

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Úprava procesních vod z papírenského, textilního a viskózového průmyslu

Disertační práce

2022

Mgr. Gabriela Kuchtová

Prohlašuji:

Práci s názvem Úprava procesních vod z papírenského, textilního a viskóзовého průmyslu jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 28.6.2022

Mgr. Gabriela Kuchtová v. r.

PODĚKOVÁNÍ

Velké poděkování patří Ing. Liborovi Duškovi, Ph.D. za jeho čas, energii, trpělivost a vstřícnost. Také děkuji své rodině a blízkým, bez kterých by moje studium bylo mnohem náročnější. Děkuji i prof. Ing. Ladislavovi Novotnému, DrSc. Dr. za motivující přístup ke vzdělání a k životu, prof. Ing. Petrovi Mikuláškov, CSc. za poskytnutí akademického zázemí a hlavně všem, kteří se jakkoliv podíleli na vzniku této disertační práce, a to od servisních analýz až po odborné tipy. Děkuji.

ANOTACE

V teoretické části je nejdříve nastíněna problematika odpadních vod z papírenského, textilního a viskóзовého průmyslu. Poté je pozornost zaměřena na organická barviva, která vzhledem k přítomnosti konjugovaného aromatického chromoforu představují biologicky obtížně odbouratelnou součást organické matrice polutantů. Následně jsou uvedeny elektrochemické pokročilé oxidační procesy, kterými lze problematické organické látky odstraňovat, přičemž se podrobněji zaměřuji na anodickou oxidaci. V této části jsou představeny i elektroodové materiály, a také přístupy k zhodnocení efektivity elektrochemického procesu. V závěru jsou shrnuty běžně používané skupinové testy určující celkovou kvalitu vody. V experimentální části je proces anodické oxidace aplikován k čištění modelových odpadních vod obsahujících barviva a posléze k čištění reálných odpadních vod z výroby viskózy.

KLÍČOVÁ SLOVA

průmyslové odpadní vody, syntetická barviva, pokročilé oxidační procesy, anodická oxidace

TITLE

Treatment of processed water originating in paper, textile and rayon industry

ANNOTATION

The issues concerning wastewater from paper, textile and rayon industry are outlined at the beginning of the theoretical part. The attention is further aimed at dyes which represent one of the most resistant organic substances because of the presence of conjugated aromatic chromophore. Subsequently, the electrochemical advanced oxidation processes that are used for a removal of problematic organic dyes are presented, particularly anodic oxidation is brought into focus. In this part, the electrode materials and also approaches for evaluation of electrochemical process' effectivity are introduced. The commonly used group tests determining the overall quality of water are concluded in the end. In the experimental section, the process of anodic oxidation is applied for the treatment of model wastewater containing dyes and eventually for the treatment of real wastewater from the rayon production.

KEYWORDS

industrial wastewater, synthetic dyes, advanced oxidation processes, anodic oxidation

OBSAH

ÚVOD	16
TEORETICKÁ ČÁST	17
1 CHARAKTERISTIKA PRŮMYSLOVÝCH VOD	17
1.1 Vody z papírenského průmyslu.....	17
1.2 Vody z textilního průmyslu.....	18
1.3 Vody z viskóзовého průmyslu.....	20
2 BARVIVA.....	21
2.1 Definice barviv	21
2.2 Klasifikace barviv	22
2.3 Toxikologické vlastnosti	24
2.4 Charakterizace vybraných barviv.....	25
2.4.1 Rybacidová modř R 150	25
2.4.2 Rybacidová zeleň G	25
2.4.3 Rybacidová červeně E	26
2.4.4 Rybacelová červeně D3B 200 a další přímá barviva.....	26
3 ELEKTROCHEMICKÉ POKROČILÉ OXIDAČNÍ PROCESY	28
3.1 Anodická oxidace.....	29
3.2 Oxidační činidla vznikající na anodě	30
3.3 Elektrodové materiály	36
3.3.1 Borem dopované diamantové elektrody	38
3.3.2 Platinové elektrody	39
3.3.3 Uhlíkové elektrody	40
3.4 Zhodnocení efektivity elektrochemického procesu	40
4 ZHODNOCENÍ ORGANICKÉHO ZNEČIŠTĚNÍ VODY.....	45
4.1 UV-VIS spektroskopie	45
4.2 Adsorbovatelné organicky vázané halogeny.....	49

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	51
5 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	51
5.1 Charakterizace reálných odpadních vod	51
5.1.1 Odpadní technologická voda z oplachu vyrobeného viskózního vlákna	52
5.1.2 Odpadní technologická voda z regeneračního vymývání pískových filtrů.....	52
5.1.3 Odpadní technologická voda z regeneračního vymývání katexových filtrů.....	53
6 EXPERIMENTÁLNÍ VYBAVENÍ.....	54
6.1 Přístrojové vybavení.....	54
6.2 Použité elektrody.....	56
7 EXPERIMENTÁLNÍ POSTUPY	58
7.1 Příprava roztoků modelových odpadních vod.....	58
7.2 Příprava vzorků pro LC-MS analýzu	58
7.3 Analýza povrchu elektrod	58
7.3.1 Plošné elektrody.....	58
7.3.2 Průtokové elektrody	59
7.4 Skupinová stanovení	60
7.4.1 Stanovení AOX.....	60
7.4.2 Stanovení TOC/TN	60
7.4.3 Stanovení CHSK.....	60
8 EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY	61
8.1 Elektrochemická oxidace	61
8.1.1 Modelové odpadní vody	61
8.1.2 Modelové odpadní vody při aplikaci potenciálových pulzů.....	63
8.1.3 Reálné vody	63
8.2 Vysokoúčinná kapalinová chromatografie spojená s analýzou hmotnostního spektra	
64	
8.3 Spektrofotometrická analýza.....	64

9	VÝSLEDKY	68
9.1	Vliv reakčních podmínek na rychlost odbarvení a degradaci	68
9.1.1	Koncentrace elektrolytu	68
9.1.2	Složení elektrolytu	70
9.1.3	Aplikace potenciálových pulzů.....	74
9.1.4	Proudová hustota.....	78
9.1.5	Hodnota pH.....	81
9.1.6	Vliv struktury barviva na rychlost dekolorizace.....	83
9.1.7	Anodový materiál	85
9.1.8	Mikrostruktura a makrostruktura anodového materiálu	89
9.2	Mechanismus rozkladu.....	95
9.3	Čištění odpadních vod z výroby viskózy	98
10	DISKUZE.....	101
11	ZÁVĚR.....	106
12	SEZNAM ZDROJŮ	107
13	PŘÍLOHY.....	124

