemičar Marius Paul Otto je 1897. godine stekao akademski stupanj doktora znanosti na pariškom Sveučilištu Sorbonne prvi obranivši disertaciju vezanu uz istraživanje ozona pod nazivom "*Recherches sur l'ozone*". 1893. godine u nizozemskom gradu Oudshoornu prvi put je primijenjen ozon u pripremi pitke vode. Poslije su postrojenja za dezinfekciju pitke vode ozonom izgrađena u Parizu 1898. godine, u Wiesbadenu 1901. godine, u američkom gradu Niagara Falls 1903. godine, u Sankt Petersburgu 1905. godine i tako dalje [70].
Nakon početnog uzleta napredak u primjeni ozona se usporava tijekom I. svjetskog rata zbog istraživanja otrovnih plinova koja su dovela do proizvodnje jeftinog klora. To je potaknulo primjenu klora u dezinfekciji pitkih voda i bitno ograničilo daljnji razvoj tehnologije zasnovane na primjeni ozona. Tek se nakon II. svjetskog rata dinamika razvoja novih postrojenja u kojima se primjenjuje ozon vratila na razinu s početka stoljeća.

U postrojenjima prve generacije ozon se koristio isključivo kao dezinfekcijsko sredstvo. Nešto kasnije je uočeno da dezinfekcijski učinak ozona prati izvjesno poboljšanje organoleptičkih svojstava vode – mirisa i okusa. Stoga se ozon do sredine prošlog stoljeća uz dezinfekciju primjenjivao i kao sredstvo za kontrolu mirisa i okusa vode. U svim tim aplikacijama ozon se koristio na kraju linije za obradu vode, međutim 60-tih godina prošlog stoljeća doziranjem ozona u ranijim fazama obrade vode (predozonizacija), postigla se oksidacija željeza i mangana, neophodna za njihovo uklanjanje filtracijom iz vode. Uskoro je zamijećena i druga dobrobit predozonizacije – koagulacijski efekt ozona koristan za kontrolu mutnoće vode.

U današnje vrijeme ozon se primjenjuje još i za kontrolu dezinfekcijskih nusprodukata (trihalometana), sprječavanje mikrobiološkog rasta u distribucijskim mrežama uvođenjem biološke filtracije na filtrima s aktivnim ugljenom nakon ozonizacije, za eliminaciju sintetskih organskih spojeva (*engl. Synthetic Organic Chemicals – SOCs*) kao na primjer biocida, boja, otapala, fenola, ugljikovodika i drugih mikropolutanata, za razgradnju organometalnih spojeva i kontrolu rasta algi [70].

Premda ozon u reakciji s prirodnim organskim tvarima izravno ne utječe na formiranje halogeniranih dezinfekcijskih nusprodukata, u vodi koja sadrži bromide posredno mogu

nastati bromirani nusprodukti. U brzoj reakciji (k = 160 L·mol^{-1}·s^{-1}) ozon oksidira bromid u hipobromitnu kiselinu:

$$O_3 + Br^- + H^+ \rightarrow HOBr + O_2. \qquad (1.22)$$

Nastala hipobromitna kiselina može reagirati s prirodnim organskim tvarima pri čemu nastaju bromirani nusprodukti poput bromoforma ($CHBr_3$), dibromoctene kiseline ($CHBr_2COOH$) i brompikrina (CBr_3NO_2). U kojoj će mjeri nastajati ovi bromirani nusprodukti, ovisit će prvenstveno o sadržaju bromida u vodi, sadržaju ukupnog organskog ugljika (*engl. total organic carbon – TOC*) i pH-vrijednosti vode.

Koncentracija gotovo svih dezinfekcijskih nusprodukata opada porastom pH-vrijednosti. Iznimka su trihalometani. Smatra se da mehanizam koji ima najveći ukupni učinak na sudbinu nusprodukata je bazom katalizirana hidroliza. Mnogi se dezinfekcijski nusprodukti dekomponiraju bazičnom hidrolizom te su pri višim pH-vrijednostima sve manje prisutni u vodi. Međutim, koncentracija trihalometana raste porastom pH-vrijednosti jer brojne reakcije hidrolize zapravo dovode do njihovog nastajanja.

Pri ozonizaciji vode može nastati bromatni anion (BrO_3^-) [††††] nizom reakcija ozona, hidroksilnih radikala i bromida. Ključni reakcijski intermedijar u ovom mehanizmu je hipobromitni anion (OBr^-). Već je prije naglašeno da smanjivanjem pH-vrijednosti sve više hipobromita postaje protonirano, tj. najveći udio ukupnog broma nalazi se u nedisociranoj formi HOBr kiseline, što rezultira ukupnim smanjenjem sadržaja bromata pri nižim pH-vrijednostima. S druge strane, niže pH-vrijednosti pogoduju nastajanju ukupnog organskog broma (*engl. Total Organic Bromine – TOBr*) tijekom ozonizacije, vjerojatno zbog zatomljene dekompozicije ozona pri nižim pH-vrijednostima i promjenama u specijaciji oksidiranog broma [62].

Kad je riječ o utjecaju koncentracije bromida na formiranje bromiranih nusprodukata, okolnosti su znatno jasnije. Porastom sadržaja bromida u vodi raste i koncentracija bromiranih dezinfekcijskih produkata.

Tablica 10. prikazuje C·t-vrijednosti nekih dezinfekcijskih sredstava za 99-postotnu inaktivaciju mikroorganizama pri 5 ºC [70].

[††††] Mehanizam nastajanja bromata pri ozonizaciji vode i njegove toksikološke karakteristike prikazane su u 2. poglavlju disertacije – *Teorijska osnova*.

***C·t*-vrijednost za 2-log inaktivaciju mikroorganizama pri 5 ºC, mg·min/L**				
	Dezinfekcijsko sredstvo			
Mikroorganizam	**Slobodni klor (pH 6 – 7)**	**Kloramin (pH 8 – 9)**	**Klor-dioksid (pH 6 – 7)**	**Ozon (pH 6 – 7)**
Escherichia coli	0,034 – 0,05	95 – 180	0,4 – 0,75	0,02
Poliovirus tip 1	1,1 – 2,5	770 – 3740	0,2 – 6,7	0,1 – 0,2
Rotavirus	0,01 – 0,05	3810 – 6480	0,2 – 2,1	0,006 – 0,06
Bakteriofag f2	0,08 – 0,18	–	–	–
Giardia lamblia (ciste)	47 – 150	–	–	0,5 – 0,6
Giardia muris (ciste)	30 – 630	1400	7,2 – 18,5	1,8 – 2,0

Tablica 10. *C·t-vrijednosti potrebne za 2-log inaktivaciju mikroorganizama nekih dezinfekcijskih sredstava pri 5 ºC*

Cooper i suradnici prvi su proveli ispitivanje na sustavu za ozonizaciju u prirodnoj veličini (tanker *S/T Tonsina*) s ciljem utvrđivanja učinkovitosti primjene ozona na uklanjanje morskih organizama i njene usporedbe s učinkovitošću ostvarenom izmjenom balasta na istom tankeru (rezultati prikazani u tablici 4. i tablici 6.). Pored toga, ispitivanjem je obuhvaćena procjena moguće opasnosti od ispuštanja obrađene balastne vode mjerenjem kemijskog sastava vode tijekom izvođenja eksperimenata i ispitivanjem akutne toksičnosti balastne vode (*Whole Effluent Toxicity Test*) [71]. S obzirom na to da bromatni ion nije detektiran niti u jednom od provedenih eksperimenata, može se zaključiti da su niže pH-vrijednosti priobalne vode pogodovale formiranju HOBr kiseline koja ne stupa u reakciju s ozonom, već reagira s prirodnim organskim tvarima u balastnoj vodi, pri čemu kao produkt nastaje bromoform [44]. Najviša koncentracija bromoforma bila je 294,2 μg/L, izmjerena nakon 12 sati uzastopnog ozoniziranja balastne vode pri koncentraciji otopljenog organskog ugljika (*engl. Dissolved Organic Carbon – DOC*) od približno 1 mg/L.

Rezultati ispitivanja potencijalne toksičnosti ozonom obrađene balastne vode pokazuju da su nusprodukti ozonizacije dovoljno stabilni da utječu na toksičnost balastne vode 1 – 2 dana nakon ozonizacije i pri razrjeđenju od 30 do 80%. 100-postotni mortalitet ispitivanih vrsta (rak *Americamysis bahia* i morska riba *Atherinops affinis*) ostvaren je njihovim izlaganjem 50, 75 i 100% ozoniziranoj vodi i to neposredno nakon ozonizacije, 24 odnosno 48 sati nakon provedene ozonizacije. Za sve eksperimente u kojima je ostvaren 100-postotni mortalitet u 24 sata, vrijednost oksidacijsko-redukcijskog potencijala (ORP) bila je veća od 720 mV, što je sukladno vrijednostima koje se postižu pri dezinfekciji komercijalnih morskih akvarija, a

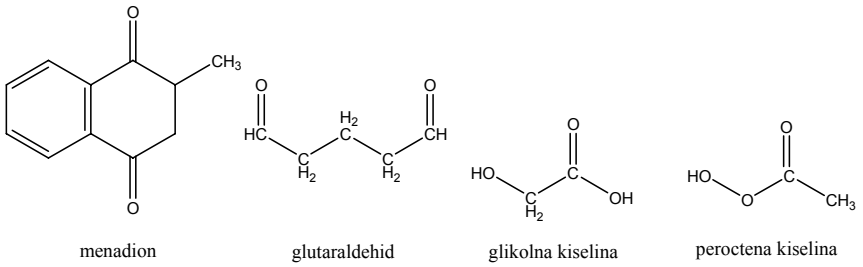
koncentracija ukupnih rezidualnih oksidanata (URO) 1,76 mg/L iskazana s obzirom na klor [44]. U pripremi je nova serija eksperimenata na tankeru *S/T Tonsina* koji će se izvoditi primjenom novog, unaprijeđenog sustava za unos ozona u plinskoj fazi (William J. Cooper, *usmeno priopćenje*).

Sukladno Rezoluciji MEPC.126(53) prijedlog za odobrenje aktivne tvari mora, između ostalog, sadržavati informacije o postojanosti rezidualnih oksidanata u balastnoj vodi i utjecaju organskih tvari na njihov raspad [32]. Dio istraživanja kinetike raspada ukupnih rezidualnih oksidanata u tami (simulacija uvjeta u balastnom tanku) pri različitom salinitetu i sadržaju prirodnih organskih tvari proveden je na sveučilištu *University of California, Irvine*. Rezultati tog istraživanja prikazani su u ovoj disertaciji (4. poglavlje – *Rezultati*) koji će uz rezultate planiranih eksperimenata druge faze na tankeru *S/T Tonsina* činiti dobru osnovu za procjenu sudbine ozonom induciranih ukupnih rezidualnih oksidanata u balastnoj vodi.

Ostali biocidi

Uključivanjem mikrobioloških indikatora kvalitete vode u standard za ispuštanje balastnih voda aktualizirala se mogućnost primjene kemijskih biocida. Osim širokog spektra toksičnog djelovanja, primjenu biocida u obradi balasta mora krasiti i odgovarajući raspad doziranog sredstva na ekološki prihvatljive nusprodukte prije ispuštanja balasta.

Skupini ostalih biocida koji nisu u velikoj mjeri zastupljeni u tehnologiji obrade voda, a mogu se primijeniti za kontrolu morskih organizama u brodskim balastnim vodama, pripadaju menadion, glutaraldehid, glikolna kiselina, peroctena kiselina i dr.



Slika 10. *Strukturne formule nekih biocida za obradu balastnih voda*

Glutaraldehid se najviše primjenjuje u laboratorijima i bolnicama za dezinfekciju opreme osjetljive na toplinu poput nekih medicinskih i kirurških instrumenata te kao fiksativ u histološkim laboratorijima. Bezbojna je uljasta tekućina jetkog mirisa. Prekomjerno izlaganje može uzrokovati iritaciju kože, očiju i dišnih putova. Predložen je kao sredstvo za kontrolu

organizama na dnu balastnih tankova brodova koji uplovljavaju bez balasta (NOBOB) u Velika jezera [72-74]. Glutaraldehid je učinkovitiji pri višim pH-vrijednostima i pri višim temperaturama. Doze od 500 mg/L potrebne su za inaktivaciju poliovirusa, dok se za inaktivaciju bakterijskih spora moraju primijeniti doze od 20 g/L [47].
Sano i suradnici razvili su model za procjenu učinkovitosti primjene glutaraldehida u obradi nebalastiranih brodova koji uplovljavaju u Velika jezera [72]. Spomenuti model raspada glutaraldehida zasnovan na Monte Carlo metodi pokazao je da se djelotvorne koncentracije tog biocida mogu održavati tijekom prekooceanske plovidbe (Antwerpen – zaljev St. Lawrence) u trajanju od 9 do 12 dana. Tijekom te hipotetičke plovidbe predviđa se pad koncentracije glutaraldehida za 10% od početne vrijednosti (500 mg/L). Nakon iskrcaja tereta i provedenog balastiranja broda, modelom predviđeno razrjeđenje iznosi 100 puta, a predviđena konačna koncentracija glutaraldehida u krajnjoj luci Duluth-Superior Harbor, Minnesota između 1 i 3 mg/L.

Menadion je naftokinon (2-metil-1,4-naftokinon). Američka tvrtka Garnett, Inc. proizvela je prah topiv u vodi koji sadrži menadion pod nazivom SeaKleen®. Djelovanje menadiona na organizme u balastu vjerojatno se zasniva na mogućnosti oksidacije staničnih proteina kinonom. Gregg i Hallegraeff ispitivali su učinak menadiona na inaktivaciju cista dinoflagelata *Gymnodinium catenatum*, *Protoceratium reticulatum* i *Alexandrium catenella*. Povrh toga, istražili su utjecaj menadiona na mikroalge i bakterije kao i postojanost samog biocida [73]. SeaKleen® pri koncentraciji od 6 mg/L može inaktivirati ciste *G. catenatum*, a pri dozi od 10 mg/L uspješan je u inaktivaciji cista *P. reticulatum* nakon izlaganja biocidu u trajanju od dva tjedna. Međutim, pri istoj koncentraciji od 10 mg/L nije se postigla inaktivacija vrlo otpornih cista *A. catenella*. S obzirom na nemogućnost kontroliranja izrazito otpornih cista dinoflagelata *A. catenella*, krajnje visoke koncentracije biocida (75 – 200 mg/L) potrebne za inhibiciju rasta *E. coli* i zadržavanje toksičnosti pri dozama potrebnim za inaktivaciju cista dinoflagelata čak i nakon 15 tjedana, biocid SeaKleen® se ne smatra prikladnim sredstvom za obradu balasta.

Glikolna kiselina je trivijalni naziv za 2-hidroksietan-kiselinu. Spada u karboksilne kiseline i najčešće se primjenjuje u izradi preparata za njegu kože .Također je predložena za primjenu na brodovima koji bez balasta uplovljavaju u Velika jezera. Doze od 2 g/L potrebne su za kontrolu *E. coli*, a srednja letalna koncentracija (LC_{50}) za vrste *Daphnia spp*., *Dreissena polymorpha* i kalifornijsku pastrvu (*engl. rainbow trout*) iznosi približno 100 mg/L [47].

Peroctena kiselina dobiva se u reakciji vodikova peroksida s octenom kiselinom. Primjenjuje se kao dezinfekcijsko sredstvo u bolnicama i laboratorijima. U Francuskoj i Engleskoj korištena je u obradi sanitarnih otpadnih voda [47]. Njemačka tvrtka Degussa razvila je smjesu peroctene kiseline, vodik-peroksida, vode i octene kiseline specijalno za obradu balastnih voda pod imenom Peraclean® Ocean. Doza od 200 mg/L potrebna je za inaktivaciju cista dinoflagelata *G. catenatum*, *P. reticulatum* i *A. catenella*, a za inhibiciju rasta *E. coli* potrebne doze kreću se u rasponu od 100 do 250 mg/L. Peraclean® Ocean pripravljen u filtriranoj morskoj vodi koncentracije 200 mg/L raspada se tijekom 3 do 6 tjedana na produkte koji nisu toksični za morske mikroalge. Veliki nedostatak sredstva Peraclean® Ocean je njegova izrazita toksičnost i korozivnost u koncentriranoj formi. Kako su velike količine tog biocida potrebne za obradu balasta, skladištenje u koncentriranoj formi na brodu može biti opasno po zdravlje brodske posade u slučaju nesreće [73].

Zaključak

Izmjena balastnih voda općenito se smatra privremenom mjerom za kontrolu prijenosa neželjenih morskih organizama. U skladu s Konvencijom o balastnim vodama predviđa se postupno uvođenje tehnologija za obradu balastnih voda koje moraju zadovoljiti prilično strogi standard za ispuštanje brodskog balasta propisan odredbom D-2 (tablica 2.). Očekuje se da će ovaj standard za ispuštanje balasta postati obvezan za brodove (stupanjem na snagu Konvencije) između 2009. i 2016. godine, ovisno o starosti broda i kapacitetu balasta. Prema odredbi B-3 Konvencije (*Ballast Water Management for Ships*), brodovi proizvedeni nakon 2009. godine s balastnim kapacitetom manjim od 5000 m^3, moraju upravljanje balastnim vodama ostvariti na brodskom sustavu za obradu balasta sukladno standardu za ispuštanje. Ovaj zahtjev odnosi se na približno 540 brodova čiji se početak gradnje planira u 2009. godini [33].

Ugradnja mikrobiološke komponente u standard za ispuštanje balasta donosi novi izazov potencijalnim tehnologijama. Po svoj prilici ovaj zahtjev ograničit će primjenjivost tehnologija koje ne koriste aktivnu tvar, poput toplinske obrade, deoksigenacije i UV zračenja. S druge strane, učinkovitost primjene biocida ovisi o pH-vrijednosti, temperaturi i vrsti organizama prisutnih u balastnoj vodi. Neka su kemijska sredstva pritom razmjerno skupa i s aspekta sigurnosti nepoželjna za skladištenje na brodu (peroctena kiselina, klor-dioksid), dok se primjenom drugih sredstava (klor, ozon) formiraju neželjeni nusprodukti (trihalometani,

bromat) u balastnoj vodi, a uz to zahtijevaju primjenu drugih sredstava (npr. $NaHSO_3$) za redukciju prije ispuštanja balasta.

Budući da je primjena naprednih oksidacijskih tehnologija u pripremi pitkih i obradi otpadnih voda novijeg datuma te da mogućnosti primjene takvih tehnologija u sustavima za obradu balastnih voda nisu dovoljno istražene, ili su oskudno dokumentirane, očekuje se da se na temelju rezultata istraživanja u sklopu ove disertacije stvori podloga za daljnji razvoj i adaptaciju naprednih oksidacijskih postupaka u brodske sustave obrade vodenog balasta.

1.4 HIPOTEZA RADA

Na temelju iznesenih razmatranja postavlja se sljedeća hipoteza ovog doktorskog rada.

Uvođenjem naprednih oksidacijskih postupaka kao tehnološkog koraka u sustav obrade brodskih balastnih voda ponudit će se tehnološka alternativa izmjeni balastnih voda, trenutno jedinoj raspoloživoj metodi za kontrolu invazivnih vrsta.

2. TEORIJSKA OSNOVA

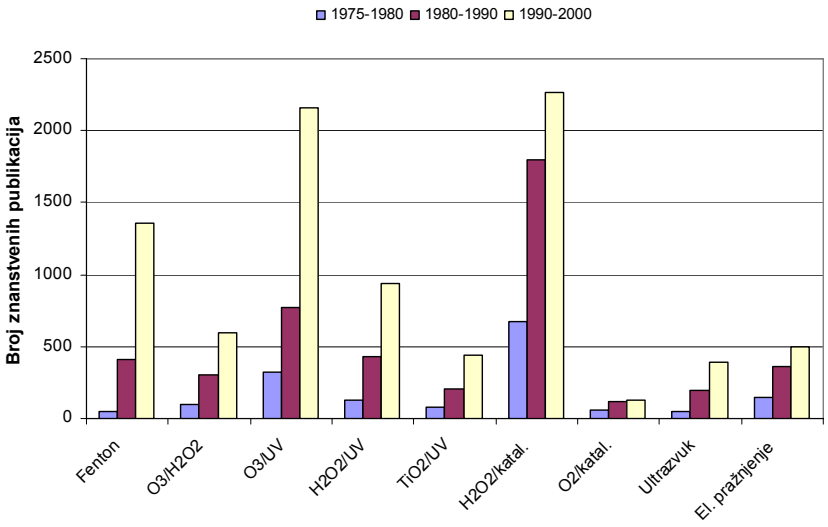
2.1 NAPREDNI OKSIDACIJSKI POSTUPCI

2.1.1 Uvodna razmatranja

Rastući zahtjevi društva za dezinfekcijom i detoksifikacijom onečišćenih voda različitog porijekla, ugrađeni u vrlo stroge pravilnike (npr. Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, N.N. 182/04), doveli su u posljednjih nekoliko desetljeća do razvoja novih i učinkovitijih tehnologija obrade voda. U većini slučajeva, antropogeno onečišćena voda može se dovesti do zadovoljavajuće razine kvalitete primjenom konvencionalnih postupaka za obradu vode (koagulacija, flokulacija, taloženje, filtracija, oksidacija primjenom klora, ozona i kalijevog permanganata, biološka filtracija). Međutim, u nekim slučajevima ovi postupci nisu dovoljni za postizanje zakonom propisane kvalitete obrađene vode. Na primjer, uočeno je da neki polutanti koji se ne mogu ukloniti iz vode biološkom obradom pokazuju ujedno i visoku kemijsku postojanost te primjena uobičajenih oksidacijskih postupaka ne vodi k potpunoj mineralizaciji [75]. Pored toga, recentna istraživanja upozoravaju na ogromnu količinu lijekova i medicinskih proizvoda (antibiotici, antipiretici, analgetici, kontracepcijska sredstva, antidepresivi, kemoterapeutici, beta blokatori i dr.) otkrivenih u površinskim, podzemnim i pitkim vodama [76-78]. Kad se k tome pribroji sve veća opterećenost površinskih i podzemnih voda postojanim pesticidima [79-81], jasno se vidi potreba za uvođenjem novih, djelotvornijih sustava za obradu vode.

Napredni oksidacijski postupci (NOP) učinkovita su alternativa konvencionalnim postupcima obrade vode jer pokazuju veliki potencijal za uklanjanje brojnih polutanata kako u homogenim, tako i u heterogenim sustavima.

U proteklih 30-ak godina razvoj naprednih oksidacijskih tehnologija (NOT) prati i odgovarajući rast publiciranih znanstvenih radova. Sljedeća slika zorno prikazuje porast broja objavljenih znanstvenih radova iz područja naprednih oksidacijskih postupaka u razdoblju od 1975. do 2000. godine [82].



Slika 11. *Broj znanstvenih radova iz područja NOP-a u razdoblju od 1975. do 2000. godine*

Oksidacija je prijelaz jednog ili više elektrona s redukcijskog sredstva (elektron-donor) na oksidacijsko sredstvo (elektron-akceptor) koje ima veći afinitet prema elektronima. Ovi prijelazi elektrona dovode do kemijskih promjena kako oksidacijskog, tako i redukcijskog sredstva (redoks-reakcija), a u nekim slučajevima mogu nastati i kemijske vrste s neparnim brojem valentnih elektrona koje se nazivaju **slobodnim radikalima**. Slobodni radikal je svaka kemijska vrsta (atom ili skupina) koja ima jedan nespareni elektron ili više njih te su stoga vrlo nestabilni i vrlo reaktivni. Mogu biti električki nabijeni ioni (npr., superoksidni radikal anion $O_2^{\bullet -}$) ili nenabijene vrste (npr., hidroksilni radikal $HO^{\bullet}$). Međutim, nisu svi slobodni radikali izrazito reaktivni. Kao dobar primjer za to može poslužiti molekula kisika. Kisik iz zraka je u svom osnovnom, nepobuđenom stanju slobodni radikal tj., diradikal budući da ima dva nesparena elektrona. Za molekulu u kojoj su dva elektrona nesparena kaže se da je u tripletnom stanju. Za dva nesparena elektrona različitih orbitala koji imaju paralelni spin (kao što je slučaj kod molekule kisika u tripletnom stanju), Hundovo pravilo implicira energetski najniže stanje. Stoga kisik u tripletnom stanju ($^3O_2$) nije vrlo reaktivan, iako je diradikal. Ako se, na primjer, dovođenjem energije u obliku kvanata niskovalnog UV zračenja pobudi molekula kisika u tripletnom stanju tj., ako tripletni kisik apsorbira dovoljno energije da se promijeni spin jednog od dva nesparena elektrona, nastaje singletno stanje (spareni elektroni). Singletni kisik ($^1O_2^*$) ima par elektrona sa suprotnim spinom i premda nije slobodni radikal,

izrazito je reaktivan.[*] Kisik se u pobuđenom singletnom stanju (S_1) ubraja u reaktivne kisikove vrste (*engl. Reactive Oxygen Species – ROS*).

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

Sposobnost nekog oksidacijskog sredstva da inicira kemijske reakcije mjeri se njegovim oksidacijskim potencijalom (tablica 9.). Standardni elektrodni potencijal hidroksilnog radikala iznosi 2,85 V te je poslije fluora (E°_{red} = 3,05 V) [63, 64] najsnažnije oksidacijsko sredstvo.

Prema tome, primjena naprednih oksidacijskih postupaka uključuje: 1) inicijalno formiranje jakih oksidacijskih vrsta (npr., OH radikala) i 2) njihovu naknadnu reakciju s raznim onečišćivačima u vodi. Međutim, pojam napredni oksidacijski postupci odnosi se izričito na procese u kojima se oksidacija prvenstveno odvija posredstvom hidroksilnih radikala. Stoga se napredni oksidacijski postupci definiraju kao **postupci koji uključuju stvaranje hidroksilnih radikala u dovoljnoj količini da utječu na pročišćavanje vode** [83].

Tipične reakcije hidroksilnih radikala (adicija, oduzimanje vodikovog atoma i transfer elektrona) prikazane su jednadžbama (1.2) – (1.4).

Osim hidroksilnih radikala i druge reaktivne vrste mogu nastati u ovisnosti o primijenjenom NOP-u (hidratizirani elektron $\mathbf{e^-_{aq}}$ i vodikov atom $\mathbf{H^\bullet}$). Dobar primjer za napredni oksidacijski postupak u kojem nastaju ove tri reaktivne vrste je radioliza vode (*engl. water radiolysis*). Generiranje oksidacijskih ($^\bullet$OH) i redukcijskih vrsta (e^-_{aq}, $H^\bullet$) omogućuje raznovrsni pristup u kreiranju postupka obrade s obzirom na ciljane polutante. Ozračivanjem vode elektronskim snopom ili γ-zračenjem (^{60}Co, ^{137}Cs) dovodi do formiranja reaktivnih vrsta koje, ako izbjegnu rekombinaciju, mogu reagirati sa čitavim nizom tvari otopljenih u vodi.

0,1 μs nakon prolaska elektrona kroz vodu neutralne pH-vrijednosti, nastaju produkti prikazani jednadžbom (2.1):

$$H_2O \text{ -/\/\/\-> } [0{,}28]\ {}^\bullet OH + [0{,}27]\ e_{aq}^- + [0{,}06]\ H^\bullet + \\ + [0{,}07]\ H_2O_2 + [0{,}27]\ H_3O^+ + [0{,}05]\ H_2. \qquad (2.1)$$

Učinkovitost pretvorbe energije elektrona u kemijski produkt definira se pomoću *G* vrijednosti.[†] *G* vrijednost je množina tvari produkta od 1 μmol koji se formira ili izgubi u

[*] Simbol zvjezdica ([*]) upućuje na pobuđeno stanje. Valja naglasiti da tripletna i singletna stanja ne znače nužno pobuđena stanja, već se odnose isključivo na spinska stanja (multipliciteti spinskih stanja).

[†] Vrijednosti prikazane u uglatim zagradama u jednadžbi (2.1).

sustavu pri apsorpciji energije od 1 J [84]. Poznavanjem *G* vrijednosti pojedinih vrsta, može se izračunati koncentracija oksidacijskih i redukcijskih vrsta pri bilo kojoj apsorbiranoj dozi zračenja. Izvedena SI jedinica apsorbirane doze ionizirajućeg zračenja je grej (Gy). 1 Gy je doza zračenja koje je tijelu mase 1 kg predalo energiju od 1 J (1 Gy = 1 J/kg). Stoga je koncentracija OH radikala nastalih radiolizom čiste vode primjenom doze od 1 kGy, produkt doze zračenja i *G* vrijednosti poznate iz jednadžbe (2.1):

$$[HO^{\bullet}] = 1000\ \mathrm{J\ kg^{-1}} \cdot 0{,}28 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{mol\ J^{-1}} = 0{,}28\ \mathrm{mmol\ kg^{-1}}. \qquad (2.2)$$

Kako nisu uzete u obzir reakcije koje dovode do gubitka radikala, ova izračunana koncentracija (280 μmol/kg) je najveća vrijednost koncentracije OH radikala koja se može dobiti u radiolizi čiste vode uz primjenu doze zračenja od 1 kGy.

Najreaktivniji produkti u jednadžbi (2.1) su oksidirajući hidroksilni radikal ($^{\bullet}OH$) te reducirajući hidratizirani elektron (e^{-}_{aq}) i vodikov atom ($H^{\bullet}$). Oksidirajuće i reducirajuće vrste nastaju u približno jednakim količinama i ta tri produkta su najznačajnija za kemijske reakcije u obradi vode.

Hidratizirani elektron je snažno reducirajuće sredstvo s redukcijskim potencijalom –2,77 V. Posebno je značajan u reakcijama s halogeniranim spojevima [84]. Te se reakcije tipično odvijaju disocijativnim zahvatom elektrona (*engl. dissociative electron attachment*) prikazanim sljedećom jednadžbom:

$$e^{-}_{aq} + CCl_4 \rightarrow {}^{\bullet}CCl_3 + Cl^{-}. \qquad (2.3)$$

Reakcije koje uključuju e^{-}_{aq} dovode do dehalogeniranja organohalogenih spojeva, a daljnje reakcije nastalog organskog radikala mogu voditi k potpunoj razgradnji spoja. Iako hidratizirani elektron nastaje uz približno jednaku *G* vrijednost kao i OH radikal, često je manje raspoloživ zbog hvatanja (*engl. scavenging*) hidronijevim ionima u kiselim i kisikom u aeriranim otopinama.

Sukladno *G* vrijednostima prikazanim u jednadžbi (2.1), približno 10% od ukupne koncentracije radikala u ozračenoj vodi odnosi se na vodikove atome. **Vodikov atom** je također snažno reducirajuće sredstvo s potencijalom –2,3 V [84]. Iako je u vodi prisutan u znatno manjoj koncentraciji i s ponešto nižim reducirajućim potencijalom od hidratiziranog elektrona, zbog razmjerno niskih vrijednosti konstanta brzine reakcije vodikova atoma s uobičajenim hvatačima radikala u prirodnim vodama, ima značajnu ulogu u nekim reakcijama. Tipične redukcijske reakcije vodikova atoma s organskim spojevima u vodi su adicija i

oduzimanje vodikovog atoma. Primjer reakcije adicije vodikova atoma prikazuje sljedeća jednadžba:

$$H^{\bullet} + C_6H_6 \rightarrow C_6H_7{}^{\bullet}, \tag{2.4}$$

dok se oduzimanje vodikova atoma može ilustrirati sljedećom reakcijom:

$$H^{\bullet} + CH_3OH \rightarrow H_2 + {}^{\bullet}CH_2OH. \tag{2.5}$$

U mnogim spomenutim radikalskim reakcijama nastaju slobodni radikali s nesparenim elektronom na ugljikovom atomu (*engl. carbon centered radicals*), koji u aeriranim otopinama reagiraju s otopljenim kisikom i tvore peroksilne radikale:

$${}^{\bullet}CH_2R + O_2 \rightarrow RCH_2O_2{}^{\bullet}. \tag{2.6}$$

Peroksilni radikali su relativno inertni i uglavnom dimerizacijom tvore tetraoksidne intermedijare:

$$2\ RCH_2O_2{}^{\bullet} \rightarrow RH_2C\text{-}O_4\text{-}CH_2R, \tag{2.7}$$

koji se potom raspadaju na mnoštvo manjih vrsta:

$$RH_2C\text{-}O_4\text{-}CH_2R \rightarrow O_2 + RCH_2OH + RHC{=}O \tag{2.8}$$

$$\rightarrow H_2O_2 + 2\ RHC{=}O \tag{2.9}$$

$$\rightarrow O_2 + 2\ RCH_2O^{\bullet} \tag{2.10}$$

$$2\ RCH_2O^{\bullet} \rightarrow RCH_2OH + RHC{=}O \tag{2.11}$$

Stabilni produkti ovog raspada mogu biti podvrgnuti daljnjim reakcijama s ${}^{\bullet}OH$, e^{-}_{aq} i $H^{\bullet}$ te nastaviti proces degradacije do potpune mineralizacije. U destrukciji organskih spojeva u aeriranoj vodi peroksilne vrste imaju vrlo važnu ulogu, stoga je njihova karakterizacija ključna za potpuno razumijevanje procesa razgradnje organskih spojeva.

Tablica 11. prikazuje značajnije napredne oksidacijske postupke i pripadajuće reaktivne vrste angažirane u obradi vode.

Napredni oksidacijski postupci	Reaktivne vrste		
	$^{\bullet}HO$	e^{-}_{aq}	$H^{\bullet}$
O_3/UV	●		
H_2O_2/UV	●		
O_3/H_2O_2 (*perokson postupak*)	●		
Heterogena fotokataliza (TiO_2/hν, ZnO/hν)	●	●[1]	
Ultrazvuk velike snage (*sonoliza*)	●		●
VUV zračenje (*homoliza vode*)	●	●[2]	●
Fenton i Fentonu slični postupci	●		
Superkritična oksidacija vode (SCWO)	●		●
Zračenje elektronskim snopom (*E-beam irradiation*)	●	●	●

Tablica 11. *Pregled naprednih oksidacijskih postupaka i pripadajućih reaktivnih vrsta uključenih u obradi vode*

[1]Elektroni (*engl. conduction band electrons*) koji su pobuđeni UV zračenjem ostvarili prijelaz iz valentnog pojasa (*engl. valence band*) u vodljivi pojas (*engl. conduction band*) bivaju u pravilu uhvaćeni otopljenim kisikom, pri čemu nastaje superoksidni radikal anion ($O_2^{\bullet -}$) koji je slabije redukcijsko sredstvo od hidratiziranog elektrona.

[2]Manja količina hidratiziranih elektrona koja nastaje pri homolizi molekula vode induciranoj VUV zračenjem također brzo biva uhvaćena otopljenim molekulskim kisikom.

U nastavku poglavlja prikazane su teorijske osnove samo onih naprednih oksidacijskih postupaka s potencijalnom primjenjivošću u obradi brodskih balastnih voda.

2.1.2 Ozon

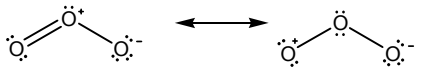
Ozon u vodenim otopinama reagira s otopljenim tvarima na dva suštinski različita načina:

- selektivno u izravnoj reakciji s molekulskim ozonom;
- neselektivno putem radikalskih vrsta koje nastaju prilikom raspada ozona u vodi.

Izravna oksidacija s molekulskim ozonom vrlo je spora u usporedbi s radikalskim tipom reakcije (tablica 1.), ali je koncentracija ozona pri normalnim uvjetima ozonizacije prilično visoka. S druge strane, radikalski tip reakcije karakterizira velika brzina, ali i razmjerno niska koncentracija slobodnih radikala. Pored toga, ozon je vrlo selektivno oksidacijsko sredstvo i uglavnom stupa u reakcije s nezasićenim acikličkim i aromatskim spojevima.

2.1.2.1 Reaktivnost molekulskog ozona

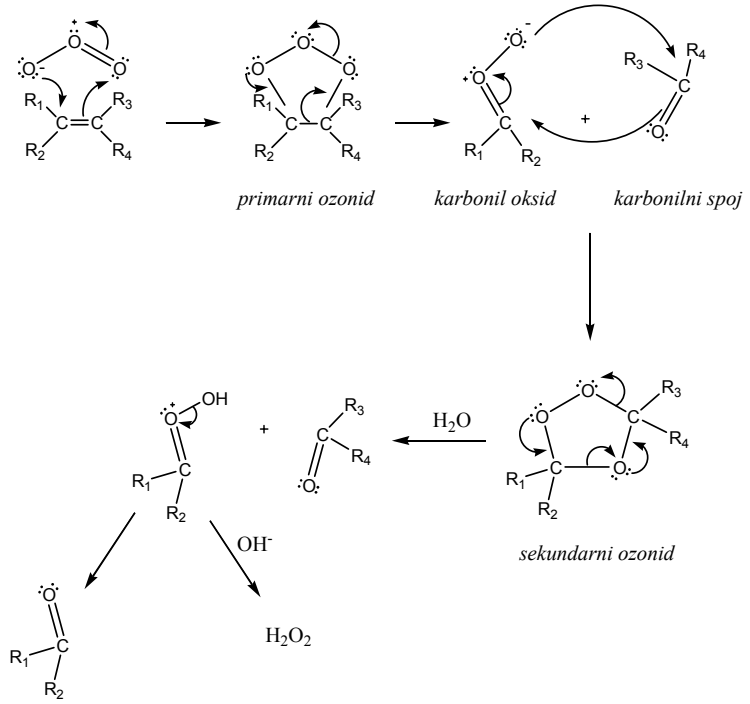
Reaktivnost molekulskog ozona posljedica je njegove strukture. Slika 12. ilustrira ekstremne forme rezonancijskih struktura molekule ozona.



Slika 12. *Ekstremne forme rezonancijskih struktura molekule ozona*

U skladu s prikazanim rezonancijskim strukturama molekule ozona može se zaključiti da će molekulski ozon u reakcijama djelovati kao dipol, elektrofil, odnosno nukleofil.

Na temelju dipolnog karaktera molekule, ozon u reakciji s alkenima započinje njihovu razgradnju cijepanjem dvostruke veze u mehanizmu koji započinje **1,3-dipolarnom cikloadicijom** na dvostruku vezu.

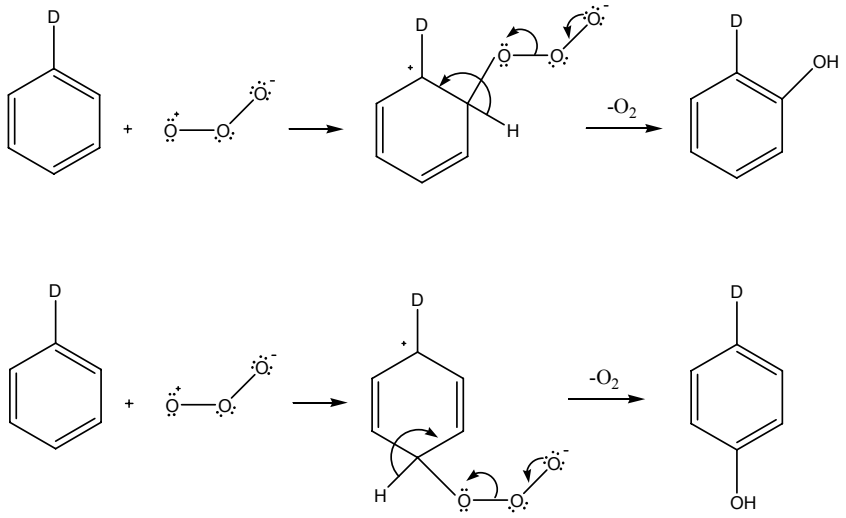


Slika 13. *Mehanizam ozonolize*

Mehanizam **ozonolize** prvi je predložio njemački kemičar Rudolf Criegee, a nedavno je potvrđen ispitivanjem ozonida primjenom ^{17}O-NMR spektroskopije [85]. Prvi korak je 1,3-dipolarna cikloadicija ozona na alken koja vodi k nastajanju primarnog ozonida (malozonid).

On se dalje raspada na karbonil oksid i karbonilni spoj (keton ili aldehid). Karbonilni oksid, slično ozonu, biva podvrgnut 1,3-dipolarnoj cikloadiciji na karbonilni spoj formirajući pritom sekundarni ozonid koji se dalje može dekomponirati u karbonilni spoj i vodikov peroksid.

Elektrofilna reakcija ograničena je na molekulska područja s visokom elektronskom gustoćom, a posebno je karakteristična za određene aromatske spojeve. Aromati supstituirani s elektron-donorskim skupinama (hidroksilna skupina, amino-skupina) pokazuju visoku elektronsku gustoću na ugljikovim atomima u orto- i para-položaju te su zbog toga na tim položajima vrlo skloni reakciji s ozonom (elektrofil). Naprotiv, aromati s prisutnim elektron-akceptorskim supstituentom (karbonilna skupina, nitro-skupina) slabo reagiraju s ozonom. U tom slučaju, inicijalni napad molekule ozona odvija se na meta-položaju jer npr., nitro-skupina s pozitivnim nabojem na dušikovom atomu ne djeluje stabilizirajuće na cikloheksadienilni kationski intermedijar u orto- i para-položaju (pozitivni naboji se nalaze na susjednim atomima).



Slika 14. *Orto- i para-usmjerenje pri elektrofilnoj reakciji ozona s aromatskim spojevima supstituiranim elektron-donorskim skupinama*

D – elektron-donorska skupina (hidroksi-skupina ili amino-skupina)

Sukladno slici 14. početni napad molekule ozona dovodi prvo do formiranja orto- i para-hidroksiliranih produkata koji su izuzetno osjetljivi na daljnju ozonizaciju. Naime, daljnjom oksidacijom dolazi do otvaranja aromatskog prstena i do formiranja alifatskih produkata s karbonilnim i karboksilnim skupinama.

Nukleofilna reakcija odvija se lokalno na molekulskim područjima s manjkom elektrona i često na ugljikovim atomima koji nose skupine s elektron-akceptorskim karakterom.

2.1.2.2 Raspad ozona

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

Brzina raspada ozona, mjerena u prisutnosti hvatača radikala u suvišku, koji sprječavaju sekundarne reakcije, može se opisati kinetičkom jednadžbom pseudo prvog reda sljedećeg oblika:

$$-\left(\frac{\mathrm{d}[\mathrm{O}_3]}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{pH}} = k' \cdot [\mathrm{O}_3], \tag{2.12}$$

koji nakon separacije varijabli i integriranja jednadžbe poprima oblik prikladan za grafičku interpretaciju (konstanta k' je nagib pravca koji se dobiva nanošenjem $\ln([\mathrm{O}_3]/[\mathrm{O}_3]_0)$ u ovisnosti o vremenu t):

$$\left(\ln\frac{[\mathrm{O}_3]}{[\mathrm{O}_3]_0}\right)_{\mathrm{pH}} = -k' \cdot t\,. \tag{2.13}$$

Međutim, konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda k' linearna je funkcija pH-vrijednosti, tj. koncentracije OH^- iona [70], stoga je brzina raspada ozona prvog reda s obzirom na ozon i prvog reda s obzirom na hidroksidne ione:

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{O}_3]}{\mathrm{d}t} = k \cdot [\mathrm{O}_3] \cdot [\mathrm{OH}^-], \tag{2.14}$$

jer je $k' = k \cdot [\mathrm{OH}^-]$.

Mehanizam raspada ozona

Ozon se raspada u lančanoj reakciji koja uključuje inicijaciju, propagaciju i terminaciju. Predložena su dva mehanizma raspada ozona – **H**oigné, **S**taehelin i **B**aderov mehanizam (HSB mehanizam) i **G**ordon, **T**omiyasu i **F**ukutomijev mehanizam (GTF mehanizam). U skladu s predloženim HSB mehanizmom, ozon se raspada u lančanoj reakciji koja se može prikazati sljedećim reakcijskim stupnjevima:

$$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^\bullet + O_2^{\bullet-} \qquad k = 70\ \mathrm{L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}} \qquad (2.15)$$

$$HO_2^\bullet \rightleftharpoons O_2^{\bullet-} + H^+ \qquad K_a = 10^{-4,8} \qquad (2.16)$$

$$O_3 + O_2^{\bullet-} \rightarrow O_3^{\bullet-} + O_2 \qquad k = 1{,}6 \cdot 10^9\ \mathrm{L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}} \qquad (2.17)$$

$$O_3^{\bullet-} + H^+ \rightleftharpoons HO_3^\bullet \qquad k_+ = 5 \cdot 10^{10}\ \mathrm{L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}}$$

$$k_- = 3{,}3 \cdot 10^2\ \mathrm{s^{-1}} \qquad (2.18)$$

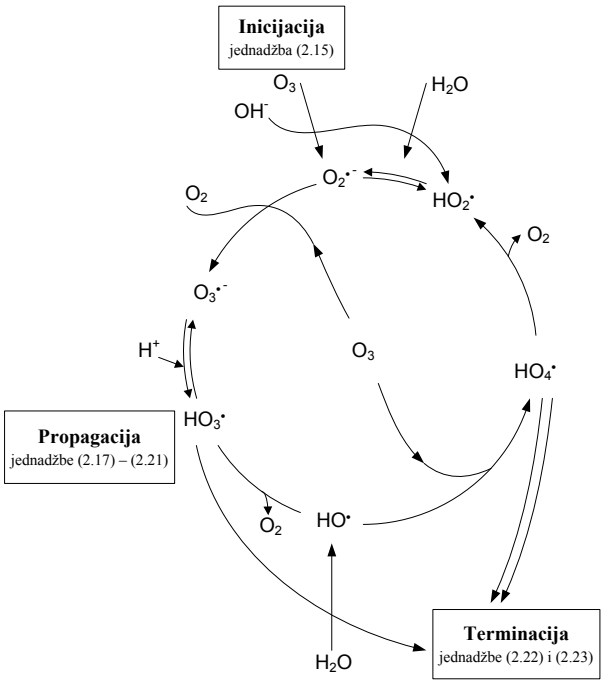
$$HO_3^\bullet \rightarrow {}^\bullet OH + O_2 \qquad k = 1{,}4 \cdot 10^5\ \mathrm{s^{-1}} \qquad (2.19)$$

$${}^\bullet OH + O_3 \rightarrow HO_4^\bullet \qquad k = 2 \cdot 10^9\ \mathrm{L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}} \qquad (2.20)$$

$$HO_4^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + O_2 \qquad k = 2{,}8 \cdot 10^4\ \mathrm{s^{-1}} \qquad (2.21)$$

$$HO_4^\bullet + HO_4^\bullet \rightarrow H_2O_2 + 2O_3 \qquad (2.22)$$

$$HO_4^\bullet + HO_3^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_3 + O_2 \qquad (2.23)$$



Slika 15. *Hoigné, Staehelin i Baderov mehanizam raspada ozona*

Važno je primijetiti da je u prikazanom reakcijskom mehanizmu stupanj u kojem nastaju slobodni radikali (inicijacija lančane reakcije) najsporiji stupanj i prema tome stupanj koji određuje brzinu reakcije (*engl. rate-determining step*). Nadalje, za regeneraciju superoksidnog

radikal aniona ($O_2^{\bullet-}$), odnosno njegove konjugirane kiseline – hidroperoksilnog radikala ($HO_2^{\bullet}$) iz hidroksilnih radikala ($HO^{\bullet}$), troši se prema jednadžbi (2.20) jedan mol ozona. Iz toga proizlazi da će sve kemijske vrste koje troše OH radikale i pritom ne formiraju superoksidni radikal anion, djelovati stabilizirajuće na raspad ozona u vodi.

U HSB mehanizmu raspada ozona inicijacija započinje bilo prijenosom kisikova radikala s ozona na hidroksidni ion, bilo prijenosom kisikova atoma s ozona na hidroksidni ion uz prijenos jednog elektrona s hidroksida na ozon (jednadžba (2.15)).

S druge strane, predloženi GTF mehanizam uključuje prijenos dva elektrona, odnosno prijenos kisikova atoma s ozona na hidroksidni ion (jednadžba (2.24)). Povrh toga, ovim mehanizmom nije predloženo nastajanje dva intermedijara $HO_3^{\bullet}$ i $HO_4^{\bullet}$ koji su zastupljeni u reakcijskim stupnjevima Hoigné, Staehelin i Baderovog mehanizma.

Raspad ozona prema GTF mehanizmu prikazuje se sljedećim reakcijskim stupnjevima:

$$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2^- \qquad k = (40 \pm 2)\ \mathrm{L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}} \qquad (2.24)$$

$$HO_2^- + O_3 \rightarrow O_3^{\bullet-} + HO_2^{\bullet} \qquad k = 2{,}2 \cdot 10^6\ \mathrm{L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}} \qquad (2.25)$$

$$HO_2^{\bullet} + OH^- \rightleftharpoons O_2^{\bullet-} + H_2O \qquad K_a = 10^{-4{,}8} \qquad (2.26)$$

$$O_2^{\bullet-} + O_3 \rightarrow O_3^{\bullet-} + O_2 \qquad k = 1{,}6 \cdot 10^9\ \mathrm{L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}} \qquad (2.27)$$

$$O_3^{\bullet-} + H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + O_2 + OH^- \qquad k = (20 - 30)\ \mathrm{L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}} \qquad (2.28)$$

$$O_3^{\bullet-} + HO^{\bullet} \rightarrow O_2^{\bullet-} + HO_2^{\bullet} \qquad k = 6 \cdot 10^9\ \mathrm{L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}} \qquad (2.29)$$

$$O_3^{\bullet-} + HO^{\bullet} \rightarrow O_3 + OH^- \qquad k = 2{,}5 \cdot 10^9\ \mathrm{L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}} \qquad (2.30)$$

$$HO^{\bullet} + O_3 \rightarrow HO_2^{\bullet} + O_2 \qquad k = 3 \cdot 10^9\ \mathrm{L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}} \qquad (2.31)$$

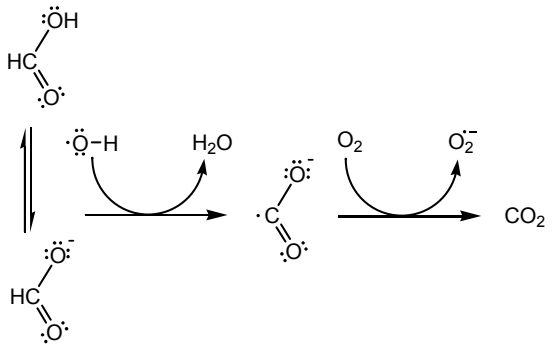
$$HO^{\bullet} + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + CO_3^{\bullet-} \qquad k = 4{,}2 \cdot 10^8\ \mathrm{L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}} \qquad (2.32)$$

$$CO_3^{\bullet-} + O_3 \rightarrow \text{produkti}\,(CO_2 + O_2^{\bullet-} + O_2) \qquad (2.33)$$

Inicijatori slobodnoradikalske lančane reakcije, tj. spojevi koji mogu potaknuti nastajanje superoksidnog radikala aniona ($O_2^{\bullet-}$) iz molekulskog ozona su anorganski spojevi poput hidroksidnih iona (OH^-), hidroperoksidnih iona (HO_2^-) te neki kationi (npr. Fe^{2+}) kao i organski spojevi poput mravlje kiseline (HCOOH), glioksilne kiseline (HCOCOOH) i huminskih tvari (*engl. humic substances*). Ultraljubičastim zračenjem pri 254 nm također je

moguće inicirati slobodnoradikalski proces. Aktivacija UV zračenjem uz dodatak H_2O_2/HO_2^- tvori osnovu naprednog oksidacijskog postupka koji će biti razmotren u nastavku ovog poglavlja.

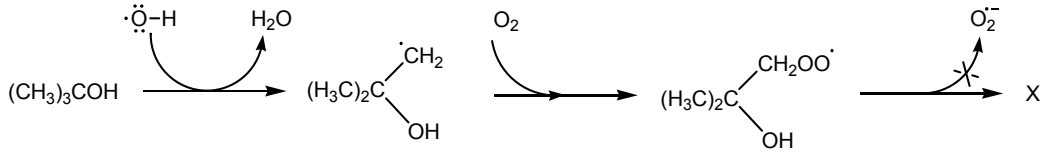
Promotori slobodnoradikalske lančane reakcije su svi organski i anorganski spojevi koji omogućuju regeneraciju $O_2^{\bullet-}$ aniona u reakciji s hidroksilnim radikalima. Brzina reakcije $O_2^{\bullet-}$ s ozonom je vrlo velika (k = 1,6·10^9 L/(mol·s), [70]) u usporedbi s brzinama reakcije $O_2^{\bullet-}$ s drugim tvarima prisutnim u vodenim otopinama. Zbog toga superoksidni radikal anion može pospješiti raspad ozona u vodi. Regeneracija superoksidnog radikal aniona može se prikazati na primjeru mravlje kiseline, u ovom slučaju promotora lančane reakcije:



Slika 16. *Regeneracija superoksidnog radikal aniona – napredovanje lančane reakcije*

Hidroksilni radikal oduzimanjem vodikovog atoma formijatnom anionu generira slobodni radikal s nesparenim elektronom na ugljikovom atomu (*engl. carbon centered radical*) koji u brzoj reakciji s kisikom (prijenos elektrona) stvara superoksidni radikal anion. Nastali $O_2^{\bullet-}$ anion u reakciji s ozonom tvori OH radikale prema jednadžbama (2.17) – (2.19), odnosno u skladu s reakcijskim stupnjevima (2.27) i (2.28) GTF mehanizma. Uobičajeni promotori su spojevi s arilnom skupinom, glioksilna kiselina, mravlja kiselina, primarni alkoholi i huminske tvari.

Inhibitori slobodnoradikalske lančane reakcije raspada ozona su kemijske vrste koje troše OH radikale bez regeneriranja $O_2^{\bullet-}$. U skupinu inhibitora spadaju bikarbonatni i karbonatni anioni, spojevi s alkilnom skupinom, tercijarni alkoholi i huminske tvari. Slika 17. prikazuje inhibiciju radikalske lančane reakcije dekompozicije ozona u vodi u prisutnosti tert-butil-alkohola (2-metil-2-propanol).

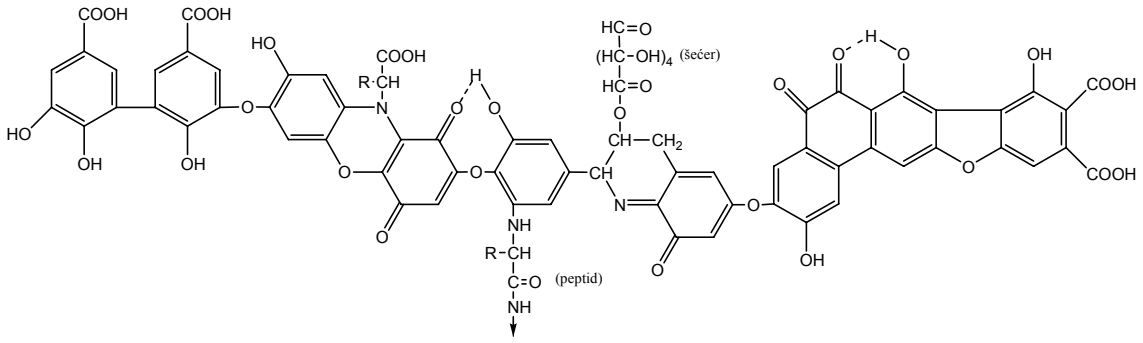


Slika 17. *Inhibicija slobodnoradikalske lančane reakcije raspada ozona u vodi*

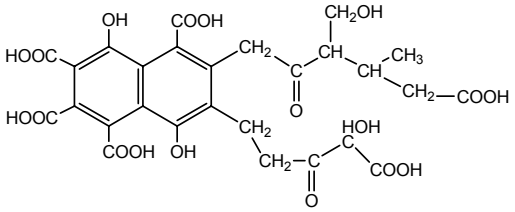
U prirodnim vodama inhibitori su uglavnom bikarbonati, karbonati i prirodne organske tvari (POT). Tercijarni alkoholi se najčešće ciljano dodaju tijekom izvođenja pokusa u kojem se nastoji izdvojiti utjecaj hidroksilnih radikala osiguravanjem potrebne koncentracije inhibitora poput tert-butil-alokohola (t-BuOH). Važno je primijetiti višeznačnu ulogu prirodnih organskih tvari u raspadu ozona u vodi. Prirodne organske tvari mogu djelovati kao inicijatori, promotori i inhibitori slobodnoradikalske lančane reakcije. Iako su poznate konstante brzine reakcije za gotovo sve anorganske spojeve, prilično je teško predvidjeti postojanost ozona u prirodnim vodama zbog nepoznatog utjecaja POT-a [86]. Posebno je teško procijeniti koji je dio POT-a odgovoran za promociju, odnosno inhibiciju raspada ozona u vodi. Razlog tome je vrlo složena struktura POT-a koja se ne može opisati jedinstvenom strukturnom formulom. Pojmom prirodne organske tvari opisuje se ukupnost organskih tvari vrlo složenog sastava u prirodnim vodama koje nisu nastale antropogenim utjecajem. Prirodne organske tvari mogu se podijeliti na huminski i nehuminski dio. Huminska frakcija je hidrofobnija i uglavnom se sastoji od huminskih i fulvinskih kiselina, a manje hidrofobna nehuminska frakcija obuhvaća bjelančevine, aminokiseline i ugljikohidrate. Nadalje, huminske tvari izolirane iz okoliša uobičajeno se dijele prema njihovoj topivosti u vodi na **huminske kiseline** (*engl. Humic Acids – HAs*), **fulvinske kiseline** (*engl. Fulvic Acids – FAs*) i **humus** (*engl. humin*). Tako su huminske kiseline netopive u vodi pri nižim pH-vrijednostima (uobičajeno pri pH < 2), dok su fulvinske kiseline topive pri svim pH-vrijednostima. Humus je dio huminskih tvari koji nije topiv u vodi pri bilo kojoj pH-vrijednosti.

Zbog izrazite heterogene strukture i neprilika u karakterizaciji huminskih tvari, ustalila se u praksi upotreba surogatnih parametara. Iako posjeduju izvjesna ograničenja, često se primjenjuju u procjeni sastava i koncentracije huminskih tvari zbog brzog, učinkovitog i razmjerno jeftinog načina određivanja. To su ukupni i otopljeni organski ugljik (TOC, DOC), UV apsorbancija pri 254 nm ($UV_{254\ nm}$), specifična UV apsorbancija pri 254 nm ($SUVA_{254\ nm}$) i potencijal za formiranje trihalometana (*engl. Trihalomethane Formation Potential – THMFP*).

Slike 18. i 19. prikazuju hipotetičke strukture huminske, odnosno fulvinske kiseline [87].



Slika 18. *Pretpostavljena struktura huminske kiseline prema Stevensonu*



Slika 19. *Pretpostavljena struktura fulvinske kiseline prema Buffleu*

Brzina raspada ozona pri ozonizaciji prirodnih voda ne može se uvijek korektno opisati kinetičkom jednadžbom pseudo prvog reda. Na primjer, u nekim slučajevima pri pH-vrijednostima između 8 i 11, kombinacija prvog i drugog reda najtočnije opisuje rezultate kinetičkih pokusa [70]:

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{O}_3]}{\mathrm{d}t} = k \cdot [\mathrm{O}_3] + k' \cdot [\mathrm{O}_3]^2 . \qquad (2.34)$$

Međutim, član drugog reda u izrazu (2.34) nije uočen u prisutnosti hvatača radikala (Na_2CO_3). Brzina dekompozicije ozona prikazana jednadžbom (2.34) slijedi približno kinetiku prvog reda s obzirom na ozon porastom koncentracije dodanog natrijevog karbonata.

Brzina reakcije OH radikala s različitim organskim tvarima (T) prisutnim u vodi može se izraziti sljedećom jednadžbom:

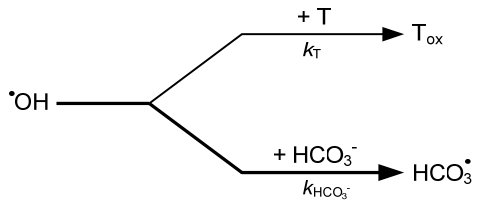
$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{O}_3]}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{OH}} \cdot [\mathrm{T}] \cdot [\mathrm{HO}^{\bullet}]. \qquad (2.35)$$

Vrijednosti konstante brzine reakcije hidroksilnih radikala k_{OH} s organskim spojevima u vodi kreću se između 10^6 i 10^{10} L/(mol·s) i prikazane su u tablici 1. Konstante brzine reakcije OH radikala s tipičnim hvatačima radikala prikazane su u tablici 12.

Značajniji hvatači hidroksilnih radikala	**Konstanta brzine reakcije, k_{OH}**	**Literatura**
CO_3^{2-}	$4{,}2\cdot10^8$ $dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$	[70]
	$3{,}9\cdot10^8$ $dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$	[86]
HCO_3^-	$1{,}5\cdot10^7$ $dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$	[70]
	$8{,}5\cdot10^6$ $dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$	[86]
$(CH_3)_3$-C-OH	$5\cdot10^8$ $dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$	[70]
	$6\cdot10^8$ $dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$	[20]

Tablica 12. *Konstante brzine reakcije OH radikala sa značajnijim hvatačima radikala*

Vrijednosti ovih konstanta brzine reakcije (tablica 12.) neznatno su manje od vrijednosti konstanta brzine reakcije OH radikala s otopljenim organskim tvarima. Za vode s povišenim alkalitetom i sadržajem huminskih tvari koncentracija hvatača radikala, posebno bikarbonata, može biti mnogo viša od koncentracije mikropolutanata koji se oksidacijom u reakciji s OH radikalima nastoje ukloniti iz vode. Stoga su bikarbonati izravni konkurenti otopljenim mikropolutantima za stupanje u reakciju s raspoloživim hidroksilnim radikalima nastalim dekompozicijom ozona. Konačno, u takvoj kompetitivnoj reakciji može doći do terminacije lančane reakcije raspada ozona u vodi koja se shematski može prikazati na sljedeći način:



Slika 20. *Shematski prikaz terminacije slobodnoradikalske lančane reakcije u slučaju povišenog sadržaja bikarbonata u vodi*

Dakle, povišeni sadržaj bikarbonata može uzrokovati inhibiciju slobodnoradikalske lančane reakcije i na taj način usporiti dekompoziciju ozona u vodi. U takvim okolnostima više ozona bit će raspoloživo za izravnu i bitno selektivniju oksidaciju, dok će oksidacijski učinak OH

radikala biti smanjen, ili čak izostati. Zbog toga se često iz praktičnih razloga preporučuje umekšavanje vode prije ozonizacije.

2.1.2.3 Kemijske reakcije ozona u morskoj vodi

Kemijske reakcije ozona u morskoj vodi znatno se razlikuju od onih u slatkim vodama, što je posljedica postojanja prilično visoke koncentracije bromidnih iona (Br^-) u morskoj vodi. Za morske vode koje imaju vrijednosti saliniteta (S) približno 35, prosječni sadržaj bromida iznosi 67 mg/L [88]. Stoga se za vode s tako visokim sadržajem bromida, kao što je morska voda, toksičnost ozona i njegovo dezinfekcijsko djelovanje često iskazuje posredno sadržajem nastalih **ukupnih rezidualnih oksidanata** (*engl. Total Residual Oxidants*) [41-43, 89, 90].

Nastajanje nusprodukata tijekom ozonizacije vode s povišenim sadržajem bromida

Ozon oksidira bromid u hipobromitni anion (OBr^-), a jedan njegov dio se brzo protonira u hipobromitnu kiselinu (HOBr). Kako sustav HOBr/OBr^- ima pK_a-vrijednost približno 8,8 [91], slijedi da će za većinu morskih voda hipobromitna kiselina (HOBr) biti dominantna forma broma (slika 8.). Koncentracija nastalog broma (HOBr/OBr^-) u morskoj vodi opada tijekom vremena (a time i pripadajuća toksičnost, tj. dezinfekcijsko svojstvo), a njegovo uklanjanje iz morske vode može se odvijati različitim mehanizmima.

U haloformnoj reakciji s prirodnim organskim tvarima nastat će **bromoform** ($CHBr_3$), dok će se u vodama koje sadrže amonijak u brzoj reakciji s bromom (k = 7,5·10^7 L·mol^{-1}·s^{-1}) [92] formirati **monobromamin** (NH_2Br). Monobromamin se može disproporcionirati na $NHBr_2$ i NH_3, ili u suvišku HOBr/OBr^- može dalje reagirati tvoreći N_2 i bromide [43, 93].

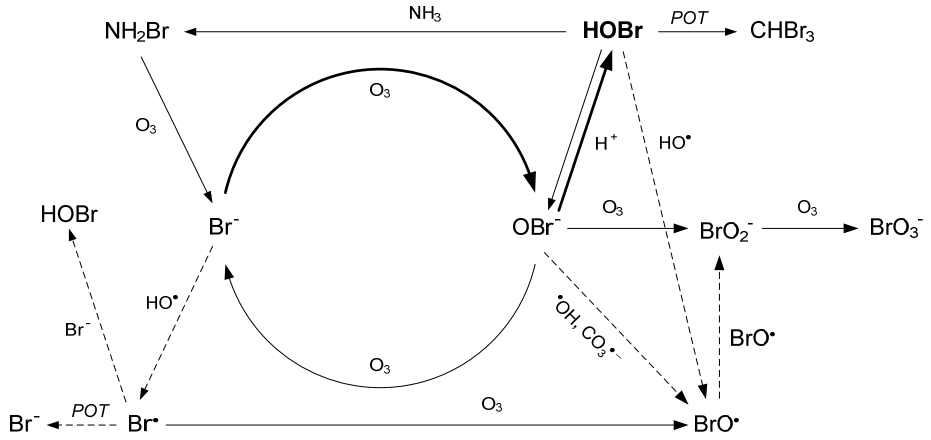
U reakciji s molekulskim ozonom samo se hipobromit (OBr^-) može dalje oksidirati u bromit (BrO_2^-) – prekursor nepoželjnog dezinfekcijskog nusprodukta **bromata** (BrO_3^-). Hidroksilni radikali ($HO^\bullet$), naprotiv, mogu oksidirati HOBr pri čemu nastaje $BrO^\bullet$, radikal koji se disproporcionira na bromit (BrO_2^-) i hipobromit (OBr^-) te se nastali bromit u daljnjoj reakciji s molekulskim ozonom lako oksidira u bromat. Bromat je Međunarodna agencija za istraživanje raka (*engl. International Agency for the Research on Cancer*) svrstala u moguće karcinogene za ljude (2B skupina) [94], a recentna istraživanja sugeriraju da bromat može biti i genotoksični karcinogen [95].

Sunčevo zračenje također utječe na smanjenje sadržaja ukupnih rezidualnih oksidanata. Pod utjecajem Sunčeva zračenja, u kompleksnoj seriji fotokemijskih reakcija dolazi do redukcije HOBr/OBr^- u Br^- [43]. Zanimljivo je da porast sadržaja otopljenih organskih tvari (DOC) u

morskoj vodi dramatično povećava vrijeme poluraspada oksidanata, tj. fotokemijske reakcije imaju skromni učinak na disipaciju rezidualnih oksidanata [96]. Međutim, u balastne tankove ionako ne dopire Sunčevo zračenje, stoga se fotolizom inducirana redukcija ukupnih rezidualnih oksidanata može očekivati isključivo prilikom debalastiranja broda.

Iz svega navedenog može se zaključiti da svako istraživanje s ciljem utvrđivanja mogućnosti primjene ozona u obradi balastnih voda mora uključiti analizu dvaju oksidanata (O_3 i $HOBr/OBr^-$) i dvaju dezinfekcijskih nusprodukata ($CHBr_3$ i BrO_3^-).

Slika 21. prikazuje reakcijske putove raspada ozona u morskoj vodi [89, 97].



Slika 21. *Raspad ozona u morskoj vodi – nastajanje hipobromita (OBr^-), hipobromitne kiseline (HOBr) i dvaju relativno stabilnih dezinfekcijskih nusprodukata – bromatnog aniona (BrO_3^-) i bromoforma ($CHBr_3$)*

(**POT** – prirodne organske tvari. Debele linije prikazuju povlašteni mehanizam u morskoj vodi, tanke pune linije prikazuju moguće reakcijske putove u vodama s povišenim sadržajem bromida, a crtkane linije reakcijske putove koji uključuju slobodne radikale)

Prema tome, u prisutnosti bromida primarno oksidacijsko sredstvo ozon katalitički se dekomponira (vrijeme poluraspada $t_{1/2}$ iznosi približno 5 sekundi) [43] te se u ozonom obrađenoj morskoj vodi pri uobičajenim dozama ne očekuje pojava ozona u kapljevitoj fazi. Međutim, sadržaj ukupnih rezidualnih oksidanata nastalih u procesu ozonizacije morske vode može poslužiti kao indirektna mjera za procjenu toksičnosti i učinkovitosti primjene ozona u inaktivaciji morskih organizama. Koncentracije nastalih sekundarnih oksidanata uobičajeno se prate mjerenjem oksidacijsko-redukcijskog potencijala (ORP) i kolorimetrijski, mjerenjem ukupnih rezidualnih oksidanata.

Bromat nastaje pri ozonizaciji voda s povišenim sadržajem bromida (> 100 μg/L) [98] u vrlo složenom reakcijskom sustavu koji uključuje različite oksidacijske reakcije ozona i OH

radikala. Oksidacija bromidnog iona molekulskim ozonom odvija se prijenosom kisikova atoma pri čemu nastaje hipobromit.

$$O_3 + Br^- \rightarrow OBr^- + O_2 \qquad k = 160\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1} \qquad (2.36)$$

Daljnji napad ozona odvija se na kisikovom atomu hipobromitnog iona:

$$OBr^- + O_3 \rightarrow OO\text{-}Br^- + O_2 \qquad k = 330\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1} \qquad (2.37)$$

$$OO\text{-}Br^- \rightarrow Br^- + O_2, \qquad (2.38)$$

odnosno na atomu broma hipobromitnog iona:

$$OBr^- + O_3 \rightarrow OBrO^- + O_2 \qquad k = 100\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}. \qquad (2.39)$$

Iz OO-Br intermedijara koji nastaje u reakciji (2.37) formira se bromid (Br^-), dok u oksidaciji hipobromita prikazanoj jednadžbom (2.39) nastaje bromit (BrO_2^-). Na temelju konstanta brzina tih dviju reakcija može se zaključiti da će samo približno 23% oksidiranog OBr^- voditi prema BrO_2^- i konačno prema nastajanju bromata (BrO_3^-). Bromat nastaje oksidacijom bromita ozonom u brzoj reakciji prema sljedećoj jednadžbi:

$$BrO_2^- + O_3 \rightarrow BrO_3^- + O_2 \qquad k > 10^5\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}. \qquad (2.40)$$

Sukladno slici 21. OH radikali imaju značajnu ulogu u oksidaciji bromida (Br^-) i $HOBr/OBr^-$ sustava. Oksidacija bromida zbiva se u skladu sa sljedećim jednadžbama:

$$Br^- + HO^\bullet \rightleftharpoons BrOH^- \qquad k_+ = 1{,}06 \cdot 10^8\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}, \quad k_- = 3{,}3 \cdot 10^7\ s^{-1} \qquad (2.41)$$

$$BrOH^- + H^+ \rightleftharpoons Br^\bullet + H_2O \qquad k_+ = 1{,}06 \cdot 10^8\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}, \quad k_- = 1{,}36\ s^{-1}. \qquad (2.42)$$

Pri tipičnim uvjetima ozonizacije pitkih voda, reakcija u kojoj nastaje bromov radikal ($Br^\bullet$) iz bromida može se opisati ukupnom konstantom brzine reakcije $k = 1{,}1{\cdot}10^9\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$ [92, 98]. Nastali bromov radikal (bromov atom) može dalje reagirati s **ozonom**, **bromidnim ionom** i **prirodnim organskim tvarima**. Ozon oksidira bromov radikal ($Br^\bullet$) u $BrO^\bullet$ radikal prema sljedećoj reakciji:

$$Br^\bullet + O_3 \rightarrow BrO^\bullet + O_2 \qquad k = 1{,}5{\cdot}10^8\ L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}. \qquad (2.43)$$

U reakciji bromovog radikala s bromidom nastaje $Br_2^{\bullet-}$ radikal anion:

$$Br^{\bullet} + Br^{-} \rightarrow Br_2^{\bullet-} \qquad k = 10^{10}\ L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}. \qquad (2.44)$$

Rekombinacijom $Br_2^{\bullet-}$ radikal aniona nastaje bromidni ion i $Br_3^{\bullet-}$ radikal anion:

$$Br_2^{\bullet-} + Br_2^{\bullet-} \rightarrow Br_3^{\bullet-} + Br^{-} \qquad k = 2\cdot 10^{9}\ L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1} \qquad (2.45)$$

iz kojeg naposljetku nastaje hipobromitna kiselina:

$$Br_3^{\bullet-} + H_2O \rightarrow HOBr + 2Br^{-} + H^{+}. \qquad (2.46)$$

Pri koncentraciji bromida u vodi od 40 μg/L i koncentraciji ozona od 1 mg/L približno 40% $Br^{\bullet}$ radikala reagira prema jednadžbi (2.43), dok preostalih 60% prema jednadžbi (2.44). Porastom koncentracije bromida u vodi i/ili smanjenjem koncentracije ozona, raste udio bromovog radikala koji reagira prema jednadžbi (2.44) [98].

$BrO^{\bullet}$ radikal je vrlo nestabilan i disproporcionira se na bromit i $HOBr/OBr^{-}$ u skladu sa sljedećom jednadžbom:

$$2BrO^{\bullet} + H_2O \rightarrow BrO_2^{-} + BrO^{-} + 2H^{+} \qquad k = 4{,}9\cdot 10^{9}\ L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}, \qquad (2.47)$$

a nastali bromit (BrO_2^{-}) u oksidaciji s ozonom tvori **bromat** (BrO_3^{-}).

Važno je istaknuti da $BrO^{\bullet}$ radikal nastaje iz $Br^{\bullet}$ samo u prisutnosti ozona u vodi, tj. nije intermedijar u naprednim oksidacijskim postupcima gdje su OH radikali jedine oksidacijske vrste (npr., γ-zračenje, UV/H_2O_2 postupak). U NOP-u utemeljenom na oksidaciji isključivo OH radikalima, $Br^{\bullet}$ reagira s Br^{-} (jednadžba (2.44)) i kao konačni međuprodukt nastaje $HOBr/OBr^{-}$. Ova činjenica ima posebni značaj za formiranje bromata u primjeni naprednog oksidacijskog postupka UV/H_2O_2 u kojem je jedina oksidacijska vrsta OH radikal. Nastala hipobromitna kiselina (jednadžbe (2.41), (2.42), (2.44) – (2.46)) u prisutnosti vodikova peroksida se ponovno reducira u bromid [99]:

$$HOBr + HO_2^{-} \rightarrow Br^{-} + H_2O + O_2 \qquad k = 7{,}6\cdot 10^{8}\ L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}. \qquad (2.48)$$

Zbog niske učinkovitosti H_2O_2 fotolize, u praksi se primjenjuju visoke doze vodikova peroksida (5 – 20 mg/L) [98]. Budući da je vodikov peroksid u otopini prisutan u suvišku, daljnja oksidacija HOBr putem OH radikala prikazana jednadžbom (2.49) je potisnuta njenom redukcijom koju prikazuje jednadžba (2.48). Prema tome, u primjeni UV/H_2O_2 postupka ne dolazi do formiranja bromatnog aniona [98].

$$HOBr + HO^{\bullet} \rightarrow BrO^{\bullet} + H_2O \qquad k = 2\cdot 10^9\ L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}. \qquad (2.49)$$

Nasuprot UV/H_2O_2 postupku, u perokson postupku (O_3/H_2O_2 postupak) nastaje bromat čak i pri visokim dozama vodikova peroksida [100]. Naime, u ovom postupku nastajanje bromata započinje oksidacijom bromovog atoma $Br^{\bullet}$ ozonom prema jednadžbi (2.43). Nastali $BrO^{\bullet}$ radikal ne može se reducirati vodikovim peroksidom te u naknadnoj oksidaciji bromita (BrO_2^-), nastalog disproporcioniranjem $BrO^{\bullet}$ radikala, neizbježno nastaje bromat (jednadžbe (2.47) i (2.40)).

Dakle, OH radikali, za razliku od ozona koji može oksidirati samo OBr^-, mogu oksidirati i HOBr i OBr^-, pri čemu nastaje u oba slučaja $BrO^{\bullet}$ radikal, važan prekursor za formiranje bromata (jednadžbe (2.49) i (2.50)).

$$OBr^- + HO^{\bullet} \rightarrow BrO^{\bullet} + OH^- \qquad k = 4{,}5\cdot 10^9\ L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}. \qquad (2.50)$$

S obzirom na to da se oksidacija HOBr, odnosno njene konjugirane baze OBr^- s OH radikalima odvija uz slične konstante brzine reakcije, promjena pH-vrijednosti (mjera kojom se može utjecati na specijaciju sustava HOBr/OBr^-, a time i na eventualno smanjenje sadržaja bromata), ne utječe bitno na nastajanje bromata.

Osim prikazanih reakcija, postoje i druge reakcije (slika 21.) koje ometaju nastajanje bromatnog aniona. Prije svega, bromov atom $Br^{\bullet}$ može stupiti u reakciju s prirodnim organskim tvarima (POT) i formirati bromidni ion [92, 98]:

$$Br^{\bullet} + POT \rightarrow Br^- \qquad k = 10^9\ L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}. \qquad (2.51)$$

Pored toga, sustav HOBr/OBr^- može reagirati s prirodnim organskim tvarima tvoreći bromirane organske spojeve [98]:

$$HOBr/OBr^- + POT \rightarrow Br\text{-}POT\,, \qquad (2.52)$$

mada reakcija HOBr/OBr^- s prirodnim organskim tvarima može voditi prema nastajanju bromida, što dovodi do katalitičkog uništenja ozona:

$$HOBr/OBr^- + POT \rightarrow POT_{oks} + Br^-\,. \qquad (2.53)$$

Isto tako, u vodama koje sadrže amonijak, u brzoj reakciji između HOBr i NH_3 nastaje monobromamin koji se ozonom oksidira dalje u bromid i nitrate [98]:

$$HOBr + NH_3 \rightarrow NH_2Br + H_2O \qquad k = 8\cdot 10^7\ L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}. \qquad (2.54)$$

U skladu s prethodnim razmatranjima, može se zaključiti da se u procesu ozonizacije vode s povišenim sadržajem bromida nastajanje bromata zbiva u iznimno složenim oksidacijskim reakcijama u koje su uključene dvije oksidacijske vrste – ozon i OH radikal te uključuje do šest oksidacijskih stupnjeva broma (tablica 13.) [98].

Kemijska vrsta	**Kemijska formula**	**Stupanj oksidacije broma**	**Oksidacijska vrsta**
Bromid	Br^-	-1	O_3, $HO^\bullet$
Bromov radikal	$Br^\bullet$	0	O_3
Hipobromitna kiselina	HOBr	+1	$HO^\bullet$
Hipobromitni anion	OBr^-	+1	O_3, $HO^\bullet$, $CO_3^{\bullet-}$
Radikal bromovog oksida	$BrO^\bullet$	+2	–
Bromit	BrO_2^-	+3	O_3
Bromat	BrO_3^-	+5	–

Tablica 13. *Vrste broma uključene u formiranje bromata, stupnjevi oksidacije i značajne oksidacijske vrste*

2.1.3 O_3/H_2O_2 postupak (perokson postupak)

Vodikov peroksid je slaba kiselina (konstanta disocijacije kiseline $K_a = 10^{-11,6}$) i disocira samo djelomično.

$$H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^- \qquad pK_a = 11,6 \qquad (2.55)$$

Na temelju Henderson-Hasselbalchove jednadžbe omjer molarnih koncentracija hidroperoksidnog aniona i vodikova peroksida glasi:

$$\frac{[HO_2^-]}{[H_2O_2]} = 10^{pH-pK_a} . \qquad (2.56)$$

Iako vodikov peroksid prilično sporo stupa u reakcije s ozonom, njegova konjugirana baza, hidroperoksidni ion, vrlo brzo reagira s molekulskim ozonom i pospješuje raspad ozona u vodi. To je ujedno i temeljna ideja perokson postupka – dodatak vodikova peroksida ozoniziranim vodenim otopinama unaprjeđuje raspad ozona u kojem nastaju hidroksilni radikali. Prema jednadžbi (2.56), udio HO_2^- iona u otopini ovisi o pH-vrijednosti i prema

tome, brzina raspada ozona inducirana hidroperoksidnim ionom raste s porastom pH-vrijednosti.

Za neku koncentraciju HO_2^- iona u vodi, brzina raspada ozona slijedi kinetiku prvog reda s obzirom na ozon i ovisi o koncentraciji HO_2^- iona:

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{O}_3]}{\mathrm{d}t} = k' \cdot [\mathrm{O}_3], \tag{2.57}$$

gdje je k' konstanta brzine raspada ozona potaknutog vodikovim peroksidom (konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda). Kako je konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda k' linearna funkcija koncentracije HO_2^- iona u vodi, slijedi da je brzina raspada ozona u perokson postupku prvog reda s obzirom na ozon i prvog reda s obzirom na hidroperoksidni anion, što se može prikazati kinetičkom jednadžbom slijedećeg oblika [70]:

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{O}_3]}{\mathrm{d}t} = k \cdot [\mathrm{O}_3] \cdot [\mathrm{HO}_2^-], \tag{2.58}$$

gdje je k konstanta brzine reakcije raspada ozona drugog reda (uz dodatak H_2O_2).

Vrijednost ove konstante iznosi $k = (5{,}5 \pm 1{,}0) \cdot 10^6$ L·mol^{-1}·s^{-1} [70, 101] i u usporedbi s konstantom brzine raspada ozona iniciranog hidroksidnim ionima (k = 70 L·mol^{-1}·s^{-1}, prikazana u sklopu jednadžbe (2.15)) može se zaključiti da će i pri vrlo malim koncentracijama, HO_2^- ioni djelotvorno inicirati raspad ozona i time omogućiti nastajanje OH radikala.

Sukladno mehanizmu raspada ozona, reakcije inicijacije i propagacije mogu se prikazati sljedećim jednadžbama:

$$\mathrm{H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons HO_2^- + H_3O^+} \qquad K_a = 10^{-11,6} \tag{2.59}$$

$$\mathrm{O_3 + HO_2^- \rightarrow {}^{\bullet}OH + O_2^{\bullet -} + O_2} \qquad k = 2{,}8 \cdot 10^6 \text{ L·mol}^{-1}\text{·s}^{-1} \tag{2.60}$$

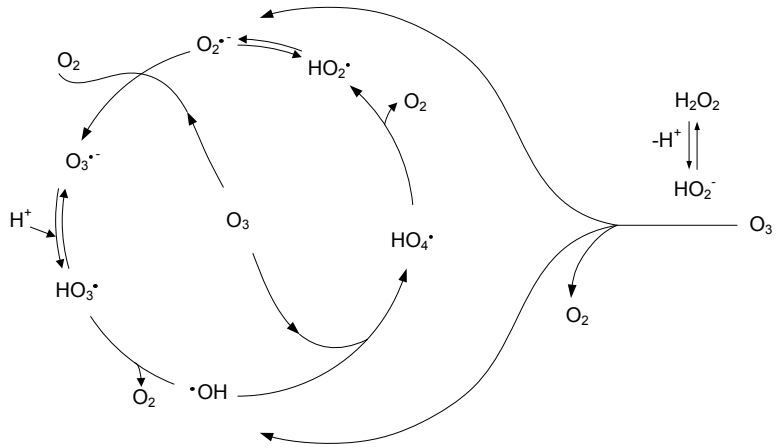
$$\mathrm{O_2^{\bullet -} + H^+ \rightleftharpoons HO_2^{\bullet}} \qquad K_a = 10^{-4,8} \tag{2.16}$$

$$\mathrm{O_3 + O_2^{\bullet -} \rightarrow O_3^{\bullet -} + O_2} \qquad k = 1{,}6 \cdot 10^9 \text{ L·mol}^{-1}\text{·s}^{-1} \tag{2.17}$$

$$\mathrm{O_3^{\bullet -} + H^+ \rightleftharpoons HO_3^{\bullet}} \qquad k_+ = 5 \cdot 10^{10} \text{ L·mol}^{-1}\text{·s}^{-1}, \quad k_- = 3{,}3 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1} \tag{2.18}$$

$$\mathrm{HO_3^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}OH + O_2} \qquad k = 1{,}4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \tag{2.19}$$

Slika 22. shematski prikazuje mehanizam raspada ozona iniciran hidroperoksidnim ionima.



Slika 22. *Mehanizam raspada ozona iniciran dodatkom vodikova peroksida (perokson postupak)*

Optimalni omjer doza ozona i vodikova peroksida određuje se prema specifičnoj namjeni koja između ostalog ovisi o sadržaju bromida u vodi, dezinfekcijskim zahtjevima, koncentraciji ciljanog onečišćivača u vodi i drugim parametrima kvalitete vode. Tipični O_3/H_2O_2 molarni omjer iznosi približno 2:1 [100, 102]. Perokson postupak učinkovit je u razgradnji kloriranih organskih spojeva poput trikloretena, tetrakloretena, 1,2-dikloretana, 1,1-diklorpropena i dr. [102, 103]. Izvrstan je u primjeni nakon dezinfekcije pitke vode klorom, jer se u oksidaciji s OH radikalima mogu razgraditi nastali trihalometani. Pored toga, perokson postupak se uobičajeno primjenjuje za razgradnju pesticida i spojeva koji pridonose neugodnom mirisu i okusu vode (2-MIB i geosmin – oba spoja su zasićeni ciklički tercijarni alkoholi koji se konvencionalnim postupcima obrade ne mogu ukloniti iz vode).

2.1.4 UV zračenje i fotokemijske reakcije

Svjetlo ima valno-čestični karakter i oblik je elektromagnetskog zračenja čime se objašnjava valna svojstva svjetla – refleksija, refrakcija, difrakcija, interferencija i polarizacija.
Odnos između valne duljine λ i frekvencije v zračenja je:

$$\lambda = \frac{c}{v}, \qquad (2.61)$$

gdje je c = 2,99792·10^8 m/s brzina svjetlosti u vakuumu. Čestični karakter obuhvaća apsorpciju, odnosno emisiju svjetla i na temelju njega se objašnjava fotoelektrični efekt i fotokemijske reakcije, zasnovane na Planckovoj kvantnoj teoriji zračenja. Svjetlo se apsorbira ili emitira u diskretnim jedinicama energije E koji se nazivaju kvanti ili fotoni ($h\nu$), a povezani su s frekvencijom zračenja prema sljedećem izrazu:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \tag{2.62}$$

gdje je h = 6,626·10^{-34} J·s Planckova konstanta proporcionalnosti. Energija jednog mola (6,022·10^{23}) fotona valne duljine λ izražene u nm je:

$$E_\lambda = 6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot \frac{hc}{\lambda} = \frac{119{,}622}{\lambda}\ \mathrm{MJ \cdot mol^{-1}}. \tag{2.63}$$

Spektar elektromagnetskih valova s posebno izdvojenim ultraljubičastim područjem prikazan je na slici 4. UV-C područje (200 – 280 nm) najinteresantnije je za primjenu UV zračenja u obradi vode, jer polutanti kao i drugi otopljeni organski i anorganski spojevi u vodi, apsorbiraju zračenje u tom dijelu UV spektra. Vakuumsko UV područje (100 – 200 nm) je posebno značajno u primjeni naprednih oksidacijskih postupaka budući da voda apsorbira zračenja iz tog dijela spektra sukladno reakciji prikazanoj jednadžbom (2.64), pri čemu nastaju reaktivne vrste koje zatim mogu sudjelovati u razgradnji otopljenih tvari u vodi (nastaje i hidratizirani elektron $\mathbf{e^-_{aq}}$ – tablica 11.).

$$\mathrm{H_2O} \xrightarrow{h\nu\,(\lambda < 190\ \mathrm{nm})} \mathrm{H^\bullet} + \mathrm{HO^\bullet} \tag{2.64}$$

Organski spojevi također apsorbiraju u VUV području, ali u vodenim otopinama glavninu VUV zračenja apsorbira voda zbog njene velike molarne koncentracije (55,5 mol/L) koja je u pravilu milijun puta viša od tipičnih koncentracija otopljenih polutanata.

Tablica 14. prikazuje energije disocijacije nekih jednostrukih veza $\Delta E°$ i odgovarajuće valne duljine λ_D za koje energija fotona odgovara energiji disocijacije veza tj., energiji potrebnoj za njeno homolitičko cijepanje [84].

Veza	$\Delta E^{\circ}_{298\,K}$, kJ · mol^{-1}	λ_D, nm
n-C_3H_7–H	407	294
C_6H_5–H	428	279
H_3C–CH_3	349	343
C_2H_5–OH	382	313
H_3C–C(O)CH_3	328	365
H_3C–Cl	340	352
C_2H_5–NH_2	324	370
C_2H_5–ONO	244	490
C_2H_5O–NO	156	765
$(CH_3)_2N$–NO	170	703
H_2N–NH_2	236	507
OCl–O	265	451
HO–Cl	244	490
HO–OH	211	568

Tablica 14. *Energije disocijacije veze i odgovarajuće valne duljine zračenja*

Bilo koje zračenje valne duljine λ manje od λ_D ($E_\lambda > E_{\lambda D}$) teorijski može dovesti do kidanja odgovarajuće kemijske veze, koje nastaje kao posljedica apsorpcije svjetla. Međutim, da li će do cijepanja veza doći, ovisit će o vjerojatnosti pobuđivanja molekula apsorpcijom fotona, koja ovisi o optičkim svojstvima pojedinih tvari te o vjerojatnosti da će fotoekscitirane molekule dalje reagirati, što se uobičajeno iskazuje kvantnim iskorištenjem Φ (*engl. quantum yield*).

2.1.4.1 Interakcija svjetla i molekula u otopinama

Sukladno prvom zakonu fotokemije tj., Grotthuss-Draperovom zakonu (često se naziva i principom fotokemijske aktivacije), samo ono svjetlo koje molekula apsorbira može dovesti do fotokemijskih promjena u toj molekuli. S druge strane, Beer-Lambertov zakon donosi kvantitativne aspekte apsorpcije svjetla otopljenom tvari i govori da dio svjetla apsorbiran sustavom ne ovisi o ulaznoj spektralnoj snazi zračenja P^0_λ, W·m^{-1}, i da je količina apsorbiranog svjetla proporcionalna broju molekula koje apsorbiraju to zračenje:

$$P_\lambda = P^0_\lambda \cdot 10^{-(\alpha_\lambda + \varepsilon_\lambda c)l}, \qquad (2.65)$$

gdje je P_λ transmitirana spektralna snaga zračenja, P_λ^0 ulazna spektralna snaga zračenja, c, mol·L^{-1}, molarna koncentracija tvari koja apsorbira zračenje, l, m, dužina puta svjetla, α_λ dekadski koeficijent prigušenja medija i ε_λ, m^2·mol^{-1}, dekadski molarni koeficijent apsorpcije (uobičajeno se iskazuje jedinicom L·mol^{-1}·cm^{-1}). Zbroj ($\alpha_\lambda + \varepsilon_\lambda c$) naziva se apsorpcijskim koeficijentom medija a, m^{-1}, i uzima u obzir apsorpciju otopljene tvari i otapala (voda) po jedinici puta zračenja.

Dvije bezdimenzijske veličine, često korištene u spektrofotometriji, **apsorbancija** $\boldsymbol{A_\lambda}$ i **transmitancija** $\boldsymbol{T_\lambda}$, proizlaze iz Beer-Lambertovog zakona:

$$A_\lambda = \log \frac{P_\lambda^0}{P_\lambda} = \left(\alpha_\lambda + \varepsilon_\lambda c\right) l \,, \tag{2.66}$$

$$T_\lambda = \frac{P_\lambda}{P_\lambda^0} = 10^{-A_\lambda} \text{, odnosno } A_\lambda = -\log T_\lambda \,. \tag{2.67}$$

Molarni koeficijent apsorpcije čiste tvari ε_λ ima konstantnu vrijednost za zadanu valnu duljinu i mjera je vjerojatnosti apsorpcije svjetla u interakciji kvanta i molekule. Molarni koeficijent apsorpcije je temeljno fizikalno svojstvo nekog spoja i ovisi o valnoj duljini, otapalu i pH-vrijednosti, ako kromoforna struktura molekule također ovisi o pH-vrijednosti [84]. Prema tome, apsorpcijski spektar neke tvari ovisit će o istim faktorima. Naime, karakteristike apsorpcijskog spektra ovise o molekulskoj strukturi tvari koja apsorbira UV zračenje i o interakciji te tvari i otapala. Većina tvari koje apsorbiraju UV zračenje sadrže dvostruke veze ili konjugirane dvostruke veze koje uključuju ugljik, dušik ili atome kisika i još ih karakteriziraju delokalizirani π-elektroni. Takvi sustavi – fotoaktivni dijelovi molekula preko kojih se unosi energija apsorpcijom svjetla – nazivaju se **kromoforima**.