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obr. 1 Chemická struktura barviva Rybacidová modř R 150.....	25
Obr. 2 Chemická struktura barviva Rybacidová zeleň G	26
Obr. 3 Chemická struktura barviva Rybacidová červeň E.....	26
Obr. 4 Chemická struktura barviva A) Rybacelová červeň D3B 200 B) Rybacelová oranž D2R C) Rybacelová modř DLR 200 D) Rybacelová žluť D4G 150.....	27
Obr. 5 Schematické znázornění přímé a nepřímé elektrochemické oxidace organických reaktantů (R)	31
Obr. 6 Změna pH napříč roztokem v jednodukomorové cele v důsledku reakcí probíhajících na anodě a katodě	32
Obr. 7 Přehled stabilních forem chloru vyskytujících se v kyselém vodním roztoku při 25 °C s příslušnými standardními potenciály a formálním oxidačním číslem	32
Obr. 8 Zobrazení zastoupení jednotlivých aktivních forem chloru v průběhu elektrolýzy 0,1M vodného roztoku chloridových iontů při 25 °C	33
Obr. 9 Schematické znázornění elektrochemické oxidace organických sloučenin (R) na neaktivních anodách (reakce a, b, e) a na aktivních anodách (reakce a, c, d, f)	37
Obr. 10 Pracovní oblasti dle zvoleného proudu.....	42
Obr. 11 Elektromagnetické záření	45
Obr. 12 Přechody elektronů mezi energetickými hladinami v molekulových orbitalech	46
Obr. 13 Přehled posunů absorpčního píku s naznačenými změnami v energetických hladinách pro hypsochromní a bathochromní posun.....	47
Obr. 14 Vzorek odpadní technologické vody A) z oplachu vyrobeného viskózného vlákna B) z regeneračního vymývání pískových filtrů C) z regeneračního vymývání katexových filtrů.	52
Obr. 15 Plošná borem dopovaná diamantová elektroda	56
Obr. 16 Průtoková borem dopovaná diamantová elektroda s A) menšími póry B) většími póry	57
Obr. 17 Platinová elektroda	57
Obr. 18 Uhlíková elektroda	57
Obr. 19 Titanová elektroda	57
Obr. 20 Ukázka odečtu zvlnění vzorku pro určení reziduální hrubosti a relativního prodloužení	59
Obr. 21 Schematické uspořádání experimentu	61

Obr. 22 Vztah mezi počátečním napětím U a procházejícím proudem I na BDD anodě při vodivosti roztoku $\kappa = 880 \text{ mS m}^{-1}$	62
Obr. 23 Kalibrační roztoky pro A) Acid Blue 80, B) Acid Green 25 a C) Acid Red 118.....	64
Obr. 24 Kalibrační roztoky pro A) Direct Red 80, B) Direct Blue 71, C) Direct Yellow 44 a D) Direct Orange 102.....	65
Obr. 25 Záznam absorpčních spekter kalibračních roztoků kyselých barviv s odpovídajícími kalibračními křivkami ve vodním roztoku pro A) Acid Blue 80 B) Acid Green 25 C) Acid Red 118 a D) Acid Red 118 s NaCl o $c = 5 \text{ g L}^{-1}$	66
Obr. 26 Záznam absorpčních spekter kalibračních roztoků přímých barviv s odpovídajícími kalibračními křivkami ve vodním roztoku pro A) Direct Red 80 B) Direct Blue 71 C) Direct Yellow 44 a D) Direct Orange 102.	67
Obr. 27 Závislost vypočtených kinetických konstant pseudoprvního řádu k na různém aplikovaném napětí U konstantním v čase t a v závislosti na různé koncentraci elektrolytu NaCl, naměřené v průběhu elektrolýzy modelového roztoku s AB80 o $c_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ v objemu $0,25 \text{ L}$ s Pt anodou o aktivní ploše 1 cm^2 při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a počátečním $\text{pH} = 6,2$	69
Obr. 28 Závislost A) vypočtených kinetických konstant pseudoprvního řádu k a B) konduktivity κ na počáteční koncentraci elektrolytu Na_2SO_4 , naměřené v průběhu elektrolýzy modelového roztoku s AB80 o $c_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ s BDD anodou v objemu $0,25 \text{ L}$ při $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ a počátečním $\text{pH} = 6,2$	69
Obr. 29 Pokles CHSK v závislosti na čase t (\square) s odpovídající efektivitou η (\circ) v prostředí chloridů (5 g L^{-1}), síranů (7 g L^{-1}) a kombinace síranů s chloridy (v pořadí $3,5 \text{ g L}^{-1}$ a $1,5 \text{ g L}^{-1}$) a počáteční koncentrací DR 80 $c_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ v objemu $0,5 \text{ L}$ při napětí 20 V na průtokové BDDE.....	70
Obr. 30 Záznam A) pH a B) koncentrace AOX v čase v průběhu elektrolýzy DR80 s počáteční koncentrací $c_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ při napětí 20 V v přítomnosti síranů s počáteční koncentrací Na_2SO_4 7 g L^{-1} , chloridů s počáteční koncentrací NaCl 5 g L^{-1} a jejich kombinace s koncentrací $3,5 \text{ g L}^{-1}$ Na_2SO_4 a $1,5 \text{ g L}^{-1}$ NaCl	71
Obr. 31 Dekolorizace DR80 o počáteční koncentraci $c_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ na průtokové BDDE při napětí 20 V v přítomnosti A) NaCl o $c_{\text{NaCl}} = 5 \text{ g L}^{-1}$, B) kombinaci NaCl a Na_2SO_4 s $c_{\text{NaCl}} = 3,5 \text{ g L}^{-1}$ a $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ a C) Na_2SO_4 o $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 7 \text{ g L}^{-1}$	72
Obr. 32 Závislost absorbance na čase v průběhu elektrolýzy na BDD SSiS při napětí 20 V s počáteční koncentrací barviva DR80 $c_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ v objemu $0,5 \text{ L}$ v prostředí NaCl o počáteční koncentraci 5 g L^{-1} a Na_2SO_4 o počáteční koncentraci 7 g L^{-1} při aplikaci pracovního cyklu 100% a 50% při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a bez úpravy pH	74