Tablica 15. prikazuje kromoforne karakteristike tipičnih organskih funkcionalnih skupina – maksimalnu valnu duljinu svjetlosti λ_{max}, približne maksimalne vrijednosti molarnog koeficijenta apsorpcije ε_{max} i odgovarajuće prijelaze elektrona [84].

Kromofor	λ_{max}, nm	ε_{max}, L·mol^{-1}·cm^{-1}	Prijelaz
C–H ili C–C	< 180	1000	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
C=C	180	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
C=C–C=C	220	20000	$\pi \rightarrow \pi^*$
C=O	280	20	$n \rightarrow \pi^*$
C=C–C=O	320	50	$n \rightarrow \pi^*$
C=N	< 220	20	$n \rightarrow \pi^*$
N=N	350	50	$n \rightarrow \pi^*$
N=O	300	100	$n \rightarrow \pi^*$
Ar–NO_2	280	7000	$\pi \rightarrow \pi^*$

Tablica 15. *Kromoforne karakteristike tipičnih organskih funkcionalnih skupina*

2.1.4.2 Pobuđena stanja i fotokemijske reakcije

Drugi zakon fotokemije (Stark-Einsteinov zakon) govori o kemijskim reakcijama induciranim kvantima svjetla. U skladu s tim zakonom može se kazati da svakom pojedinom kvantu zračenja koji se apsorbira u sustavu, odgovara samo jedna pobuđena molekula tvari koja ga je apsorbirala. Drugim riječima, svaki foton može izazvati fotokemijsku reakciju samo jedne molekule pobuđene apsorpcijom fotona. Da li će neka pobuđena molekula dalje reagirati ili će se vratiti u osnovno stanje, ovisit će o trajanju pobuđenog stanja i mogućim intramolekulskim i intermolekulskim interakcijama u sustavu [104].

Elektroni u svom osnovnom stanju pripisuju se orbitalama koje se označavaju sa σ, π, ili n (nevezne orbitale). Kad se, na primjer dovođenjem UV zračenja, elektroni u molekulama pobude, oni prelaze iz popunjenih u nepopunjene orbitale (obično protuvezne). Takvi prijelazi elektrona označavaju se strelicom koja povezuje polaznu i konačnu orbitalu. Na primjer, prijelaz $\pi \rightarrow \pi^*$ označava prijelaz elektrona iz vezne π-orbitale u protuveznu π^*-orbitalu.

Za prijelaz $n \rightarrow \pi^*$ očekuje se da će dogoditi kod molekula koje sadrže atome s neveznim elektronskim parovima poput kisika i dušika (tablica 15.).

Nakon fotoekscitiranja mogući su različiti mehanizmi relaksacije pobuđene molekule. Većina energije tih pobuđenih stanja rasipa se kao toplina u sustavu pri povratku pobuđene molekule u osnovno stanje (*engl. ground state*) kroz neradijacijske procese (povrat bez zračenja) kao što su unutarnja pretvorba (*engl. internal conversion*) i međusustavni prijelaz (*engl. intersystem crossing*). Prijelaz iz pobuđenog stanja u drugo stanje istog multipliciteta naziva

se unutarnjom pretvorbom (singlet u singlet ili triplet u triplet) [104]. Međutim, prijelaz u osnovno stanje može se odvijati uz fotoemisiju energije. Tako je fotoemisija energije pri prijelazu molekule iz pobuđenog singletnog stanja u singletno osnovno stanje ($S_1 \rightarrow S_0$) poznata pod nazivom **fluorescencija**, dok se fotoemisija prilikom prijelaza molekule iz pobuđenog tripletnog stanja u singletno osnovno stanje ($T_1 \rightarrow S_0$) naziva **fosforescencija**.

Primjena fotokemijskih tehnika omogućuje selektivno uvođenje energije u spojeve za razliku od uvođenja toplinske energije s ciljem iniciranja kemijske reakcije. Molekule s odgovarajućim kromoforima apsorbiraju kvante zračenja i mogu ostati u pobuđenom stanju dovoljno dugo da bi mogle reagirati. To se posebno odnosi na molekule koje se iz pobuđenog tripletnog stanja T_1 vraćaju u osnovno stanje znatno sporije nego iz drugih pobuđenih stanja.

2.1.4.3 Kvantno iskorištenje

Kvantno iskorištenje $\boldsymbol{\Phi}$ je najvažniji parametar u procjeni učinkovitosti fotokemijskog procesa. U literaturi postoje nekoliko termina vezanih uz kvantno iskorištenje – osnovno kvantno iskorištenje, kvantno iskorištenje fluorescencije, dekompozicije, pregrađivanja itd. Općenito, za izravni fotokemijski proces u realnim aplikacijama, nije potrebno odrediti sva pojedinačna kvantna iskorištenja koja odgovaraju različitim putovima koja pobuđena stanja mogu slijediti, nego je nužno poznavati reakcijsko kvantno iskorištenje Φ_r (*engl. reaction quantum yield*) koje obuhvaća sve reakcije u zadanim uvjetima koje vode k razgradnji ciljanog polutanta P kao posljedica apsorpcije UV zračenja. Prema tome, kvantno iskorištenje u izravnoj UV fotolizi neke tvari (polutanta) P može se definirati kao omjer broja molekula (množine tvari) tvari P koje podliježu određenoj fotokemijskoj reakciji i broja fotona valne duljine λ koje je tvar P apsorbirala, to jest:

$$\Phi_r(\lambda) = \frac{\text{ukupni broj molova tvari } P \text{ u fotokemijskoj reakciji}}{\text{ukupni broj molova apsorbiranih fotona valne duljine } \lambda}. \qquad (2.68)$$

Kvantno iskorištenje može se izraziti i s aspekta kinetike kao omjer brzine razgradnje tvari P i brzine apsorpcije svjetla:

$$\Phi_r(\lambda) = \frac{-\frac{d[P]}{dt}}{I_a(\lambda)}, \qquad (2.69)$$

gdje je $I_a(\lambda)$, mol·L^{-1}·s^{-1}, brzina kojom tvar P apsorbira svjetlo.

Reakcijsko kvantno iskorištenje Φ_r definira se za monokromatsko zračenje. Može ovisiti o valnoj duljini zračenja, pH-vrijednosti, koncentraciji polutanata, temperaturi, otapalu i sadržaju otopljenog kisika. Kvantno iskorištenje se određuje za konkretnu valnu duljinu i pri vrlo niskim koncentracijama u uvjetima "iščezavajuće apsorpcije" (*engl. vanishing absorption*), pri kojima interakcije između molekula otopljenih tvari nisu značajne [84].

Sljedeća tablica prikazuje podatke o kvantnom iskorištenju u izravnoj UV fotolizi nekih značajnijih onečišćivača [84].

Organski spoj	**$\Phi_r(\lambda)$**	**Eksperimentalni uvjeti**
Tetrakloreten (PCE)	0,84	λ = 253,7 nm (Mertens i von Sonntag, 1995.)
N-nitrozodimetilamin (NDMA)	0,300 ± 0,006	λ = 253,7 nm, pH = 3 – 10 (Stefan et al., 2002.)
Simazin	0,083	λ = 253,7 nm (Nick i Schoeler, 1995.)
Atrazin (ATZ)	0,05	λ = 253,7 nm (Nick i Schoeler, 1995.)
	0,035	λ = 253,7 nm (Bolton i Stefan, 2002.)
4-klorofenol	0,24 ± 0,04	Xe-svjetiljka, pH = 3 – 8 (Ho et al., 1996.)
	0,25	λ = 296 nm (Boule et al., 1982.)

Tablica 16. *Kvantna iskorištenja izravne UV fotolize nekih tipičnih onečišćivača u vodi*

Broj fotona N_λ emitiranih monokromatskim izvorom zračenja energije Q_λ pri nekoj valnoj duljini λ može se izraziti prema jednadžbi (2.70):

$$N_\lambda = \frac{Q_\lambda}{h\nu} = \frac{Q_\lambda}{h\frac{c}{\lambda}} = Q_\lambda \frac{\lambda}{hc}. \tag{2.70}$$

Za polikromatske izvore zračenja, broj emitiranih fotona N, dobiva se integriranjem spektralne distribucije fotona preko cijelog područja valnih duljina [105]:

$$N = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} N(\lambda)\mathrm{d}\lambda = \frac{1}{hc}\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} Q(\lambda)\lambda\mathrm{d}\lambda . \tag{2.71}$$

U primjeni polikromatskih izvora zračenja, ukupan broj apsorbiranih fotona N_a može se izraziti sljedećom jednadžbom:

$$N_a = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} N_a(\lambda)\mathrm{d}\lambda \,. \tag{2.72}$$

Prema tome, za polikromatske izvore zračenja **reakcijska kvantna učinkovitost η** (*engl. reaction quantum efficiency*) definira se kao omjer broja molekula nastalog produkta i broja apsorbiranih fotona N_a:

$$\eta = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi_r(\lambda) N_a(\lambda)\mathrm{d}\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} N_a(\lambda)\mathrm{d}\lambda} \,. \tag{2.73}$$

Kvantna učinkovitost η jednaka je kvantnom iskorištenju Φ samo ako kvantno iskorištenje ne ovisi o valnoj duljini zračenja.

2.1.5 UV/O_3 postupak

UV zračenje također utječe na raspad ozona u vodi i nastajanje visoko reaktivnih hidroksilnih radikala. Prvi korak u dekompoziciji ozona je homoliza molekule O_3 pod djelovanjem UV zračenja:

$$\mathrm{O_3} \xrightarrow{h\nu(\lambda<310\mathrm{nm})} \mathrm{O_2} + \mathrm{O}(^1\mathrm{D}) \,. \tag{2.74}$$

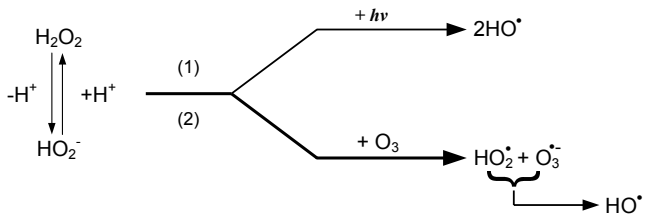
Zatim nastali singletni atom kisika $O(^1D)$ reagira s vodom i nastaju hidroksilni radikali:

$$\mathrm{O}(^1\mathrm{D}) + \mathrm{H_2O} \rightarrow {}^{\bullet}\mathrm{OH} + {}^{\bullet}\mathrm{OH} \,. \tag{2.75}$$

U vodenim otopinama OH radikali se mogu rekombinirati te nastaje vodikov peroksid.
Međutim, zapaženo je da fotoliza otopljenog ozona preko serije reakcija vodi prema nastajanju vodikova peroksida [70, 106]:

$$\mathrm{O_3} + \mathrm{H_2O} \xrightarrow{h\nu} \rightarrow \mathrm{H_2O_2} + \mathrm{O_2} \,. \tag{2.76}$$

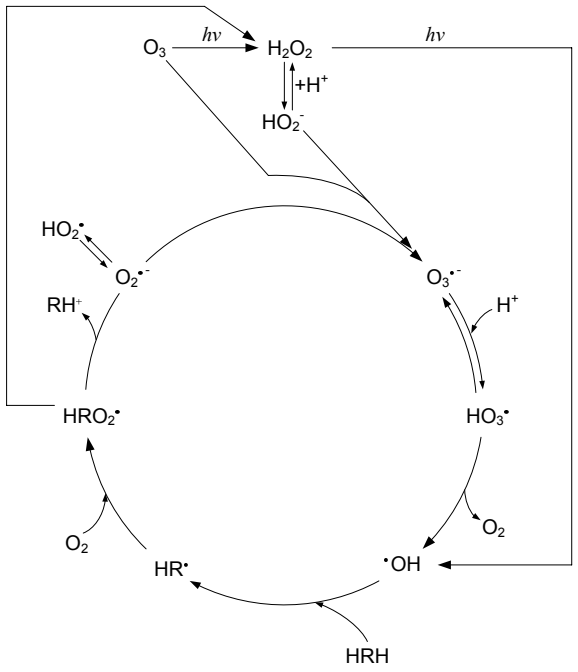
Na ovaj način stvoreni H_2O_2 može biti podvrgnut daljnjoj fotolizi ili se u reakciji s ozonom može dekomponirati, kao što prikazuje sljedeća slika:



Slika 23. *Mogući putovi raspada vodikova peroksida nastalog u UV/O₃ postupku*

U usporedbi s brzinom raspada ozona induciranog hidroperoksidnim ionima, fotoliza vodikova peroksida je vrlo spori proces, stoga je pri neutralnoj pH-vrijednosti reakcijski put 2 vjerojatno glavni put raspada H_2O_2 nastalog u UV/O_3 postupku.

Ozon može reagirati s otopljenim organskim tvarima (HRH), pri čemu može doći do regeneracije vodikova peroksida. Slika 24. prikazuje raspad ozona potaknut UV zračenjem pri 253,7 nm.



Slika 24. *Mehanizam raspada ozona induciran UV zračenjem pri 253,7 nm*

Mehanizam raspada ozona (slika 24.) obuhvaća reakcije koje se mogu prikazati sljedećim jednadžbama:

$$O_3 + H_2O \xrightarrow{hv} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (2.76)$$

$$HO_2^- + O_3 \rightarrow O_3^{\bullet -} + HO_2^{\bullet} \qquad k = 2{,}2 \cdot 10^6 \ \mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}} \qquad (2.25)$$

$$HO_2^{\bullet} \rightleftharpoons O_2^{\bullet -} + H^+ \qquad K_a = 10^{-4{,}8}. \qquad (2.16)$$

Prijelazom elektrona sa superoksidnog radikal aniona ($O_2^{\bullet -}$) na ozon ponovno se formira ozonid radikal anion ($O_3^{\bullet -}$):

$$O_3 + O_2^{\bullet -} \rightarrow O_3^{\bullet -} + O_2 \qquad k = 1{,}6 \cdot 10^9 \ \mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}} \qquad (2.17)$$

$$O_3^{\bullet -} + H^+ \rightleftharpoons HO_3^{\bullet} \qquad k_+ = 5 \cdot 10^{10} \ \mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$$

$$k_- = 3{,}3 \cdot 10^2 \ \mathrm{s^{-1}} \qquad (2.18)$$

$$HO_3^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}OH + O_2 \qquad k = 1{,}4 \cdot 10^5 \ \mathrm{s^{-1}}. \qquad (2.19)$$

Međutim, hidroksilni radikali mogu nastati i fotolizom generiranog vodikovog peroksida:

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} HO^{\bullet} + HO^{\bullet}. \qquad (2.77)$$

U reakciji hidroksilnog radikala s organskom tvari (HRH) oduzimanjem vodikova atoma nastaje voda i organski radikal ($HR^{\bullet}$) koji reagira s kisikom i formira peroksilni radikal ($HRO_2^{\bullet}$):

$$HO^{\bullet} + HRH \rightarrow HR^{\bullet} + H_2O \qquad (2.78)$$

$$HR^{\bullet} + O_2 \rightarrow HRO_2^{\bullet} \qquad (2.79)$$

Iz peroksilnog radikala nastaje superoksidni radikal anion prema sljedećoj jednadžbi:

$$HRO_2^{\bullet} \rightarrow HR^+ + O_2^{\bullet -}. \qquad (2.80)$$

Učinkovitost UV/O_3 postupka u pravilu je viša od sumarne učinkovitosti ozona i UV zračenja. Veličina ovog sinergijskog učinka varira s obzirom na vrstu kontaminanta. Zbog generiranja vodikova peroksida u procesu, zamjetna je sličnost UV/O_3 postupka i perokson postupka s obzirom na reakcijski mehanizam. Međutim, generiranje H_2O_2 u UV/O_3 postupku je prilično nedjelotvorno u usporedbi s elektrokemijskom metodom koja se koristi za dobivanje vodikova peroksida u industriji i može se očekivati da će UV/O_3 postupak u pravilu biti skuplji od O_3/H_2O_2 postupka. Također treba istaknuti da i drugi mehanizmi u primjeni ovog NOP-a mogu pridonijeti ubrzavanju procesa razgradnje organskih spojeva. UV zračenje može voditi prema izravnom pobuđivanju nekih organskih spojeva. Pobuđeni organski spojevi zatim mogu reagirati s molekulama ozona pri čemu nastaju različiti razgradni produkti. Stoga

će učinkovitost ovog mehanizma biti unaprijeđena pri višim koncentracijama ozona [101]. Pri uobičajenim dozama ozona, ozon će konkurirati organskim spojevima u vodi za apsorpciju raspoloživog UV zračenja.

UV/O_3 postupak razvijen je 80-tih godina prošlog stoljeća za obradu otpadnih voda s povišenim sadržajem cijanida. Od tada se često primjenjuje za razgradnju alifatskih i aromatskih kloriranih organskih spojeva.

2.1.6 UV/H_2O_2 postupak

Fotolitičkim cijepanjem veza vodikova peroksida nastaju dva hidroksilna radikala po jednom apsorbiranom fotonu:

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} HO^{\bullet} + HO^{\bullet}. \qquad (2.77)$$

Kvantno iskorištenje Φ u fotolizi vodikova peroksida korištenjem kvanata valne duljine 253,7 nm u 0,1 N perklornoj kiselini je 1,00 pri 25 °C i ne ovisi o koncentraciji vodikova peroksida u rasponu od $2\cdot10^{-5}$ do 0,1 mol·L^{-1}, niti o intenzitetu UV zračenja u rasponu od $4{,}5\cdot10^{-7}$ do $5\cdot10^{-4}$ einstein·L^{-1}·min^{-1} [84].[‡] Kvantno iskorištenje se smanjuje na 0,8 pri 4 °C. Dodatak organskih kiselina također smanjuje kvantno iskorištenje sve do vrijednosti Φ = 0,5 nakon koje postaje neovisno o koncentraciji kiseline, što se može objasniti regeneriranjem dekomponiranog H_2O_2 u tim uvjetima.

Molarni koeficijent apsorpcije ε vodikova peroksida prilično je nizak i pri 254 nm iznosi 18,6 L·mol·$^{-1}$cm^{-1} [75, 102, 106]. Za usporedbu, molarni koeficijent apsorpcije ozona ε pri istoj valnoj duljini iznosi približno 3300 L·mol·$^{-1}$cm^{-1} [84, 106]. To znači da bi se u otopinama koje sadrže tvari koje snažno apsorbiraju kvante zračenja valne duljine 254 nm proizvela dovoljno visoka koncentracija OH radikala, koncentracija vodikova peroksida treba biti prilično visoka. Brzina fotolize H_2O_2 u vodenim otopinama raste s porastom pH-vrijednosti, naročito zbog većeg udjela HO_2^- iona koji pri 254 nm imaju viši molarni koeficijent apsorpcije (ε = 240 L·mol·$^{-1}$cm^{-1}) [75, 106].

Niskotlačne živine svjetiljke najčešći su izvor UV zračenja u UV/H_2O_2 sustavima. Iako se nazivaju živine, svjetiljke su još ispunjene inertnim plinom (najčešće argonom), a mješavina plinova unutar svjetiljke nalazi se pod niskim tlakom od nekoliko stotina paskala. Argon

[‡] Jedan mol fotona ($6{,}022\cdot10^{23}$) naziva se jednim einsteinom.

inicira i održava pražnjenje te pojačava pobudu živinih atoma. U sudarima visokoenergetskih atoma argona i živinih atoma dolazi do prijenosa energije te nastaju živini atomi u pobuđenom stanju. Radijacijska deaktivacija ovih pobuđenih stanja živinih atoma u osnovno stanje rezultira spektralnom distribucijom emitiranog svjetla i to većinom na 253,7 nm (85 – 90%) i otprilike 7 – 10% na 184,9 nm. Zračenje kvanata 184,9 nm propušta visokokvalitetno kvarcno staklo, ali se pri ulasku u vodu apsorbira unutar nekoliko milimetara (ε = 0,03135 $L \cdot mol^{\cdot -1} cm^{-1}$) [84].

Prema tome, zbog vrlo niskog koeficijenta apsorpcije H_2O_2 pri 254 nm, primjena niskotlačnih živinih UV svjetiljki u UV/H_2O_2 postupku zahtjeva prilično visoke doze vodikova peroksida za generiranje dovoljne količine OH radikala. Međutim, visoke doze peroksida djeluju nepovoljno na ukupnu učinkovitost procesa jer dolazi do hvatanja OH radikala vodikovim peroksidom:

$$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \tag{2.81}$$

$$HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO^{\bullet} + H_2O + O_2 \tag{2.82}$$

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \tag{2.83}$$

$$HO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 \tag{2.84}$$

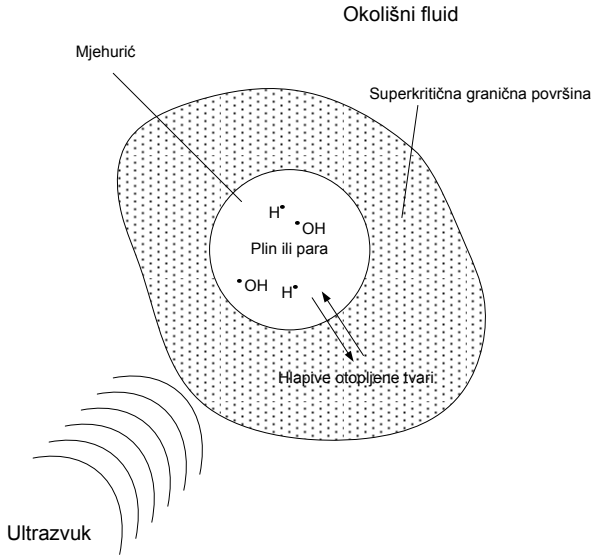
Reakcije (2.81) i (2.84) troše OH radikale i smanjuju učinkovitost NOP-a, a nastali $HO_2^{\bullet}$ radikal je manje reaktivan od OH radikala. U svakom slučaju, potrebno je odrediti optimalnu koncentraciju vodikova peroksida kako bi se izbjegle visoke doze vodikova peroksida koje ionako ne pridonose poboljšanju učinkovitosti UV/H_2O_2 postupka.

S druge strane, da bi se nadvladale poteškoće vezane uz vrlo niski molarni koeficijent apsorpcije vodikova peroksida pri 254 nm, neki istraživači preporučuju primjenu živinih svjetiljki srednjeg tlaka ili primjenu ksenonovih UV svjetiljki-bljeskalica (*engl. xenon flashlamp*) visokog intenziteta čije se spektralne karakteristike mogu prilagoditi apsorpcijskim karakteristikama vodikova peroksida.

UV/H_2O_2 tehnologija je jedna od najstarijih naprednih oksidacijskih tehnologija i uspješno se primjenjuje za uklanjanje kontaminanata u industrijskim otpadnim vodama koji uključuju klorirane organske alifatske i aromatske spojeve, fenole (klorirane i supstituirane), pesticide i razna bojila. Vrlo bitna prednost UV/H_2O_2 postupka nad UV/O_3 i perokson postupkom očituje se u obradi voda s povišenim sadržajem bromida pri kojoj ne dolazi do stvaranja bromatnog aniona.

2.1.7 Ultrazvuk velike snage i akustična kavitacija

Ultrazvučno ozračivanje kapljevina uzrokuje visokoenergetske kemijske reakcije koje često prati emisija svjetla – sonoluminiscencija (*engl. sonoluminescence*). Fenomen akustične kavitacije (*engl. acoustic cavitation*) tj., nastajanje, rast i implozivno urušavanje mjehurića u kapljevini djelovanjem ultrazvuka velike snage, odgovoran je za ultrazvučnu kemiju i sonoluminiscenciju. Tijekom akustične kavitacije, pri urušavanju mjehurića lokalno nastaju visoke temperature (5000 K) i tlakovi (1000 bar) u vrlo kratkom vremenu (< 1 μs) [60, 107]. Kompresija plina generira toplinu pri čemu dolazi do porasta temperature. Kompresija nastalih mjehurića tijekom akustične kavitacije je brža od prijenosa topline i stoga lokalno nastaju kratkoživuća "vruća mjesta" (*engl. hot-spot*) u kapljevini. Općenito prevladava mišljenje da su ta mjesta izvori homogene ultrazvučne kemije.
Sljedeća slika shematski prikazuje generirani mjehurić pare (ili plina) koji nastaje djelovanjem ultrazvuka i karakteristična područja značajna za odvijanje kemijskih reakcija.



Slika 25. *Shematski prikaz mjehurića nastalog u kapljevini djelovanjem ultrazvuka velike snage i karakterističnih područja značajnih za odvijanje kemijskih reakcija*

Djelovanje ultrazvuka prolaskom kroz kapljevinu očituje se u uzastopnoj cikličkoj izmjeni kompresije i ekspanzije. U ekspanzijskom dijelu ciklusa ultrazvuk djeluje na molekule kapljevine na način da ih odmiče jedne od drugih i ako vlačno naprezanje lokalno premaši vlačnu čvrstoću kapljevine, doći će do formiranja šupljine. Šupljine uglavnom nastaju na

slabim mjestima u kapljevini, na tzv. kavitacijskim jezgrama – plinom ispunjene pukotine na suspendiranim tvarima u kapljevini ili zatečeni tranzijentni mikromjehurići nastali u prethodnim kavitacijama.

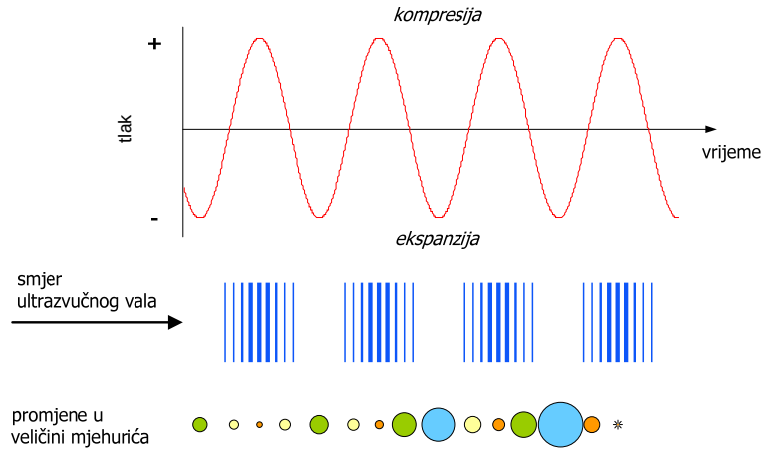
Ekspanzijski dio ultrazvučnog polja uzrokuje nagli rast nastalih šupljina pri čemu se formiraju parom i plinom ispunjene šupljine, tj. mjehurići. Jednom stvoreni, mali plinski mjehurići će daljnjim ultrazvučnim ozračivanjem apsorbirati energiju zvučnog vala i rasti. Rast mjehurića ovisi o intenzitetu ultrazvuka. Pri djelovanju ultrazvuka visokog intenziteta, mali mjehurić može rasti vrlo brzo i ako se ekspanzija šupljine odvija dovoljno brzo tijekom ekspanzijske polovice jednog ciklusa, mjehurić neće imati dovoljno vremena za ponovnu kompresiju tijekom kompresijske polovice akustičnog ciklusa.

Pri nižim akustičnim intenzitetima također dolazi do rasta šupljina, ali sporijim procesom koji se naziva rektificiranom difuzijom (*engl. rectified diffusion*). Pod takvim okolnostima šupljina će oscilirati u veličini tijekom mnogih ekspanzijskih i kompresijskih ciklusa. Za vrijeme takvih oscilacija količina plina ili pare u mjehuriću ovisit će o njegovom oplošju koje je neznatno veće tijekom ekspanzijskog dijela ciklusa. Rast mjehurića je prema tome neznatno veći tijekom svake pojedinačne ekspanzije, nego što je njegovo sažimanje za vrijeme kompresije. Stoga će mjehurić tijekom brojnih akustičnih ciklusa rasti. Rastuća šupljina može konačno postići kritičnu veličinu pri kojoj može učinkovito apsorbirati energiju ultrazvuka. Ta kritična veličina (rezonantna veličina) ovisi o kapljevini i frekvenciji ultrazvuka. Na primjer, pri frekvenciji ultrazvuka od 20 kHz, približna vrijednost kritične veličine iznosi 170 μm [108].

Takav mjehurić, ako je u fazi s ultrazvučnim poljem, može rapidno rasti tijekom svakog pojedinog ekspanzijskog dijela ciklusa. Kad mjehurić jednom postane prevelik, više ne može učinkovito apsorbirati energiju ultrazvučnog polja. Bez unosa energije mjehurić se više ne može održati, okolišna kapljevina nasrne na mjehurić i on se uruši (slika 26.).

Razvijanje enormno visokih lokalnih temperatura i tlakova kao i postizanje izvanredno velikih brzina dovođenja i odvođenja topline tijekom kavitacijskog urušavanja, govori o tome da primjena ultrazvuka omogućuje neobične mehanizme za nastajanje visokoenergetskih kemijskih reakcija.

Slika 26. prikazuje napredovanje ultrazvučnog vala, pripadajući rast kavitacijskog mjehurića i implozivno urušavanje.



Slika 26. *Akustično generiranje i implozivno urušavanje kavitacijskog mjehurića*

Oscilacije plinskog mjehurića upravljane ultrazvučnim poljem uobičajeno se opisuju Rayleigh-Plessetovom jednadžbom, odnosno češće njenom modificiranom formom – Gilmoreovom jednadžbom:

$$R\left(1-\frac{U}{C}\right)\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}t^2}+\frac{3}{2}\left(1-\frac{U}{3C}\right)\left(\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t}\right)^2-\left(1+\frac{U}{C}\right)H-\frac{R}{C}\left(1-\frac{U}{C}\right)\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=0\,. \quad (2.85)$$

U ovoj nelinearnoj diferencijalnoj jednadžbi drugog reda R, m, je radijus mjehurića, a U, m·s^{-1}, brzina stijenke mjehurića. Vrijednosti entalpije H, J·kg^{-1}, uz stijenku mjehurića i lokalne brzine zvuka C, m·s^{-1}, mogu se izraziti primjenom Taitove jednadžbe stanja za kapljevine:

$$H=\frac{n}{n-1}\frac{A^{\frac{1}{n}}}{\rho_\infty}\left[\left(p(R)+B\right)^{\frac{n-1}{n}}-\left(p_\infty(t)+B\right)^{\frac{n-1}{n}}\right], \quad (2.86)$$

$$C=\left[c_\infty^2+(n-1)H\right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.87)$$

gdje je c_∞, m·s^{-1}, neporemećena brzina zvuka u kapljevini, a A, B i n su konstante koje za vodu iznose A = 3001 bar, B = A - 1, n = 7 [60]. Član $p_\infty(t)$, Pa, je tlak u neporemećenoj kapljevini dovoljno daleko od mjehurića, dok se tlak uz stijenku mjehurića $p(R)$, Pa, uz pretpostavku idealnog plina može izraziti na sljedeći način:

$$p(R) = \left(p_0 + \frac{2\sigma}{R} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu U}{R}, \qquad (2.88)$$

gdje je R_0, m, početni radijus mjehurića pri $t = 0$, p_0, Pa, okolišni tlak, σ, N/m, površinska napetost, μ, Pa·s, dinamički viskozitet i γ politropski eksponent.

Primjenjivost Gilmoreove jednadžbe na izdvojeni kavitacijski mjehurić je eksperimentalno potvrđena [107].

U većini istraživanja primjene ultrazvuka velike snage za razgradnju kemijskih spojeva (onečišćivača) u vodi usvojen je "hot-spot" koncept s ciljem tumačenja eksperimentalnih rezultata [109-111]. Ova teorija razmatra sonokemijske reakcije kao izrazito heterogene reakcije u kojima se reaktivne vrste i toplina generiraju u jasno definiranom mikroreaktoru koji obuhvaća tri područja u kojima se zbivaju kemijske reakcije: 1) unutar kavitacijskog mjehurića, 2) granično područje između plinske faze kavitacijskog mjehurića i okolišne kapljevine i 3) područje neporemećene kapljevine pri okolišnoj temperaturi (slika 25.). Primarni proces unutar kavitacijskog mjehurića je nastajanje hidroksilnih i vodikovih radikala u termolizi molekula vode pri visokim temperaturama i tlakovima. OH radikali mogu migrirati u granično područje i reagirati s drugim tvarima ili mogu napustiti granično područje i završiti u neporemećenoj kapljevini (*engl. bulk liquid*) gdje kratkotrajno egzistiraju, ali se mogu detektirati na kemijski način hvatanjem s nekom tvari (dozimetrija). Jednako tako, neke hlapive tvari mogu prodrijeti u kavitacijsku šupljinu i biti podvrgnute pirolitičkoj razgradnji u uvjetima ekstremno visokih temperatura i tlakova.

U graničnom području vladaju tlakovi i temperature čije vrijednosti nadvisuju kritičnu točku vode (373,99 °C, 22,064 MPa [63]) što se odražava u promjeni njene gustoće, viskoziteta i ionske jakosti. U ovim jedinstvenim uvjetima voda je superkritičan fluid. Superkritična oksidacija, oksidacija putem OH radikala i hidroliza glavni su degradacijski putovi u ovom području.

Generirani radikali mogu reagirati međusobno pri čemu nastaju nove molekule ili novi radikali, ili mogu difundirati u neporemećenu kapljevinu i poslužiti kao oksidacijsko sredstvo. Otprilike samo 10% vodikovih i hidroksilnih radikala nastalih pirolizom vodene pare stignu do kapljevite faze [112] gdje mogu stupiti u redoks reakcije s otopljenim tvarima na isti način kao i u prethodno opisanim reakcijama drugih naprednih oksidacijskih postupaka.

Jednadžbe (2.89) – (2.95) prikazuju nastajanje slobodnih radikala, radikalske reakcije i formiranje kisika i vodikova peroksida u ekstremnim uvjetima koji vladaju prilikom implozivnog urušavanja kavitacijskog mjehurića.

$$H_2O \xrightarrow{)))))} H^\bullet + HO^\bullet \tag{2.89}$$

$$HO^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O_2 \tag{2.90}$$

$$H^\bullet + O_2 \rightarrow HO_2^\bullet \tag{2.91}$$

$$H^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 \tag{2.92}$$

$$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \tag{2.93}$$

$$H^\bullet + H^\bullet \rightarrow H_2 \tag{2.94}$$

$$H^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O \tag{2.95}$$

Kako se generiranje radikala odvija pri ekstremno visokim temperaturama, može se pretpostaviti da će pri nekoj maksimalnoj temperaturi tijekom urušavanja kavitacijskog mjehurića nastati najviše radikala.

Jednadžba gibanja stijenke mjehurića prilikom urušavanja zbog vanjskog tlaka p_e može se prikazati sljedećom diferencijalnom jednadžbom [113]:

$$R\frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3}{2}\left(\frac{dR}{dt}\right)^2 = \frac{1}{\rho}\left(p_{bub} - p_e - \frac{2\sigma}{R}\right), \tag{2.96}$$

gdje je p_{bub} tlak unutar mjehurića radijusa R, a p_e vanjski tlak (suma hidrostatskog i akustičnog tlaka). Uz pretpostavku adijabatske kompresije idealnog plina dobiva se sljedeća veza:

$$p_{bub} = p_i\left(\frac{R_{max}}{R}\right)^{3\kappa}, \tag{2.97}$$

u kojoj je p_i inicijalni tlak plina u mjehuriću radijusa R_{max}, a κ izentropski eksponent.

Pretpostavljajući konstantnu vrijednost vanjskog tlaka p_e tijekom urušavanja mjehurića i zanemarujući površinsku napetost, jednadžba (2.96) poprima oblik:

$$R\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}t^2}+\frac{3}{2}\left(\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t}\right)^2=\frac{1}{\rho}\left[p_\mathrm{i}\left(\frac{R_\mathrm{max}}{R}\right)^{3\kappa}-p_\mathrm{e}\right]. \tag{2.98}$$

Za razliku od Rayleighevog originalnog primjera urušavanja šupljine, mjehurić opisan ovom jednadžbom oscilirat će između dvije ekstremne vrijednosti radijusa R_max i R_min. Pri tim ekstremnim vrijednostima brzina stijenke mjehurića je očito jednaka nuli, tj. $\mathrm{d}R/\mathrm{d}t = 0$. Nakon integriranja jednadžbe (2.98) i uvrštavanja rubnog uvjeta $\mathrm{d}R/\mathrm{d}t = 0$ dobiva se sljedeća jednadžba:

$$p_\mathrm{e}\left(Z-1\right)\left(\kappa-1\right)=p_\mathrm{i}\left(Z^\kappa-Z\right), \tag{2.99}$$

gdje je $Z = (R_\mathrm{max}/R)^3$. Za bilo koju malu vrijednost radijusa R (tj., R_min), Z će biti izrazito velik te se $(Z - 1)$ može aproksimirati sa Z. Uvođenjem te aproksimacije jednadžba (2.99) poprima oblik:

$$Z=\left(\frac{R_\mathrm{max}}{R}\right)^3=\left[\frac{p_\mathrm{e}\left(\kappa-1\right)}{p_\mathrm{i}}\right]^{\frac{1}{\kappa-1}}. \tag{2.100}$$

Iz jednadžbe stanja idealnog plina i jednadžbe adijabate slijedi izraz (2.101):

$$\frac{T}{T_\mathrm{i}}=\left(\frac{R_\mathrm{max}}{R}\right)^{3(\kappa-1)}. \tag{2.101}$$

Gdje je T_i temperatura pri inicijalnom tlaku plina p_i u mjehuriću volumena V_max. Povezivanjem jednadžbi (2.100) i (2.101) te uz uvjet da je pri $R = R_\mathrm{min}$, $T = T_\mathrm{max}$ dobiva se konačno izraz za maksimalnu temperaturu:

$$T_\mathrm{max}=T_\mathrm{i}\frac{p_\mathrm{e}(\kappa-1)}{p_\mathrm{i}}. \tag{2.102}$$

Primjenom jednadžbe (2.102) može se približno izračunati maksimalna temperatura koja se razvija u trenutku implozivnog urušavanja kavitacijskog mjehurića. Na primjer, vrijednost izentropskog eksponenta za helij je $\kappa = 1{,}66$ (tablica 17.) te uz pretpostavku omjera tlakova $p_\mathrm{e}/p_\mathrm{i} = 15$ i inicijalne temperature $T_\mathrm{i} = 300$ K, maksimalna temperatura T_max iznosit će 2970 K, dok će maksimalna temperatura za slučaj zasićenja otopine metanom ($\kappa = 1{,}31$) pri istim

uvjetima tlaka i temperature biti T_{max} = 1395 K. Ovo ilustrira važnost utjecaja izentropskog eksponenta κ na određivanje maksimalne temperature pri urušavanju mjehurića. Međutim, na vrijednost maksimalne temperature unutar mjehurića također utječe i toplinska vodljivost plina kojim je otopina zasićena tijekom ultrazvučnog ozračivanja. Prema tome, na konačnu koncentraciju nastalih radikala tijekom implozivnog urušavanja mjehurića utječu fizikalna svojstva plinova kojim je otopina zasićena. Kako među plinovima prikazanim u tablici 17. argon ima najveći izentropski eksponent i najniži koeficijent toplinske vodljivosti, očekuje se da će primjena ultrazvuka velike snage u vodenim otopinama zasićenim argonom generirati najviše OH radikala, jer se pri višim kavitacijskim temperaturama odvija intenzivnija homoliza molekula vode. Izentropski eksponenti i koeficijenti toplinske vodljivosti prikazanih plinova u tablici 17. preuzeti su iz literature [63, 114].

Plin	**Koeficijent toplinske vodljivost (λ), $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$**	**Izentropski eksponent (κ)**
Dušik	0,0258	1,40
Kisik	0,0263	1,39
Argon	0,0179	1,66
Helij	0,1500	1,66
Metan	0,0341	1,31
Zrak	0,0262	1,40

Tablica 17. *Koeficijenti toplinske vodljivosti i izentropski eksponenti nekih plinova*

2.2 KALORIMETRIJA I DOZIMETRIJA U ULTRAZVUČNOJ KEMIJI

Osim homolitičke disocijacije molekule H_2O u pirolizi vodene pare unutar kavitacijskog mjehurića (jednadžba (2.89)), dekompozicija molekule vode može se predočiti sljedećom reakcijom [115]:

$$H_2O \rightarrow H_2 + O\,. \tag{2.103}$$

Pri visokim temperaturama nastali kisikovi atomi u velikom broju prelaze u OH radikale:

$$O + H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + HO^{\bullet}\,. \tag{2.104}$$

OH radikali mogu nastajati i u reakciji vodikovih atoma (nastalih termolizom vode) i molekula vode sukladno sljedećoj jednadžbi:

$$H^{\bullet} + H_2O \rightarrow H_2 + HO^{\bullet}. \qquad (2.105)$$

U skladu s ovim reakcijama, u parnoj fazi unutar kavitacijskog mjehurića nastajat će značajno veća količina OH radikala u odnosu na vodikove radikale. Daljnje reakcije nastalih radikalskih vrsta prikazane su jednadžbama (2.90) – (2.95). Množina slobodnih radikala i drugih kemijskih vrsta nastalih u akustičnoj kavitaciji ovise značajno o mnogim parametrima poput snage ultrazvuka i njegove frekvencije, temperature otopine i sadržaja otopljenih plinova, prisutnosti hvatača radikala u otopini, izvedbe reaktora i njegova spoja sa sustavom pretvarač-pobuđivač-rog i dr. Stoga postoji velika potreba za povezivanjem učinkovitosti sonokemijske reakcije s energijom ultrazvuka koja ju je potaknula.

2.2.1 Kalorimetrijsko mjerenje snage ultrazvuka

Izmjenično električno polje (najčešće u rasponu od 20 do 50 kHz) proizvodi mehaničke vibracije u pretvaraču, koje se dalje prenose vibracijama sonde (roga) u sustav kao ultrazvuk frekvencije primijenjenog električnog polja. Učinkovitost pretvorbe energije ultrazvuka ovisi o već spomenutom sklopu reaktora sa sustavom za generiranje ultrazvuka željene frekvencije i snage, koji snažno ovisi o geometriji sklopa i faktorima kao što su visina otopine u reaktoru, izvedba dna reaktora, dubina uronjenosti roga u otopini itd. Ulazna električna snaga ne donosi preciznu informaciju o ultrazvučnoj snazi unesenoj u sustav jer pretvorba energije ovisi o pretvaraču (*engl. transducer*). Za određivanje snage ultrazvuka disipirane u otopini najčešće se primjenjuje **kalorimetrija** koja obuhvaća mjerenje inicijalne brzine rasta temperature $(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)|_{t\,=\,0}$ koji nastaje u sustavu djelovanjem ultrazvuka velike snage [115-117]. Kalorimetrijsko određivanje (procjenjivanje) količine ultrazvučne snage unesene u sustav temelji se na pretpostavci da se gotovo sva predana mehanička energija pretvara u toplinu. No, budući da je toplina koja se javlja u kalorimetrijskom mjerenju zapravo oblik neiskorištene energije, ona ne predstavlja sasvim ispravno apsorbiranu akustičnu energiju, ali je trenutno najprikladnija mjera za njeno kvantificiranje [117].

Snaga P ultrazvuka raspršena u kapljevini reaktora (vodi) računa se prema sljedećoj jednadžbi:

$$P = \left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right) c_{\mathrm{w}} m, \qquad (2.106)$$

gdje je c_{w}, $\mathrm{J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}}$, specifični toplinski kapacitet vode, m, kg, masa vode, a $\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$, $\mathrm{K \cdot s^{-1}}$, inicijalna brzina porasta temperature pri t = 0. Kalorimetrijsko mjerenje snage provodi se

praćenjem rasta temperature T tijekom vremena t. Kimura i suradnici su za praćenje rasta temperature koristili termopar uronjen u vodu reakcijske posude i sve pokuse izvodili u trajanju od 30 s. Osim toga, mjerenje snage ultrazvuka izvodili su pri različitim početnim temperaturama vode (4 – 40 °C), različitim volumenima vode (30 – 100 mL) i različitim oblicima reakcijskih posuda. Prije pokretanja eksperimenta, voda unutar reakcijske posude bila je termostatirana na odgovarajuću temperaturu. Rezultati ovog istraživanja pokazali su da ne postoji utjecaj početne temperature na kalorimetrijsko određivanje snage ultrazvuka, tj. da dT/dt nije ovisan o izboru početne temperature u rasponu od 4 do 40 °C. Ovaj fenomen tumači se činjenicom da su varijacije u kavitacijskom pragu za vodu temperature manje od 50 °C vrlo male [116].

Druga metoda za opisivanje snage ultrazvuka raspršene u sustavu obuhvaća **kemijske dozimetrijske sustave** kojima se prati ultrazvučno generiranje pojedinih kemijskih vrsta. Standardni sustav, tzv. Weisslerova reakcija zasniva se na oslobađanju molekulskog klora raspadom tetrakloruglji ka (CCl_4) pod djelovanjem ultrazvuka velike snage u vodenoj otopini tetrakloruglji ka i kalijevog jodida (KI). Oslobođeni molekulski klor oksidira ione jodida u molekulski jod, a koncentracija nastalog molekulskog joda određuje se titracijom s natrijevim tiosulfatom ($Na_2S_2O_3$) uz dodatak vodene otopine škroba [116]. Ove se reakcije mogu prikazati sljedećim kemijskim jednadžbama:

$$CCl_4 + H_2O \rightarrow Cl_2 + CO + 2HCl \tag{2.107}$$

$$Cl_2 + 2I^- \rightarrow I_2 + 2Cl^- \tag{2.108}$$

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}\,. \tag{2.109}$$

Hua i Hoffmann su ispitivali utjecaj ultrazvuka velike snage (f = 20 kHz; P = 135 W) na kinetiku raspada tetrakloruglji ka s posebnim osvrtom na reakcijski mehanizam [118]. Rezultati tog istraživanja pokazali su značajnu brzinu raspada CCl_4, s konstantom brzine dekompozicije CCl_4 prvog reda u rasponu od 10^{-2} do 10^{-3} s^{-1}.

Osim Weisslerove reakcije koriste se i drugi dozimetrijski sustavi poput Frickeovog (dobro uhodana metoda u radijacijskoj kemiji) i sustavi koji se temelje na ultrazvučnom generiranju HNO_3, H_2O_2 ili 2-hidroksitereftalatnog aniona (2-hidroksi-1,4-benzendikarboksilat) [117]. Zajedničko obilježje svih dozimetrijskih sustava je da se iskorištenje pojedine reakcije inducirane ultrazvukom velike snage u određenom vremenu, promatra kao mjera snage ultrazvuka unesene u sustav. Međutim, njihova značajnija primjena je u procjeni učinkovitosti primjene ultrazvuka velike snage za generiranje OH radikala.