Obr. 33 Procentuální úspory energie v souvislosti s 1,5násobným a 3násobným prodloužením poločasu rozpadu chromoforu barviva DR80 o počáteční koncentraci 20 mg L^{-1} v 0,5 L na různých typech elektrod.....	75
Obr. 34 Kinetické konstanty s náležitými hodnotami energetické spotřeby pro pracovní cyklus 100, 50 a 20 % získané při dekolORIZACI roztoku obsahujícího DR80 o počáteční koncentraci 20 mg L^{-1} na různých typech elektrod.	76
Obr. 35 Dekolorizace roztoku obsahujícího DR80 o počáteční koncentraci $c_0=20 \text{ mg L}^{-1}$ v průběhu 60 min v závislosti od aplikovaného pracovního cyklu na různých typech elektrod, zaznamenaná v prostředí chloridu sodného o $c_{\text{NaCl}}= 5 \text{ g L}^{-1}$ v objemu 0,5 L při napětí 20 V a teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$	77
Obr. 36 A) Poločas reakce a energetické nároky v závislosti od aplikovaného napětí 20 nebo 30 V pro pracovní cyklus 100, 50 a 20 % a B) odpovídající dekolORIZACI roztoku obsahujícího DR80 o počáteční koncentraci $c_0= 20 \text{ mg L}^{-1}$ v průběhu 60 min v závislosti od aplikovaného pracovního cyklu a napětí 20 V nebo 30 V na průtokové BDD elektrodě, zaznamenaná v prostředí chloridu sodného o $c_{\text{NaCl}}= 5 \text{ g L}^{-1}$ případně 10 g L^{-1} v objemu 0,5 L při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$	78
Obr. 37 A) Vztah mezi pozorovanou kinetickou konstantou k a proudovou hustotou i na BDD a Pt anodě B) hodnoty TOC a COD po 6 h nepřímé elektrochemické oxidace při různých proudových hustotách při $\text{pH}=7$ na BDD anodě C) závislost energetické spotřeby E na proudové hustotě pro BDD a Pt anodu D) cena odpovídající energetické spotřebě pro BDD a Pt anodu. Elektrolýza probíhala v přítomnosti NaCl o počáteční koncentraci barviva AB80 $c_0= 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, soli $c_{\text{NaCl}}= 5 \text{ g L}^{-1}$, $V = 0,25 \text{ L}$, $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 627 \text{ nm}$	79
Obr. 38 Závislost dekolORIZACI na čase při použití BDD anody s aplikovaným proudem A) 0,16 A B) 0,01 A a při použití Pt anody s aplikovaným proudem C) 0,16 A D) 0,01 A s počáteční koncentrací barviva AB80, AG25 nebo AR188 rovné $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, soli $c_{\text{NaCl}}= 5 \text{ g L}^{-1}$, $V = 0,25 \text{ L}$, $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$	80
Obr. 39 Vliv pH na rychlostní konstanty pseudoprvního řádu pozorován při elektrochemické dekolORIZACI modelové odpadní vody na BDD a Pt anodě s počáteční koncentrací barviva AB80 $c_0= 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, soli $c_{\text{NaCl}}= 5 \text{ g L}^{-1}$ a $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}= 7,3 \text{ g L}^{-1}$; $I= 0,16 \text{ A}$; $V = 0,25 \text{ L}$; $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\lambda_{\text{max}} = 627 \text{ nm}$	81
Obr. 40 Vliv počátečního pH na rychlostní konstanty pseudoprvního řádu pozorován při elektrochemické dekolORIZACI modelové odpadní vody se strukturálně rozličnými barvivy na BDD anodě s počáteční koncentrací soli $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}= 7,3 \text{ g L}^{-1}$; $I= 0,16 \text{ A}$; $V = 0,25 \text{ L}$; $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$	84

Obr. 41 Vliv struktury barviva na rychlostní konstanty pseudoprvního řádu pozorován při elektrochemické dekolizaci modelové odpadní vody se strukturně rozličnými barvivy na BDD anodě s počáteční koncentrací soli $c_{\text{NaCl}} = 5 \text{ g L}^{-1}$ nebo $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 7,3 \text{ g L}^{-1}$; $I = 0,16 \text{ A}$; $V = 0,25 \text{ L}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ při neutrálním pH.....	85
Obr. 42 Pokles parametru TOC v čase v závislosti od použitého anodového materiálu a elektrolytu při elektrochemické dekolizaci modelové odpadní vody na BDD a Pt anodě s počáteční koncentrací barviva AB80 $c_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, soli $c_{\text{NaCl}} = 5 \text{ g L}^{-1}$ a $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 7,3 \text{ g L}^{-1}$; $I = 0,16 \text{ A}$; $V = 0,25 \text{ L}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	86
Obr. 43 Fotografie roztoků získaných před a po odbarvení A) AB80 B) AG25 C) AR118 na C, BDD, Pt anodě při $I = 0,01 \text{ A}$ s počáteční koncentrací barviva $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, soli $c_{\text{NaCl}} = 5 \text{ g L}^{-1}$; $V = 0,25 \text{ L}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	87
Obr. 44 A) Vliv anodového materiálu, aplikovaného proudu a prostředí elektrolytu na rychlostní konstanty pseudoprvního řádu pozorován při elektrochemické dekolizaci modelové odpadní vody s počáteční koncentrací barviva $c_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, soli $c_{\text{NaCl}} = 5 \text{ g L}^{-1}$ a $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 7,3 \text{ g L}^{-1}$; v objemu $V = 0,25 \text{ L}$ při $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; B) Zhodnocení energetické spotřeby pro uvedené experimenty při ceně 4,43 Kč za kWh.....	88
Obr. 45 Závislost napětí cely na vzájemné vzdálenosti elektrod měřeno v průběhu elektrolýzy modelového roztoku s koncentrací síranů $c_0 = 7,28 \text{ g dm}^{-3}$ a chloridů $c_0 = 5,00 \text{ g dm}^{-3}$, $V = 0,25 \text{ dm}^3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ na Pt a BDD anodě s konstantním $I = 0,16 \text{ A}$	88
Obr. 46 Záznam ze SEM A) nestrukturovaného křemíkového substrátu s nestrukturovaným diamantovým filmem B) strukturovaného křemíkového substrátu s nestrukturovaným diamantovým filmem C) nestrukturovaného křemíkového substrátu se strukturovaným diamantovým filmem D) strukturovaného křemíkového substrátu se strukturovaným diamantovým filmem.....	89
Obr. 47 Anodické píky získané pro každý povrch BDDE v průběhu SWASV roztoku $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ o koncentraci $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ v $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ roztoku KCl v rozmezí potenciálů $-1,5 \text{ V}$ až $1,5 \text{ V}$ s krokem 1 mV , modelační amplitudou 50 mV , frekvencí 50 Hz , potenciálem akumulace $E_{\text{akum}} = -1,5 \text{ V}$, referentní Ag/AgCl elektrodou a časem $t_{\text{akum}} = 240 \text{ s}$	90
Obr. 48 Potenciálové okno pro každou elektrodu měřeno CV v $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ roztoku H_2SO_4 , v rozmezí potenciálů od -2 V do $2,5 \text{ V}$ rychlostí 100 mV s^{-1} vůči referentní Ag/AgCl elektrodě.....	91
Obr. 49 Relativní prodloužení topografií povrchů oproti délce analyzovaného profilu RMR pro různé vzorky (experimentální hodnoty minimální a maximální, statistické hodnoty průměru a mediánu vč. standardní chyby průměrné hodnoty (SE)).....	92