2.2.2 Kemijski dozimetrijski sustavi za procjenu sadržaja OH radikala nastalih primjenom ultrazvuka velike snage

Kemijski dozimetrijski sustavi omogućuju izravan uvid u učinkovitost pojedinog naprednog oksidacijskog postupka. Frickeov dozimetrijski sustav i sustav zasnovan na hidroksilaciji tereftalatnog iona OH radikalima, iako izvorno razvijeni za dozimetriju ionizirajućeg zračenja, mogu se uspješno primijeniti u kvantificiranju OH radikala nastalih i u drugim naprednim oksidacijskim postupcima. Pored mnogih pojava vezanih uz primjenu ultrazvuka velike snage, s aspekta primjene ultrazvuka u NOP-u, najzanimljivije je nastajanje OH radikala u silovitom urušavanju kavitacijskog mjehurića. Slobodni radikali ($HO^{\bullet}$ i $H^{\bullet}$) stvoreni u plinskoj fazi mogu međusobno reagirati prema jednadžbama (2.90), (2.94) i (2.95), ali nezanemarivi dio radikala može prijeći iz plinske u kapljevitu fazu gdje mogu reagirati s prisutnim otopljenim tvarima [119]. Isto tako, hlapive tvari prisutne u otopini mogu tijekom ekspanzije kavitacijskog mjehurića završiti u njemu (slika 25.) i naknadno biti podvrgnute termalnoj razgradnji.

Prema tome, za kvantificiranje OH radikala nastalih tijekom sonolize treba primijeniti samo one kemijske spojeve koji zbog niske hlapivosti ne mogu prijeći u plinsku fazu unutar mjehurića i pretrpjeti pirolitički raspad. Sukladno tome, u praksi se najviše primjenjuje Frickeov, jodidni i tereftalatni dozimetar [115, 119-123].

2.2.2.1 Frickeova dozimetrija

Dozimetrijska otopina priprema se (prema standardu ASTM E 1026 – 04) otapanjem 0,392 g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2{\cdot}6H_2O$ (amonij-željezo(II)-sulfat) i 0,058 g NaCl u 12,5 mL 0,4 $mol{\cdot}L^{-1}$ H_2SO_4 i daljnjim razrjeđivanjem zrakom zasićenom 0,4 $mol{\cdot}L^{-1}$ H_2SO_4 do volumena od 1 L.

U reakciji s hidroksilnim radikalima dvovalentno željezo se oksidira u trovalentno:

$$HO^{\bullet} + Fe^{2+} + H^{+} \rightarrow Fe^{3+} + H_2O\,. \qquad (2.110)$$

Rekombinacijom OH radikala nastali vodikov peroksid (jednadžba (2.90)) također oksidira Fe^{2+} u Fe^{3+}:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} + H^{+} \rightarrow Fe^{3+} + H_2O + HO^{\bullet}\,. \qquad (2.111)$$

Koncentracija nastalog Fe^{3+} određuje se spektrofotometrijski.

U skladu s prethodnim jednadžbama, G vrijednost za Frickeovu dozimetriju može se izraziti na sljedeći način:

$$G(\mathrm{Fe}^{3+}) = G(\mathrm{HO}^{\bullet})_{\mathrm{F}} + 2G(\mathrm{H_2O_2})_{\mathrm{F}}. \qquad (2.112)$$

Prema jednadžbi (2.111) vodikov peroksid oksidira dvovalentno željezo, ali pritom nastaje i OH radikal koji prema jednadžbi (2.110) također oksidira dvovalentno željezo u trovalentno. Dakle, jedan mol H_2O_2 generira 2 mola trovalentnog željeza. Pri zasićenju otopine s kisikom, u reakciji s H atomom nastaje hidroperoksilni radikal $HO_2^{\bullet}$ (jednadžba (2.91)) koji također oksidira Fe^{2+} prema sljedećoj jednadžbi:

$$\mathrm{HO_2^{\bullet}} + \mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{H}^{+} \rightarrow \mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{H_2O_2}. \qquad (2.113)$$

Sukladno kemijskoj jednadžbi (2.113), doprinos $HO_2^{\bullet}$ može se napisati kao:

$$3G(\mathrm{HO_2^{\bullet}})_{\mathrm{F}}. \qquad (2.114)$$

Prema tome, ako je otopina zasićena kisikom, izraz (2.112) može se proširiti za doprinos hidroperoksilnog radikala u oksidaciji dvovalentnog željeza, čime se dobiva konačna G vrijednost za Frickeovu dozimetriju:

$$G(\mathrm{Fe}^{3+}) = G(\mathrm{HO}^{\bullet})_{\mathrm{F}} + 2G(\mathrm{H_2O_2})_{\mathrm{F}} + 3G(\mathrm{HO_2^{\bullet}})_{\mathrm{F}}. \qquad (2.115)$$

Iz navedenih reakcija očito je da je količina OH radikala, nastalih primjenom ultrazvuka velike snage u Frickeovoj otopini zasićenoj kisikom, jednaka jednoj šestini količine generiranih Fe^{3+} iona.

Iida i sur. su primjenom ultrazvuka ulazne snage P_{in} = 100 W i frekvencije f = 130 kHz u zrakom zasićenoj Frickeovoj otopini pri 20 °C dobili vrijednost $G(Fe^{3+})$ = 12,7·10^{-10} mol·J^{-1} [115], dok su Mark i sur. ultrazvukom ulazne snage P_{in} = 100 W i frekvencije f = 321 kHz dobili G vrijednost $G(Fe^{3+})$ = 32,7·10^{-10} mol·J^{-1} [119].

2.2.2.2 Jodidna dozimetrija

Kao dozimetrijska otopina najčešće se koristi 2-postotna vodena otopina kalijevog jodida.

U ovom dozimetrijskom sustavu generirani OH radikali oksidiraju jodidne ione tvoreći molekulski jod. U suvišku jodidnih iona u otopini, dolazi do njihove oksidacije nastalim jodom pri čemu nastaje trijodidni anion (I_3^-) čija se apsorbancija prati spektrofotometrijski na 352 nm:

$$HO^{\bullet} + I^{-} \rightarrow I + OH^{-} \tag{2.116}$$

$$I_2 + I^{-} \rightleftharpoons I_3^{-}. \tag{2.117}$$

Kako jedan mol OH radikala generira 0,5 mola I_2, G vrijednost jodidne dozimetrije iznosi:

$$G(I_3^{-}) = 0{,}5G(HO^{\bullet})_I. \tag{2.118}$$

Vodikov peroksid nastao dimerizacijom OH radikala reagira vrlo sporo s jodidnim anionom. Međutim, uz dodatak katalizatora poput molibdatnih iona (MoO_4^{2-}) reakcija se ubrzava i može se prikazati na sljedeći način:

$$H_2O_2 + 2I^{-} + 2H^{+} \rightarrow I_2 + 2H_2O. \tag{2.119}$$

Dodavanje molibdata u otopinu omogućuje da se iz istog uzorka odredi količina OH radikala i količina H_2O_2. Modificirana G vrijednost uz dodatak molibdata iznosi:

$$G(I_3^{-})_m = 0{,}5G(HO^{\bullet})_I + G(H_2O_2)_I. \tag{2.120}$$

U ovom slučaju množina OH radikala generiranih ultrazvukom velike snage odgovara jednoj trećini množine nastalih I_3^{-} iona.

Primjenjivost jodidne dozimetrije ovisi o pH-vrijednosti i treba se izvoditi u rasponu pH-vrijednosti od 4 do 7 [115]. Razlog tome je što se u lužnatim otopinama (iznad pH 8) smanjuje apsorbancija kojom se prati I_3^{-} ion, zbog toga što u tim uvjetima trijodidni anion stupa u reakciju s vodikovim peroksidom u skladu sa sljedećom reakcijom:

$$H_2O_2 + I_3^{-} \rightarrow 3I^{-} + O_2 + 2H^{+}. \tag{2.121}$$

S druge strane, u kiselim otopinama jodidni anion se oksidira kisikom prema sljedećoj reakciji:

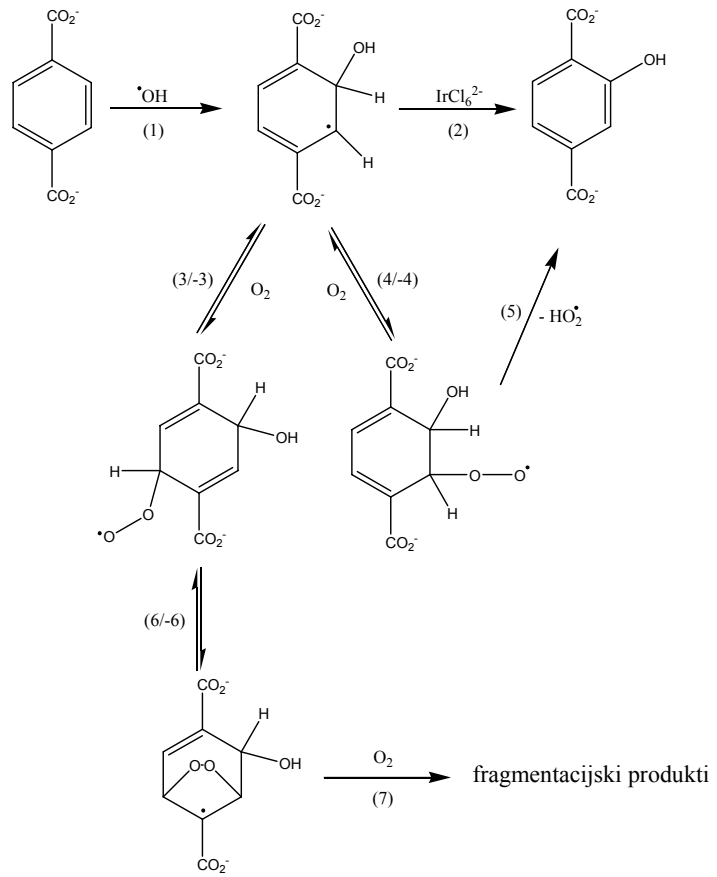
$$2H^{+} + 2I^{-} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow I_2 + H_2O. \tag{2.122}$$

Tipična G vrijednost koja se dobiva primjenom jodidne dozimetrije pri istim uvjetima kao i u Frickeovoj dozimetriji je $G(I_3^{-}) = 5{,}5 \cdot 10^{-10}$ mol·J^{-1} [115].

2.2.2.3 Tereftalatna dozimetrija

Opis pripreme vodene otopine tereftalne kiseline namjerno je izostavljen u ovom dijelu jer je detaljno prikazan u 3. poglavlju disertacije.

U lužnatim vodenim otopinama 1,4-benzendikarboksilna kiselina (tereftalna kiselina) disocira na tereftalatne anione koji reagiraju s OH radikalima tvoreći visoko fluorescentne 2-hidroksitereftalatne ione (2-HTA). Mehanizam koji vodi k nastajanju ovog produkta vrlo je kompleksan, ali je rasvijetljen i objavljen 1996. godine u radu Fanga i suradnika [120]. Glavne aspekte ovog reakcijskog mehanizma prikazuje slika 27.



Slika 27. *Pojednostavljeni reakcijski mehanizam nastajanja fluorescentnog 2-HTA iona*

OH radikali adiraju se gotovo isključivo (85%) u orto-položaj, dok preostali dio radikala (15%) napada ipso-položaj (nije prikazano na slici 27.). Povlaštena orto-adicija odvija se velikom brzinom (k = 3,3·10^9 L·mol^{-1}·s^{-1}). U odsutnosti oksidacijskog sredstva nastaje vrlo malo 2-hidroksitereftalata jer je disproporcioniranje hidroksicikloheksadienilnih vrsta radikala neuspješno u usporedbi s njihovom rekombinacijom. Pokušaj oksidacije ovih radikala s $Fe(CN)_6^{3-}$ nije uspio vjerojatno zbog razmjerno spore reakcije u kojoj dvostruko negativno nabijeni hidroksicikloheksadienilni radikali trebaju reagirati s trostruko negativno nabijenim $Fe(CN)_6^{3-}$. Međutim, u reakciji ovih radikala sa snažnijim oksidacijskim sredstvom $IrCl_6^{2-}$ (ne

reagira s OH radikalima) uz konstantu brzine reakcije k = 7,7·10^7 L·mol^{-1}·s^{-1} dobivena je G vrijednost od 4,9·10^{-7} mol·J^{-1}, na temelju koje je izračunano da se otprilike 85% OH radikala adiralo u orto-položaj (reakcija (1) i (2) na slici 27.) [120]. Kisik također reagira brzo s nastalim hidroksicikloheksadienilnim radikalima (reverzibilne reakcije (3) i (4)), ali iziskuje eliminaciju $HO_2^{\bullet}$ radikala (reakcija (5)). Zatvaranje prstena, daljnje adiranje kisika i bimolekulske reakcije raspada ovih sekundarnih peroksilnih radikala vode prema fragmentacijskim produktima (reakcije (6/-6) i (7)). Prema tome, u prisutnosti kisika nastaje samo 35% 2-hidroksitereftalatnih aniona od ukupne količine generiranih OH radikala, dok u oksidaciji s $IrCl_6^{2-}$ nastaje 85% 2-HTA iona.

U skladu s mehanističkim opisom adicije OH radikala na tereftalnu kiselinu može se zaključiti da iako je tereftalna kiselina osjetljiva isključivo na oksidaciju OH radikalima, G vrijednost tereftalatnog dozimetrijskog sustava samo se teorijski može izraziti na sljedeći način:

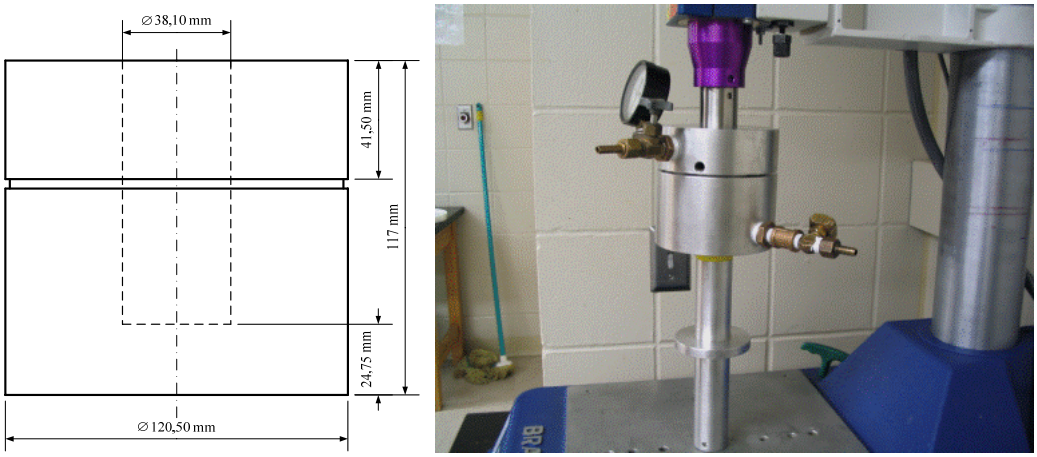
$$G(2\text{-HTA}) = G(\text{HO}^{\bullet})_{\text{T}} . \qquad (2.123)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 ISPITIVANJE UČINKOVITOSTI ULTRAZVUKA VELIKE SNAGE

3.1.1 Opis eksperimentalnog rada

Za ispitivanje učinkovitosti ultrazvuka velike snage koristio se tereftalatni dozimetrijski sustav. Ispitivanje se izvodilo u neprotočnom i protočnom načinu rada. U neprotočnom načinu rada koristila su se dva reaktora – manji (volumen vodene otopine tereftalne kiseline 35 mL) i veći (volumen vodene otopine tereftalne kiseline 100 mL) koji je opremljen manometrom i ventilima za upravljanje protokom plinova. Manji reaktor cilindrično-konusnog oblika izrađen je iz polipropilena (epruveta proizvođača Corning volumena 50 mL) vanjskog promjera na cilindričnom dijelu 30 mm i ukupne visine 115 mm. U sustavu s većim reaktorom, izrađenim iz aluminijeve legure, vanjskog promjera 120,5 mm, unutarnjeg promjera 38,1 mm i visine 117 mm, ispitivan je utjecaj dva inertna plina, zraka i helija kao i reaktivnog plina ozona na nastajanje hidroksilnih radikala pri različitim amplitudama ultrazvuka A_{US} konstantne frekvencije f = 20 kHz. Osnovne dimenzije ovog reaktora i eksperimentalni sustav za ispitivanje učinkovitosti ultrazvuka velike snage prikazani su na slici 28.



(a) (b)

Slika 28. *Prikaz osnovnih dimenzija reaktora i eksperimentalnog sustava za ispitivanje učinkovitosti ultrazvuka velike snage*

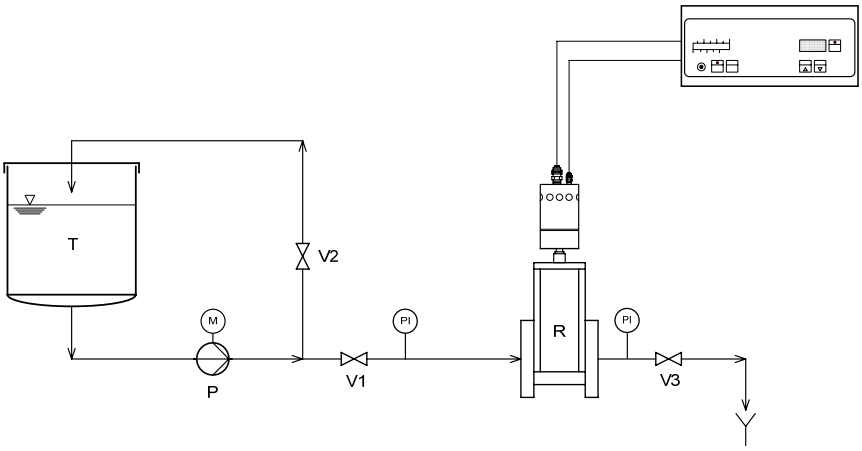
(a) osnovne dimenzije reaktora; (b) fotografija eksperimentalnog sustava za ispitivanje učinkovitosti ultrazvuka velike snage

Prikazani sustav napaja se uređajem Branson 2000d kojim je moguće digitalno upravljati amplitudama od 10 do 100% vrijednosti amplitude generiranog ultrazvuka piezoelektričnim pretvaračem. Amplituda generiranog ultrazvuka u ovom sustavu iznosi 20 µm. Također je moguće brojnim kombinacijama pobuđivača i roga ostvariti ultrazvuk različite amplitude. Potrebno je napomenuti da se u anglosaksonskoj literaturi amplituda iskazuje tzv. "peak-to-peak" vrijednošću, što je u slučaju simetričnih oblika valova, kao što je sinusni val, upravo dvostruka vršna vrijednost. Prema tome, vrijednosti amplituda koje su prikazane u disertaciji odnose se na "peak-to-peak" vrijednosti (suma vršnih vrijednosti) i ne označavaju se posebno slovima iza mjerne jedinice za duljinu kao na primjer µm(p-p) ili μm_{pp}, što je iako neispravan oblik za znak mjerne jedinice, čest slučaj u literaturi.

Provedeno je kalorimetrijsko mjerenje na temelju kojeg su preračunate primijenjene snage ultrazvuka tijekom svakog eksperimenta deklarirane na displeju uređaja, u snage disipirane u otopini tereftalne kiseline. Greška u mjerenju snage procijenjena je unutar 5% [124].

Zasićivanje vodene otopine tereftalne kiseline helijem i zrakom izvodilo se prigušivanjem protoka stlačenih plinova, dok se ozon uvodio u reaktor pripravljen iz suhog zraka u generatoru ozona Enaly OZX-300U.

Kvantificiranje OH radikala nastalih djelovanjem ultrazvuka u protočnom načinu rada izvodilo se također primjenom tereftalatnog dozimetrijskog sustava. Slika 29. shematski prikazuje eksperimentalni sustav za procjenu učinkovitosti ultrazvuka velike snage u protočnom načinu rada.



Slika 29. *Shematski prikaz eksperimentalnog sustava za ispitivanje učinkovitosti ultrazvuka velike snage u protočnom načinu rada*
(**T** – spremnik s 20 L vodene otopine tereftalne kiseline; **P** – pumpa; **V** – ventil; **PI** – manometar; **R** – reaktor)

U protočnom načinu rada koristila se posebna izvedba roga tzv. "doughnut horn" izrađen od titana kojeg prikazuje sljedeća slika.

Slika 30. *Posebna izvedba roga za ispitivanje učinkovitosti ultrazvuka velike snage u protočnom eksperimentalnom sustavu*

Pri 100-postotnoj vrijednosti amplitude generiranog ultrazvuka od 20 µm, u središtu roga nastaje ultrazvuk amplitude 12 µm. Ovaj sustav napaja se jedinicom Branson 2000bdc koja također omogućuje digitalno upravljanje amplitudama ultrazvuka u rasponu od 10 do 100%. Vršna izlazna električna snaga ovog uređaja je 3,3 kW, a maksimalna kontinuirana snaga 1,8 kW. Prije svake serije eksperimenata, sustav se ispirao demineraliziranom vodom, nakon čega se nastavilo ispiranje vodenom otopinom tereftalne kiseline pri protoku od približno 17 mL/s u trajanju od tri minute. Nakon uspostavljanja željenog protoka, pristupilo se izvođenju eksperimenta. Tijekom eksperimenta, pri konstantnom protoku vodene otopine tereftalne kiseline, pratio se utjecaj četiriju različitih amplituda generiranog ultrazvuka – 3 µm (25%), 6 µm (50%), 9 µm (75%) i 12 µm (100%), na koncentraciju nastalih OH radikala.

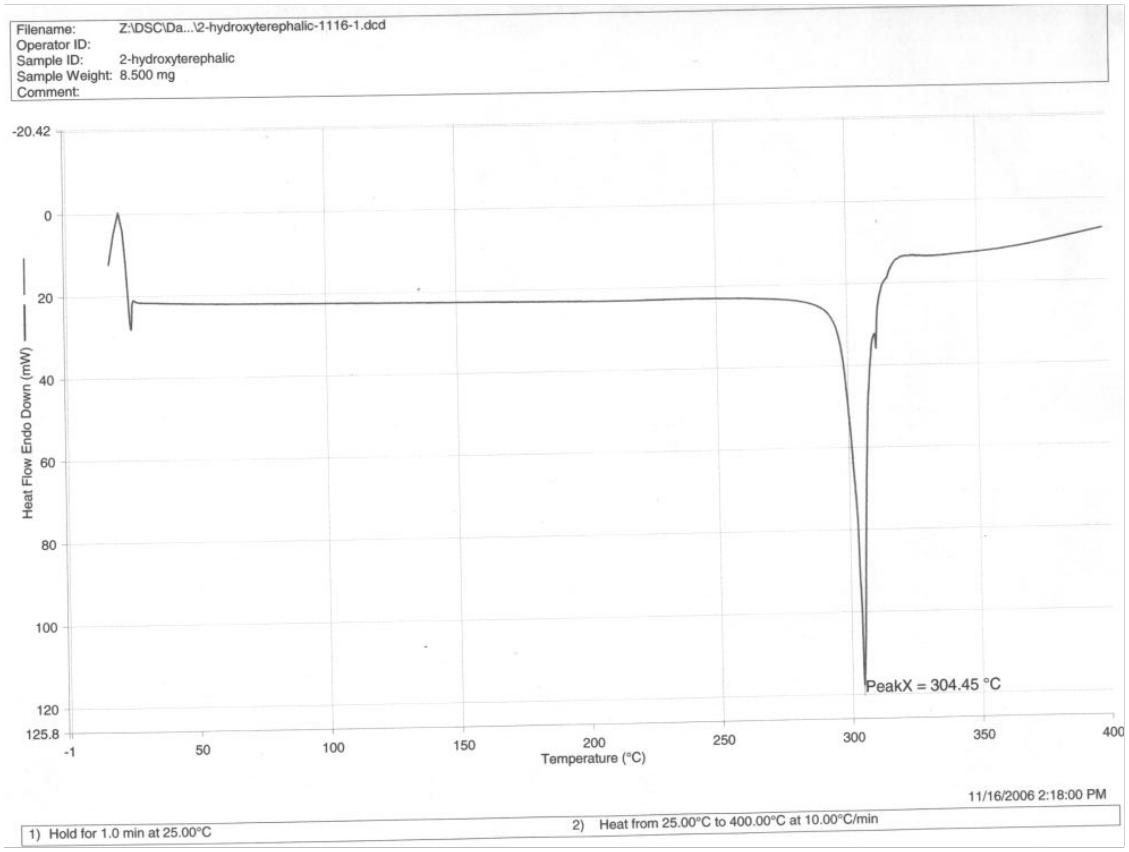
3.1.2 Materijali i metode

Vodena otopina tereftalne kiseline (TA) koncentracije 2 mmol·L^{-1} pripremala se prema [125] otapanjem 0,16613 g (0,001 mol) tereftalne kiseline (CAS 100-21-0, Acros Organics, 99+%) uz zagrijavanje u 500 mL Milli-Q® vode (Millipore) specif. otpora 18 MΩ·cm kojoj je dodano 0,1 g NaOH (CAS 1310-73-2, Fisher Chemical) te je puferirana nefluorescentnim fosfatnim puferom (pH 7,4) dodavanjem 0,2994 g (2,2 mmol) KH_2PO_4 (CAS 7778-77-0, Fisher Chemical) i 0,4969 g (3,5 mmol) Na_2HPO_4 (CAS 7558-79-4, Fisher Chemical).

2-hidroksitereftalna kiselina (2-HTA) pripravljala se prema [125-127] otapanjem 6,25 g (0,0255 mol) 2-bromotereftalne kiseline (CAS 586-35-6, Acros Organics, 95%) i 2,05 g

(0,051 mol) u 117,5 mL Milli-Q vode. Nakon dodavanja 4,6 g (0,056 mol) natrijevog acetata (CAS 127-09-3, Fisher Chemical, ACS Certified), 0,0325 g bakra u prahu (CAS 7440-50-8, Fisher Chemical) i nekoliko kapi fenolftaleina, reakcijska smjesa se zagrijavala u tikvici s okruglim dnom uz refluks tijekom 10 sati. 5-postotna vodena otopina kalijevog hidroksida dodavala se povremeno radi održavanja smjese lužnatom (pH 8). Nakon ohlađivanja, smjesa je filtrirana na membrani promjera 47 mm i veličine pora 0,45 µm proizvođača Whatman, a filtrat zakiseljen s 2M HCl. Nastali talog odvojen je ponovnom filtracijom (0,45 µm) i ispran s Milli-Q vodom pri kraju vakuumske filtracije. Produkt je sušen u sušioniku na 80 °C tijekom 24 sata nakon čega se dobila čvrsta tvar krem boje (2-HTA) ukupne mase 2,975 g.

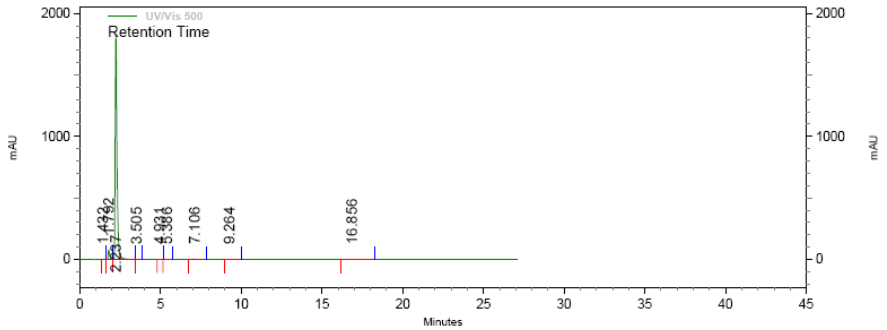
Čistoća dobivene 2-hidroksitereftalne kiseline ispitana je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (*engl. Differential Scanning Calorimetry – DSC*) na uređaju Q2000, TA Instruments. Izvješće o diferencijalnoj pretražnoj kalorimetriji dobivene 2-hidroksitereftalne kiseline prikazuje slika 31.



Slika 31. *Izvješće o kalorimetrijskom (DSC) ispitivanju čistoće 2-hidroksitereftalne kiseline*

Talište čiste 2-hidroksitereftalne kiseline je prema literaturi [125-128] između 320 i 322 °C. Na temelju tališta određenog diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (304,45 °C) može se zaključiti da dobivena 2-hidroksitereftalna kiselina nije čista tvar. Iako postoje izvjesni empirijsko-teorijski izrazi za korelaciju čistoće tvari i njenog tališta, čistoća dobivene 2-HTA ispitala se primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (*engl. High Performance Liquid Chromatography – HPLC*). Ispitivanje se izvodilo na uređaju LabAlliance Series III Isocratic System, a rezultati analize prikazani su sljedećom slikom.

Sample ID: 2-hydroxyterephthalic acid **Vial: N/A** **Injection Volume: 0**



UV/Vis 500
Results

Name	Retention Time	Area	Area Percent	Integration Codes
	1.432	7565	0.051	mm
	1.792	483378	3.255	BV
	2.237	14213440	95.713	VV
	3.505	1550	0.010	VB
	4.931	1726	0.012	BV
	5.386	2473	0.017	VB
	7.106	53156	0.358	BB
	9.264	8298	0.056	BB
	16.856	78506	0.529	BB
Totals		14850092	100.000	

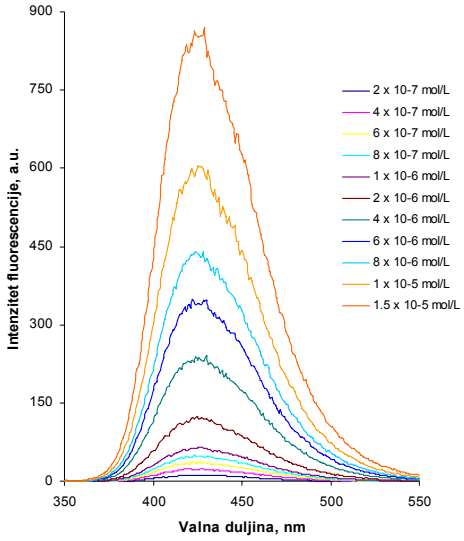
Instrument Name: LabAllianceHPLC **Software Version: Version 3.1.7**

Slika 32. *Izvješće o ispitivanju čistoće 2-HTA pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti*

Radni uvjeti: protok Q = 0,5 mL/min; mobilna faza: CH_3OH (50%), H_2O (50%) + 0,1% H_3PO_4, kolona: Luna Phenomenex 5µ C18(2), 150 x 2,00 mm; detektor: λ = 254 nm)

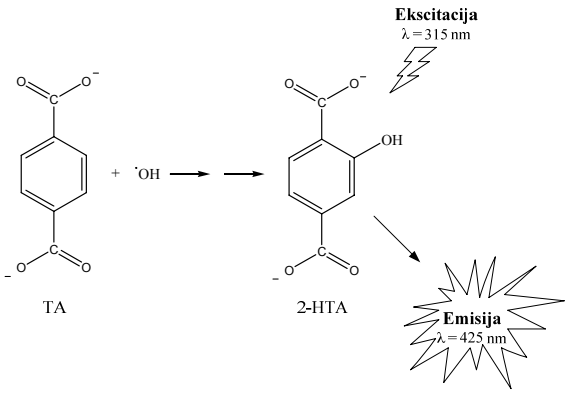
Nakon provedene analize i integracije, pokazalo se da je čistoća 2-hidroksitereftalne kiseline 95,713%. Podatak o čistoći 2-HTA nužan je za korekciju kalibracijske krivulje.

Uzorci su po završetku eksperimenta profiltrirani na filtar membrani Acrodisc GHP promjera 25 mm, veličine pora 0,45 µm, proizvođača Gelman. Određivanje fluorescentnih spektara izvodilo se na spektrofluorimetru Varian Cary Eclipse praćenjem intenziteta fluorescencije nakon ekscitacije ultraljubičastim zračenjem pri 315 nm (λ_{ex} = 315 nm).



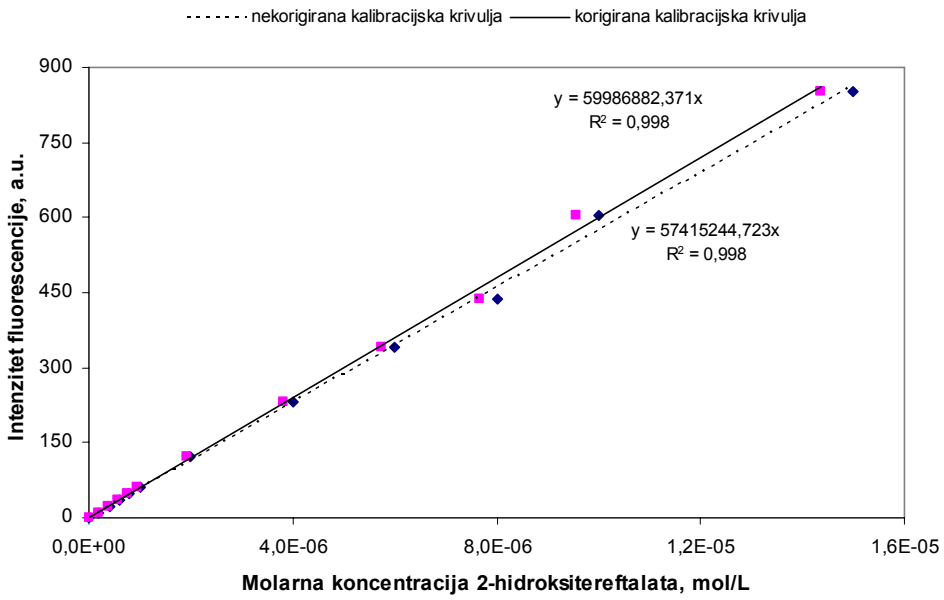
Slika 33. *Fluorescentni spektri nekih koncentracija vodene otopine 2-hidroksitereftalne kiseline*

Sukladno slici 33., maksimalni intenzitet fluorescencije javlja se pri λ_{em} = 425 nm i poklapa se s valnom duljinom emisije iskazanoj u literaturi [129, 130]. Prema tome, kalibracijska krivulja se formira na način da se određenoj koncentraciji vodene otopine 2-HTA pridruži odgovarajuća vrijednost intenziteta fluorescencije (izraženog u arbitrarnim jedinicama – a.u.) pri valnoj duljini λ_{em} = 425 nm. Ekscitaciju i emisiju 2-hidroksitereftalata nastalog u reakciji OH radikala s tereftalatnim anionima shematski prikazuje sljedeća slika.



Slika 34. *Shematski prikaz nastajanja izrazito fluorescentnog 2-hidroksitereftalata*

U skladu s prethodnim razmatranjem, pripravljena je vodena otopina 2-HTA koncentracije 2 mmol/L otapanjem 0,1821 g (1 mmol) 2-hidroksitereftalne kiseline uz zagrijavanje u 500 mL Milli-Q vode kojoj je dodano 0,1 g (2,5 mmol) NaOH, 0,2994 g (2,2 mmol) KH_2PO_4 i 0,4969 g (3,5 mmol) Na_2HPO_4. Daljnjim razrjeđivanjem ove otopine pripremljeno je 11 različitih koncentracija vodene otopine 2-HTA u rasponu od $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/L do $2 \cdot 10^{-7}$ mol/L (slika 33.). Intenzitet fluorescencije nakon pobuđivanja pri λ_{ex} = 315 nm određen je za svaku pojedinu otopinu pri λ_{em} = 425 nm te je formirana kalibracijska krivulja. Slika 35. prikazuje nekorigiranu kao i korigiranu kalibracijsku krivulju nakon utvrđivanja čistoće sintetizirane 2-hidroksitereftalne kiseline.



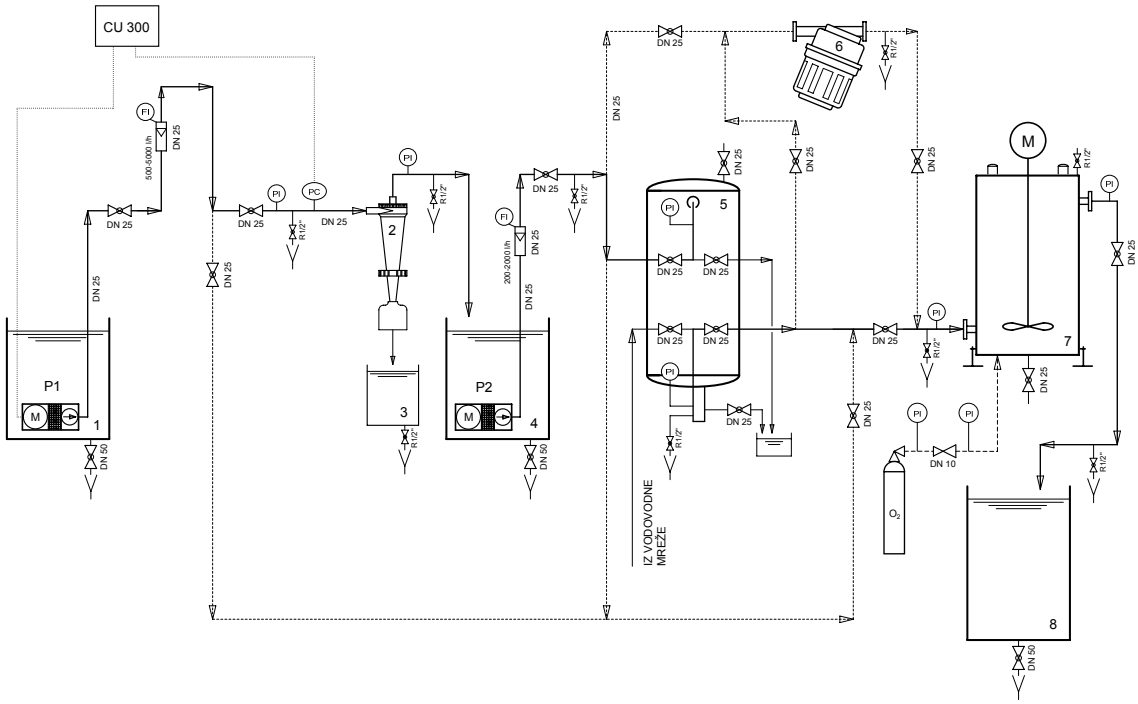
Slika 35. *Kalibracijska krivulja za 2-hidroksitereftalat*

3.2 ISPITIVANJE UV/O_3 POSTUPKA NA PILOT UREĐAJU

3.2.1 Opis eksperimentalnog rada

Slika 36. prikazuje pojednostavljenu tehnološku shemu pilot uređaja za obradu vodenog balasta koji se sastoji od hidrociklona, multimedijskog filtra, filtar-sita (22 µm, 50 µm i 100 µm) i UV reaktora vertikalne izvedbe s ugrađenom miješalicom. Pored ovih osnovnih dijelova, pilot uređaj je opremljen mjernim instrumentima za praćenje tlaka, trenutnog protoka i temperature, dvjema potopnim pumpama izrađenim iz nehrđajućeg čelika (AISI 316)

s upravljačkom jedinicom za održavanje konstantnog tlaka, osjetnikom tlaka i daljinskim upravljačem te raznim spremnicima izrađenim iz polimernih materijala (PEHD, PP).



Slika 36. *Pojednostavljeni P & I dijagram pilot uređaja za obradu brodskog vodenog balasta u Dubrovniku*

Legenda

1 Spremnik mora iz uvale Bistrina, ϕ 1000 x 1000 mm (cca. 800 L)
2 Hidrociklon
3 Spremnik taloga iz hidrociklona
4 Međuspremnik, ϕ 1000 x 1000 mm (hidroantracit, kvarcni pijesak)
5 Multimedijski filtar, ϕ 250 x 2000 mm (cca. 800 L)
6 Filtar sito
7 UV reaktor
8 Prihvatni spremnik obrađene vode, ϕ 1000 x 1000 mm

Oznake

P1 Potopna pumpa s frekv. regulacijom
P2 Potopna pumpa s konstantnim brojem okretaja
PI Indikacija tlaka
PC Osjetnik tlaka
FI Indikacija protoka
CU 300 Upravljačka jedinica

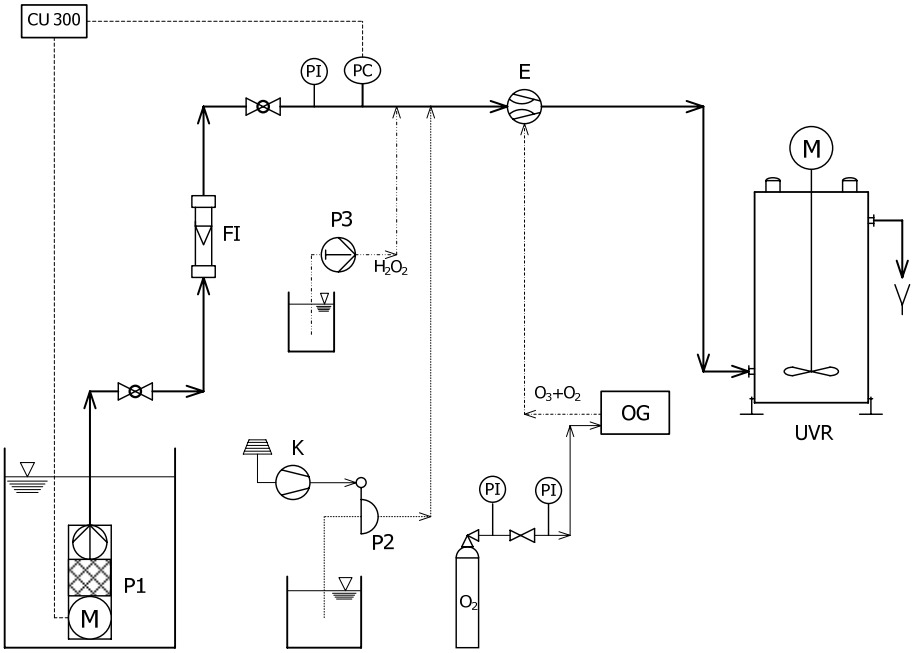
Pilot uređaj se nalazi na parkirališnom prostoru Sveučilišta u Dubrovniku i smješten je u Tibo kućicu radi lakšeg transporta na brod. Izvedba pilot uređaja omogućuje potpuno neovisno

ispitivanje pojedinih tehnoloških koraka u obradi vodenog balasta (filtracija, hidrociklonska separacija, UV zračenje, napredni oksidacijski postupci) što zorno prikazuje sljedeća slika.

Slika 37. *Prikaz mogućnosti izvođenja eksperimenata na pilot uređaju Sveučilišta u Dubrovniku*

Glavni dio pilot uređaja s aspekta istraživanja primjenjivosti NOP-a na inaktivaciju morskih organizama je UV reaktor. Eksperimentalni UV reaktor vertikalne izvedbe, proizvod tvrtke Ekološki sistemi d.o.o., zbog izrazite korozivne sredine izrađen je iz nehrđajućeg čelika AISI 316L (DIN 1.4404). Nazivni kapacitet UV reaktora je u rasponu od 0,5 do 15 m^3/h i izveden je za maksimalni radni tlak od 6 bar. Instalirana snaga je cca. 220 W, tj. 4 $UV_{254\,nm}$ svjetiljke od 55 W (Osram HNS 55 W OFR, deklarirane snage zračenja 170 $\mu W/cm^2$ na udaljenosti od 1 m pri 20 °C). UV reaktor je opremljen sondom za mjerenje intenziteta zračenja, centralnom miješalicom s tri propelera pogonjenom motorom s promjenjivim brojem okretaja, upravljačkim elektro-ormarom, sustavom mlaznica za kemijsko tretiranje kamenca te sustavom za dovod i odvod mješavine O_2/O_3.

Za potrebe ispitivanja učinkovitosti naprednih oksidacijskih tehnologija u obradi balastnih voda, osnovni postav pilota može se preurediti i prilagoditi eksperimentalnim potrebama. Slika 38. shematski prikazuje modificirani sustav za ispitivanje NOP-a u obradi balastnih voda.



Slika 38. *Shematski prikaz eksperimentalnog postava za ispitivanje naprednih oksidacijskih postupaka na pilot uređaju za obradu balastnih voda*

(**P1** – potopna pumpa s frekv. regulacijom; **P2** – membranska pumpa pogonjena kompresorom; **P3** – klipna pumpa za doziranje H_2O_2; **K** – kompresor; **FI** – indikacija protoka; **PI** – indikacija tlaka; **PC** – osjetnik tlaka; **CU 300** – upravljačka jedinica; **E** – ejektor; **OG** – generator ozona; **UVR** – UV reaktor)

Učinkovitost UV/O_3 postupka na preživljavanje cista račića *Artemia salina* (Crustacea, Branchiopoda) izvodila se uz tri različite doze ozona i dvije različite brzine vrtnje miješalice UV reaktora pri maksimalnom intenzitetu UV zračenja tijekom izvođenja svih pokusa. S obzirom na činjenicu da je vrijeme poluraspada $t_{1/2}$ ozona u morskoj vodi približno 5 sekundi, variranjem brzine vrtnje miješalice pokušao se istražiti eventualni utjecaj na inaktivaciju cista. Ciste su dodavane u morsku vodu u tlačnom cjevovodu, koja je za potrebe eksperimenta dnevno dostavljana iz pokusnog mrjestilišta za školjkaše smještenom u uvali Bistrina na Stonu, koje je u vlasništvu Sveučilišta u Dubrovniku. Dopremanje morske vode iz prilično udaljenog Stona je organizirano radi osiguravanja standardnih eksperimentalnih uvjeta. Naime, kako je za proizvodnju mlađi školjkaša u malostonskom zaljevu nužna i proizvodnja nekoliko vrsta mikroalgi koje su vrlo osjetljive te iziskuju izrazito sterilne uvjete, morska voda potrebna za njihov uzgoj obrađuje se na uređaju za mikrofiltraciju i UV sterilizatoru te se potom klorira i dodatkom natrijevog tiosulfata deklorira. Dopremanjem morske vode iz jednog zahvata obrađene na isti način, stvoreni su uvjeti za pripremanje standardne mješavine morske vode i cista račića *Artemia*, nužni za izvođenje pokusa na pilot uređaju.

Prije početka svakog pokusa, cijeli sustav se ispirao predmetnom morskom vodom u trajanju od 3 minute pri protoku od 1,2 m^3/h. Doza ozona se određivala u realnim eksperimentalnim uvjetima, pri istom protoku i tlakovima u sustavu koji su vladali tijekom izvođenja pokusa sa cistama, samo što se prilikom određivanja doze ozona ciste nisu dodavale u sustav. Nakon kalibriranja ozon generatora, ozon se pomoću ejektora uvodio u cjevovod ispred UV reaktora, a ciste su se dodavale u tlačni cjevovod membranskom pumpom pogonjenom kompresorom u koncentraciji kojom se postigla standardna koncentracija eksperimentalne mješavine od 2000 cista po litri vode. Po završetku svakog pokusa, ciste iz spremnika za prihvat obrađene vode su prebrojane te su osigurani uvjeti za njihovo izvaljivanje (primjereno zasićenje kisikom). Učinkovitost UV/O_3 postupka se za sve pokuse određivala razlikom broja cista po završetku pokusa i broja izvaljenih nauplija nakon 24 sata.

3.2.2 Materijali i metode

Sadržaj ozona u plinskoj fazi određivao se standardnom metodom pomoću kalijevog jodida. Pod istim uvjetima koji vladaju tijekom izvođenja eksperimenta u sustavu, ozon se uvodio u bocu (po Drechsleru) ispunjenu 2-postotnom vodenom otopinom kalijevog jodida. Ova je koncentracija dovoljna da se postigne suvišak jodida u otopini. Ozon oksidira jodid u molekulski jod u skladu sa sljedećom reakcijom:

$$O_3 + 2I^- + H^+ \rightarrow I_2 + O_2 + OH^- . \qquad (3.1)$$

Molekulski jod u reakciji s jodidom tvori trijodidni anion I_3^- koji otopinu oboji u žuto (jednadžba (2.117)). Zatim se ukupni volumen otopine (200 mL) zakiseli dodavanjem 5 mL 25-postotne sulfatne kiseline i titrira vodenom otopinom 0,1 M $Na_2S_2O_3$ do potpunog gubitka boje. Ova se reakcija može prikazati sljedećom jednadžbom:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-} . \qquad (3.2)$$

Sukladno jednadžbama (3.1) i (3.2) jedan mol ozona oksidacijom 2 mol jodida generira jedan mol molekulskog joda koji troši 2 mol natrij-tiosulfata pri redukciji u jodid. Prema tome vrijedi relacija:

$$1 \text{ mL } 0{,}1 \text{ M } Na_2S_2O_3 = 0{,}1 \text{ mmol } Na_2S_2O_3 \mathrel{\hat{=}} 0{,}05 \text{ mmol } O_3 = 2{,}4 \text{ mg } O_3. \qquad (3.3)$$

U skladu s izrazom (3.3), svakom utrošenom mililitru 0,1 M $Na_2S_2O_3$ odgovara 2,4 mg ozona.

Ozon se pripravljao iz suhog kisika pomoću ozon generatora proizvođača Fischer, model 500M. Otopina kalijevog jodida pripremala se otapanjem 20 g (0,1205 mol) KI (CAS 7681-11-0, Kemika, p.a.) u litri demineralizirane vode vodljivosti 0,06 µS/cm, a otopina natrijevog tiosulfata otapanjem 15,8108 g (0,1 mol) $Na_2S_2O_3$ (CAS 7772-98-7, Kemika, p.a.) u litri demineralizirane vode vodljivosti 0,06 µS/cm.

3.3 KINETIKA RASPADA UKUPNIH REZIDUALNIH OKSIDANATA U TAMI – SIMULACIJA UVJETA U BALASTNIM TANKOVIMA

3.3.1 Opis eksperimentalnog rada

Kinetički modelni pokusi raspada sustava $HOBr/OBr^-$ izvodili su se s ciljem istraživanja brzine raspada u tami (*engl. dark decay*) ukupnih rezidualnih oksidanata koji nastaju ozonizacijom vode s povišenim sadržajem bromida (jednadžba (2.36)). U vezi s tim, odabrane su dvije površinske vode – Black River (BR) i Cape Fear River (CFR) zbog različitog sadržaja prirodnih organskih tvari, otopljenog dušika i saliniteta. Izvedeno je ukupno 20 pokusa (svaki pokus je najmanje ponovljen jedanput) u uvjetima 5 različitih temperatura – 1, 5, 10, 15 i 25 °C pri dvije različite koncentracije otopljenog organskog ugljika za svaku predmetnu vodu. Vrijednosti otopljenog organskog ugljika i ukupnog otopljenog dušika dviju predmetnih voda određen na TOC analizatoru proizvođača Shimadzu, model TOCN-4110 prikazuje tablica 18.

Površinska voda	**DOC, µmol/L**		**TDN, µmol/L**		**Salinitet**
	Sred. vrijednost	Stand. devijacija	Sred. vrijednost	Stand. devijacija	
Black River	587,5	33,2	95,08	0,85	0
	572,9	34,3	95,39	1,59	
Cape Fear River	494,5	12,1	50,64	0,50	17,5
	485,2	11,9	50,95	0,76	

Tablica 18. *Vrijednosti otopljenog organskog ugljika, ukupnog otopljenog dušika i saliniteta dviju predmetnih voda – Black River i Cape Fear River*
(DOC – otopljeni organski ugljik; TDN – ukupni otopljeni dušik)

Cape Fear River je najdulja rijeka (325 km) u Sjevernoj Karolini (SAD) koja utječe u Atlantski ocean blizu rta Cape Fear po kojem je dobila ime. Uzorci za izvođenje kinetičkih pokusa su prikupljeni u području grada Wilmington (Carolina Beach). Black River (80 km) je pritoka rijeke Cape Fear River te su uzorci te riječne vode uzeti nekoliko kilometara prije mjesta ulijevanja. Zbog blizine oceana CFR uzorci imaju salinitet približno upola manji od saliniteta oceanske vode te nižu koncentraciju otopljenog organskog ugljika i ukupnog otopljenog dušika od odgovarajućih koncentracija izmjerenih u slatkovodnim BR uzorcima. Izborom ovih dviju površinskih voda obuhvaćene su raznovrsne vrijednosti parametara vode koje se pri balastiranju tankova mogu susresti, a ispitivanjem brzine raspada HOBr/OBr^- sustava pri temperaturama u rasponu od 1 do 25 °C simulirani su realni uvjeti pri balastiranju u različitim godišnjim dobima.

Eksperimentalni sustav sastojao se od reakcijske posude, digitalno upravljane termostatirajuće kupke proizvođača Fisher, model Isotemp 3016D, magnetske miješalice Fisher Isotemp Standard Model i pH-metra proizvođača Thermo Scientific, model Orion 420Aplus s ugrađenim termometrom.

U reakciji pripravljenog HOBr/OBr^- sustava s prirodnim organskim tvarima u vodi dolazi do raspada slobodnog raspoloživog broma. Raspad se pratio uzimanjem 5 mL uzoraka (Eppendorf pipetom) u određenim vremenskim intervalima uz intenzivno miješanje i održavanje konstantne temperature tijekom trajanja pokusa. Sadržaj pipete se promptno praznio u pripremljene laboratorijske čaše u kojima je bilo 0,1 g kalijevog jodida. Nastali trijodid ion ima visoki molarni koeficijent apsorpcije ($\varepsilon \approx 26400$ L·mol·$^{-1}$cm^{-1} pri $\lambda = 352$ nm) [131] te se evidentiranjem pada apsorbancije trijodidnog aniona u vremenu zapravo pratilo smanjenje koncentracije slobodnog raspoloživog broma koje nastaje zbog reakcije s prirodnim organskim tvarima. Apsorbancija se mjerila na spektrofotometru Varian Cary 100 Bio UV-Visible neposredno nakon formiranja I_3^- aniona kad god su okolnosti tijekom izvođenja pokusa to dopuštale. Naime, kalijev jodid zaustavlja daljnji raspad HOBr, ali postoji opasnost od trošenja nastalog I_3^- aniona u reakciji s prirodnim organskim tvarima te se radi preciznog određivanja koncentracije trijodidnog aniona, odnosno posredno koncentracije HOBr, preporučuje neposredno očitavanje apsorbancije na UV-Vis spektrofotometru.

3.3.2 Materijali i metode

BR i CFR uzorci su dopremljeni u polikarbonatnim spremnicima i prije filtracije su čuvani u klima komori na 4 °C. Ukupno 20 L predmetnih voda (10 L BR i 10 L CFR) profiltrirano je u trostupanjskoj filtraciji. Sve filtar membrane inicijalno su isprane s 100 mL Milli-Q vode specif. otpora 18,2 ΩM·cm proizvedene na uređaju Milli-Q UV Plus tvrtke Millipore. Koristile su se sljedeće filtar membrane tvrtke Millipore vanjskog promjera 47 mm: za grubu filtraciju filtar membrane od borosilikatnih staklenih vlakana promjera pora 0,7 µm, te membrane od miješanog celuloznog estera promjera pora 0,45 µm i 0,2 µm. Uzorci su se nakon filtracije čuvali u laboratorijskom hladnjaku pri 4 °C.

Vodena otopina HOBr pripremala se dnevno razrjeđivanjem otopine natrijevog hipoklorita (CAS 7681-52-9, Acros Organics, 13% slobodnog klora) uz dodatak kalijevog bromida (CAS 7758-02-3, Acros Organics, reagent ACS) i puferiranje otopine dodatkom 17,4176 g (0,1 mol) K_2HPO_4 (CAS 7758-11-4, Fisher Chemical, certified ACS) na litru otopine uz povremeno podešavanje otopine na pH 9 dodatkom 0,1 M NaOH. Blago lužnati karakter otopine HOBr (pH 9) osigurava da ravnoteža sustava $HOBr/OBr^-$ bude neznatno na strani hipobromita ($pK_a \approx 8{,}8$), čime se izbjegava, pri eventualnom padu pH-vrijednosti, gubitak broma koji u tom slučaju ne nastaje zbog reakcije s prirodnim organskim tvarima (slika 8.). Dodatkom kalijevog bromida u vodenu otopinu natrijevog hipoklorita u ireverzibilnoj reakciji nastaje $HOBr/OBr^-$ sustav prema sljedećoj jednadžbi:

$$HOCl/OCl^- + Br^- \rightarrow HOBr/OBr^- + Cl^- . \qquad (3.4)$$

Kalijev bromid se u pripremi standardne otopine HOBr uvijek dodavao u suvišku (3 – 5 puta s obzirom na stehiometrijske koeficijente).

Pri određivanju koncentracije otopine HOBr, kalijev jodid (CAS 7681-11-0, Acros Organics, reagent ACS) se dodavao kao sol (2% na ukupni volumen od 40 mL otopine, tj. 0,8 g). U titraciji se koristila 0,1 N standardna otopina natrijevog tiosulfata (CAS 7772-98-7, Acros Organics) i za precizno određivanje završetka titracije stabilizirana vodena otopina škroba (CAS 9005-25-8) kao indikator. Prije titracije otopina se zakiselila s 300 µL 85-postotne H_3PO_4 do približno pH 3, jer reakcija pri neutralnim pH-vrijednostima nije stehiometrijska zbog djelomične oksidacije tiosulfata u sulfat.

Brzina raspada HOBr u tami može se opisati sljedećom jednadžbom:

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HOBr}]}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{HOBr}][\mathrm{DOC}]. \tag{3.5}$$

Prirodne organske tvari reagiraju vrlo brzo s HOBr. Konstante brzine reakcije drugog reda kreću se u rasponu od $2{,}4\cdot10^5$ do $1{,}3\cdot10^6$ $\mathrm{L\cdot mol^{-1}s^{-1}}$ [132]. S obzirom na veliku brzinu reakcije, pristupilo se modeliranju kinetike pseudo prvog reda koja se postiže u uvjetima kada je jedan od reaktanata u suvišku. U svim kinetičkim modelnim pokusima koncentracija HOBr bila je najmanje 20 puta niža od koncentracije prirodnih organskih tvari.
Dakle, ako je [DOC] >> [HOBr] brzina raspada HOBr može se izraziti na sljedeći način:

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HOBr}]}{\mathrm{d}t} = k'_{\mathrm{obs}}[\mathrm{HOBr}], \tag{3.6}$$

gdje je k'_{obs} opažena konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda koja je s konstantom brzine reakcije drugog reda k povezana prema izrazu:

$$k'_{\mathrm{obs}} = k[\mathrm{DOC}]. \tag{3.7}$$

Nakon separacije varijabli i integriranja jednadžbe dobiva se sljedeći koristan izraz:

$$\ln\left(\frac{[\mathrm{HOBr}]_t}{[\mathrm{HOBr}]_0}\right) = -k'_{\mathrm{obs}} \cdot t, \tag{3.8}$$

odnosno jednadžba koja opisuje eksponencijalni raspad HOBr:

$$[\mathrm{HOBr}]_t = [\mathrm{HOBr}]_0 \cdot e^{-k'_{\mathrm{obs}}\cdot t}. \tag{3.9}$$

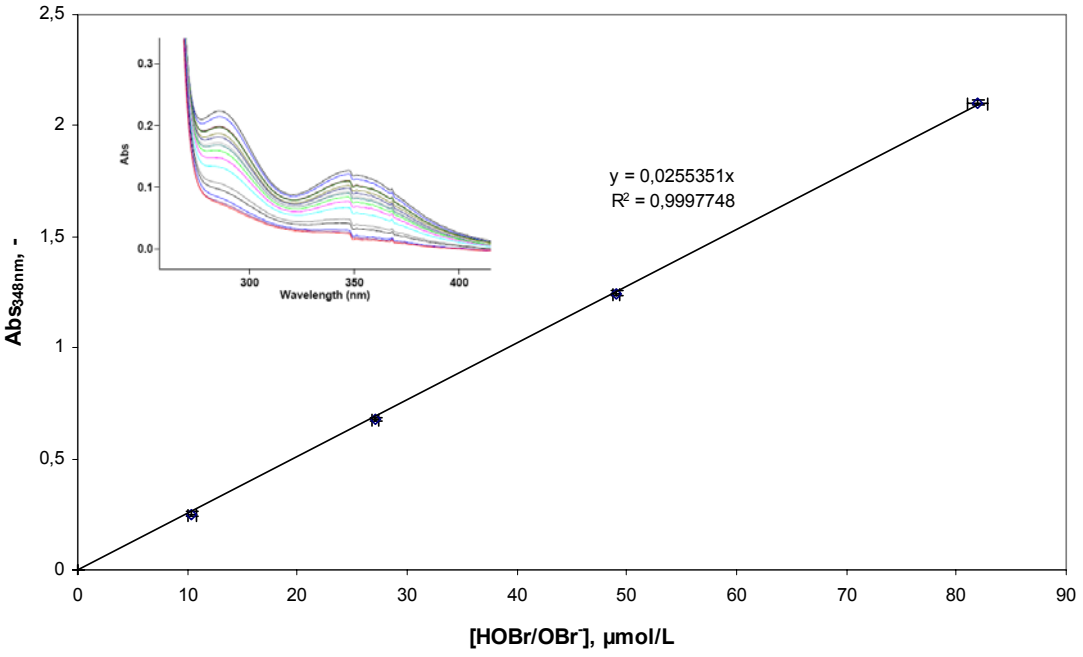
U kinetičkim pokusima prikladno je zbog jednostavnosti i brzine koncentraciju tvari određivati spektrofotometrijski mjereći njenu apsorbanciju. Time se izbjegava učestala titracija koja je kao metoda manje precizna i sporija u usporedbi sa spektrofotometrijskom metodom. Na temelju apsorbancije uz poznati molarni koeficijent apsorpcije tvari može se lako izračunati njena koncentracija. Međutim, za definirani sustav potrebno je odrediti molarni koeficijent apsorpcije ε pri nekoj valnoj duljini λ, tj. formirati kalibracijsku krivulju, što je svakako kvalitetniji pristup od pukog preuzimanja vrijednosti molarnog koeficijenta apsorpcije iz literature.

U 40 mL otopine HOBr dodano je 0,8 g KI i prije titracije s Na_2S_2O očitana je apsorbancija. Vrijednost maksimalne apsorbancije za I_3^- anion bila je pri λ = 348 nm. Nakon očitanja apsorbancije sadržaj kivete se vratio u posudu i pristupilo se titraciji. Reakcije oksidacije jodida i redukcije molekulskog joda tiosulfatom prikazuju sljedeće jednadžbe:

$$HOBr + 2I^- \rightarrow I_2 + Br^- + OH^-, \qquad (3.10)$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}. \qquad (3.2)$$

Kalibracijska krivulja dobivena je za četiri različite koncentracije otopine HOBr. Svaka koncentracija se četiri puta određivala titracijom, pri čemu su također četiri puta određivane pripadajuće apsorbancije na 348 nm. Dobivena vrijednost molarnog koeficijenta apsorpcije, tj. nagiba pravca u $A_{348\ nm}$, [HOBr]-dijagramu iznosi $\varepsilon(I_3^-)$ = 25535 L·mol·$^{-1}$cm^{-1} pri λ = 348 nm.

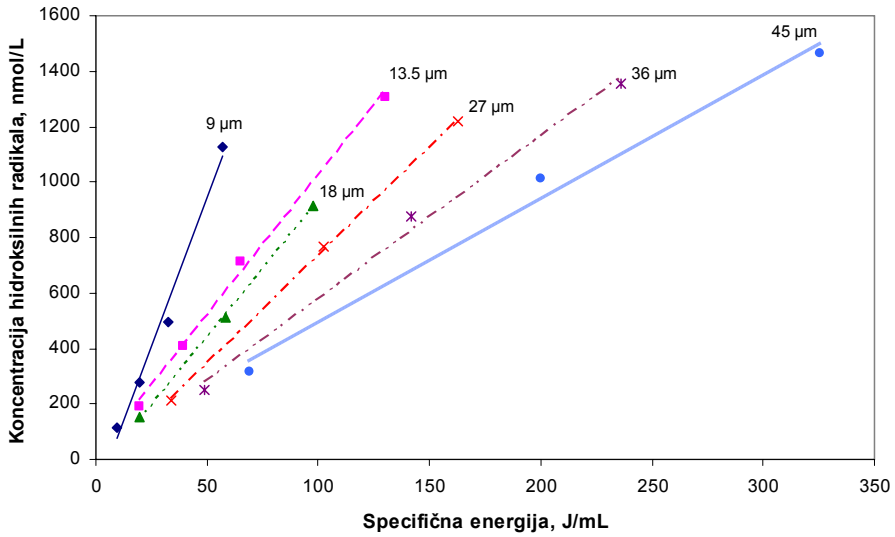


Slika 39. *Kalibracijska krivulja za HOBr/OBr⁻*
(Umetak prikazuje pad apsorbancije trijodidnog aniona)

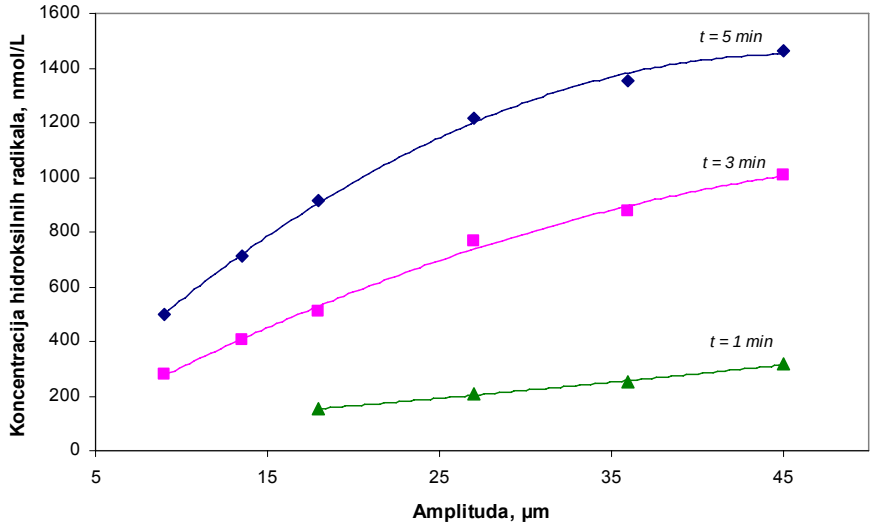
4. REZULTATI

4.1 REZULTATI ISPITIVANJA UČINKOVITOSTI ULTRAZVUKA VELIKE SNAGE

4.1.1 Rezultati ispitivanja u neprotočnom načinu rada

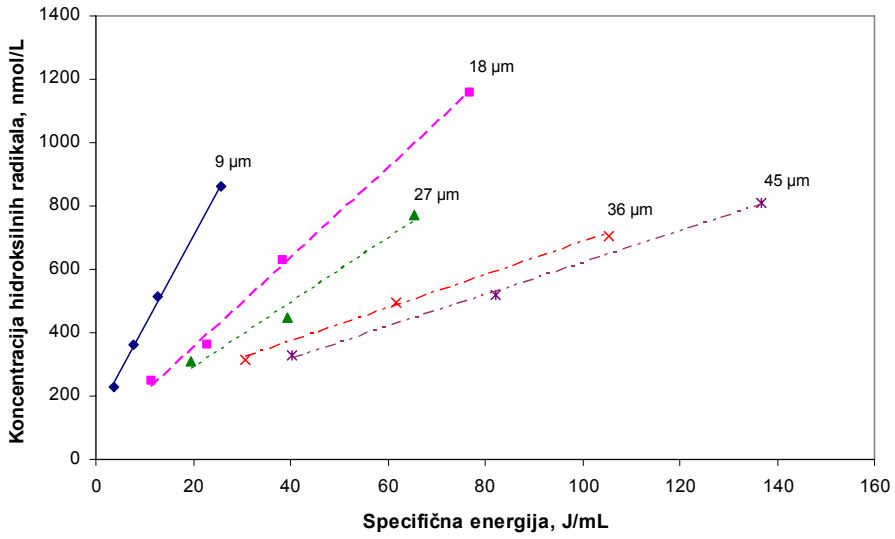


Slika 40. *Utjecaj energije ultrazvuka velike snage različitih amplituda pri konstantnoj frekvenciji na nastajanje hidroksilnih radikala primjenom tereftalatnog dozimetrijskog sustava (V* = 35 mL, *c* = 2 mmol/L, *mali reaktor; f* = 20 kHz*)*

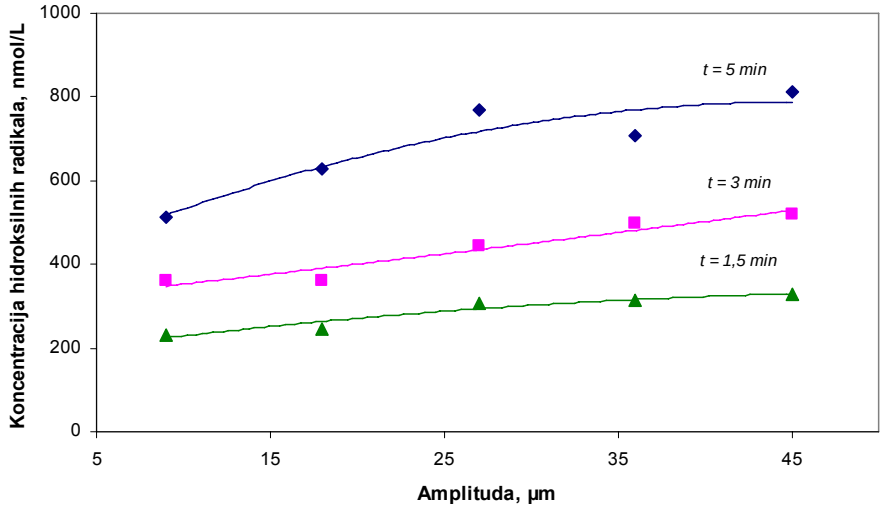


Slika 41. *Nastajanje hidroksilnih radikala u ovisnosti o amplitudi ultrazvuka u neprotočnom načinu rada ozračivanjem u malom reaktoru pri konstantnoj frekvenciji f* = 20 kHz

Trajanje ultrazvučnog ozračivanja: 1 min, 3 min i 5 min; V_{TA} = 35 mL



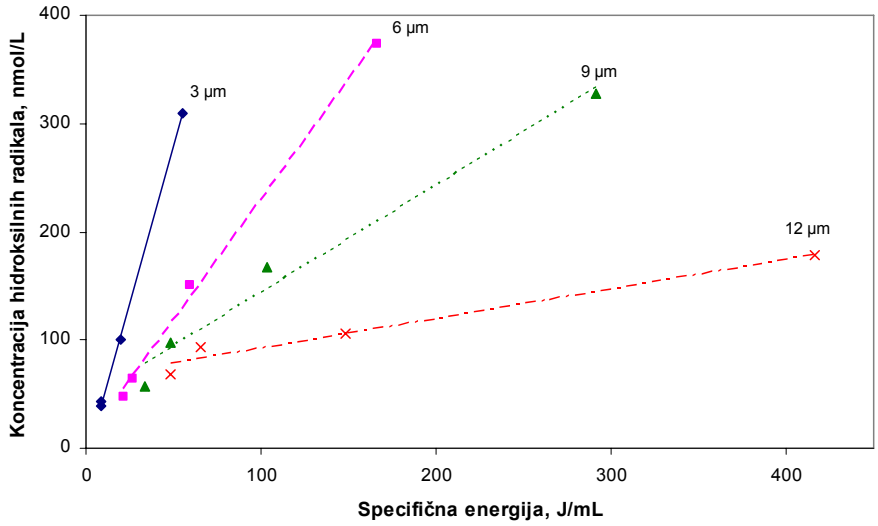
Slika 42. *Utjecaj energije ultrazvuka velike snage različitih amplituda pri konstantnoj frekvenciji na nastajanje hidroksilnih radikala primjenom tereftalatnog dozimetrijskog sustava (V* = 100 mL*, c* = 2 mmol/L*, veliki reaktor; f* = 20 kHz*)*



Slika 43. *Nastajanje hidroksilnih radikala u ovisnosti o amplitudi ultrazvuka u neprotočnom načinu rada ozračivanjem u velikom reaktoru pri konstantnoj frekvenciji f* = 20 kHz

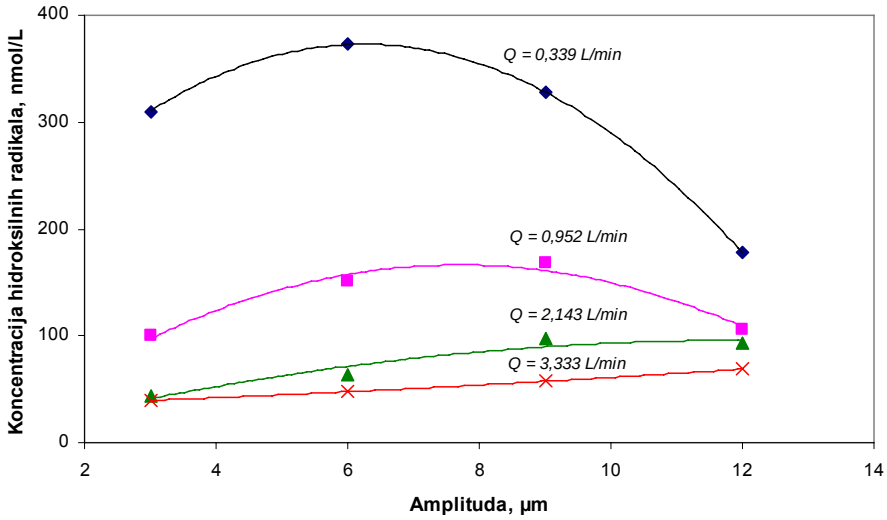
Trajanje ultrazvučnog ozračivanja: 1,5 min, 3 min i 5 min; V_{TA} = 100 mL

4.1.2 Rezultati ispitivanja u protočnom načinu rada



Slika 44. *Utjecaj energije ultrazvuka velike snage različitih amplituda pri konstantnoj frekvenciji na nastajanje hidroksilnih radikala primjenom tereftalatnog dozimetrijskog sustava u protočnom načinu rada*

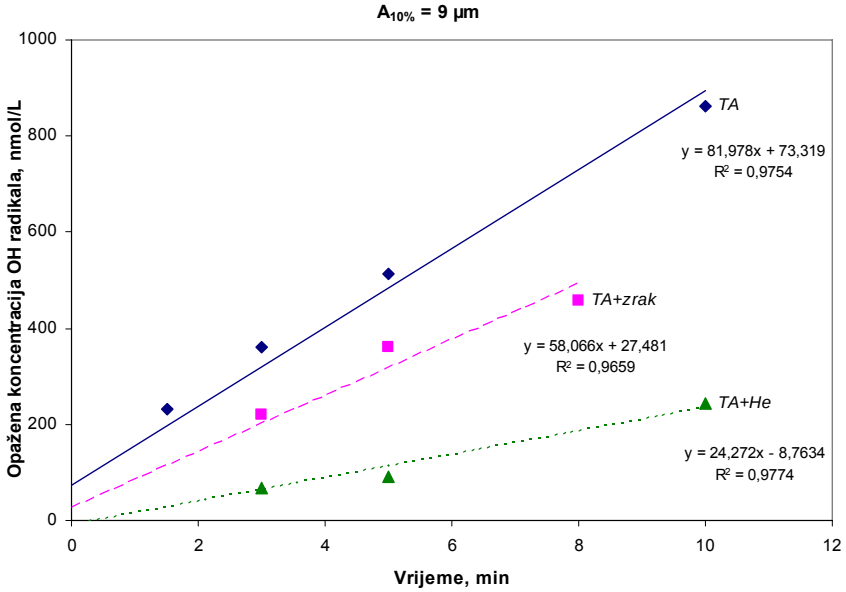
Protoci: 0,339 L/min, 0,952 L/min, 2,143 L/min i 3,333 L/min; f = 20 kHz



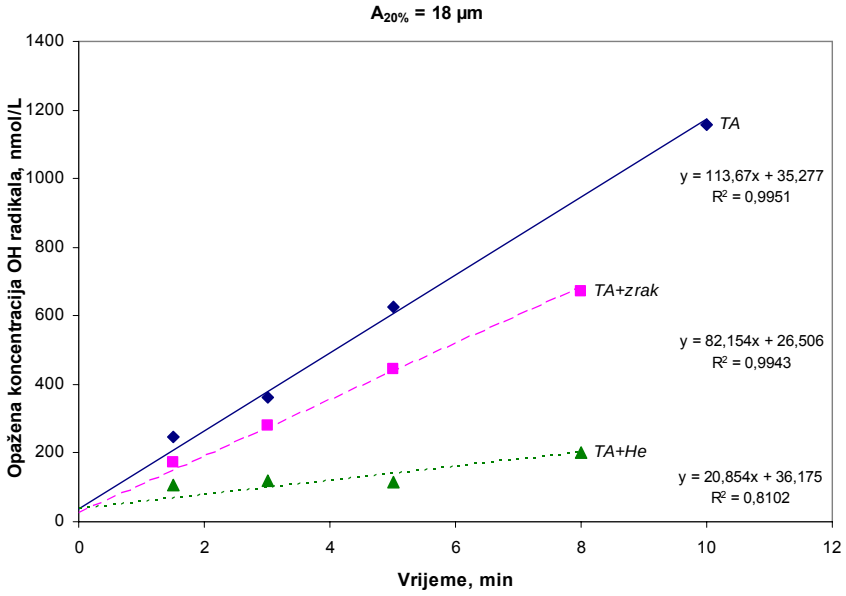
Slika 45. *Nastajanje hidroksilnih radikala u ovisnosti o amplitudi ultrazvuka u protočnom načinu rada pri konstantnoj frekvenciji f* = 20 kHz

Protoci: 0,339 L/min, 0,952 L/min, 2,143 L/min i 3,333 L/min

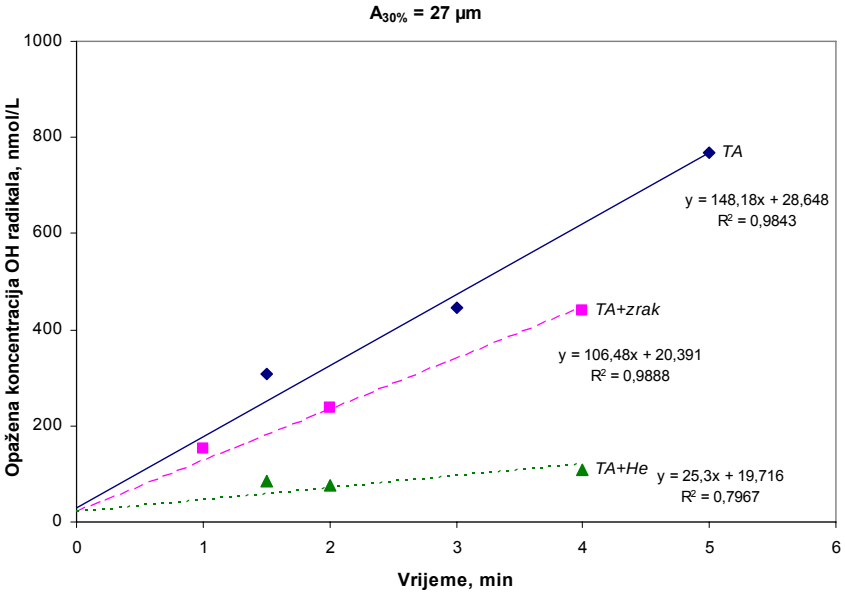
4.1.3 Rezultati ispitivanja utjecaja zasićenja tereftalne kiseline plinovima na nastajanje hidroksilnih radikala



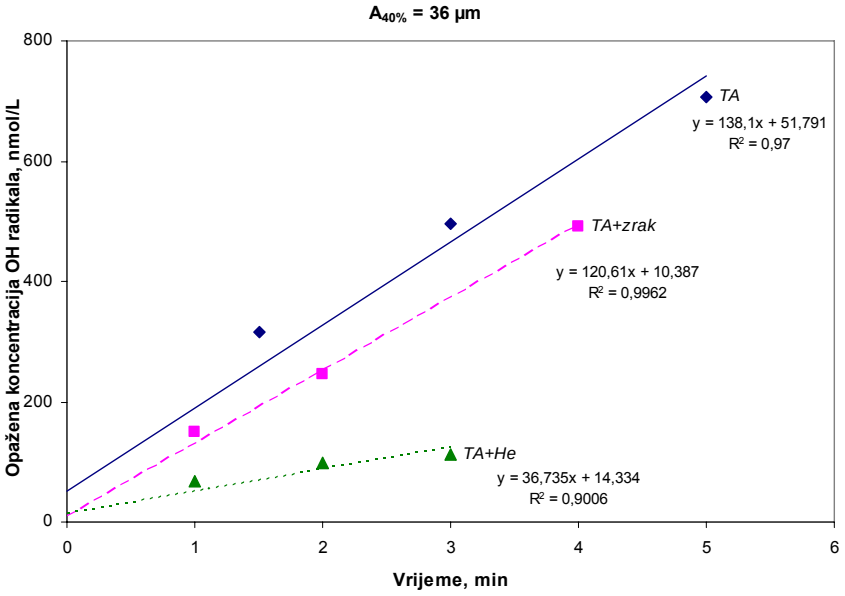
Slika 46. *Opažena brzina formiranja* OH *radikala nultog reda neizravno izmjerena pomoću tereftalatnog dozimetrijskog sustava pri f* = 20 kHz *i amplitudi* 9 µm *u zasićenju otopine zrakom i helijem* (Q_{zraka} =1 L/min; Q_{He} = 1 L/min)



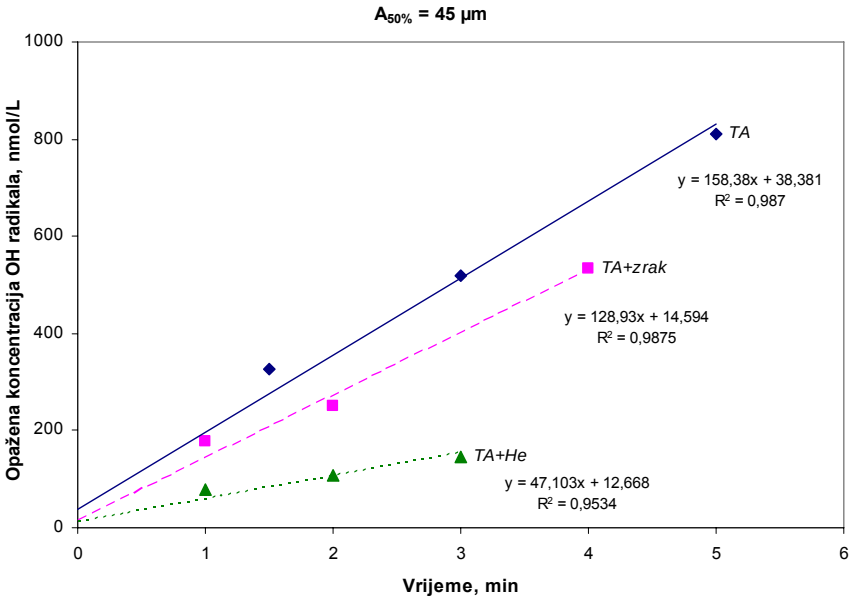
Slika 47. *Opažena brzina formiranja* OH *radikala nultog reda neizravno izmjerena pomoću tereftalatnog dozimetrijskog sustava pri f* = 20 kHz *i amplitudi* 18 µm *u zasićenju otopine zrakom i helijem* (Q_{zraka} =1 L/min; Q_{He} = 1 L/min)



Slika 48. *Opažena brzina formiranja* OH *radikala nultog reda neizravno izmjerena pomoću tereftalatnog dozimetrijskog sustava pri f* = 20 kHz *i amplitudi* 27 µm *u zasićenju otopine zrakom i helijem* (Q_{zraka} =1 L/min; Q_{He} = 1 L/min)

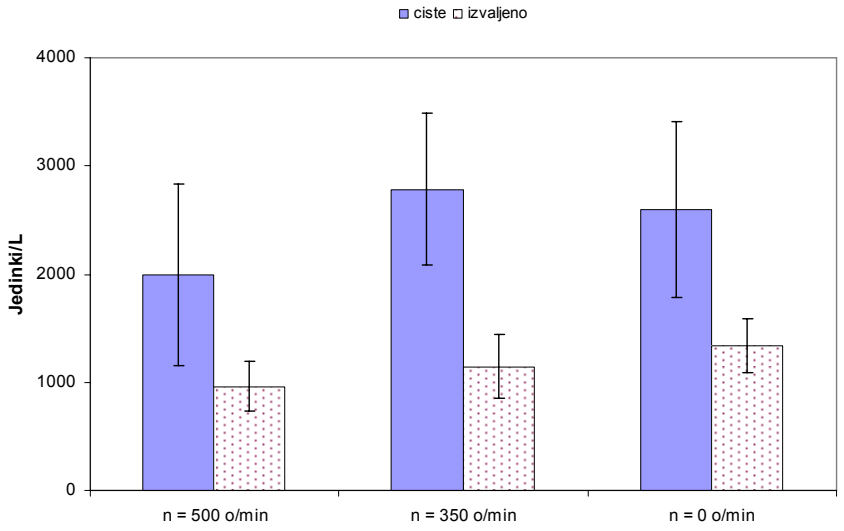


Slika 49. *Opažena brzina formiranja* OH *radikala nultog reda neizravno izmjerena pomoću tereftalatnog dozimetrijskog sustava pri f* = 20 kHz *i amplitudi* 36 µm *u zasićenju otopine zrakom i helijem* (Q_{zraka} =1 L/min; Q_{He} = 1 L/min)



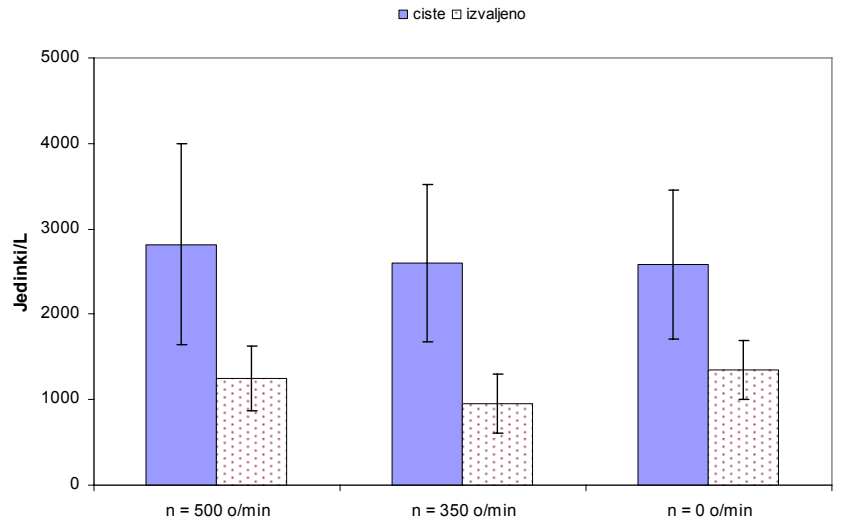
Slika 50. *Opažena brzina formiranja* OH *radikala nultog reda neizravno izmjerena pomoću tereftalatnog dozimetrijskog sustava pri f* = 20 kHz *i amplitudi* 45 µm *u zasićenju otopine zrakom i helijem (*Q_{zraka} =1 L/min; Q_{He} = 1 L/min*)*

4.2 REZULTATI ISPITIVANJA UV/O_3 POSTUPKA NA PILOT UREĐAJU ZA OBRADU BALASTNIH VODA



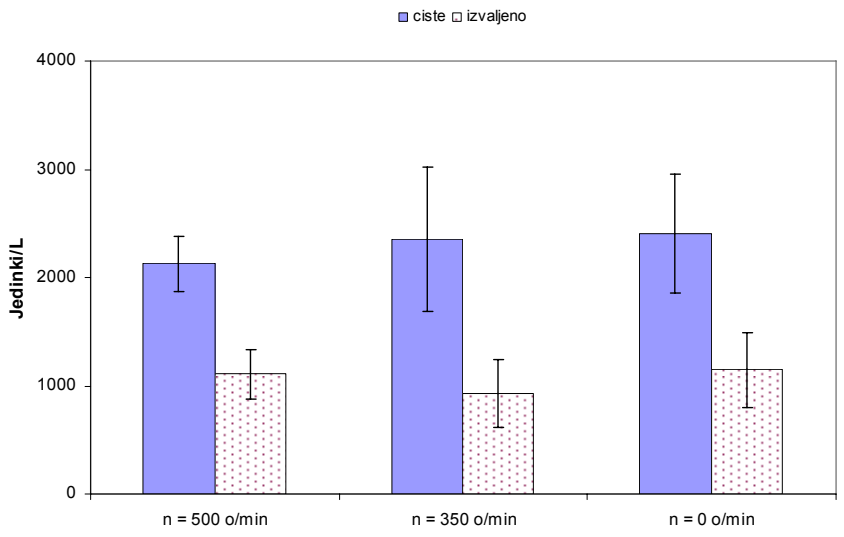
Slika 51. *Broj cista Artemia sp. i izvaljenih nauplija u litri uzorka pri dozi ozona od 0,46 mg/L i različitim brzinama vrtnje miješalice UV reaktora*

T = 304,4 K; S = 32,1; κ_M = 48,7 mS/cm; Q_{O2} = 40 L/h; I = 79 mA; p_{sek} = 1 bar
Greška je prikazana standardnom devijacijom (± SD) na temelju 15 mjerenja (brojanja)



Slika 52. *Broj cista Artemia sp. i izvaljenih nauplija u litri uzorka pri dozi ozona od 0,59 mg/L i različitim brzinama vrtnje miješalice UV reaktora*

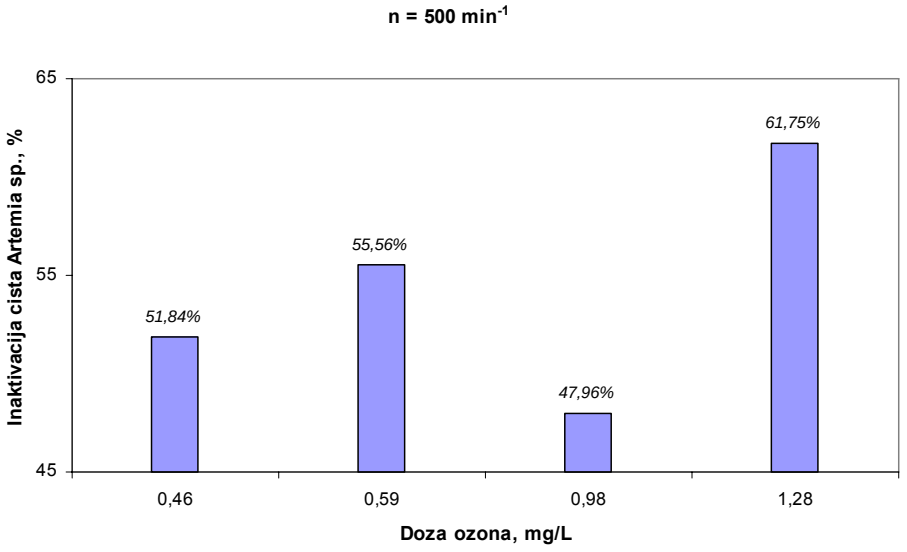
T = 304,4 K; S = 32,1; κ_M = 48,7 mS/cm; Q_{O2} = 60 L/h; I = 77 mA; p_{sek} = 1 bar
Greška je prikazana standardnom devijacijom (± SD) na temelju 15 mjerenja (brojanja)



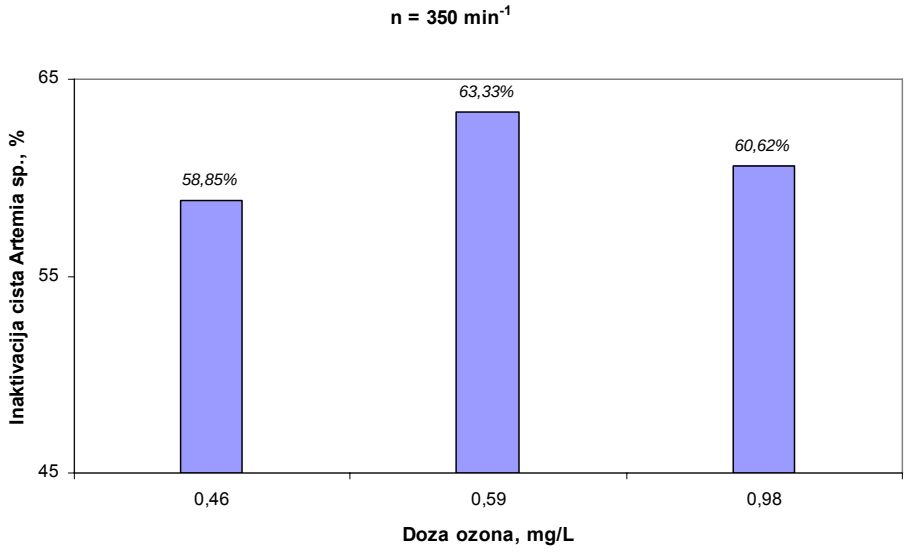
Slika 53. *Broj cista Artemia sp. i izvaljenih nauplija u litri uzorka pri dozi ozona od 0,98 mg/L i različitim brzinama vrtnje miješalice UV reaktora*

T = 303,5 K; S = 32,8; κ_M = 49,4 mS/cm; Q_{O2} = 60 L/h; I = 72 mA; p_{sek} = 1,5 bar