Obr. 50 Ukázka povrchu elektrody vzorku Si zobrazená pomocí mikroskopu atomárních sil se zvětšením povrchu o 4,1 % oproti analyzované ploše.....	93
Obr. 51 Adsorpční izoterma pro průtokovou elektrodu s většími póry	93
Obr. 52 Adsorpční izoterma pro průtokovou elektrodu s menšími póry	94
Obr. 53 Pokles CHSK v čase na průtokových elektrodách o různém průměru zaznamenán při elektrolýze roztoku DR80 s počáteční koncentrací $c_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ v prostředí NaCl ($1,5 \text{ g L}^{-1}$) s Na_2SO_4 ($3,5 \text{ g L}^{-1}$) v objemu 0,5 L při napětí 20 V.....	94
Obr. 54 Předpokládaný mechanismus degradace AB80 oxidací v prostředí chloridových iontů (^a izomery nejsou vyloučeny)	97
Obr. 55 Výsledky A) TOC, B) CHSK s odpovídající účinnosti odstranění pro C) TOC, D) CHSK získané v průběhu 24h elektro-oxidace OV1, OV2 a OV3 na plošné ($i=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$) a průtokové ($i=7,5 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$) BDD elektrodě.....	98
Obr. 56 Výsledky A) TOC, B) CHSK s odpovídající účinnosti odstranění pro C) TOC, D) CHSK získané v průběhu 24h elektro-oxidace OV1 na průtokové BDD elektrodě při $i=7,5 \cdot 10^{-7}$; $3,0 \cdot 10^{-6}$ a $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$	99
Obr. 57 Energetická spotřeba získaná v průběhu elektro-oxidace OV1, OV2 a OV3 na plošné ($i= 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$) a průtokové ($i=7,5 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$) BDD elektrodě s vloženou závislostí log E na různé $i= 7,5 \cdot 10^{-7}$; $3,0 \cdot 10^{-6}$ a $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ pro průtokovou BDD elektrodu v průběhu elektro-oxidace OV1	100
Obr. 58 Data získané při CV s reverzibilním redoxním systémem $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$, s rozsahem E -0,5 až 1,2 V a různých rychlostech změny potenciálu 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400, 500 mV/s v roztoku 2,5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ v 0,1 M KCl pro substrát A) Si B)SiS C)SSi D)SSiS.....	127
Obr. 59 Data naměřené při CV na substrátech Si, SiS, SSi, SSiS při rychlosti scanu 100 mVs^{-1}	127

Tab. 1	Polutanty v textilních odpadních vodách.....	19
Tab. 2	Oxidační činidla využívané k degradaci polutantů.....	28
Tab. 3	Oxidační síla anodových materiálů v kyselém prostředí.....	36
Tab. 4	Rozmezí vlnové délky ve vztahu k absorbované a pozorované barvě v oblasti viditelného záření.....	47
Tab. 5	Seznam použitých chemikálií	51
Tab. 6	Přehled pracovních podmínek	62
Tab. 7	Přehled molekul obsahujících chlor s příslušnými absorpčními pásy ve vodném prostředí	73
Tab. 8	Vypočtené hodnoty E_{EO} dle aplikovaného pracovního cyklu pro různé typy elektrod.....	75
Tab. 9	Změny v hodnotách CHSK, TOC, TN a AOX v závislosti na pH při anodické oxidaci modelové odpadní vody obsahující AB80 s počáteční $c_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $CHSK_0 = 268 \text{ mg L}^{-1}$, $TOC_0 = 106,84 \text{ mg L}^{-1}$, $TN_0 = 5,17 \text{ mg L}^{-1}$ a $AOX_0 \leq 0,05 \text{ mg L}^{-1}$	82
Tab. 10	Relativní porovnání plochy a výšky píku mezi jednotlivými elektrodovými substráty	90
Tab. 11	Hodnoty kinetického parametru Ψ a koeficient rychlosti elektronového přenosu k^0 vypočten pro každý elektrodový substrát z dat získaných v průběhu CV.....	91
Tab. 12	Statistické hodnoty relativního prodloužení RMR a jeho kvadrátu jako hodnoty odpovídající zvětšení plochy pro jednotlivé vzorky a s konkrétní plochou používaných anod.....	92
Tab. 13	Hlavní rozkladní produkty AB 80 určené LC-MS zformované v průběhu elektrolýzy v prostředí síranových iontů	95
Tab. 14	Hlavní rozkladní produkty AB 80 určené LC-MS zformované v průběhu elektrolýzy v prostředí chloridových iontů.....	96
Tab. 15	Vztah mezi počátečním napětím U a procházejícím proudem I s odpovídající proudovou hustotou i na BDD anodě při vodivosti roztoku $\kappa = 880 \text{ mS m}^{-1}$ se zvýrazněnými nejčastěji používanými hodnotami I , resp. i	124
Tab. 16	Závislost vypočtených kinetických konstant pseudoprvního řádu k a poločasu reakce $t_{1/2}$ na různém aplikovaném napětí U konstantním v čase t a v závislosti na různé koncentraci elektrolytu NaCl, naměřené v průběhu elektrolýzy modelového roztoku s AB80 o $c_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ v objemu 0,25 L s Pt anodou o aktivní ploše 1 cm^2 při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a počátečním $\text{pH} = 6,2$	124
Tab. 17	Počáteční a konečné hodnoty napětí U , pH a vodivosti κ při sledování vlivu proudové hustoty i na degradaci barviva AB80 o $c_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ v objemu 0,25 L s BDD anodou o aktivní ploše 4 cm^2 při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a zasolení $c_{\text{NaCl}} = 5 \text{ g L}^{-1}$	124

Tab. 18 Rychlostní konstanty pseudoprvního řádu s odpovídajícími poločasů $t_{1/2}$ v závislosti od počátečního pH získány při elektrochemické dekolorizaci modelové odpadní vody se strukturně rozličnými barvivy na BDD anodě s počáteční koncentrací soli $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 7,3 \text{ g L}^{-1}$; $I = 0,16 \text{ A}$; $V = 0,25 \text{ L}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	125
Tab. 19 Rychlostní konstanty pseudoprvního řádu s odpovídajícími poločasů $t_{1/2}$ získány při elektrochemické dekolorizaci modelové odpadní vody se strukturně rozličnými barvivy na BDD anodě s počáteční koncentrací soli $c_{\text{NaCl}} = 5 \text{ g L}^{-1}$ nebo $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 7,3 \text{ g L}^{-1}$; $I = 0,16 \text{ A}$; $V = 0,25 \text{ L}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ při neutrálním pH.....	125
Tab. 20 Hodnoty počátečního a konečného napětí U , pH a vodivosti κ při galvanostatické elektrochemické dekolorizaci modelové odpadní vody na BDD a Pt anodě s počáteční koncentrací barviva AB80 $c_0 = 3 \cdot 10^{-4}$, soli $c_{\text{NaCl}} = 5 \text{ g L}^{-1}$ a $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 7,3 \text{ g L}^{-1}$; $I = 0,16 \text{ A}$; $V = 0,25 \text{ L}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	126
Tab. 21 Hodnoty píku anodického proudu I_{pa} , katodického proudu I_{pc} , jejich poměr I_{pa}/I_{pc} a hodnoty potenciálů všech elektrodových materiálů při rychlosti scanu 100 mV s^{-1}	126

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

AB80 – Acid Blue 80 (Rybacidová modř R 150)

AFM – mikroskop atomárních sil

AG25 – Acid Green 25 (Rybacidová zeleň G)

AO – anodická oxidace

AOX – adsorbovatelné organicky vázané halogeny

AOP – pokročilé oxidační procesy

AR118 – Acid Red 118 (Rybacidová červeň E)

BDD – borem dopovaný diamant

BDDE – borem dopovaná diamantová elektroda

BSK – biochemická spotřeba kyslíku

C.I. – Colour Index

CV – cyklická voltametrie

DB71 – Direct Blue 71 (Rybacelová modř DLR 200)

DO102 – Direct Orange 102 (Rybacelová oranž D2R)

DR80 – Direct Red 80 (Rybacelová červeň D3B 200)

DY44 – Direct Yellow 44 (Rybacelová žluť D4G 150)

EAOP – elektrochemické pokročilé oxidační procesy

CHSK – chemická spotřeba kyslíku

OV1 – voda z oplachu vyrobeného viskózného vlákna

OV2 – voda z regeneračního vymývání pískových filtrů

OV3 – voda z regeneračního vymývání katexových filtrů

SEM – rastrovací elektronový mikroskop

SWASV – anodická rozpouštěcí voltametrie se čtvercovými vlnami

TOC – celkový organický uhlík

TSK – teoretická spotřeba kyslíku

UV – ultrafialová

VIS – viditelná

ÚVOD

Průmysl se stal nedílnou součástí života lidí na Zemi. Odvrácenou stránku průmyslové výroby však představuje rozsáhlé znečišťování celého ekosystému. Výrobní procesy jsou často spojené s obrovskou spotřebou vody, která je ve výsledku proměněna na vodu odpadní. Papírenský, textilní i viskóзовý průmysl patří mezi popřední spotřebitele velkého množství procesní vody. Odpadní vody poté představují heterogenní směs rozpuštěných i nerozpuštěných látek různé povahy. Běžně v nich lze nalézt velmi stabilní organické látky, odolné vůči odstranění konvenčními metodami čištění. Bez zavedení adekvátních čistících metod přecházejí do přírodních vod, kde nepříznivě ovlivňují nejen život vodních organismů, ale také živočichů přicházejících do styku s takto znečištěnou vodou, včetně lidí. Mezi rezistentní polutanty lze řadit i barviva, které jsou ve velkém množství spotřebovávány textilním průmyslem. Využití však najdou i v papírenském, kosmetickém a dalších odvětvích průmyslu. I když z estetického hlediska plní nepostradatelnou úlohu, jejich přítomnost ve vodním ekosystému je značně nežádoucí. I v případě netoxického charakteru barviv, již v nízkých koncentracích zabraňují průniku světla skrz vodní hladinu a jejich degradační produkty mohou vykazovat karcinogenní nebo mutagenní účinky. Pro identifikaci, prevenci, kontrolu a odstranění environmentálních rizik spojených s průmyslem je tudíž nutné zavádět nové a funkční technologie pro zachování kvality života na Zemi.

TEORETICKÁ ČÁST

1 CHARAKTERISTIKA PRŮMYSLOVÝCH VOD

Průmysl se ve velké míře podílí na znečišťování vodního ekosystému Země. Znečištění vody je definováno jako zavedení nežádoucích látek do vodního prostředí, čímž se nepříznivě pozmění přírodní kvalita vody. Zhorší se tudíž její biologické, chemické či fyzikální vlastnosti. Společným rysem výroby papíru, viskózy i textilií je vysoké množství spotřebované procesní vody, ze které se v konečném důsledku stává znečištěná odpadní voda. Obsahuje anorganické i organické látky, často toxické povahy vůči mikroorganismům, živočichům i lidem. V následujících kapitolách je proto podrobněji přiblíženo složení vod z papírenského viskózového a textilního průmyslu se zaměřením na nejproblematičtější složky [1; 2].

1. 1 Vody z papírenského průmyslu

Papírenský a celulózový průmysl se považuje za šestý nejvíce znečišťující průmysl, a to zejména kvůli velkým vypouštěným objemům vysoce zbarvených a toxických odpadních vod. Výroba jedné tuny papíru generuje více než 12 m³ vody. Tato voda je bohatá na rozpuštěné anorganické látky, jako jsou chloridy nebo sírany ve formě sodných či vápenatých solí, ale i různé množství organických látek a vláken. Také v ní lze najít stopové prvky jako Hg, Pb, Cr, Cd, Cu, Fe, Zn i další kovy. Množství toxických sloučenin pochází právě ze zpracování dřeva při použití různých aditiv a extrakčních činidel [3; 4; 5]. V odpadních vodách se poté nachází 200 až 300 organických látek. Mezi nimi lze najít i hormonálně aktivní nebo genotoxické sloučeniny, jimiž jsou ftaláty, polycyklické aromatické uhlovodíky či alkylfenoly. Tmavé zbarvení je způsobeno hlavně ligninem, deriváty ligninu a taniny [5; 6; 7; 8]. Může být ještě prohloubeno slunečním zářením v důsledku polymerizace přítomných sloučenin. Z aditiv používaných v papírenském průmyslu představují barvicí prostředky asi 1,5 %, z čehož 58 % zastupují přímá barviva, 28 % bazická a přibližně 2 % kyselá barviva [9; 10].

Vody z papírenského průmyslu mívají většinou neutrální až alkalické pH a vykazují vysoké hodnoty chemické spotřeby kyslíku (CHSK), biologické spotřeby kyslíku (BSK) i zvýšené hodnoty celkového organického uhlíku (TOC). Nízký poměr BSK₅ k CHSK, obvykle s hodnotu pod 0,4; poukazuje na obtížnost čištění prostřednictvím biologických metod. Lze nalézt i vyšší množství halogenovaných látek. Jejich obsah je kvantitativně vyjádřen stanovením adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX) [4; 5; 11]. Mohou nabývat hodnoty až 100 µg L⁻¹. Progres ve snižování halogenovaných látek lze docílit používáním

bělicích prostředků jako ClO_2 , O_2 , H_2O_2 , O_3 namísto Cl_2 . Jako perspektivní řešení se nabízí i zavedení recyklace odpadní vody. V současnosti se tento postup považuje za obtížný z důvodu nevyhovující kvality vody pro výrobu papíru i po čistícím procesu. Může přetrvávat zbarvení, přítomnost pachově výrazných sirných látek či mikroorganismů, což negativně ovlivňuje vlastnosti konečného produktu [12].