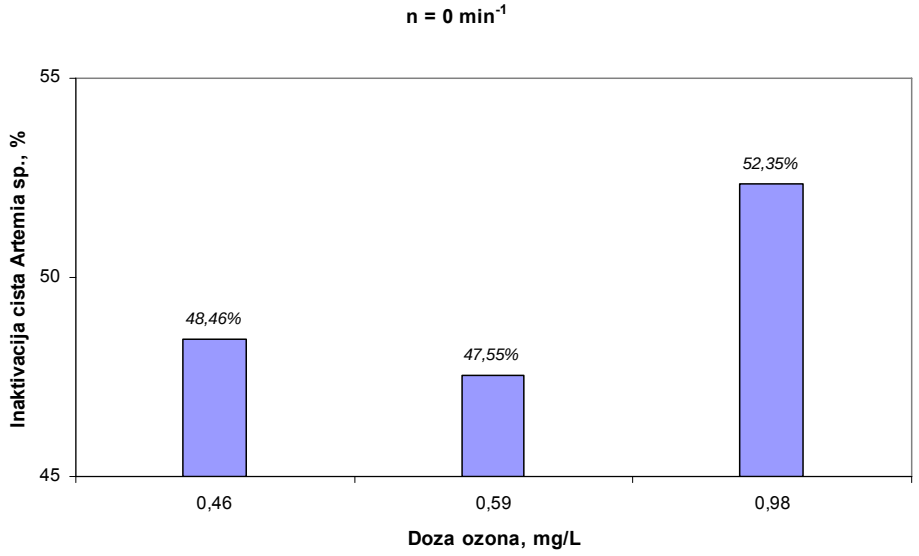
Greška je prikazana standardnom devijacijom (± SD) na temelju 15 mjerenja (brojanja)



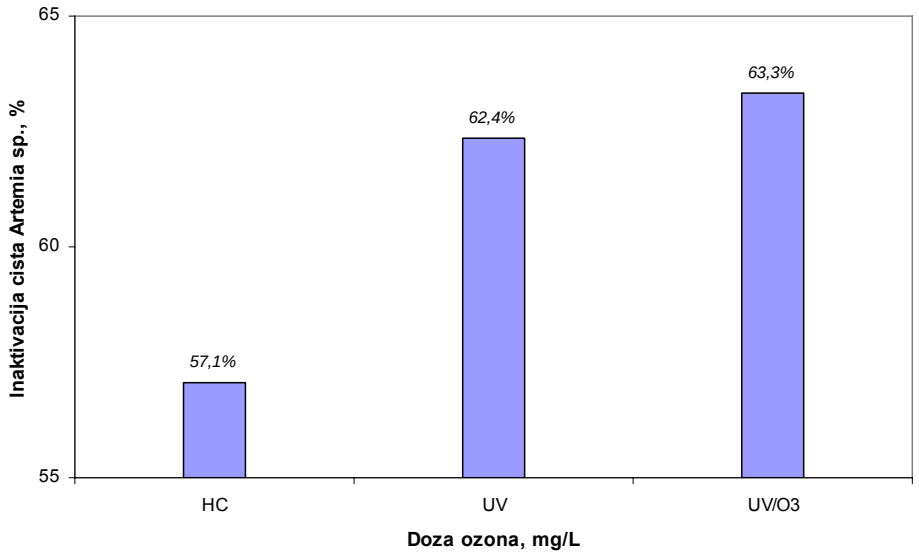
Slika 54. *Utjecaj primijenjene doze ozona na preživljavanje cista račića Artemia u UV/O_3 postupku pri brzini miješalice UV reaktora od 500* min^{-1}



Slika 55. *Utjecaj primijenjene doze ozona na preživljavanje cista račića Artemia u UV/O_3 postupku pri brzini miješalice UV reaktora od 350* min^{-1}

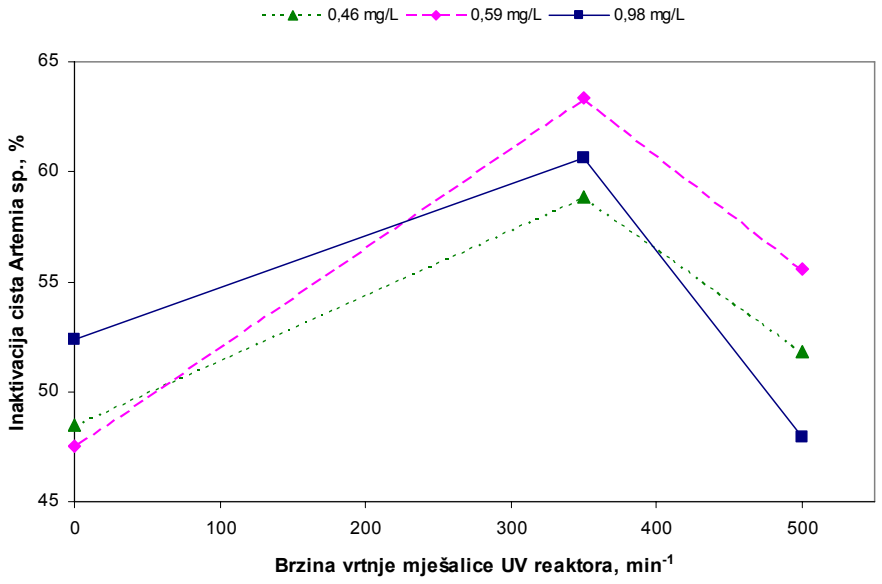


Slika 56. *Utjecaj primijenjene doze ozona na preživljavanje cista račića Artemia u UV/O_3 postupku uz isključenu miješalicu UV reaktora*



Slika 57. *Usporedba učinkovitosti hidrociklona, UV zračenja i UV/O_3 postupka u inaktivaciji cista račića Artemia*

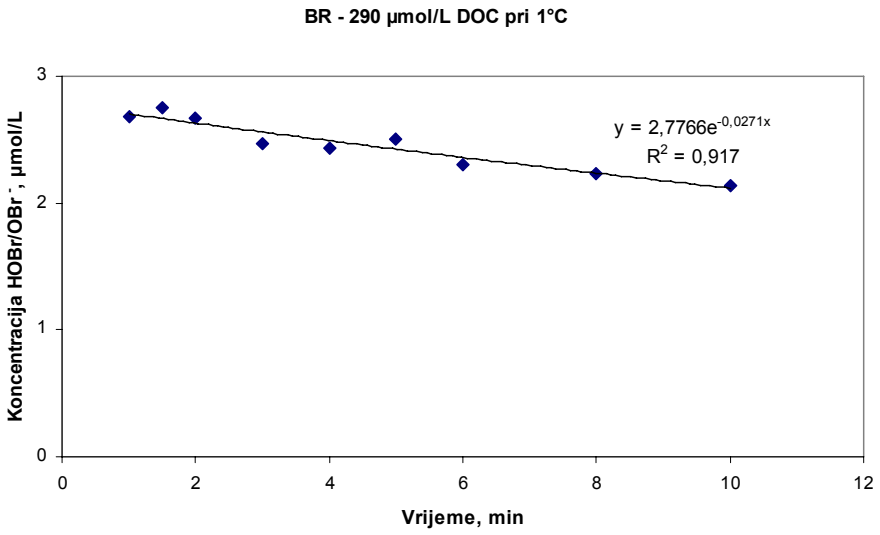
HC – hidrociklon (Q = 6,2 m^3/h, p = 2,8 bar); **UV** – UV zračenje bez unosa ozona pri brzini vrtnje miješalice n = 500 min^{-1}; **UV/O_3** – najbolji ostvareni učinak u inaktivaciji cista UV/O_3 postupkom



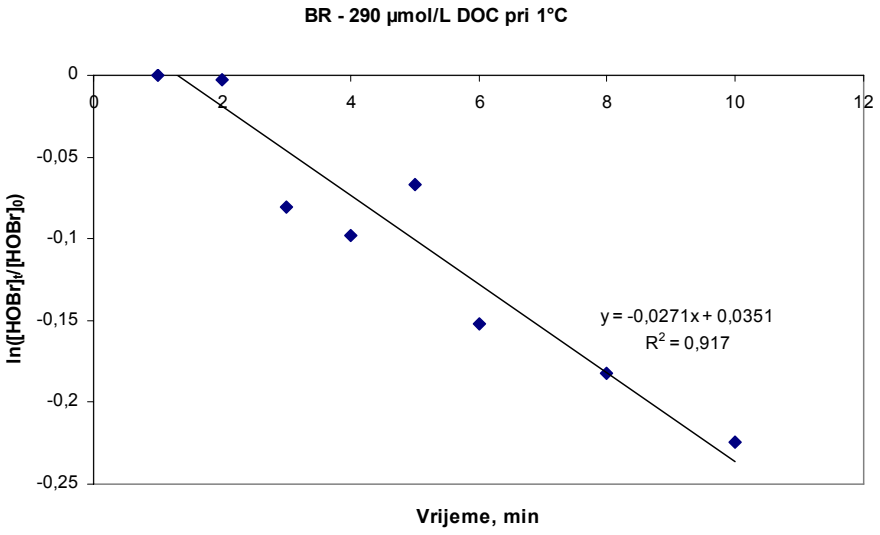
Slika 58. *Utjecaj brzine vrtnje miješalice UV reaktora na inaktivaciju cista UV/O_3 postupkom*

4.3 ISTRAŽIVANJE KINETIKE RASPADA UKUPNIH REZIDUALNIH OKSIDANATA U TAMI

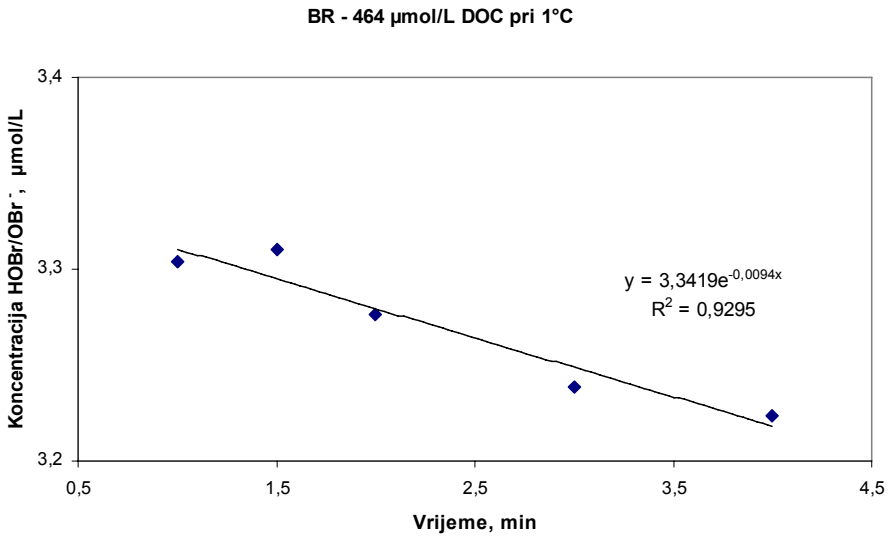
4.3.1 Kinetički modelni pokusi s površinskom vodom Black River



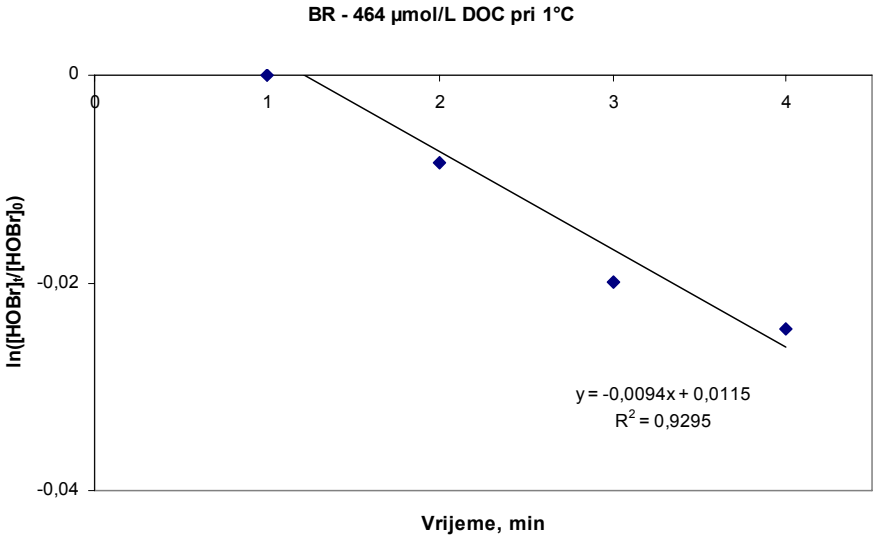
Slika 59. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 1 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 290 µmol/L površinske vode Black River*



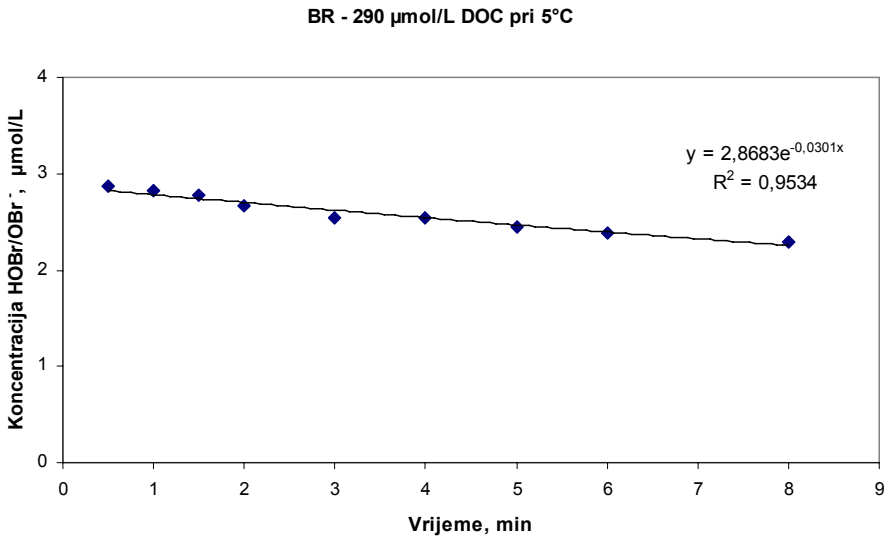
Slika 60. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 1 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 290 µmol/L površinske vode Black River*



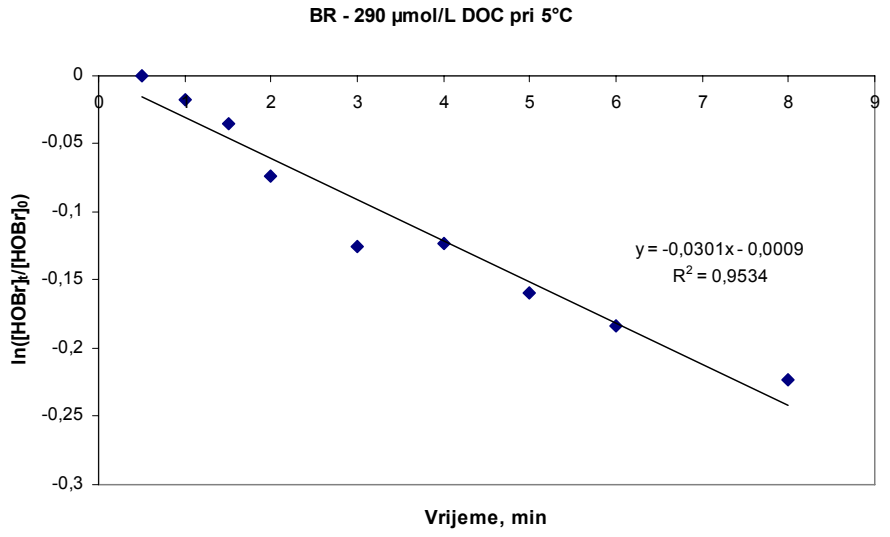
Slika 61. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 1 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 464 µmol/L površinske vode Black River*



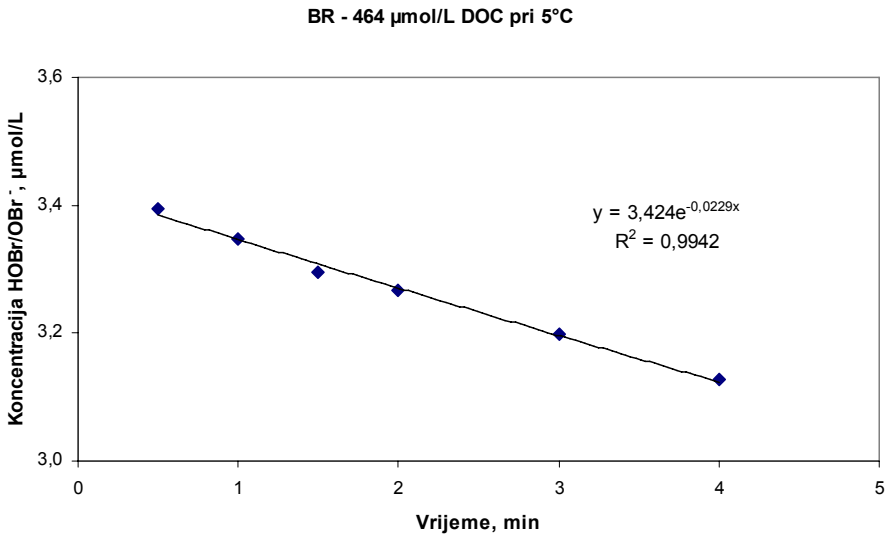
Slika 62. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 1 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 464 µmol/L površinske vode Black River*



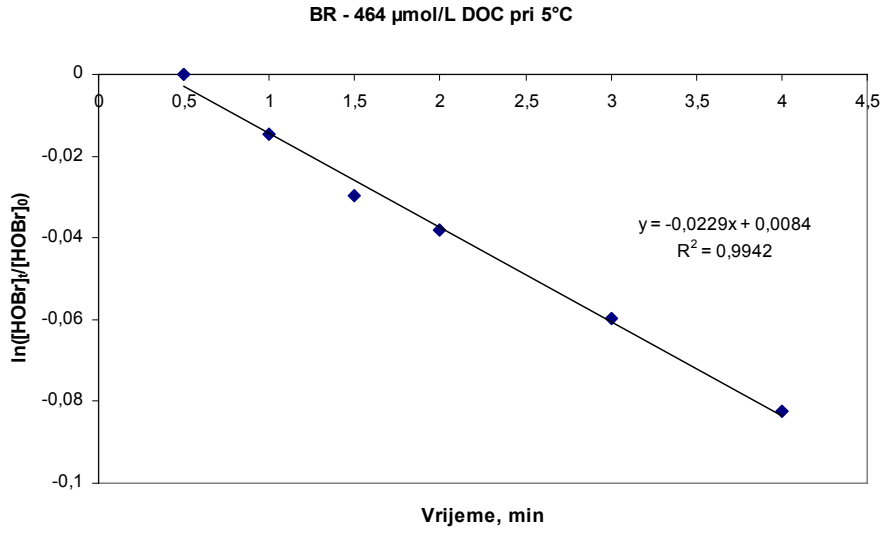
Slika 63. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 5 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 290 µmol/L površinske vode Black River*



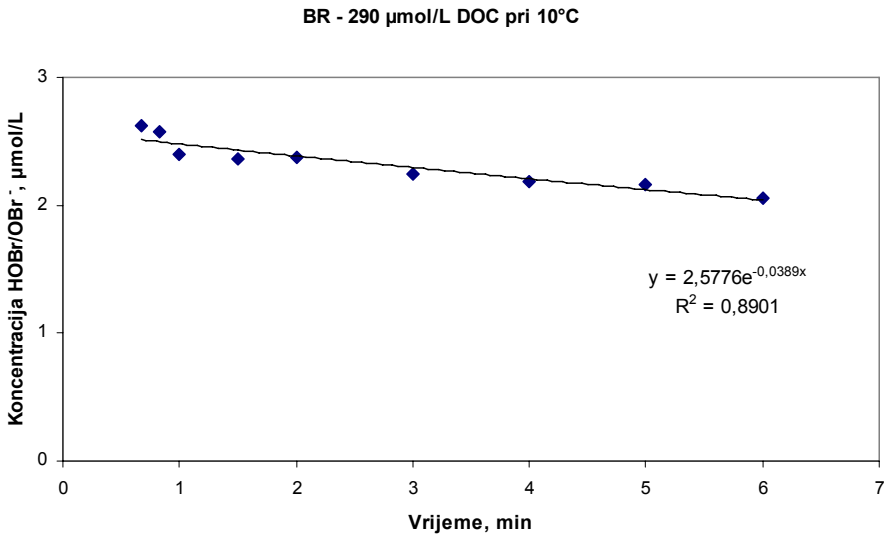
Slika 64. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 5 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 290 µmol/L površinske vode Black River*



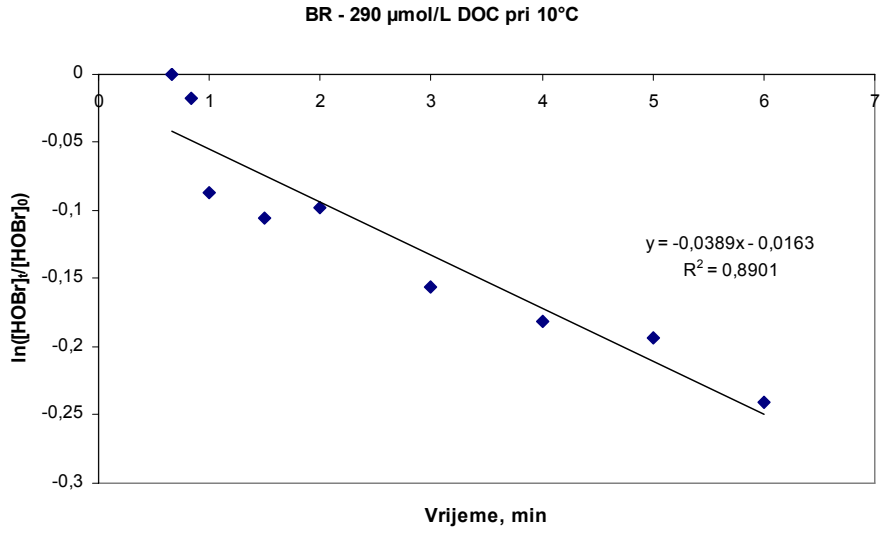
Slika 65. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 5 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 464 µmol/L površinske vode Black River*



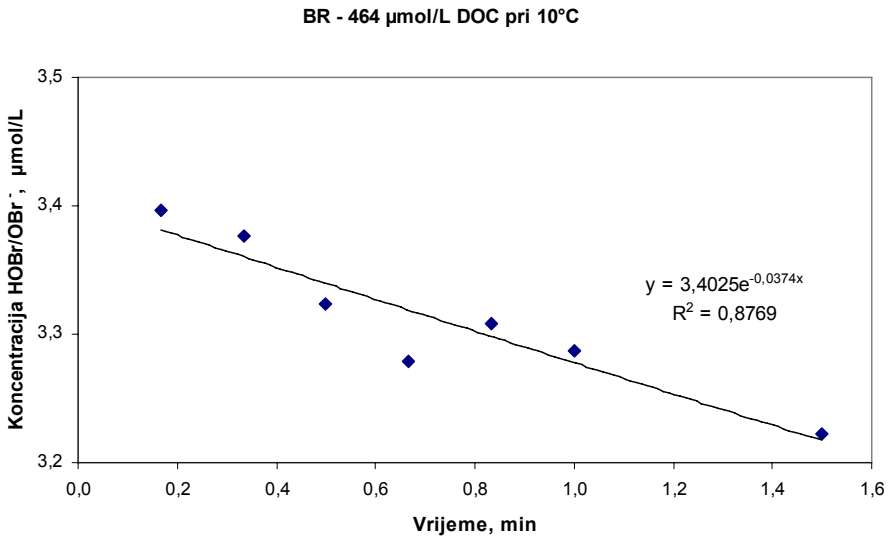
Slika 66. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 5 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 464 µmol/L površinske vode Black River*



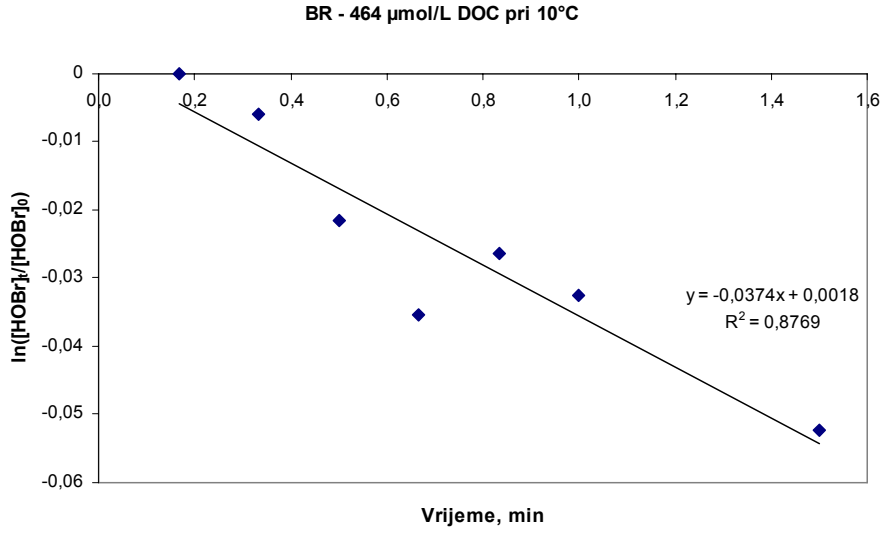
Slika 67. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 10 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 290 µmol/L površinske vode Black River*



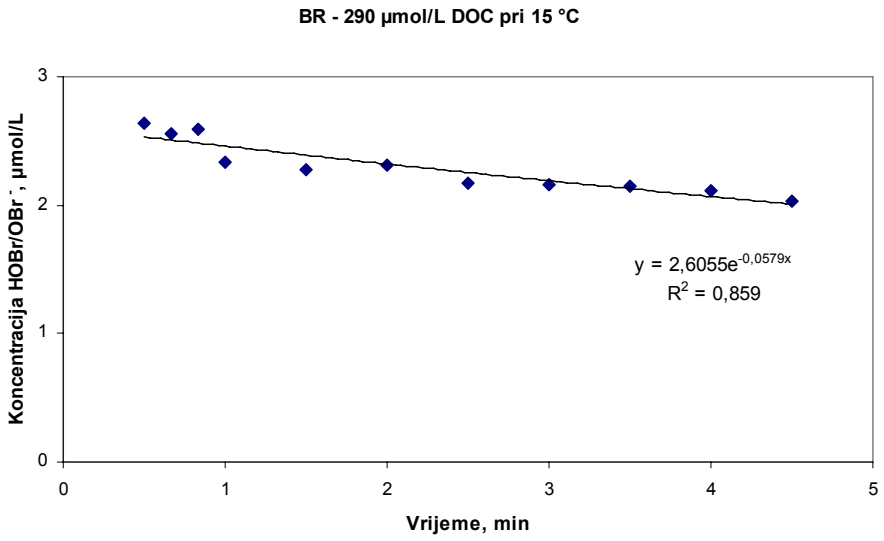
Slika 68. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 10 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 290 µmol/L površinske vode Black River*



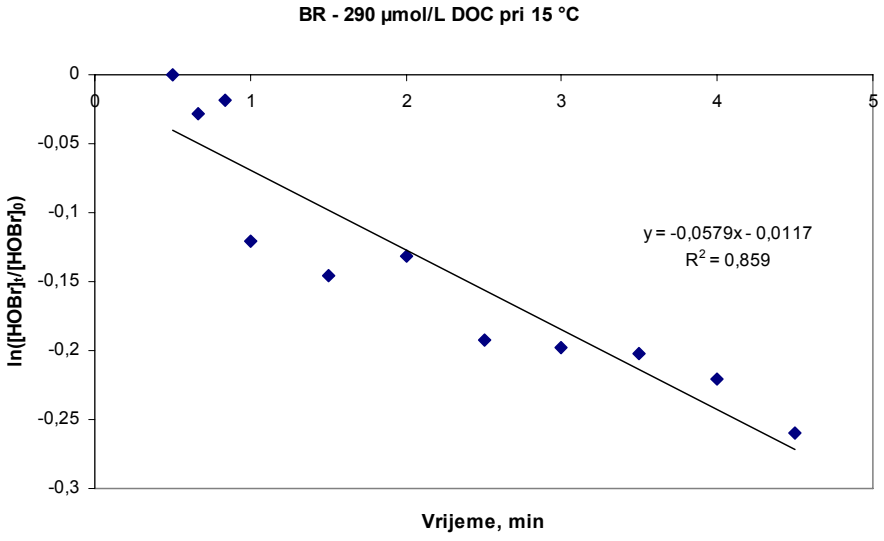
Slika 69. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 10 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 464 µmol/L površinske vode Black River*



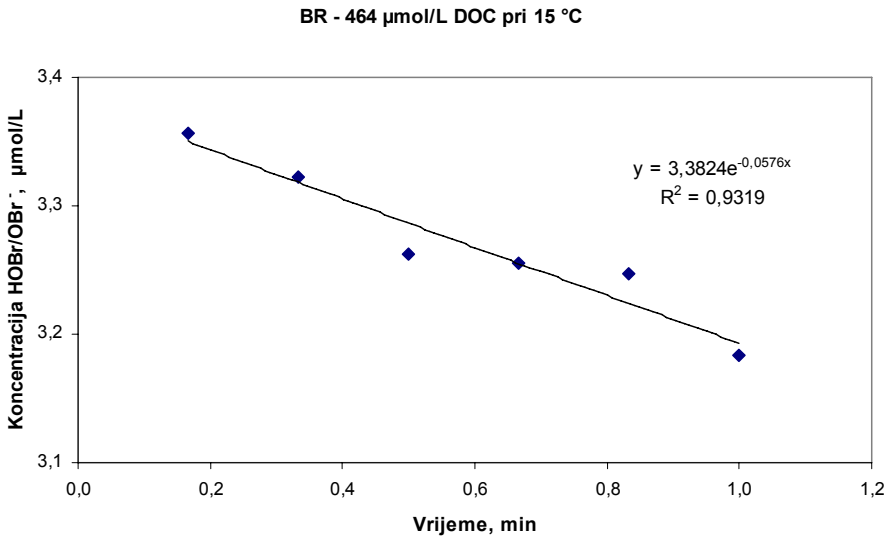
Slika 70. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 10 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 464 µmol/L površinske vode Black River*



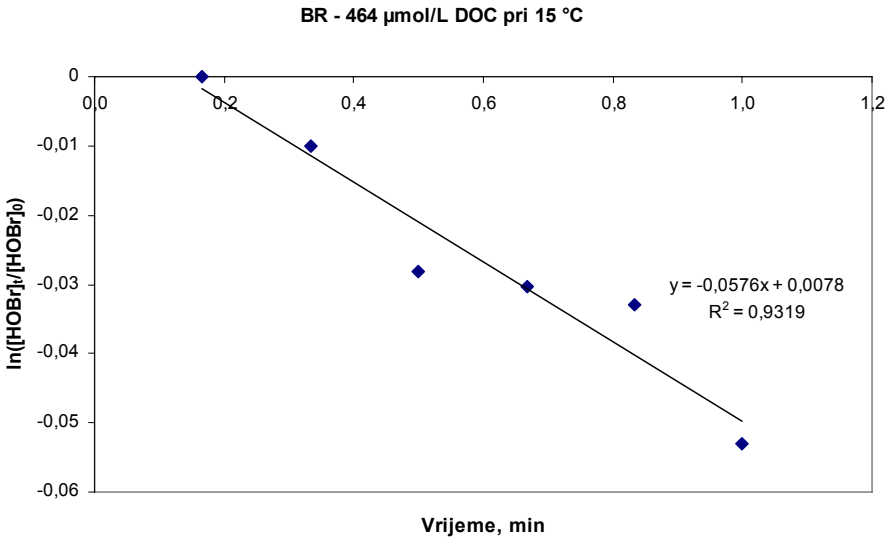
Slika 71. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 15 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 290 µmol/L površinske vode Black River*



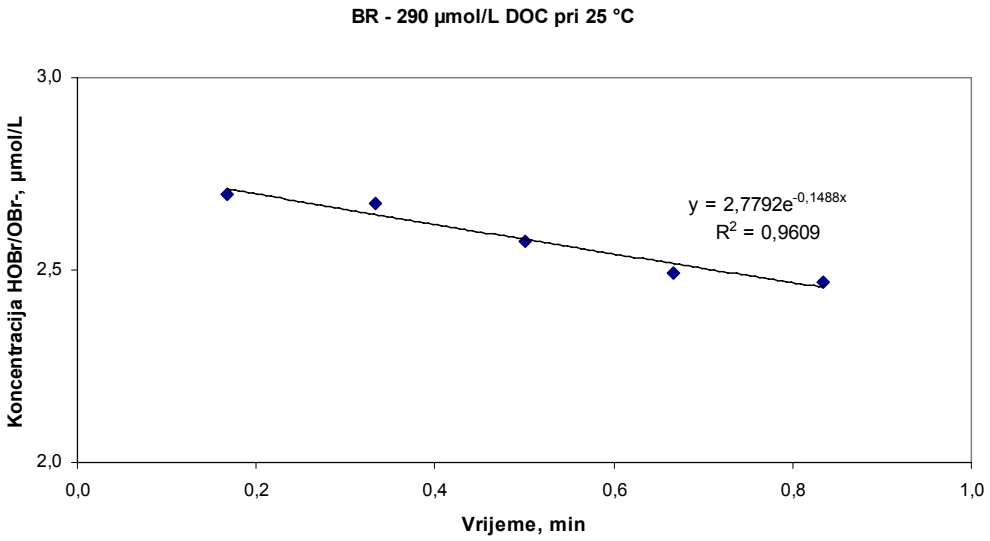
Slika 72. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 15 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 290 µmol/L površinske vode Black River*



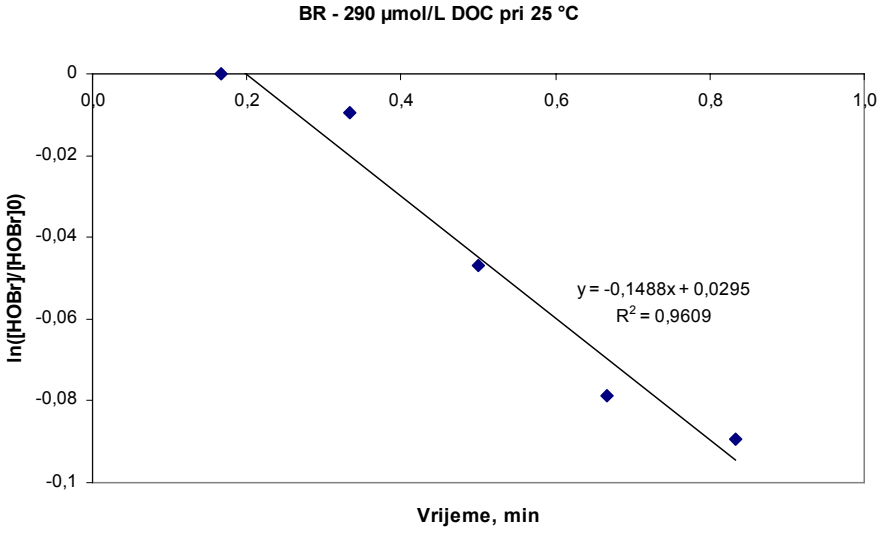
Slika 73. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 15 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 464 µmol/L površinske vode Black River*



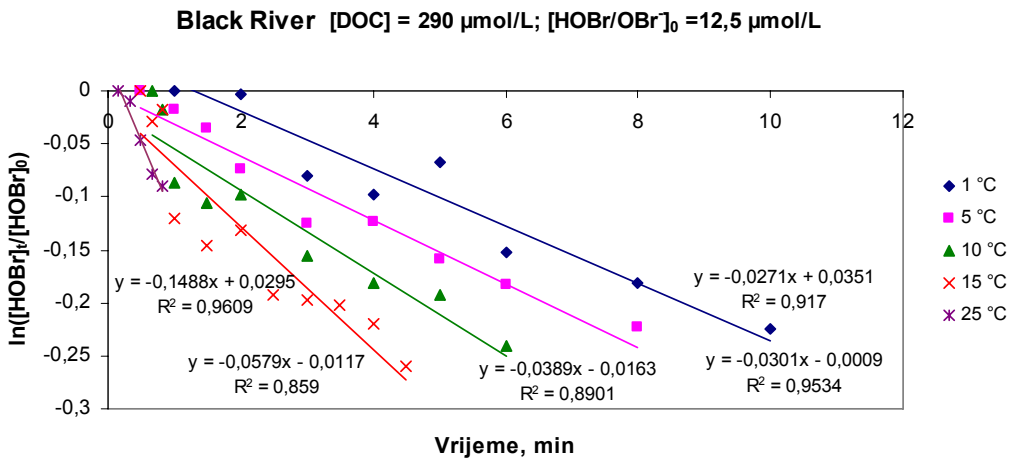
Slika 74. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 15 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 464 µmol/L površinske vode Black River*



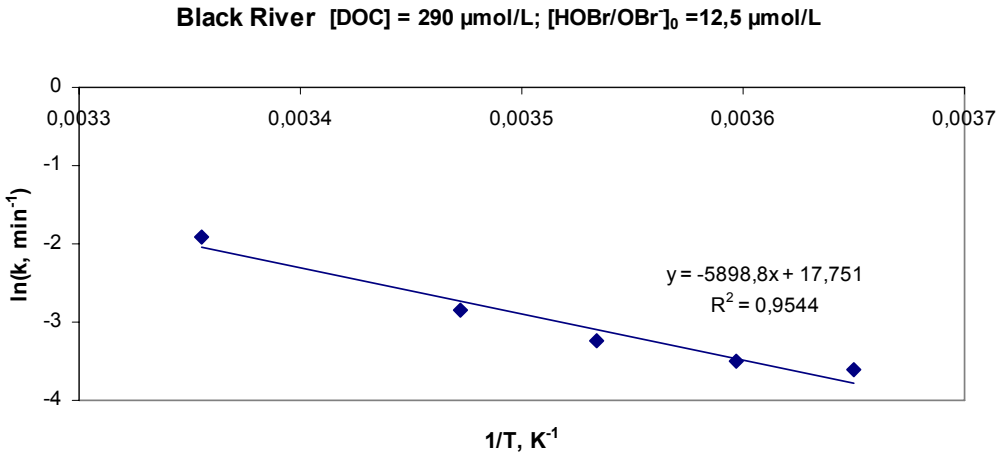
Slika 75. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 25 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 290 µmol/L površinske vode Black River*



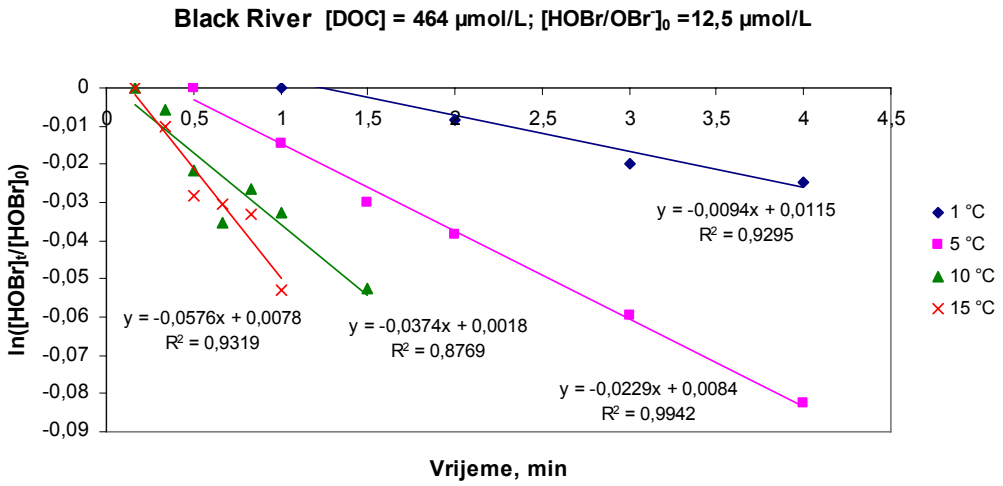
Slika 76. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 25 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 290 µmol/L površinske vode Black River*



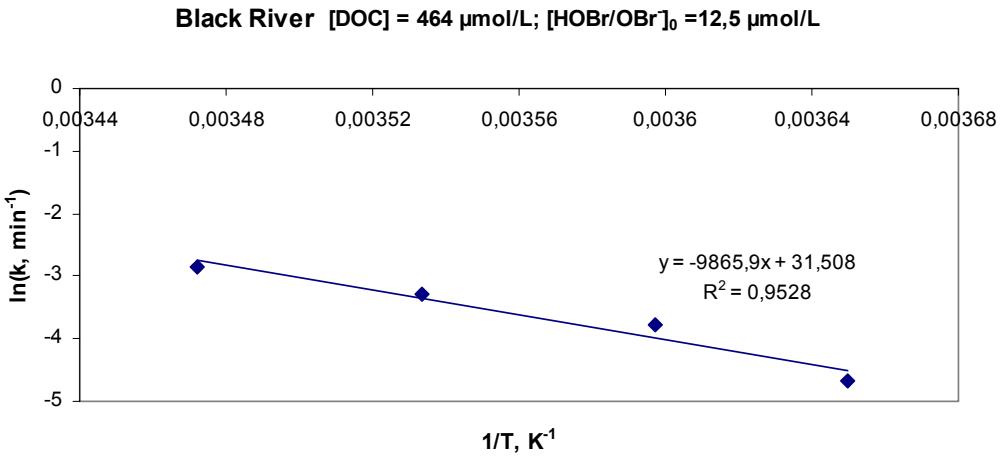
Slika 77. *Sumarni prikaz konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda slobodnog raspoloživog broma inicijalne koncentracije 12,5 µmol/L s otopljenim organskim ugljikom koncentracije 290 µmol/L površinske vode Black River*



Slika 78. *Arrheniusov dijagram – energija aktiviranja reakcije slobodnog raspoloživog broma inicijalne koncentracije 12,5 µmol/L s otopljenim organskim ugljikom koncentracije 290 µmol/L površinske vode Black River*

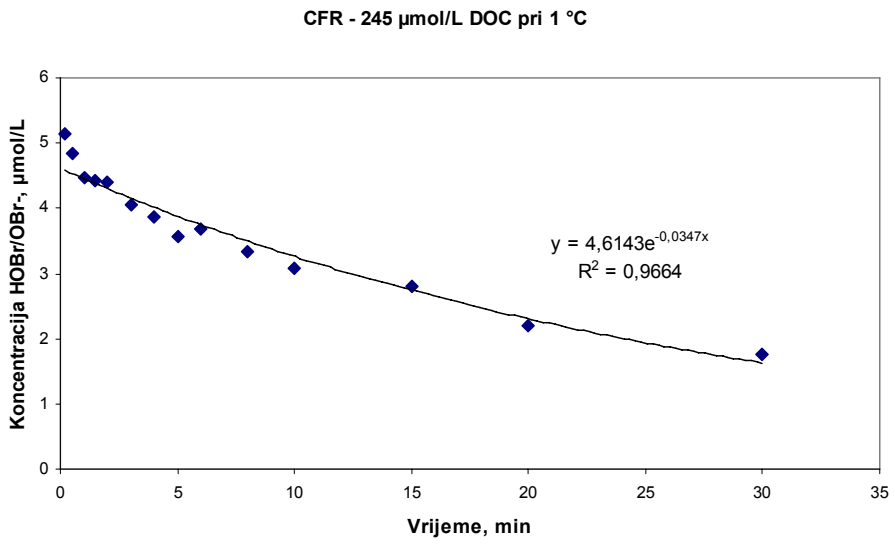


Slika 79. *Sumarni prikaz konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda slobodnog raspoloživog broma inicijalne koncentracije 12,5 µmol/L s otopljenim organskim ugljikom koncentracije 464 µmol/L površinske vode Black River*

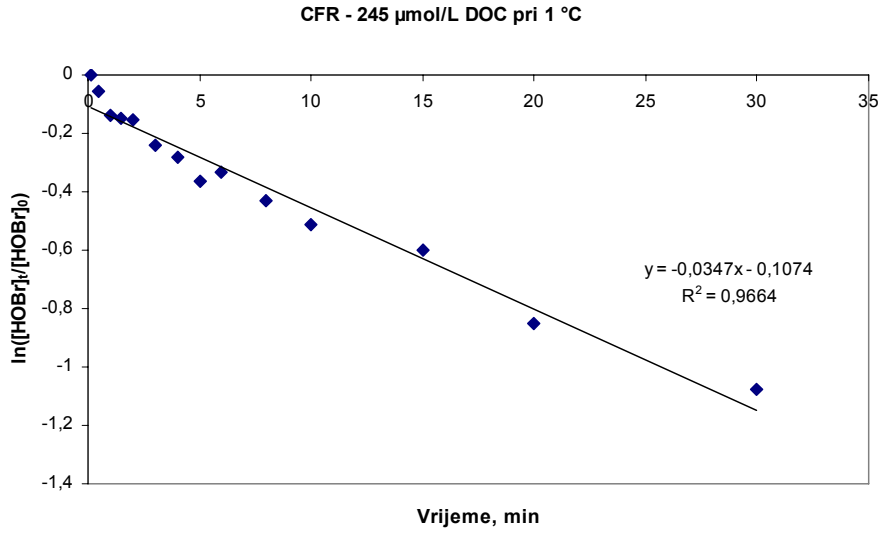


Slika 80. *Arrheniusov dijagram – energija aktiviranja reakcije slobodnog raspoloživog broma inicijalne koncentracije 12,5 µmol/L s otopljenim organskim ugljikom koncentracije 464 µmol/L površinske vode Black River*

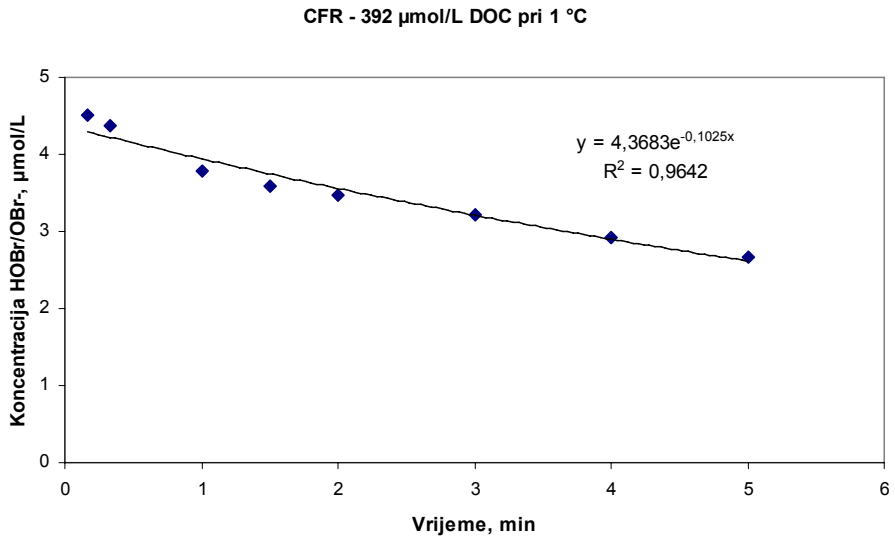
4.3.2 Kinetički modelni pokusi s površinskom vodom Cape Fear River