Odpadní vody z papírenského průmyslu tedy představují ekologická rizika a pro dosažení potřebné kvality vody je žádoucí do již existujících čistících procesů implementovat například membránovou filtraci či pokročilé oxidační procesy (AOP). Pokud by byly vody ze zpracování papíru bezpečně a efektivně čistěny, při správném použití by mohly sloužit ke zlepšení půdních vlastností díky tomu, že představují i zdroj užitečných rostlinných živin jako N, P, K a Ca [4; 5; 13; 14].

1. 2 Vody z textilního průmyslu

Textilní výroba je charakterizována vysokou spotřebou vody, energie i různých druhů chemikálií. Hlavní environmentální problém spojený s textilním průmyslem představuje znečištění vody. Odhaduje se, že na výrobu 1 kg textilie je potřebných 200 až 400 litrů vody [15; 16; 17]. Z používané vody se v průměru 58-81 % stane odpadním technologickým proudem. V Evropě se ročně vyprodukuje 108 milionů tun textilní odpadní vody a z ní je potřebné odstranit až 36 milionů tun chemikálií. Textilní průmyslové vody obsahují směs organických i anorganických látek vzhledem k široké rozmanitosti procesních kroků, což demonstruje i studie, při které se povedlo identifikovat 314 sloučenin, částečně určit 94 a detekovat dalších 107 neznámých sloučenin [1; 18; 19].

Kvalita vody je velice proměnná a záleží na typu procesu, ze kterého pochází. Největší environmentální obavy se pojí s odpadními vodami z barvicích a finálních procesů, ale také z prvotních úprav vláken, jako je odšlichtování a odmašťování. Množství a složení odpadní vody se také liší v závislosti na typu zpracovávané textilie, používaných přístrojů a chemikálií. Celková charakteristika tudíž představuje nelehký úkol [1].

I když se charakter odpadního technologického proudu může výrazně měnit, dokonce i v rámci jednoho procesu, některé všeobecné vlastnosti lze uvést. Odpadní vody charakterizuje vysoké zbarvení, teplota, vodivost, pH, CHSK a BSK. Konkrétní hodnoty CHSK a BSK velmi kolísají, jelikož barviva a jejich metabolity jsou často strukturně velmi odlišná. Odhaduje se, že CHSK vztažené na tunu výsledného produktu představuje 115-175 kg [18; 20; 21; 22]. Dále vody obsahují zvýšené množství nerozpuštěných látek, organického dusíku, dusičnanů, chloridů a stopovou přítomnost některých těžkých kovů například Cu, Cd, Cr, Ni, Zn, Fe, As

a Pb. Naštěstí se množství kovů v textilních vodách v poslední době značně snížilo, především z důvodu omezení jejich použití v barvicích prostředcích. Organické látky s komplexní aromatickou strukturou představují barviva, pigmenty, surfaktanty a jiné sloučeniny používané k zvýšení fyzikální, chemické a biologické odolnosti vyráběného textilu. Ve vodách lze najít i další perzistentní organické látky různého chemického složení, které se používají v relativně malém množství. Jsou zde zahrnuty perzistentní látky s toxickým charakterem, například dioxiny a jim podobné sloučeniny. Jedná se o halogenované organické látky. Další AOX mohou vznikat při bělení či ve finálních krocích. Po bělení chlormanem se obsah ve vodách pohybuje až kolem 100 mg L⁻¹ AOX, včetně chloroformu. Některá barviva také obsahují halogenované látky. V technologických proudech z barvicích procesů bývá naměřeno v průměru 0,75 mg L⁻¹ AOX. Látky běžně se vyskytující v textilních odpadních vodách i s procesy, při kterých vznikají v největším množství, jsou shrnuté v Tab. 1 [18; 20; 23].

Tab. 1 Polutanty v textilních odpadních vodách

polutant	základní chemická povaha	hlavní zdroj vzniku
organické látky	škroby, enzymy, tuky, maziva, vosky, surfaktanty, kyselina octová	odšlichtování, bělení, barvení
zbarvení	barviva, pigmenty, nečistoty	barvení
živiny (zdroj N a P)	amonné soli, deriváty močoviny, sekvestranty	barvení
pH a soli	NaOH, minerální/organické kyseliny, NaCl, křemičitany, sírany, uhličitany	odšlichtování, odmašťování, bělení, macerace, barvení
síra	sírany, sulfidy, kyselina sírová, dithioničité soli	barvení
toxické látky	těžké kovy, redukující činidla (např. sulfidy), oxidační činidla (např. chloritany, peroxidy, dichromany, peroxosírany), biocidy, kvartérní amoniové soli	odšlichtování, bělení, barvení, konečné úpravy
odolné organické látky	surfaktanty, barviva, pryskyřice, syntetická lepidla (polyvinylacetát), chlorované org. látky, org. rozpouštědla	odšlichtování, bělení, barvení, konečné úpravy

Čištění průmyslové textilní vody je komplikované z důvodu přítomnosti zmiňovaných polutantů různého charakteru, které jsou často odolné vůči biodegradaci. Podrobné složení je obtížné určit a je prakticky nemožné odstranit znečištění bez použití pokrokových metod, tudíž se neustále hledají vhodné způsoby úpravy těchto odpadních vod [1; 16].

1. 3 Vody z viskózového průmyslu

V závěsu za papírenským průmyslem patří k největším zpracovatelům celulózy viskózový průmysl. Mění celulózu na materiály, které jsou využívány nejen v textilním, ale i v automobilovém nebo potravinářském odvětví. Uplatnění najdou při výrobě zpevňujících materiálů v pneumatikách, hygienických potřeb a obalů, například celofánu [24; 25].

Celulóza představuje surovinu náročnou na zpracování. Jedná se o polymer glukózy, ve kterém jsou molekuly spojené β -1,4 glykosidovou vazbou a tvoří dlouhé lineární řetězce. Polymerní řetězce se mezi sebou vážou vodíkovými můstky a pomocí Van der Waalsových sil. Vytvářejí tak krystalům podobné struktury, které lze těžce narušit rozpouštědly. Ve dřevě se krystalinita pohybuje mezi 60-70 %. Pro narušení těchto vysoce uspořádaných struktur jsou tudíž potřebné extrémní podmínky a vysoké koncentrace reagentů. Při zpracování celulózy je původní krystalická struktura postupně rozložena, což umožňuje její rozpuštění a následné spřádání do jemných vláken s odlišným uspořádáním vazeb [25; 26; 27].

Mezi první kroky ve výrobě viskózy patří rozpuštění celulózy v roztoku NaOH. Po několika dalších mezikrocích zahrnujících i oxidaci kyslíkem je přidán CS₂. V tomto kroku probíhá sulfurace za vzniku tekutého rozpustného xantogenátu celulózy. Kapalné viskóзовé vlákno je poté spřádáno v kyselém oplachu za znovuoobnovení celulóзовého vlákna v požadované tuhé formě, přičemž se jako vedlejší produkt uvolňuje CS₂ and H₂S. Do tohoto oplachu bývají přidávány i Zn²⁺ soli pro zvýšení pevnosti. Pro získání výsledného vlákna ještě následuje několik úprav, včetně promývání a bělení [26; 28].

V průběhu let se viskózová vlákna stala populárními vzhledem k zajímavým vlastnostem jako je dobrá absorpce, barvitelnost a hebkost. Pro výrobu viskózy je však potřebné získat vlákna s vysokým obsahem celulózy, až kolem 92 %. Následkem je vznik velkého množství odpadu ze zpracování dřeva, zejména ve formě hemicelulózy, ale i různých fenolů, pryskyřic, mastných kyselin a taninů. Dohromady tvoří tmavou alkalickou odpadní vodu známou jako černý louh. Obsah louhu představuje ze 40-48 % lignin. Jedná se o směs polyfenolů, které mohou až z 95 % přispívat k celkové environmentální zátěži odpadní vody. Odpadní vody z viskózového průmyslu obsahují množství organických polutantů, tudíž vykazují zvýšené hodnoty CHSK. Anorganické znečištění představují zejména zvýšené hodnoty zinku. Pokud se jedná o viskózovou textilií, často bývají vlákna barvena či potištěna, což ještě více přispívá k environmentální zátěži. Nejen odstranění organických sloučenin a těžkých kovů z průmyslových vod, ale i jejich recyklace je potřebná z hlediska pokrytí environmentálních a ekonomických nároků [29; 30; 31].

2 BARVIVA

Počátky výroby syntetických barviv sahají do roku 1856, kdy anglický chemik jménem Perkin při snaze syntetizovat chinin vytvořil fialově modrou látku se skvělými barvicími vlastnostmi – mauvein. Do té doby existovaly barvicí látky pouze čistě přírodního původu, které byly již na začátku 20. století téměř kompletně nahrazeny syntetickými. Syntetická organická barviva se stala nepostradatelná pro dosažení barevnosti mnoha materiálů z hlediska kvality, rozmanitosti, odolnosti vůči blednutí i jiných technických požadavků [32; 33; 34].

Do odpadní vody se dostávají zejména z textilního průmyslu, ačkoliv je lze použít i v průmyslu papírenském, potravinářském, farmaceutickém či kosmetickém. Odhaduje se, že z barvicího procesu do odpadního technologického proudu putuje 10-15 % barviv. Jejich fixace na vlákne během barvicího procesu se liší v závislosti od struktury. Typická textilní odpadní voda obsahuje 10-200 mg L⁻¹ barviva [21; 32; 35; 36]. Tyto látky jsou často slabě charakterizované z toxického, případně ekotoxického hlediska. Například data ohledně chronického působení na vodní živočichy jsou dostupné pouze pro několik z nich. Syntetický původ a komplexní aromatické struktury dělají barviva stabilními a těžce biodegradovatelnými. Většina prochází konvenčním čistícím procesem nepozměněna. Bez adekvátního čištění se dostávají do prostředí, kde zůstávají po dlouhou dobu, díky jejich stabilitě na světle i při různých teplotách [35; 37]. Například poločas rozpadu hydrolyzované Reactive Blue 19 představuje 46 let při pH 7 a 25 °C. Pozitivem je, že ve vodě rozpustná barviva nemají tendenci k bioakumulaci. Vstup barevných sloučenin do životního prostředí je však nežádoucí i z důvodu potenciální toxicity či mutagenity jejich rozkladných produktů. I v případě, že se nemusí jednat přímo o toxické látky, zbarvením vody snižují průnik světla v ultrafialové a viditelné (UV-VIS) oblasti, čímž zhoršují její kvalitu pro vodní organismy. Zmiňované vlastnosti dělají z barviv důležitý zdroj ekologických obav [32; 38].

2. 1 Definice barviv

Barvivo lze definovat jako látku poskytující barevnost substrátu. Jejich struktura se skládá ze dvou hlavních komponent, a to chromogenu a auxochromu, které regulují rozpustnost, intenzitu zbarvení a také vazbu k vláknu. Chromogen je aromatická část obsahující skupinu zodpovědnou za zbarvení, která se nazývá chromofor. Chromofor způsobuje zbarvení změnou absorpčních pásů ve viditelné oblasti v důsledku elektronových přechodů, o čemž je podrobněji pojednáno v kapitole 4. 1 o UV-VIS spektroskopii [32; 39; 40]. Chromofory v iontových i neiontových barvivech z větší části pozůstávají z azoskupin nebo antrachinonu.

Hodně používané jsou i nitro, arylmethanové a karbonylové funkční skupiny. Z hlediska chemické struktury je chromofor vázán s aromatickými a dalšími skupinami jako například hydroxylová, karboxylová nebo sulfonová, které představují auxochromy. Připojení těchto skupin s nevazebnými elektrony k chromoforu pozměňuje vlnovou délku i intenzitu absorpce, ačkoliv samy o sobě ve viditelném spektru záření neabsorbují. Přítomnost sulfonové skupiny také výrazně zvyšuje rozpustnost barviv ve vodě [35; 37; 38; 40; 41].

2. 2 Klasifikace barviv

Jelikož se roční produkce pohybuje řádově v 10^5 tun a existuje více než 10^4 komerčně dostupných druhů barviv, vzniká potřeba je smysluplně klasifikovat [42; 43; 18]. Pro tento účel vydává Americká asociace barvářů a barvířů v spolupráci s Americkou asociací textilních chemiků a koloristů tzv. Colour Index (C.I.), v němž jsou barviva klasifikována zejména s ohledem na jejich použití. Textilní barviva mohou být anionické, kationické a neiontové [37; 44; 45]. Vzhledem k tomu, že barviva lze klasifikovat různými způsoby, například dle metody přípravy, chemické struktury nebo na základě jejich aplikace, často dochází i ke kombinaci terminologií. Posléze vznikají názvy jako například azo disperzní barviva pro polyester nebo phthalocyaninové reaktivní barviva pro bavlnu. V rámci jedné chemické skupiny vykazuje většina barviv velmi podobné vlastnosti, zatím co stejná barevnost zpravidla nemusí značit stejné vlastnosti. Nejdůležitějšími textilními vlákny jsou bavlna a polyester, proto v praxi převládají barviva používané pro jejich barvení. Jinak je rozšířen i nylon, polyakrylonitril a acetát celulózy [35; 44]. Většinou jsou však děleny dle aplikace na:

- Kyselé

Představují ve vodě rozpustné aniontové látky, zejména kvůli přítomnosti jedné či více sulfoskupin, většinou ve formě sodné soli. Tři nejdůležitější skupiny na základě chemického dělení jsou azo, antrachinonové a trifenylmethanové barviva. Barví zejména nylon, vlnu, hedvábí a modifikovaná akrylová vlákna. Do určité míry jsou používány i na papír, kůži a v kosmetice.