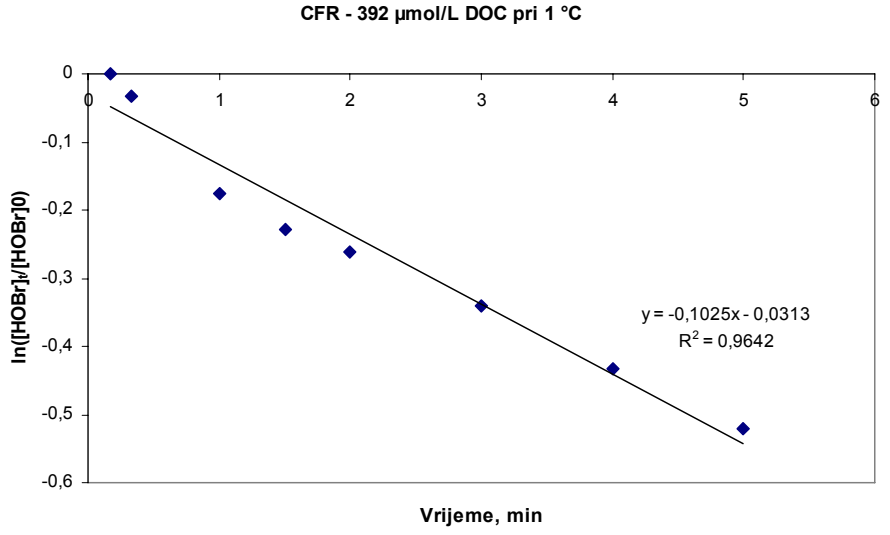
Slika 81. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 1 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



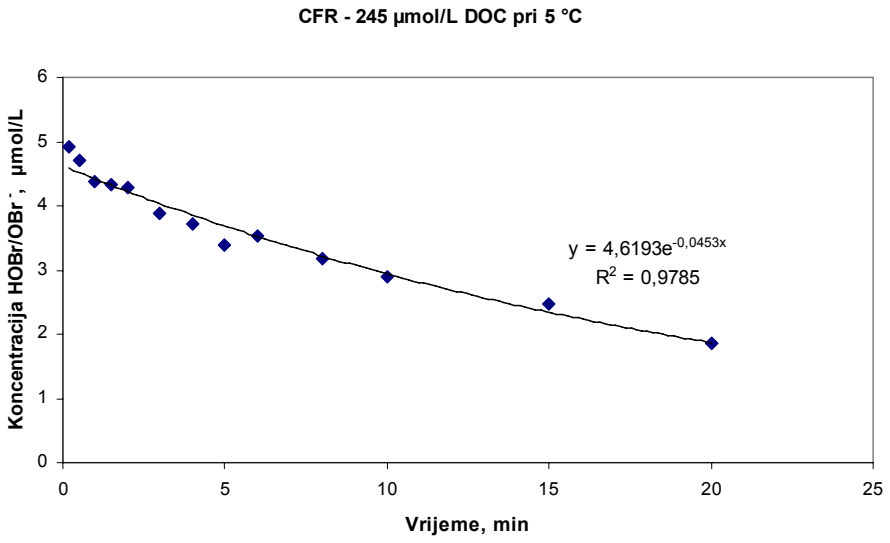
Slika 82. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 1 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



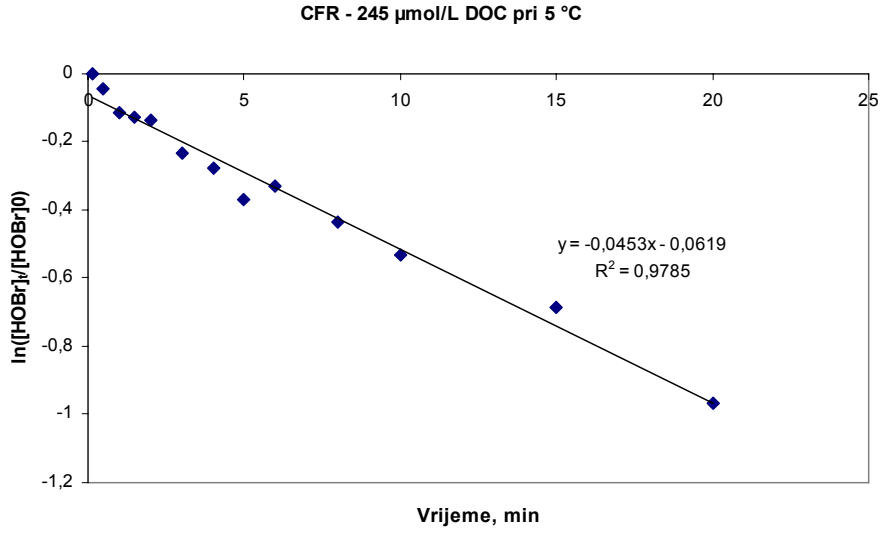
Slika 83. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 1 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



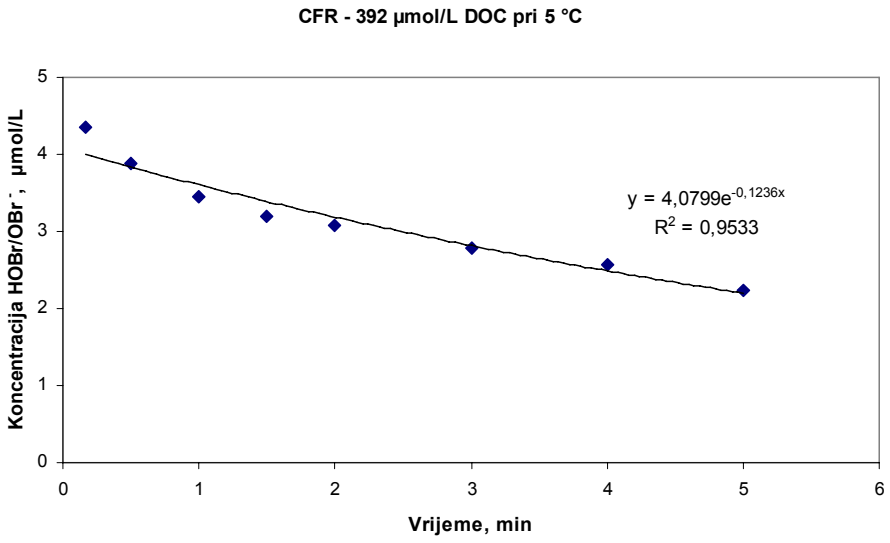
Slika 84. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 1 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



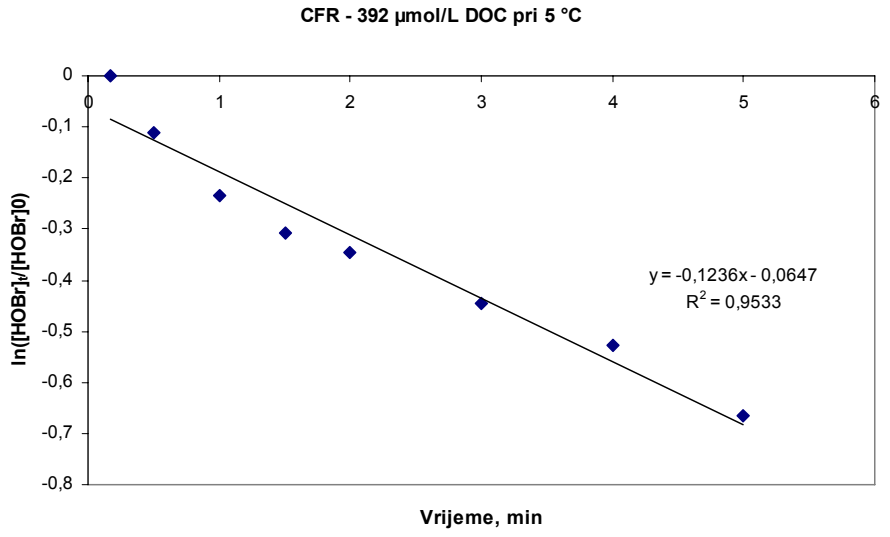
Slika 85. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 5 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



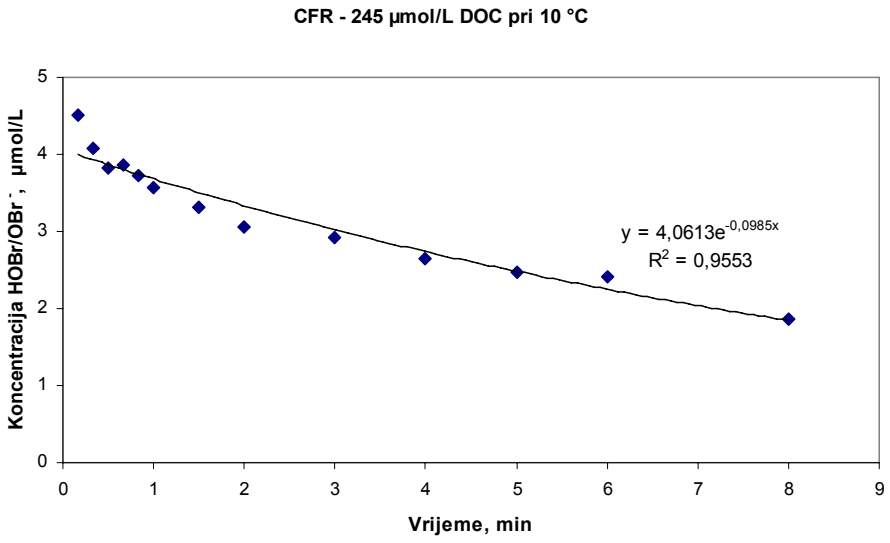
Slika 86. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 5 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



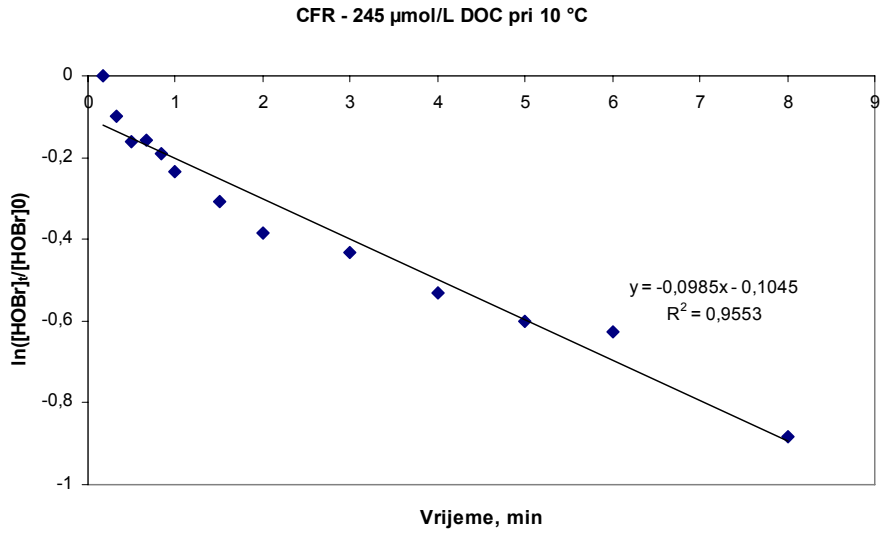
Slika 87. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 5 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



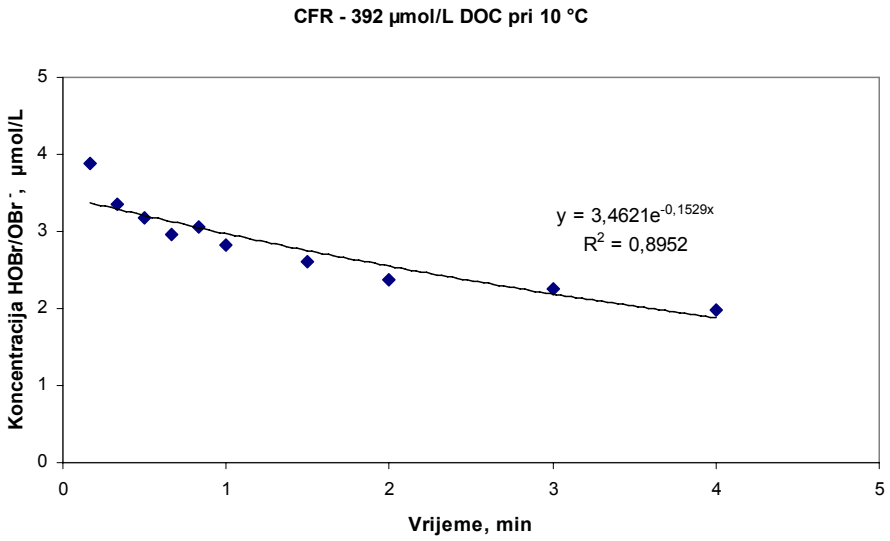
Slika 88. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 5 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



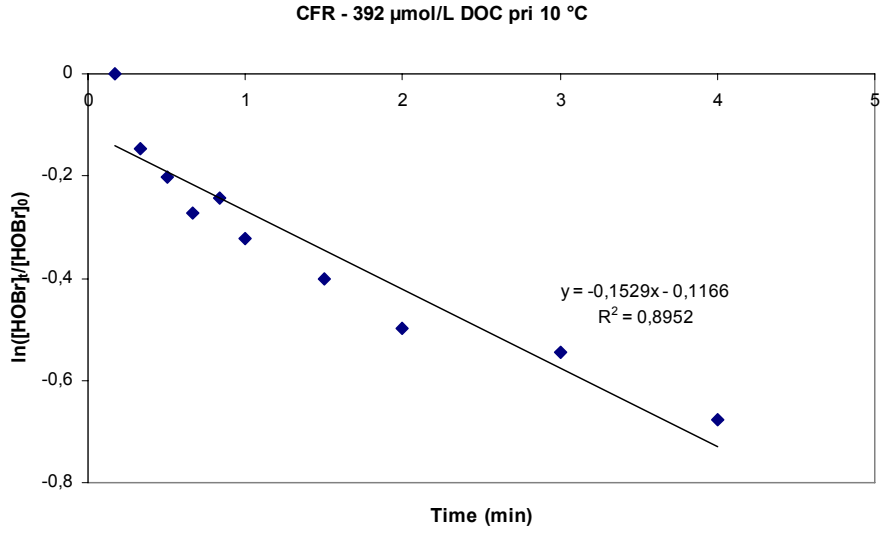
Slika 89. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 10 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



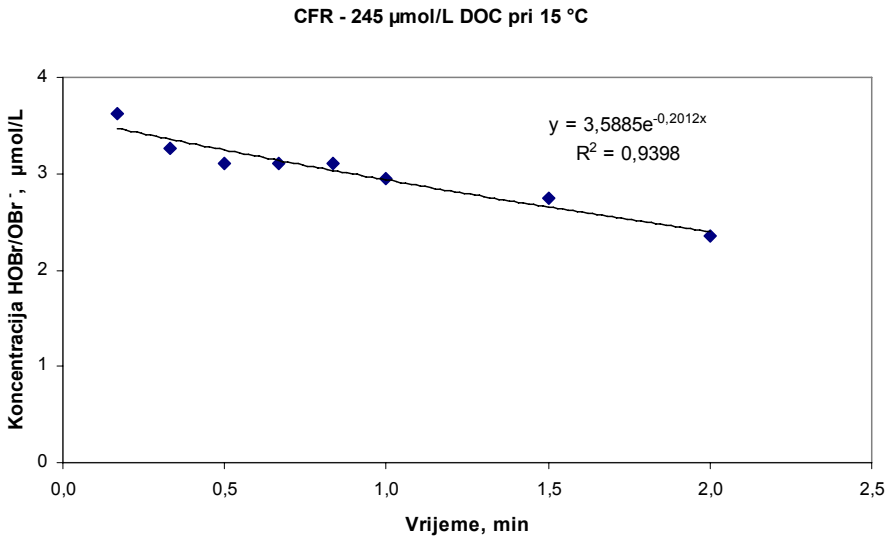
Slika 90. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 10 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



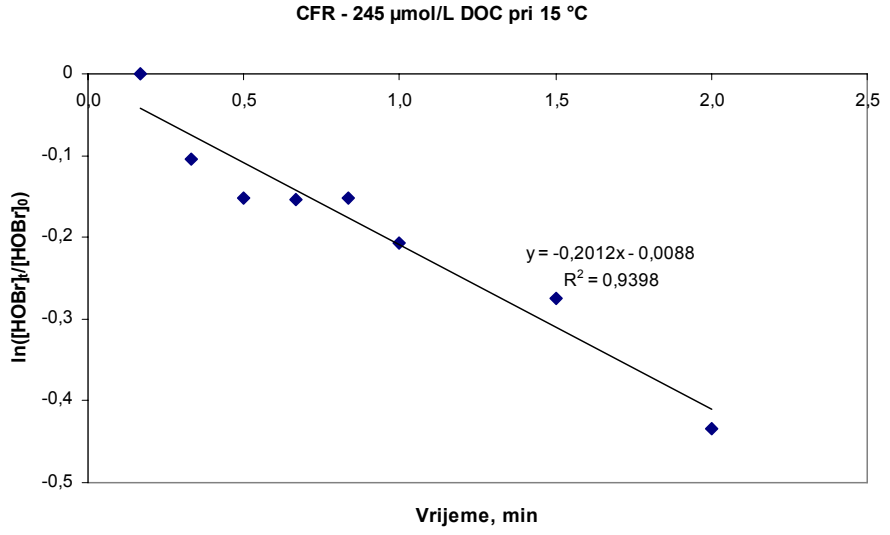
Slika 91. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 10 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



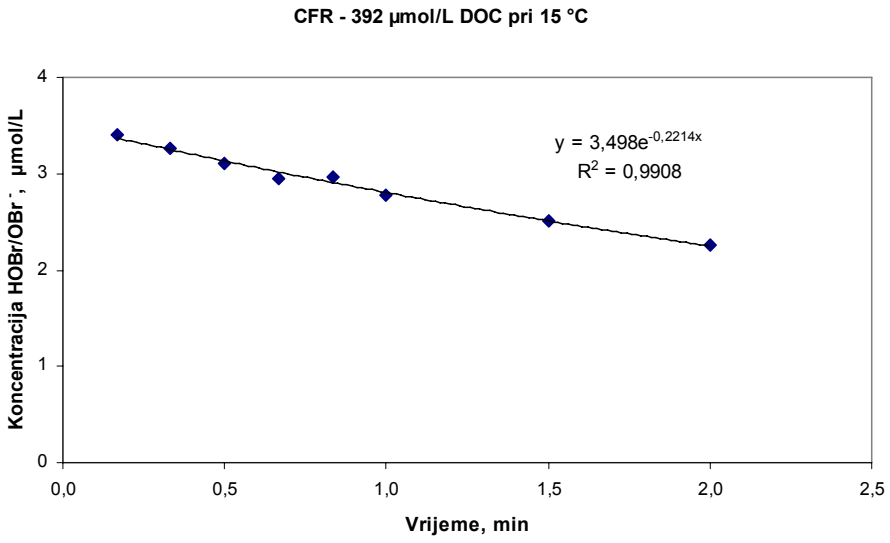
Slika 92. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 10 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



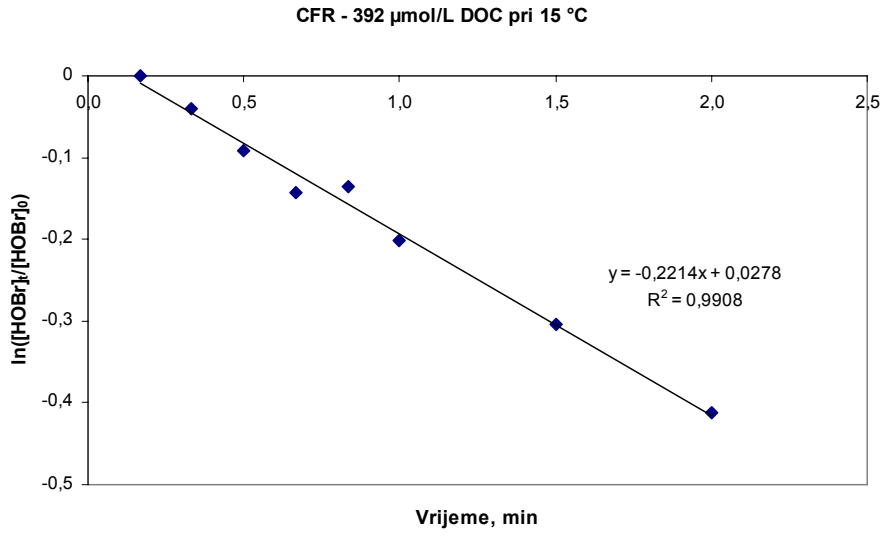
Slika 93. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 15 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



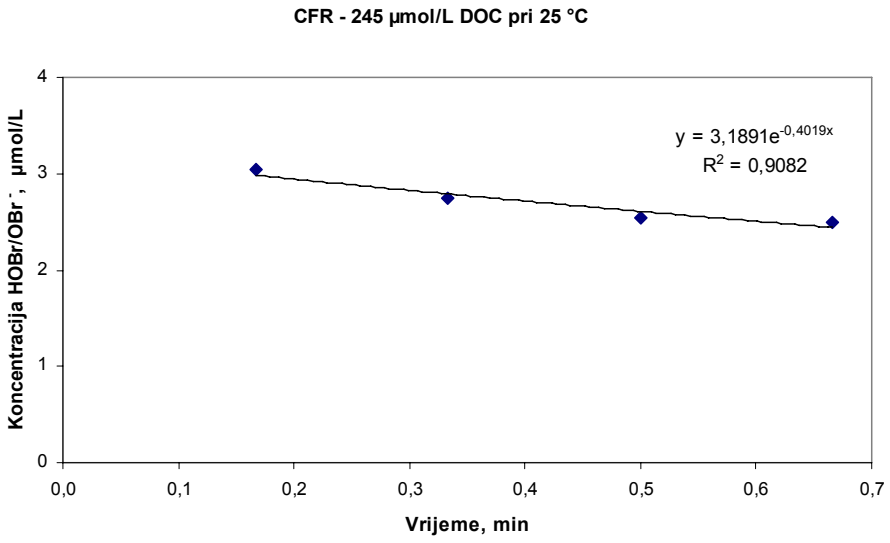
Slika 94. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 15 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



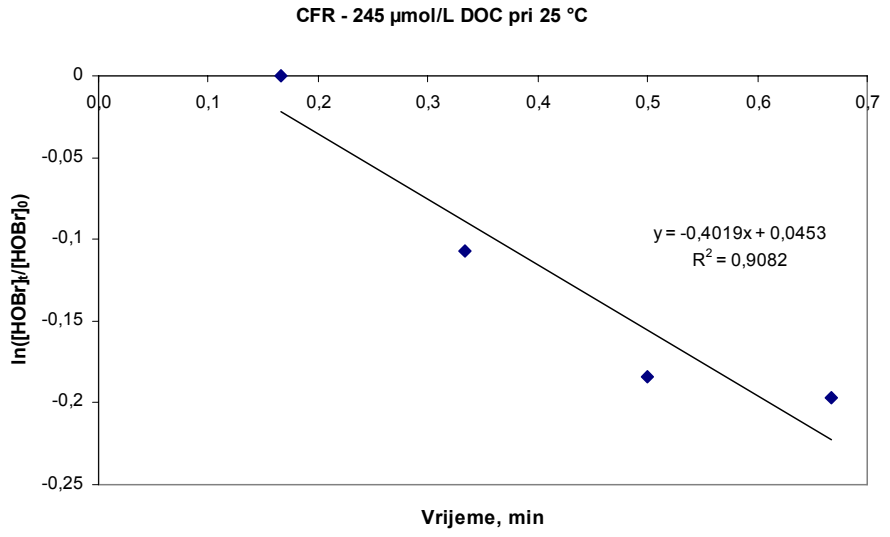
Slika 95. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 15 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



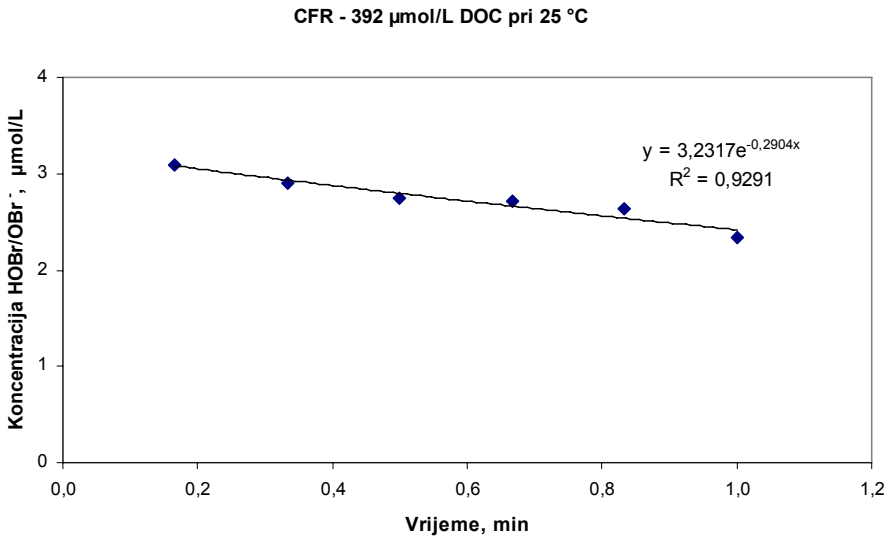
Slika 96. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 15 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



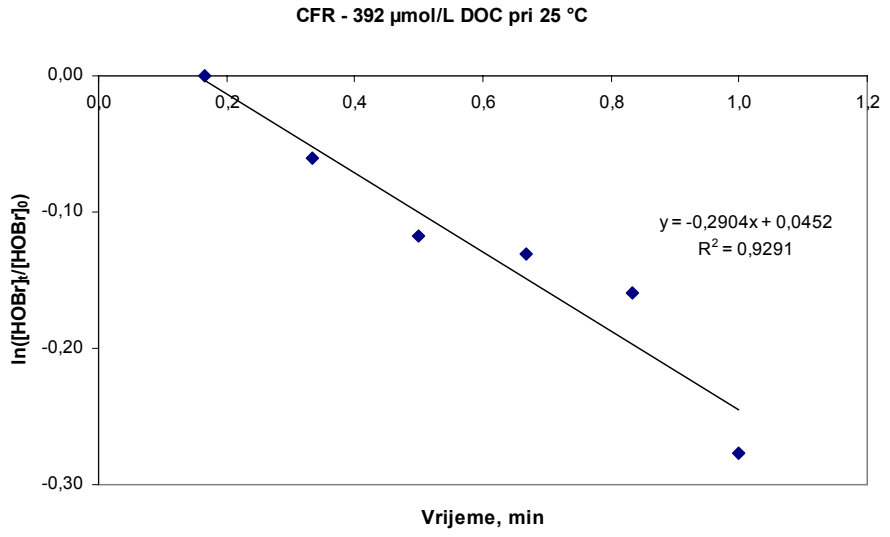
Slika 97. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 25 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



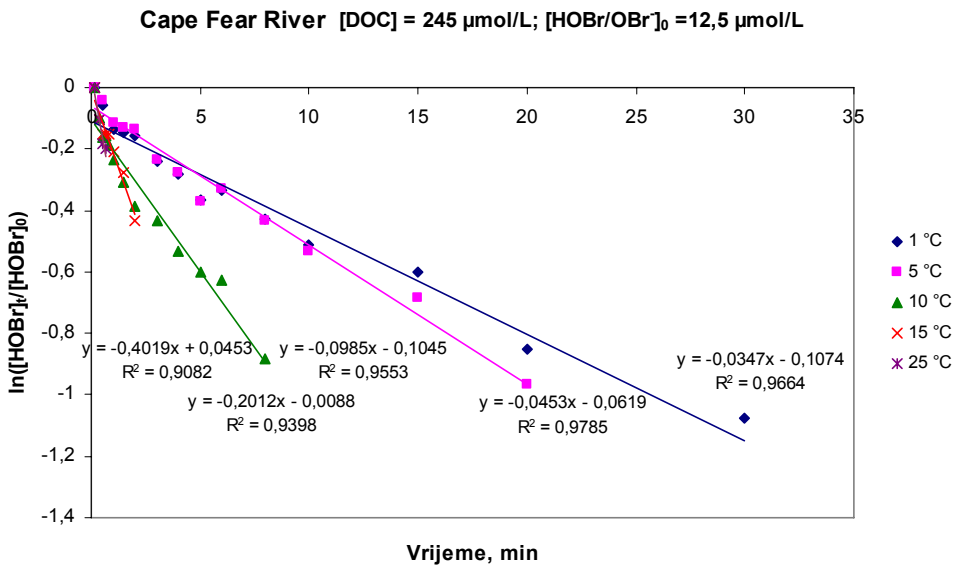
Slika 98. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 25 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



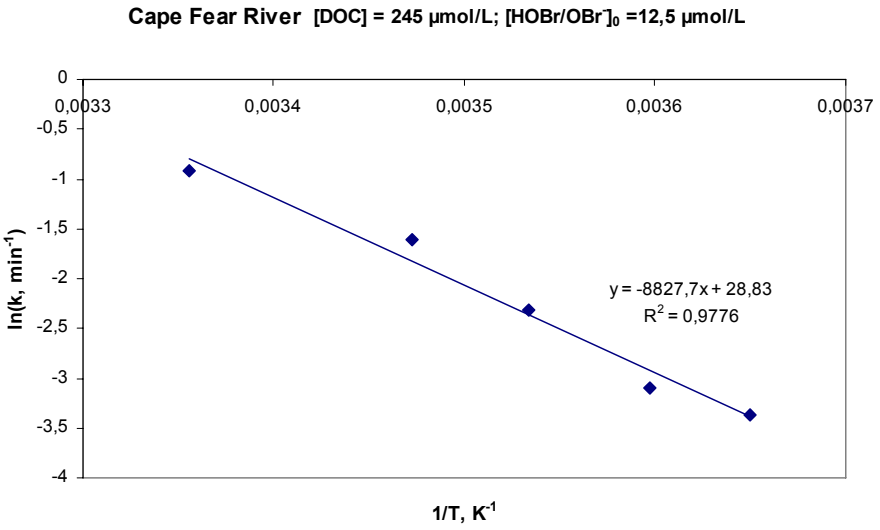
Slika 99. *Raspad HOBr/OBr⁻ u mraku pri 25 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



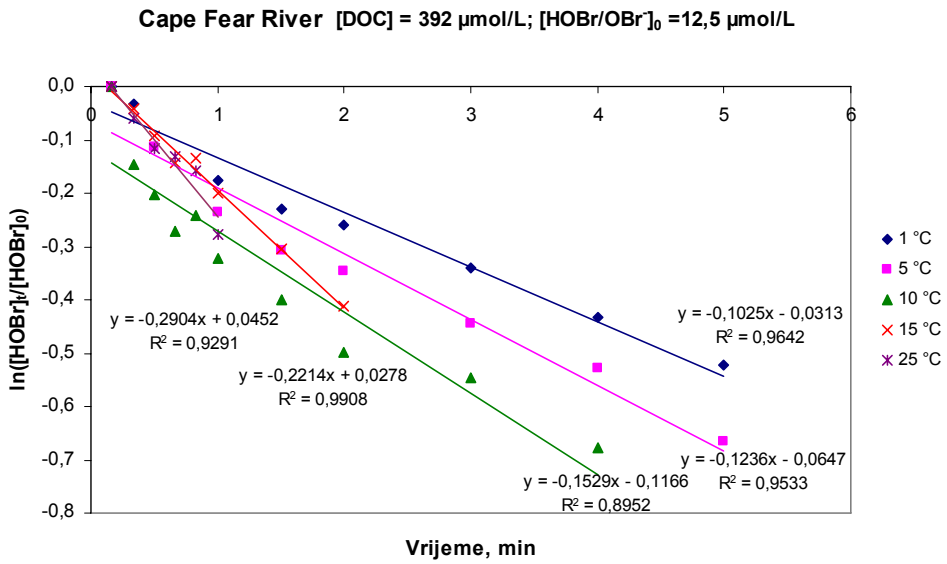
Slika 100. *Kinetika raspada HOBr/OBr⁻ pseudo prvog reda pri 25 °C i koncentraciji otopljenog organskog ugljika od 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



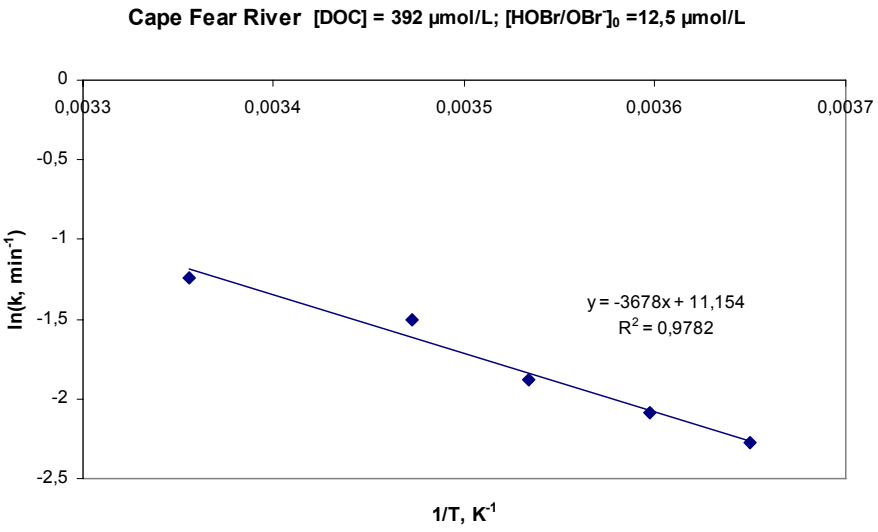
Slika 101. *Sumarni prikaz konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda slobodnog raspoloživog broma inicijalne koncentracije 12,5 µmol/L s otopljenim organskim ugljikom koncentracije 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



Slika 102. *Arrheniusov dijagram – energija aktiviranja reakcije slobodnog raspoloživog broma inicijalne koncentracije 12,5 µmol/L s otopljenim organskim ugljikom koncentracije 245 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



Slika 103. *Sumarni prikaz konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda slobodnog raspoloživog broma inicijalne koncentracije 12,5 µmol/L s otopljenim organskim ugljikom koncentracije 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River*



Slika 104. *Arrheniusov dijagram – energija aktiviranja reakcije slobodnog raspoloživog broma inicijalne koncentracije 12,5 µmol/L s otopljenim organskim ugljikom koncentracije 392 µmol/L površinske vode Cape Fear River*

5. RASPRAVA

Utjecaj amplitude ultrazvuka velike snage frekvencije *f* = 20 kHz na nastajanje hidroksilnih radikala

Ispitivanje primjenjivosti ultrazvuka velike snage kao potencijalne napredne oksidacijske tehnologije za obradu balastnih voda, izvodilo se u tereftalatnom dozimetrijskom sustavu. Tereftalna kiselina je, za razliku od Frickeove i jodidne otopine, izvrsni supstrat za selektivno određivanje ultrazvučno generiranih OH radikala jer u reakciji nastaje jedinstveni produkt – 2-hidroksitereftalat koji se lako prati spektrofluorimetrijski i odgovarajući intenzitet fluorescencije korelira s nastalim hidroksilnim radikalima. Vodena otopina tereftalne kiseline u svim pokusima bila je koncentracije 2 mmol/L. Ispitivanje primjenjivosti različitih koncentracija vodene otopine tereftalne kiseline za određivanje OH radikala pokazalo je da se optimalna koncentracija kreće u rasponu od 1,5 do 2 mmol/L [130]. Primjenom nižih koncentracija (< 1,5 mmol/L) u otopini je nedovoljno tereftalata za hvatanje svih OH radikala nastalih u akustičnoj kavitaciji, dok se pri koncentracijama značajno višim od 2 mmol/L reducira intenzitet fluorescencije.

U neprotočnom načinu rada ispitan je utjecaj specifične energije ultrazvuka kao i amplitude ultrazvuka na generiranje OH radikala u dva suštinski različita reaktora. Sukladno slikama 40. i 42. množina OH radikala linearno raste s porastom specifične energije ultrazvuka konstantne frekvencije i amplitude. Najveća *G* vrijednost postiže se djelovanjem energije ultrazvuka u malom reaktoru na 35 mL vodene otopine tereftalne kiseline pri najnižoj amplitudi (9 μm) i iznosi $0{,}22\cdot10^{-10}$ mol·J^{-1} te se primjenom amplituda ultrazvuka od 18 μm, 27 μm, 36 μm i 45 μm *G* vrijednost smanjuje na $0{,}1\cdot10^{-10}$, $0{,}08\cdot10^{-10}$, $0{,}06\cdot10^{-10}$ i $0{,}04\cdot10^{-10}$ mol·J^{-1}.

Odgovarajuće *G* vrijednosti dobivene u velikom reaktoru ultrazvučnim ozračivanjem 100 mL vodene otopine tereftalne kiseline za isti raspon primijenjenih amplituda iznose: $0{,}29\cdot10^{-10}$, $0{,}14\cdot10^{-10}$, $0{,}1\cdot10^{-10}$, $0{,}05\cdot10^{-10}$ i $0{,}05\cdot10^{-10}$ mol·J^{-1}. Neznatno više *G* vrijednosti postignute pri nižim amplitudama u neprotočnom načinu rada u većem reaktoru (100 mL TA) vjerojatno su posljedica različitosti u izvedbi reaktora. Za ispitivanje utjecaja volumena otopine tereftalne kiseline na *G* vrijednost, eksperimente bi trebalo izvoditi u istom reaktoru pri nekoliko značajno različitih volumena otopine tereftalne kiseline.

Slike 41. i 43. prikazuju nastajanje OH radikala u ovisnosti o amplitudi ultrazvuka. Tsukamoto i sur. [133] pokazali su da postoji kavitacijski prag kojeg treba premašiti u svrhu generiranja OH radikala te da primjenom ultrazvuka frekvencije 27,5 kHz nastajanje OH radikala započinje tek pri amplitudama ultrazvuka većim od 3 µm. U pokusima izvedenim u sklopu ove disertacije, najniža amplituda ultrazvuka frekvencije 20 kHz u neprotočnom načinu rada bila je 9 µm te za tu vrijednost amplitude nije opažen zastoj u generiranju OH radikala. Primjenom viših amplituda, rasla je koncentracija generiranih hidroksilnih radikala i za oba neprotočna eksperimentalna sustava bila je najviša pri maksimalnoj vrijednosti amplitude od 45 µm.

U protočnom načinu rada primjenom ultrazvuka frekvencije 20 kHz i amplituda 3, 6, 9 i 12 µm postignute su odgovarajuće *G* vrijednosti od $0{,}06\cdot10^{-10}$, $0{,}02\cdot10^{-10}$, $0{,}01\cdot10^{-10}$, i $0{,}03\cdot10^{-11}$ $mol\cdot J^{-1}$.

G vrijednosti					
Neprotočni način rada					
Amplituda, µm	9	18	27	36	45
G vrijednost, $mol\cdot J^{-1}$ (V_{TA} = 35 mL)	$21{,}6\cdot10^{-12}$	$9{,}8\cdot10^{-12}$	$7{,}8\cdot10^{-12}$	$5{,}9\cdot10^{-12}$	$4{,}5\cdot10^{-12}$
G vrijednost, $mol\cdot J^{-1}$ (V_{TA} = 100 mL)	$28{,}6\cdot10^{-12}$	$14{,}2\cdot10^{-12}$	$10{,}2\cdot10^{-12}$	$5{,}2\cdot10^{-12}$	$5\cdot10^{-12}$
Protočni način rada (Q = 0,339 – 3,333 m^3/h)					
Amplituda, µm	3	6	9	12	
G vrijednost, $mol\cdot J^{-1}$	$5{,}8\cdot10^{-12}$	$2{,}2\cdot10^{-12}$	$0{,}99\cdot10^{-12}$	$0{,}27\cdot10^{-12}$	

Tablica 19. *Pregled G vrijednosti postignutih primjenom ultrazvuka velike snage u neprotočnom i protočnom načinu rada*

U realnim aplikacijama, poput obrade brodskog vodenog balasta, niži učinak u generiranju OH radikala može se kompenzirati ugradnjom više ultrazvučnih rogova za protočni način rada ("*doughnut horn*") duž cjevovoda za balastiranje. Pored poboljšanog generiranja OH radikala, time se postiže protezanje mehaničkog učinka ultrazvuka na morske organizme prisutne u balastnoj vodi po cijeloj dužini usisnog cjevovoda. Mues i sur. pokazali su da je mikromlaz generiran asimetričnim urušavanjem kavitacijskog mjehurića koji postiže brzine i do 100 m/s

odgovoran za inaktivaciju zooplanktona poput *Artemia sp.* i *Daphnia sp.* [119]. Pored toga, izvjesni stupanj inaktivacije može se očekivati u međusobnim kolizijama suspendiranih čestica i morskih vrsta tijekom ultrazvučne obrade balasta.

Stoga se za nastavak istraživanja primjene ultrazvuka velike snage u obradi balastnih voda predlaže ispitivanje oba utjecaja na modelnom sustavu odabirom ciljanih morskih vrsta. Učinak hidroksilnih radikala na inaktivaciju odabranih morskih organizama može se izolirati dodavanjem hvatača radikala u sustav kao što je npr. tert-butil-alkohol.

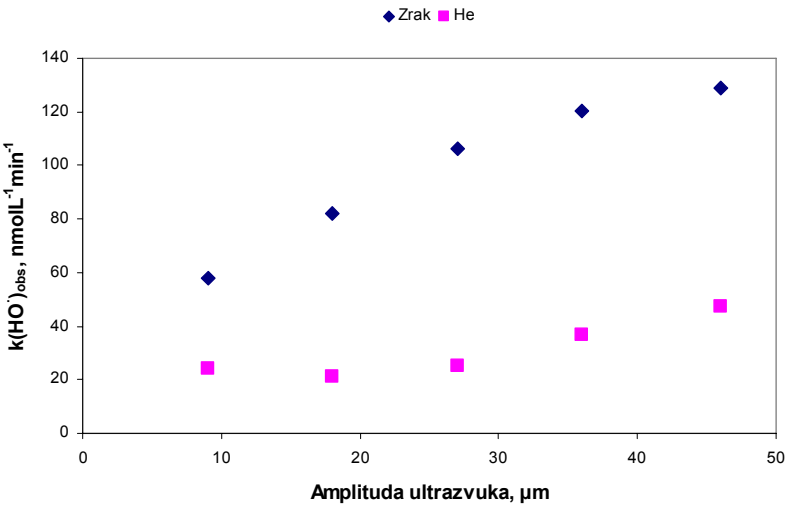
Utjecaj zasićenja tereftalatnog dozimetrijskog sustava plinovima na formiranje hidroksilnih radikala

Hipoteza za izvođenje ove serije pokusa bila je da na brzinu nastajanja OH radikala tijekom sonolize utječu maksimalna temperatura i tlak koji se postižu pri implozivnom urušavanju kavitacijskog mjehurića. Ispitivanje utjecaja zasićenja otopine tereftalne kiseline na produkciju OH radikala pri različitim vrijednostima amplituda ultrazvuka izvodio se u atmosferi dvaju plinova – helija i zraka. Utjecaj vrste plina, odnosno njegovih fizikalno-kemijskih parametara na kavitacijske procese tijekom sonolize prikazan je na slikama 46. – 50. Nagibi regresijskih pravaca za pojedinu amplitudu ultrazvuka prikazuju opaženu konstantu brzine nastajanja OH radikala nultog reda $k(\mathrm{HO}^{\bullet})_{\mathrm{obs}}$. Konstanta brzine formiranja OH radikala veća je u slučaju zasićenja zrakom nego helijem i proteže se, ovisno o amplitudi ultrazvuka, od 58,1 nmol/(L·min) do 128,9 nmol/(L·min) što je sukladno postavljenoj pretpostavci. S obzirom na približno 6 puta višu vrijednost koeficijenta toplinske vodljivosti helija u odnosu na odgovarajuću vrijednost za zrak, pri zasićenju otopine helijem u kavitacijskom mjehuriću vladaju niže temperature te nastaje manje hidroksilnih radikala pirolizom vodene pare unutar mjehurića. U takvim okolnostima, manje OH radikala napušta mjehurić kao i granično područje između plinske faze i neporemećene kapljevine što konačno rezultira slabijim napadom OH radikala na tereftalatne ione u otopini. Opažene konstante formiranja OH radikala nultog reda za slučaj zasićenja otopine helijem kreću se u rasponu od 24,3 do 47,1 nmol/(L·min) i jednako kao kod zasićenja otopine zrakom, maksimalnoj vrijednosti amplitude (45 μm) odgovara maksimalna opažena konstanta brzine nastajanja OH radikala. Pregled vrijednosti konstanta brzine formiranja OH radikala nultog reda s obzirom na amplitudu ultrazvuka pri zasićenju otopine tereftalne kiseline zrakom i helijem prikazuje tablica 20.

Konstanta brzine formiranja OH radikala nultog reda					
Amplituda, µm	9	18	27	36	45
Zrak $k(HO^{\bullet})_{obs}$, nmol/(L·min)	58,1	82,2	106,5	120,6	128,9
Helij $k(HO^{\bullet})_{obs}$, nmol/(L·min)	24,3	20,9	25,3	36,7	47,1

Tablica 20. *Pregled vrijednosti opaženih konstanta brzine formiranja OH radikala nultog reda pri zasićenju otopine tereftalne kiseline zrakom i helijem*

Sljedeća slika prikazuje distribuciju opaženih konstanta formiranja hidroksilnih radikala nultog reda u ovisnosti o amplitudi ultrazvuka.



Slika 105. *Prikaz distribucije opaženih konstanta formiranja OH radikala nultog reda u ovisnosti o amplitudi ultrazvuka za slučaj zasićenja otopine zrakom i helijem*

Učinkovitost UV/O_3 postupka na preživljavanje cista račića *Artemia salina*

Eksperimentalnim radom na pilot uređaju smještenim u Dubrovniku nastojalo se ispitati mogućnost primjene naprednog oksidacijskog postupka UV/O_3 u obradi balastnih voda. U ovom izrazito multidisciplinarnom istraživanju dobiveni su poticajni preliminarni rezultati.. Raspršenost rezultata brojanja zorno prikazuju slike 51., 52. i 53. Za analizu obrađenog mora uzeto je pet uzoraka volumena 1000 mL u pravilnim razmacima tijekom trajanja pokusa. Iz

svakog uzorka pregledano je 15 poduzoraka volumena 10 mL u komoricama za brojenje binokularnom lupom, a rezultati su prikazani kao broj jedinki (cista) po litri (jedinki·L^{-1}).

Uz konstantni intenzitet UV zračenja tijekom izvođenja svih pokusa, ispitivao se utjecaj doze ozona na preživljavanje cista račića *Artemia salina* pri dvije različite brzine vrtnje miješalice. Najbolji učinak u inaktivaciji cista (63,3%) postignut je srednjom dozom ozona od 0,59 mg/L pri brzini vrtnje miješalice od 350 min^{-1}. Pokazalo se da se najbolji učinci u primjeni ove napredne oksidacijske tehnologije na preživljavanje cista ostvaruju pri n = 350 min^{-1}. Primjenom pilot doze ozona od 1,28 mg/L pri samo jednoj brzini miješalice (n = 500 min^{-1}) opažena učinkovitost inaktivacije je porasla na 61,8% i približila se maksimalnoj postignutoj vrijednosti inaktivacije. Daljnjim povećanjem doze ozona očekuje se veći mortalitet cista. Stoga se predlaže s ciljem proširivanja spoznaja o učinkovitosti ove tehnologije daljnji rad na pilot uređaju koji bi obuhvatio ispitivanje UV/O_3 postupka uz primjenu većih doza ozona (3 – 5 mg/L). Jednako tako, predviđa se i ispitivanje UV/O_3 tehnologije na razvojnim stadijima (nauplijima) vrste *Artemia salina* (Crustacea, Branchiopoda). Donošenjem standarda za ispuštanje balastnih voda (D-2) postavljeni su izrazito rigorozni zahtjevi na potencijalne tehnologije za obradu balastnih voda. Predloženi nastavak istraživanja [134] obuhvatit će i druge napredne oksidacijske tehnologije (UV/H_2O_2, O_3/H_2O_2, UV/O_3/H_2O_2) te se sukladno zahtjevima odredbe D-2 Konvencije o balastnim vodama i smjernicama (G8) predviđa praćenje brojnih parametara kvalitete ulazne vode (Bistrina) poput pH-vrijednosti, temperature, saliniteta, sadržaja otopljenog kisika, električne vodljivosti, mutnoće, sadržaja otopljenog organskog ugljika, ukupnog otopljenog dušika, bromida, amonijaka, nitrita, nitrata, fosfata i silikata. Po izvođenju eksperimenata predviđa se evidencija sadržaja otopljenog kisika, ozona i ukupnih rezidualnih oksidanata, oksidacijsko-redukcijskog potencijala te sadržaja bromata i trihalometana.

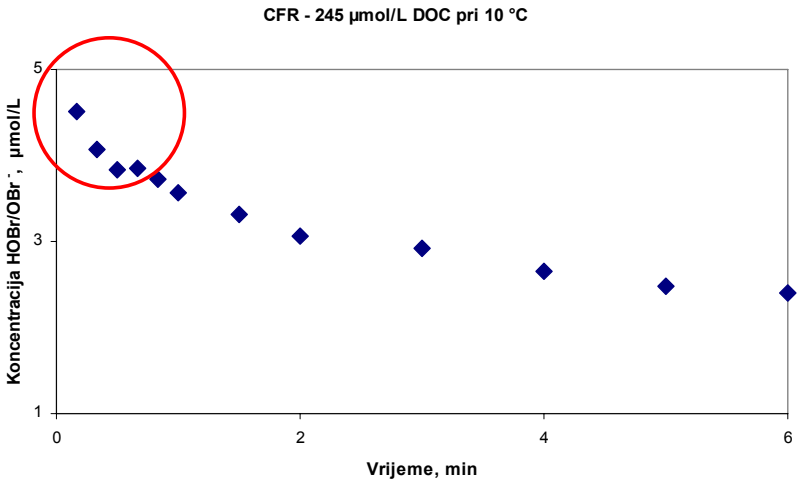
Preliminarni rezultati dobiveni pilotiranjem, u usporedbi s rezultatima ispitivanja drugih tehnologija na istoj vrsti (*Artemia salina*), govore u prilog uspješnosti primijenjene tehnologije UV/O_3 u inaktivaciji cista. Jelmert je primjenom hidrociklona ostvario 13,7-postotnu inaktivaciju cista račića *Artemia*, a naknadnim UV zračenjem postigao dodatno smanjenje uspješnosti izvaljivanja od 26% [56].

To je u usporedbi s rezultatima ostvarenim na pilot uređaju u Dubrovniku daleko skromniji učinak u inaktivaciji cista. Međutim, prosuđivanje o uspješnosti eliminiranja cista račića *Artemia* treba staviti u okvir njene iznimne otpornosti na UV zračenje. Ciste račića *Artemia* su

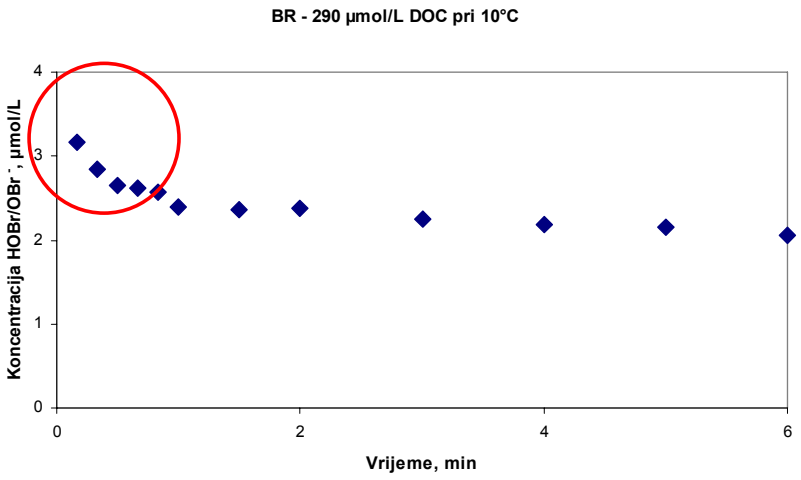
prirodno adaptirane na visoku razinu Sunčeva zračenja i treba ih promatrati kao ekstremni izazov sustavu obrade balasta zasnovanom na UV zračenju.

Kinetika raspada ukupnih rezidualnih oksidanata u tami

U ovom semi-empirijskom istraživanju kinetike raspada ukupnog broma ($HOBr/OBr^-$) u mraku, opažena je reakcija u dva stupnja – brzi inicijalni raspad broma nakon kojeg se u drugom stupnju reakcije primjećuje znatno usporena potrošnja broma u reakciji s prirodnim organskim tvarima u obje ispitivane vode (BR i CFR). S obzirom na karakter reakcije vjerojatno se radi o dva mehanizma. Kako su se kinetički eksperimenti izvodili pri 5 različitih temperatura, reakciju broma s prirodnim organskim tvarima u dva stupnja zgodno je prikazati pri nižoj temperaturi, pri kojoj je reakcija usporena te se jasnije može uočiti početni nagli pad koncentracije $HOBr/OBr^-$. Svi kinetički pokusi izvodili su se uz inicijalnu koncentraciju broma [$HOBr/OBr^-$] = 12,5 µmol/L.



Slika 106. *Kinetika raspada ukupnog raspoloživog broma s naznačenom inicijalnom brzom potrošnjom broma u reakciji s prirodnim organskim tvarima pri 10 °C u površinskoj vodi Cape Fear River*



Slika 107. *Kinetika raspada ukupnog raspoloživog broma s naznačenom inicijalnom brzom potrošnjom broma u reakciji s prirodnim organskim tvarima pri 10 °C u površinskoj vodi Black River*

Westerhoff je procijenio konstantu brzine reakcije ovog inicijalnog brzog stupnja u rasponu od 500 do 5000 $L \cdot mol^{-1}s^{-1}$ [135]. Budući da se ovako brze reakcije mogu pratiti samo primjenom sofisticiranije opreme (npr. "stop-flow" tehnikom), svi pokusi su izvođeni uz osiguravanje jednog reaktanta (POT) u suvišku. Na taj način su izračunane konstante pseudo prvog reda i vremena poluraspada za sporiji stupanj reakcije. Sljedeće tablice prikazuju opažene konstante reakcije pseudo prvog reda k'_{obs} i vremena poluraspada $\tau_{1/2}$ za obje predmetne vode pri 5 različitih temperatura i za dvije različite koncentracije prirodnih organskih tvari te pripadajuće energije aktiviranja E_a.

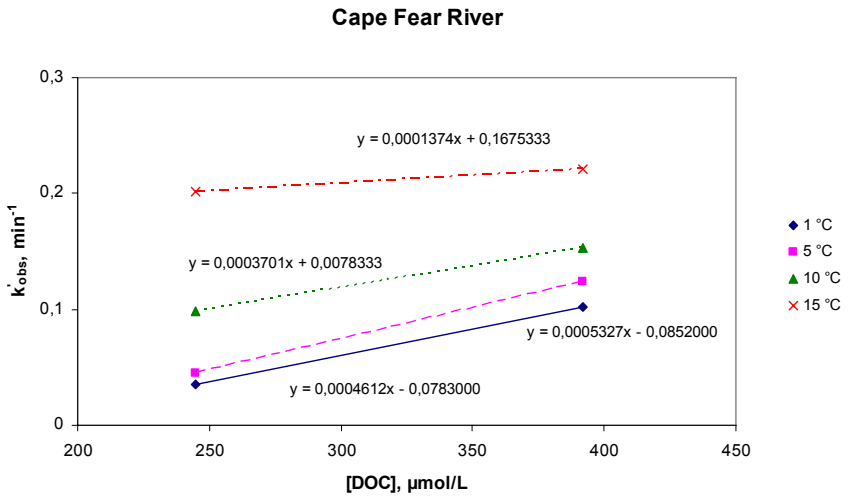
Cape Fear River										
[DOC] = 245 µmol/L						[DOC] = 392 µmol/L				
ϑ, °C	1	5	10	15	25	**ϑ, °C**	1	5	10	15	25
k'_{obs}, min^{-1}	0,0347	0,0453	0,0985	0,2012	0,4019	**k'_{obs}, min^{-1}**	0,1025	0,1236	0,1529	0,2214	0,2904
$\tau_{1/2}$, min	19,98	15,3	7,04	3,45	1,72	**$\tau_{1/2}$, min**	6,76	5,61	4,53	3,13	2,39
E_a = 73,39 kJ/mol						E_a = 30,58 kJ/mol					

Tablica 21. *Pregled konstanta reakcije pseudo prvog reda, vremena poluraspada i energije aktiviranja za predmetnu vodu Cape Fear River*

Black River											
[DOC] = 290 µmol/L						[DOC] = 464 µmol/L					
ϑ, °C	1	5	10	15	25	**ϑ, °C**	1	5	10	15	25
k'_{obs}, min^{-1}	0,0271	0,0301	0,0389	0,0579	0,1488	**k'_{obs}, min^{-1}**	0,0094	0,0229	0,0374	0,0576	-*
$\tau_{1/2}$, min	25,58	23,03	17,82	11,97	4,66	**$\tau_{1/2}$, min**	73,74	30,27	18,53	12,03	-
E_a = 49,04 kJ/mol						E_a = 82,03 kJ/mol					

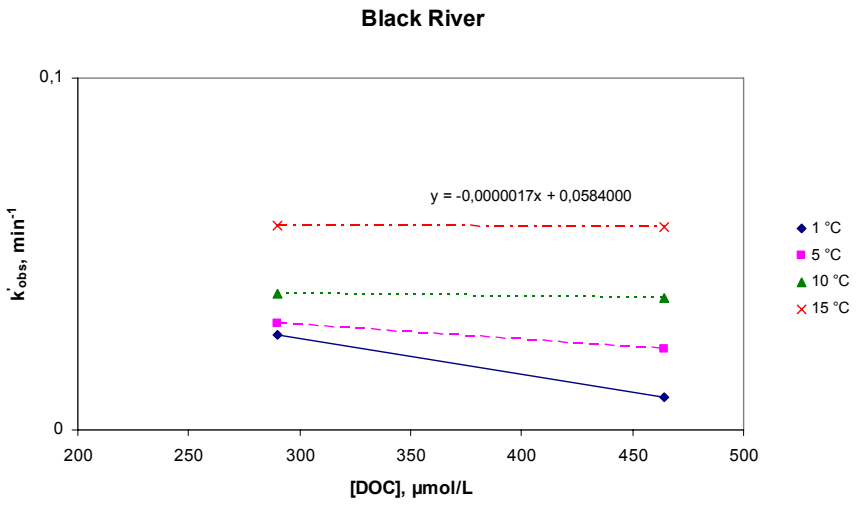
Tablica 22. *Pregled konstanta reakcije pseudo prvog reda, vremena poluraspada i energije aktiviranja za predmetnu vodu Black River*

Korištenjem jednadžbe (3.7) može se konstruirati k'_{obs}, [DOC]-dijagram koji omogućuje procjenu vrijednosti konstanta brzine reakcije drugog reda k između broma i prirodnih organskih tvari u vodi.



Slika 108. *Analiza konstante brzine reakcije drugog reda između broma* [HOBr/OBr$^-$] *i prirodnih organskih tvari u predmetnoj vodi Cape Fear River pri različitim temperaturama*

* Čak i nakon 5 ponovljenih mjerenja ništa se nije moglo zaključiti zbog prevelike raspršenosti rezultata.



Slika 109. *Analiza konstante brzine reakcije drugog reda između broma* [HOBr/OBr$^-$] *i prirodnih organskih tvari u predmetnoj vodi Black River pri različitim temperaturama*

Konstanta brzine reakcije drugog reda pokušala se procijeniti pri četiri različite temperature na temelju samo dvije koncentracije prirodnih organskih tvari i odgovarajućih opaženih konstanta pseudo prvog reda. Ovakav pristup može se izložiti kritici, međutim, kako se radi o semi-empirijskom istraživanju na preliminarnom stupnju, dopustivo je pristupiti na ovaj način. Na osnovi nagiba regresijskih pravaca prikazanih na slici 108. derivirane konstante brzine reakcije drugog reda između broma i prirodnih organskih tvari iznose $k_{1°C}$ = 461,2 L/(mol·min), $k_{5°C}$ = 532,7 L/(mol·min), $k_{10°C}$ = 370,2 L/(mol·min) i $k_{15°C}$ = 137,4 L/(mol·min). Na temelju regresijskih pravaca prikazanih slikom 109. ne može se zaključiti o vrijednostima konstante brzine reakcije drugog reda između broma i prirodnih organskih tvari u predmetnoj vodi.

6. ZAKLJUČCI

1. Ispitana je učinkovitost ultrazvuka velike snage za generiranje hidroksilnih radikala primjenom tereftalatnog dozimetrijskog sustava. Preliminarni rezultati istraživanja pokazali su da je njegovim djelovanjem u vodenim otopinama moguće proizvesti značajnu koncentraciju visoko reaktivnih OH radikala te da se optimiranje ovog naprednog oksidacijskog postupka može ostvariti ispravnim odabirom fizikalnih i kemijskih parametra tj., podešavanjem amplitude ultrazvuka i zasićenjem otopine plinovima. Formiranje OH radikala djelovanjem ultrazvuka velike snage vrlo dobro slijedi kinetiku nultog reda. Vrijednosti opaženih konstanta brzine nastajanja OH radikala nultog reda, osim o vrsti plina kojim je otopina zasićena, ovise i o amplitudi ultrazvuka i to su veće što je viša amplituda ultrazvuka i postignuto zasićenje plinom nižeg koeficijenta toplinske vodljivosti. Sukladno mehanističkom opisu nastajanja 2-hidroksitereftalata napadom OH radikala, može se zaključiti da je stvarna množina generiranih OH radikala znatno veća nego što je opaženo mjerenjem intenziteta fluorescencije pri λ_{em} = 425 nm. U pokušaju unaprjeđivanja procesa simultanom primjenom ozona i ultrazvuka velike snage izostao je sinergijski učinak. Predlaže se za nastavak istraživanja primjene ultrazvuka, kao napredne oksidacijske tehnologije u obradi brodskog vodenog balasta, ispitivanje mehaničkih učinaka na odabrane morske vrste i njegovo kvantificiranje gašenjem radikalske aktivnosti dodatkom hvatača radikala u eksperimentalni modelni sustav.

2. Preliminarni rezultati ispitivanja UV/O_3 napredne oksidacijske tehnologije na pilot uređaju za obradu balasta pokazuju da je moguće ostvariti zadovoljavajući stupanj uklanjanja cista račića *Artemia salina*. Najbolji učinak u inaktivaciji tih cista (63,3%) postignut je primjenom doze ozona od 0,59 mg/L pri maksimalnom intenzitetu triju niskotlačnih živinih $UV_{254\ nm}$ svjetiljki uz brzinu vrtnje miješalice UV reaktora od 350 min^{-1}. Nastavak istraživanja predviđa ispitivanje ostalih naprednih oksidacijskih postupaka zasnovanih na primjeni UV zračenja, ozona i vodikova peroksida (UV/H_2O_2, O_3/H_2O_2, UV/O_3/H_2O_2). Vjeruje se da se može postići veća djelotvornost sustava primjenom viših doza ozona u naprednoj oksidaciji UV/O_3. U skladu sa smjernicama kojima se regulira odobravanje sustava za upravljanje balastnim vodama

(G8) kao i odredbom D-2 Konvencije o balastnim vodama, predloženi nastavak istraživanja treba izvoditi uz snažniju podršku kemijske analitike.

3. U obradi balastnih voda naprednim oksidacijskim postupcima utemeljenim na primjeni ozona nastaju sekundarni oksidanti koji se uobičajeno nazivaju ukupnim rezidualnim oksidantima. Istraživanje kinetike raspada ukupnih rezidualnih oksidanata u tami izvodilo se praćenjem pada koncentracije broma ($HOBr/OBr^-$) u vremenu. Opažena je reakcija u dva stupnja – brzi inicijalni raspad broma nakon kojeg se u drugom stupnju reakcije primjećuje znatno usporena potrošnja broma. Izračunane su opažene konstante brzine reakcije pseudo prvog reda k'_{obs} i odgovarajuća vremena poluraspada $\tau_{1/2}$ te su za predmetnu vodu Cape Fear River procijenjene konstante brzine reakcije drugog reda za četiri različite temperature. Preliminarni rezultati upućuju na izrazitu kompleksnost reakcijskog sustava uglavnom zbog nepoznatog i nepredvidivog utjecaja prirodnih organskih tvari u vodi. Poznavanjem temeljnih parametara vode i zakona raspada ozonom induciranih sekundarnih oksidanata u tami, moguće je odrediti inicijalnu koncentraciju ukupnih rezidualnih oksidanata potrebnu za održavanje željene toksičnosti tijekom određenog vremena poput plovidbe između dviju luka.

POPIS LITERATURE

1. Vitousek, P.M., et al., *Introduced species: A significant component of human-caused global change.* New Zealand Journal of Ecology, 1997. **21**(1): p. 1-16.
2. Vitousek, P.M., et al., *Human domination of Earth's ecosystems.* Science, 1997. **277**(5325): p. 494-499.
3. Grosholz, E.D., et al., *The impacts of a nonindigenous marine predator in a California bay.* Ecology, 2000. **81**(5): p. 1206-1224.
4. Wonham, M.J., et al., *Going to the source: role of the invasion pathway in determining potential invaders.* Marine Ecology-Progress Series, 2001. **215**: p. 1-12.
5. Carlton, J.T. and J.B. Geller, *Ecological Roulette - The Global Transport of Nonindigenous Marine Organisms.* Science, 1993. **261**(5117): p. 78-82.
6. Kaiser, J., *Fighting back: Stemming the tide of invading species.* Science, 1999. **285**(5435): p. 1836-1841.
7. Ruiz, G.M., et al., *Invasion of coastal marine communities in North America: Apparent patterns, processes, and biases.* Annual Review of Ecology and Systematics, 2000. **31**: p. 481-531.
8. Hunt, C.D., et al., *Verifying ballast-water treatment performance.* Environmental Science & Technology, 2005. **39**(15): p. 321a-328a.
9. Stokstad, E., *Invasive species - Feared quagga mussel turns up in western United States.* Science, 2007. **315**(5811): p. 453-453.
10. Wonham, M.J., et al., *Fish and ships: relating dispersal frequency to success in biological invasions.* Marine Biology, 2000. **136**(6): p. 1111-1121.
11. Verling, E., et al., *Supply-side invasion ecology: characterizing propagule pressure in coastal ecosystems.* Proceedings of the Royal Society B-Biological Sciences, 2005. **272**(1569): p. 1249-1256.
12. *International Convention for the Control and Management of Ships' Ballast Water and Sediments*. 2004, International Maritime Organization: London.
13. *Revised Guidelines for the Identification and Designation of Particularly Sensitive Sea Areas*. 2005, International Maritime Organization.
14. *Zaključci mješovite hrvatsko-slovensko-talijanske komisije za zaštitu Jadranskog mora i obalnih područja*. Opatija, 3.-4. srpnja 2006., http://www.mmtpr.hr/default.asp?id=2260.
15. Christen, K., *UN sets treatment standard for ballast water.* Environmental Science & Technology, 2004. **38**(9): p. 153a-154a.
16. *Pridruživanje Hrvatske Europskoj uniji: Izazovi sudjelovanja*, K. Ott, Editor. 2006, Institut za javne financije : Zaklada Friedrich Ebert: Zagreb. p. 395.
17. *Podaci preuzeti s web stranice Međunarodne pomorske organizacije*, http://www.imo.org/Conventions/mainframe.asp?topic_id=247.
18. O'Shea, K.E. and D.K. Kim. *Advanced Oxidation Technologies Radical Process for Water Treatment*. in *Status of industrial scale radiation treatment of wastewater and its future*. Proceedings of a consultants meeting held in Daejon, 13–16 October 2003, p. 61-66: Industrial Applications and Chemistry Section-IAEA.
19. Oppenländer, T., *Photochemical purification of water and air*. 2003, Weinheim: Wiley-VCH. xv, 368 p.
20. Buxton, G.V., et al., *Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (.OH/.O-) in Aqueous Solution.* Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988. **17**(2): p. 513-886.

21. Hoigné, J. and H. Bader, *Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water--I : Non-dissociating organic compounds.* Water Research, 1983. **17**(2): p. 173-183.
22. Hoigné, J. and H. Bader, *Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water--II : Dissociating organic compounds.* Water Research, 1983. **17**(2): p. 185-194.
23. Gollasch, S., et al., *Critical review of the IMO international convention on the management of ships' ballast water and sediments.* Harmful Algae, 2007. **6**(4): p. 585-600.
24. Oemcke, D.J. and J.H. van Leeuwen, *Chemical and Physical Characterization of Ballast Water-Part 1: Effects on Ballast Water Treatment Processes* Journal of Marine Environmental Engineering, 2003. **7**(1): p. 47-64.
25. Carlton, J.T., D.M. Reid, and H. van Leeuwen, *SHIPPING STUDY - The Role of Shipping in the Introduction of Nonindigenous Aquatic Organisms to the Coastal Waters of the United States (other than the Great Lakes) and an Analysis of Control Options*. 1995, The National Sea Grant College Program/Connecticut Sea Grant Project R/ES-6. p. 373.
26. *A Guide to Canada's Ballast Water Control and Management Regulations*. 2007, Transport Canada. p. 55.
27. *Australian Ballast Water Management Requirements*. 2007, Australian Government/Australian Quarantine and Inspection Service. p. 14.
28. *Import Health Standard For Ships' Ballast Water From All Countries*. 2005, Ministry of Agriculture and Forestry, New Zealand. p. 4.
29. Nazzaro, R.M., *Invasive species - Progress and Challenges in Preventing Introduction into U.S. Waters Via the Ballast Water in Ships : testimony before the Subcommittee on Regulatory Affairs, Committee on Government Reform, United States House of Representatives*. 2005, U.S. Government Accountability Office: Washington, D.C. p. 27.
30. Dobbs, F.C. and A. Rogerson, *Ridding ships' ballast water of microorganisms.* Environmental Science & Technology, 2005. **39**(12): p. 259a-264a.
31. *Resolution MEPC.125(53) - Guidelines for Approval of Ballast Water Management Systems (G8)*. 2005, International Maritime Organization.
32. *Resolution MEPC.126(53) - Procedure for Approval of Ballast Water Management Systems that make use of Active Substances (G9)*. 2005, International Maritime Organization.
33. *Ballast Water Treatment Technology: Current Status*. 2007, Lloyd's Register: London. p. 28.
34. Matheickal, J., et al., *Ballast water treatment R&D directory*. 2nd ed. 2004, London: Programme Coordination Unit Global Ballast Water Management Programme International Maritime Organization. p. 119.
35. International Maritime Organization. Marine Environment Protection Committee., *Harmful Aquatic Organisms in Ballast Water - MEPC 53/2/6*. 2005, London: International Maritime Organization. p. 32.
36. Rigby, G.R., G.M. Hallegraeff, and C. Sutton, *Novel ballast water heating technique offers cost-effective treatment to reduce the risk of global transport of harmful marine organisms.* Marine Ecology-Progress Series, 1999. **191**: p. 289-293.
37. Tamburri, M.N., K. Wasson, and M. Matsuda, *Ballast water deoxygenation can prevent aquatic introductions while reducing ship corrosion.* Biological Conservation, 2002. **103**(3): p. 331-341.
38. Tamburri, M.N. and G.M. Ruiz, *Evaluations of a Ballast Water Treatment to Stop Invasive Species and Tank Corrosion*, in *2005 SNAME Maritime Technology Conference & Expo and Ship Production Symposium*. October 19-21, 2005: Houston, Texas.
39. Waite, T.D., et al., *Removal of natural populations of marine plankton by a large-scale ballast water treatment system.* Marine Ecology-Progress Series, 2003. **258**: p. 51-63.
40. Sutherland, T.F., et al., *Effect of a ballast water treatment system on survivorship of natural populations of marine plankton.* Marine Ecology-Progress Series, 2001. **210**: p. 139-148.

41. Oemcke, D. and J. van Leeuwen, *Seawater ozonation of Bacillus subtilis spores: Implications for the use of ozone in ballast water treatment.* Ozone-Science & Engineering, 2004. **26**(4): p. 389-401.
42. Oemcke, D.J. and J. van Leeuwen, *Ozonation of the marine dinoflagellate alga Amphidinium sp - implications for ballast water disinfection.* Water Research, 2005. **39**(20): p. 5119-5125.
43. Perrins, J.C., et al., *Ozonation of seawater from different locations: Formation and decay of total residual oxidant - implications for ballast water treatment.* Marine Pollution Bulletin, 2006. **52**(9): p. 1023-1033.
44. Cooper, W.J., et al., *Full-Scale Ozone Ballast Water Treatment for Removal of Marine Invasive Species*. 2002, Proof of Concept study for the Nutech Ozone Treatment System. p. 160.
45. Bai, X.Y., et al., *Killing of invasive species of ship's ballast water in 20t/h system using hydroxyl radicals.* Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2005. **25**(1): p. 41-54.
46. Mackey, T.P., R.D. Tagg, and M.G. Parsons, *Technologies for Ballast Water Management*, in *8th ICMES/SNAME New York Metropolitan Section Symposium*. May 22-23, 2000: New York.
47. Oemcke, D.J., Cooperative Research Centre for Ecologically Sustainable Development of the Great Barrier Reef (Australia), and Ports Corporation of Queensland., *The treatment of ships' ballast water*. 1999, Brisbane: Ports Corporation Queensland. ix, 92 p.
48. California Environmental Protection Agency. State Water Resources Control Board., California. State Lands Commission., and California. Dept. of Fish and Game., *Evaluation of ballast water treatment technology for control of nonindigenous aquatic organisms*. 2002, Sacramento, Calif.: State Water Resources Control Board. v, 70.
49. Rigby, G. and A.H. Taylor, *Ballast Water Treatment to Minimise the Risks of Introducing Nonindigenous Marine Organisms into Australian Ports*. Ballast Water Research Series - Report No. 13. 2001, Canberra, A.C.T.: Dept. of Agriculture, Fisheries and Forestry. viii, 93 p.
50. Galil, B. and N. Hülsmann, *How Effective is Ballast Exchange?*, in *Ballast Water News, Issue 7, October - December 2001*, Global Ballast Water Management Programme: London. p. 12.
51. Zhang, F.Z. and M. Dickman, *Mid-ocean exchange of container vessel ballast water. 1: Seasonal factors affecting the transport of harmful diatoms and dinoflagellates.* Marine Ecology-Progress Series, 1999. **176**: p. 243-251.
52. Dickman, M. and F.Z. Zhang, *Mid-ocean exchange of container vessel ballast water. 2: Effects of vessel type in the transport of diatoms and dinoflagellates from Manzanillo, Mexico, to Hong Kong, China.* Marine Ecology-Progress Series, 1999. **176**: p. 253-262.
53. Ruiz, G.M., et al., *Ballast Water Exchange: Efficacy of treating ships' ballast water to reduce marine species transfers and invasion success? Final Report Submitted to: US Fish & Wildlife Service, American Petroleum Institute & Prince William Sound Regional Citizens' Advisory Council.* 2004, Smithsonian Environmental Research Center: Edgewater, Maryland. p. 17.
54. McCollin, T., A.M. Shanks, and J. Dunn, *The efficiency of regional ballast water exchange: Changes in phytoplankton abundance and diversity.* Harmful Algae, 2007. **6**(4): p. 531-546.
55. National Research Council (U.S.). Committee on Ships' Ballast Operations., *Stemming the tide : controlling introductions of nonindigenous species by ships' ballast water*. 1996, Washington, D.C.: National Academy Press. xiii, 141.
56. Jelmert, A., *Testing the effectiveness of an integrated hydrocyclone/UV treatment system for ballast water treatment*. 1999, Institute of Marine Research, Austevoll Aquaculture Research Station. p. 21.
57. Buchholz, K., et al., *Ballast Water Secondary Treatment Technology Review. Final report to Northeast Midwest Institute. Washington, D.C.* 1998, http://www.nemw.org/Balsurv_Contents.htm.
58. McCollin, T., et al., *Ship board testing of a deoxygenation ballast water treatment.* Marine Pollution Bulletin, 2007. **54**(8): p. 1170-1178.
59. Sheng, X.X., Y.P. Ting, and S.A. Pehkonen, *The influence of sulphate-reducing bacteria biofilm on the corrosion of stainless steel AISI 316.* Corrosion Science, 2007. **49**(5): p. 2159-2176.

60. Suslick, K.S., *Sonoluminescence and Sonochemistry*, in *Encyclopedia of Physical Science and Technology, 3rd Ed.*, R.A. Meyers, Editor. 2001, Academic Press, Inc.: San Diego.
61. Filipović, I., Lipanović, S., *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1982., 1035 pp.
62. Letterman, R.D. and American Water Works Association., *Water Quality & Treatment : A Handbook of Community Water Supplies*. 5th ed. McGraw-Hill handbooks. 1999, New York: McGraw-Hill. 1233 pp.
63. Lide, D.R. and H.P.R. Frederikse, *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*. 78th ed. 1997, Boca Raton, Fla.: CRC.
64. Dean, J.A., *Lange's handbook of chemistry*. 14th ed. 1992: McGraw-Hill.
65. Cole, S.K., et al., *Free radical chemistry of disinfection byproducts. 2. Rate constants and degradation mechanisms of trichloronitromethane (chloropicrin).* Environmental Science & Technology, 2007. **41**(3): p. 863-869.
66. Hua, G.H. and D.A. Reckhow, *Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants.* Water Research, 2007. **41**(8): p. 1667-1678.
67. Rong, L., L.W. Lim, and T. Takeuchi, *Determination of iodide in seawater samples by ion chromatography with chemically-bonded poly(ethylene glycol) stationary phase.* Journal of Chromatography A, 2006. **1128**(1-2): p. 68-72.
68. Sawyer, C.N., P.L. McCarty, and G.F. Parkin, *Chemistry for environmental engineering and science*. 5th ed. 2003, Boston: McGraw-Hill. xvi, 752.
69. Tesla, N., *Apparatus for producing ozone*, in *United States Patent Office*. 1896, 568177: USA. p. 4.
70. Langlais, B., et al., *Ozone in Water Treatment : Application and Engineering : Cooperative Research Report*. 1991, Chelsea, Michigan: Lewis Publishers. xvii, 569.
71. United States. Environmental Protection Agency. Office of Water., *Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms*. 2002. p. 275, http://purl.access.gpo.gov/GPO/LPS67817.
72. Sano, L.L., S.M. Bartell, and P.F. Landrum, *Decay model for biocide treatment of unballasted vessels: Application for the Laurentian Great Lakes.* Marine Pollution Bulletin, 2005. **50**(10): p. 1050-1060.
73. Gregg, M.D. and G.M. Hallegraeff, *Efficacy of three commercially available ballast water biocides against vegetative microalgae, dinoflagellate cysts and bacteria.* Harmful Algae, 2007. **6**(4): p. 567-584.
74. Landrum, P.F., United States. National Oceanic and Atmospheric Administration., and Great Lakes Environmental Research Laboratory., *Degradation of chemical biocides with application to ballast water treatment*. NOAA technical memorandum GLERL ; 123. 2003, Ann Arbor, Mich.: U.S. Dept. of Commerce National Oceanic and Atmospheric Administration. p. 37.
75. Andreozzi, R., et al., *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery.* Catalysis Today, 1999. **53**(1): p. 51-59.
76. Kolpin, D.W., et al., *Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance.* Environmental Science & Technology, 2002. **36**(6): p. 1202-1211.
77. Ternes, T.A., et al., *Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment.* Environmental Science & Technology, 2002. **36**(17): p. 3855-3863.
78. Ikehata, K., N.J. Naghashkar, and M.G. Ei-Din, *Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review.* Ozone-Science & Engineering, 2006. **28**(6): p. 353-414.
79. Ikehata, K. and M.G. El-Din, *Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: A review (Part I).* Ozone-Science & Engineering, 2005. **27**(2): p. 83-114.

80. Ikehata, K. and M.G. El-Din, *Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: A review (Part II).* Ozone-Science & Engineering, 2005. **27**(3): p. 173-202.
81. Hua, W., E.R. Bennett, and R.J. Letcher, *Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada.* Water Research, 2006. **40**(12): p. 2259-2266.
82. Suty, H., C. De Traversay, and M. Cost, *Applications of advanced oxidation processes: present and future.* Water Science and Technology, 2004. **49**(4): p. 227-233.
83. Glaze, W.H., J.-W. Kang, and D.H. Chapin, *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.* Ozone: Science and Engineering, 1987. **9**(4): p. 335-352.
84. Parsons, S.D., *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. 2004, London: IWA Pub. xii, 356 p.
85. Geletneky, C. and S. Berger, *The mechanism of ozonolysis revisited by O-17-NMR spectroscopy.* European Journal of Organic Chemistry, 1998(8): p. 1625-1627.
86. von Gunten, U., *Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation.* Water Research, 2003. **37**(7): p. 1443-1467.
87. Aiken, G.R., *Humic substances in soil, sediment, and water : geochemistry, isolation, and characterization*. 1985, New York: Wiley. xiii, 692 p.
88. Millero, F.J., *Chemical oceanography*. 2nd ed. Marine science series. 1996, Boca Raton: CRC Press. 469.
89. Herwig, R.P., et al., *Ozone treatment of ballast water on the oil tanker S/T Tonsina: chemistry, biology and toxicity.* Marine Ecology-Progress Series, 2006. **324**: p. 37-55.
90. Jones, A.C., et al., *Toxicity of ozonated seawater to marine organisms.* Environmental Toxicology and Chemistry, 2006. **25**(10): p. 2683-2691.
91. Haag, W.R. and J. Hoigné, *Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate.* Environmental Science & Technology, 1983. **17**(5): p. 261-267.
92. Pinkernell, U. and U. von Gunten, *Bromate minimization during ozonation: Mechanistic considerations.* Environmental Science & Technology, 2001. **35**(12): p. 2525-2531.
93. von Gunten, U. and J. Hoigné, *Bromate Formation during Ozonation of Bromide-Containing Waters - Interaction of Ozone and Hydroxyl Radical Reactions.* Environmental Science & Technology, 1994. **28**(7): p. 1234-1242.
94. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans and International Agency for Research on Cancer, *Some chemicals that cause tumours of the kidney or urinary bladder in rodents and some other substances*. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, v. 73. 1999, Lyon: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer. iv, 674 p.
95. Moore, M.M. and T. Chen, *Mutagenicity of bromate: Implications for cancer risk assessment.* Toxicology, 2006. **221**(2-3): p. 190-196.
96. Cooper, W.J., et al., *Sunlight-induced photochemical decay of oxidants in natural waters: Implications in ballast water treatment.* Environmental Science & Technology, 2007. **41**(10): p. 3728-3733.
97. Driedger, A., et al., *Inactivation of Bacillus subtilis spores and formation of bromate during ozonation.* Water Research, 2001. **35**(12): p. 2950-2960.
98. von Gunten, U., *Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine.* Water Research, 2003. **37**(7): p. 1469-1487.
99. von Gunten, U. and Y. Oliveras, *Kinetics of the reaction between hydrogen peroxide and hypobromous acid: Implication on water treatment and natural systems.* Water Research, 1997. **31**(4): p. 900-906.

100. von Gunten, U. and Y. Oliveras, *Advanced Oxidation of Bromide-Containing Waters: Bromate Formation Mechanisms.* Environmental Science & Technology, 1998. **32**(1): p. 63-70.
101. Zhou, H. and D.W. Smith, *Advanced technologies in water and wastewater treatment.* Canadian Journal of Civil Engineering, 2001. **28**: p. 49-66.
102. Litter, M.I., *Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*, in *Environmental photochemistry:Part 2*, P. Boule, D. Bahnemann, and P.K.J. Robertson, Editors. 2005, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg. p. XVI, 489 p.
103. United States. Environmental Protection Agency. Office of Water., *Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual*. 1999: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water. 346 pp.
104. Pine, S.H., *Organska kemija*. 1994, Školska knjiga, Zagreb, 1994.,1203 pp.
105. Braun, A.M., M.-T. Maurette, and E. Oliveros, *Photochemical technology*. 1991: Wiley. xx, 559 pp.
106. Legrini, O., E. Oliveros, and A.M. Braun, *Photochemical Processes for Water-Treatment.* Chemical Reviews, 1993. **93**(2): p. 671-698.
107. Suslick, K.S., *Sonochemistry*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 1998, John Wiley & Sons: New York. p. 516-541.
108. Suslick, K.S., *Sonochemistry.* Science, 1990. **247**(4949): p. 1439-1445.
109. Didenko, Y.T., W.B. McNamara, and K.S. Suslick, *Hot spot conditions during cavitation in water.* Journal of the American Chemical Society, 1999. **121**(24): p. 5817-5818.
110. Yim, B.B., Y.G. Yoo, and Y. Maeda, *Sonolysis of alkylphenols in aqueous solution with Fe(II) and Fe(III).* Chemosphere, 2003. **50**(8): p. 1015-1023.
111. Song, W. and K.E. O'Shea, *Ultrasonically induced degradation of 2-methylisoborneol and geosmin.* Water Research, 2007. **41**(12): p. 2672-2678.
112. Song, W., *Mechanistic studies on the advanced oxidation and photochemical transformation of cyanotoxins (microcystins)*. 2006, Florida International University: Miami. p. 140.
113. Mason, T.J. and J.P. Lorimer, *Applied sonochemistry : the uses of power ultrasound in chemistry and processing*. 2002, Weinheim: Wiley-VCH. ix, 303 p.
114. Perry, R.H., D.W. Green, and J.O. Maloney, *Perry's chemical engineers' handbook*. 6th ed. 1984, London: McGraw-Hill. 2336 pp.
115. Iida, Y., et al., *Sonochemistry and its dosimetry.* Microchemical Journal, 2005. **80**(2): p. 159-164.
116. Kimura, T., et al., *Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction.* Ultrasonics Sonochemistry, 1996. **3**(3): p. S157-S161.
117. Koda, S., et al., *A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system.* Ultrasonics Sonochemistry, 2003. **10**(3): p. 149-156.
118. Hua, I. and M.R. Hoffmann, *Kinetics and mechanism of the sonolytic degradation of CCl4: Intermediates and byproducts.* Environmental Science & Technology, 1996. **30**(3): p. 864-871.
119. Mark, G., et al., *OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution - Part II: Terephthalate and Fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield.* Ultrasonics Sonochemistry, 1998. **5**(2): p. 41-52.
120. Fang, X.W., G. Mark, and C. von Sonntag, *OH radical formation by ultrasound in aqueous solutions .1. The chemistry underlying the terephthalate dosimeter.* Ultrasonics Sonochemistry, 1996. **3**(1): p. 57-63.
121. Jana, A.K. and S.N. Chatterjee, *Estimation of Hydroxyl Free-Radicals Produced by Ultrasound in Fricke Solution Used as a Chemical Dosimeter.* Ultrasonics Sonochemistry, 1995. **2**(2): p. S87-S91.
122. Hua, I. and M.R. Hoffmann, *Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology.* Environmental Science & Technology, 1997. **31**(8): p. 2237-2243.

123. Kim, D.K., K.E. O'Shea, and W.J. Cooper, *Degradation of MTBE and related gasoline oxygenates in aqueous media by ultrasound irradiation.* Journal of Environmental Engineering-Asce, 2002. **128**(9): p. 806-812.
124. Grewell, D., *Electrical and Mechanical Power Measurements in High Powered Ultrasonics* 2001, Ohio State University.
125. Mason, T.J., et al., *Dosimetry in Sonochemistry: the Use of Aqueous Terephthalate Ion as a Fluorescence Monitor.* Ultrasonics Sonochemistry, 1994. **1**(2): p. S91-S95.
126. Field, L. and P.R. Engelhardt, *Organic bisulfides and related substances. XXX. Preparations and reactions of mercaptoterephthalic acids and derivatives.* Journal of Organic Chemistry, 1970. **35**(11): p. 3647-3655.
127. Miura, Y., et al., *Electroactive organic materials. Preparation and properties of 2-(2?-hydroxyethoxy)-7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane.* Journal of Organic Chemistry, 1988. **53**(2): p. 439-440.
128. Yan, E.B., et al., *Novel method for in vivo hydroxyl radical measurement by microdialysis in fetal sheep brain in utero.* Journal of Applied Physiology, 2005. **98**(6): p. 2304-2310.
129. Qu, X.H., L.J. Kirschenbaum, and E.T. Borish, *Hydroxyterephthalate as a fluorescent probe for hydroxyl radicals: Application to hair melanin.* Photochemistry & Photobiology, 2000. **71**(3): p. 307-313.
130. Price, G.J. and E.J. Lenz, *The Use of Dosimeters to Measure Radical Production in Aqueous Sonochemical Systems.* Ultrasonics, 1993. **31**(6): p. 451-456.
131. Kormann, C., D.W. Bahnemann, and M.R. Hoffmann, *Photocatalytic production of hydrogen peroxides and organic peroxides in aqueous suspensions of titanium dioxide, zinc oxide, and desert sand.* Environmental Science & Technology, 1988. **22**(7): p. 798-806.
132. Kim, J.H., et al., *Modeling Cryptosporidium parvum oocyst inactivation and bromate in a flow-through ozone contactor treating natural water.* Water Research, 2007. **41**(2): p. 467-475.
133. Tsukamoto, I., et al., *Inactivation of Saccharomyces cerevisiae by ultrasonic irradiation.* Ultrasonics Sonochemistry, 2004. **11**(2): p. 61-65.
134. Ružinski, N., S. Dobrović, and H. Juretić, *Prijedlog eksperimentalnog ispitivanja učinkovitosti naprednih oksidacijskih postupaka na preživljavanje cista račića Artemia na pilot uređaju za obradu brodskog vodenog balasta Sveučilišta u Dubrovniku*. 2007., Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučlišta u Zagrebu: Zagreb. p. 10.
135. Westerhoff, P., P. Chao, and H. Mash, *Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine.* Water Research, 2004. **38**(6): p. 1502-1513.

KRATKI ŽIVOTOPIS

Hrvoje Juretić rođen je 29. siječnja 1971. godine u Zagrebu. Osnovnu školu je pohađao u Zagrebu, a maturirao je 1989. godine na V. gimnaziji, također u Zagrebu.

Na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu diplomirao je 1999. godine, na procesno – energetskom smjeru s temom *Projekt uređaja za pripremu pitke vode kapaciteta 120 l/s*.

Od prosinca 1999. godine zaposlen je kao znanstveni novak na *Katedri za ekološku zaštitu, vodu, gorivo i mazivo* Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu na znanstvenom projektu *Predfiltracijski i filltracijski procesi u obradi voda* do 2002. godine, a zatim i na projektu *Istraživanje procesa tehnološke obrade voda*.

Magistarski rad pod naslovom *Primjena oksidacijskih postupaka u obradi bunarskih voda istočne Slavonije* obranio je 27. travnja 2004. godine na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, a za spomenuti rad nagrađen je *Godišnjom nagradom Hrvatskih voda za najbolji magistarski rad iz područja gospodarenja vodama* 2004. godine.

Tijekom akademske godine 2006./2007. boravio je u Sjedinjenim Američkim Državama na sveučilištima *Iowa State University* i *University of California, Irvine* kao dobitnik Fulbrightove stipendije.

Služi se engleskim i njemačkim jezikom.

Oženjen je.

SHORT BIOGRAPHY

Hrvoje Juretić was born in Zagreb, on January 29th 1971. He attended primary school in Zagreb and completed his secondary school education at the 5th Gymnasium in Zagreb in 1989.

He graduated from the University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in 1999 where his final project, Design of the treatment plant for drinking water with flow rate 120 L/s, was written.

Since December 1999 he has been employed as a research assistant at the Chair of Environmental Protection, Water, Fuel and Lubricant at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, working on the scientific research projects: "Pre-filtration and filtration processes at water treatment" (1999 - 2002) and "Research of water treatment technology processes" (2002 – present) funded by the Croatian Ministry of Science and Technology.

He acquired M.S. degree at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in 2004 and received Croatian Waters Annual Award for the Best Master Thesis in Water Management. He spent the academic year 2006-2007 as a pre-doctoral Fulbright scholar at *Iowa State University* and *University of California, Irvine*.

He speaks English and German.

He is married.