- Azová

Ve vodě nerozpustné azo sloučeniny používané zejména pro barvení bavlny jasnými odstíny žluté, oranžové a červené barvy.

- Bazická

Rozpouští se ve vodě za tvorby barevných kationtů, které jsou elektrostaticky přitahované k substrátům s negativním nábojem. Jejich aplikace převážně probíhá

na akrylové, papírové a nylonové substráty, ale mohou najít uplatnění i u modifikovaných polyesterových substrátů.

– Příímá

Jedná se o ve vodě rozpustná aniontová barviva, většinou polyazosloučeniny. Poměrně jednoduše se aplikují. Obsahují i různé pomocné chemikálie spojené s přímým barvením, a to sodné soli, fixační činidla a ionty kovů. Právě v přítomnosti elektrolytů mají vysokou afinitu vůči celulóзовým vláknům. Reprezentují širokou paletu odstínů a jsou i relativně levné, ačkoliv se postupně nahrazují reaktivními barvivy, která poskytují větší stálost.

– Disperzní

Jsou ve vodě značně nerozpustné, tudíž se používají pro barvení hydrofobních vláken. Díky neiontovému charakteru jsou aplikovány na vlákna z vodních disperzí. Převážně se používají k barvení polyesteru, ale najdou využití i u nylonu, polyamidu, acetátu celulózy nebo akrylových vláken, i když neposkytují vysokou stálost zbarvení.

– Reaktivní

Jedná se o látky schopné tvořit kovalentní vazbu mezi molekulou barviva a vláknem. Používají se zejména na bavlnu a bavlněné směsi. Mají jednodušší strukturu než přímé, poskytují užší absorpční pásy, stálost a jasnější barvy.

– Mořidlová

Používají se ve spojení s kovy. Poskytují rychlé, plné, ale většinou mdlé odstíny na vlně a nylonu.

– Sírná

Aplikují se zejména na bavlnu z alkalické redukční lázně se sulfidem sodným. Představují strukturně komplexní sloučeniny používané zejména pro tmavé odstíny s relativně dobrou stálostí. Jedná se o relativně malou, ale z hlediska ekonomiky i environmentálního dopadu důležitou skupinu barviv.

– Kypová

Nerozpouští se ve vodě. Obsahují minimálně dvě konjugované karbonylové skupiny, které umožňují barvivu po redukci v alkalické lázni vznik příslušné rozpustné leukosloučeniny. Posléze se opětovně oxidují na nerozpustné ketoformy. Používají se v případech, kdy je potřebná vysoká stálost barvy, zejména u celulóзовých vláken [32; 33; 44].

2. 3 Toxikologické vlastnosti

K nejhůře biologicky odbouratelným látkám v odpadních vodách z textilního průmyslu se řadí barviva. Navíc v kombinaci s dalšími složkami výrazně zhoršují kvalitu vody. Uvádí se, že barvení přispívá z 15-20 % k celkovému znečištění odpadního proudu. Při barvicím procesu není barvivo nikdy kompletně spotřebováno. Nevyužitý barvicí prostředek, či už rozpustný nebo nikoliv, přivozuje negativní vliv na vodní ekosystém [1; 46].

Zbarvení lze považovat za znečišťující prvek. Obvykle je značné již při koncentracích barviva nad 1 mg L^{-1} . Uvádí se, že vody z textilního průmyslu tyto koncentrace převyšují deseti až stonásobně. Vzhled odpadní vody, ačkoliv z hygienického hlediska není tolik důležitý, z právního pohledu může hrát důležitou roli, protože veřejné vnímání kvality vody je výrazně ovlivněno jejím zbarvením. Navíc v případě, že se voda zbarví nebo se stane neprůhlednou, sluneční svit neprochází v dostatečné míře, což vede k úbytku zelených rostlin, a tím i k snížení rozpuštěného kyslíku ve vodě. Absorpce či odraz světla snižuje fotosyntetickou aktivitu řas a výrazně tak vplývá na potravinový řetězec. Nelze také vyloučit akumulaci některých barviv v tkáních ryb a jiných vodních živočichů. U lidí se po kontaktu se znečištěnou vodou mohou projevit potíže s dýcháním či zažíváním, alergie a kožné problémy. Navíc mnoho barviv nebo jejich rozkladných produktů vykazuje karcinogenní, mutagenní či teratogenní účinky, jako například dispersní barviva Orange 1, Blue 291 či xanthenové barvivo Erythrosin [1; 18; 46].

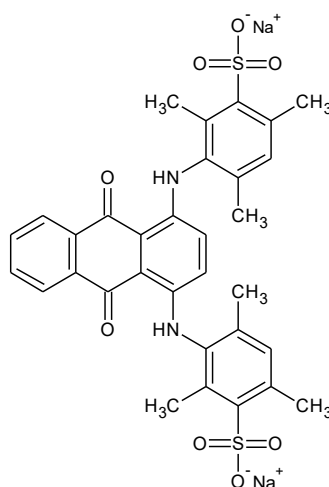
K dosažení požadované barevnosti je někdy potřebné použít kombinaci barviv, které nemusí být z jedné skupiny. V současnosti jsou mezi nejužívanějšími azobarviva tvořící až 70 % z barviv používaných v textilním průmyslu. Nejpopulárnější aplikaci těchto barviv představuje reaktivní barvení vyžadující alkalické pH a vysoké množství elektrolytů. Výsledkem je zásaditá odpadní voda s vysokým zasolením a nízkou biodegradovatelností. Množství soli může odpovídat až 20-80 % váhy barveného materiálu a jejich koncentrace činí $2-3 \text{ g L}^{-1}$, i když někteří autoři uvádějí i vyšší množství. Největší zastoupení solí představuje chlorid sodný a síran sodný. V menším množství se v procesu vyskytují i chlorid hořečnatý nebo draselný a další. Zdrojem toxicity, krom barviv a solí, mohou být i surfaktanty, ionty kovů a další toxické látky používané v barvicím procesu. Z tohoto důvodu by měla být voda před vypouštěním do přírody patřičně upravena [18; 38; 47].

2. 4 Charakterizace vybraných barviv

V následujících podkapitolách jsou podrobněji přiblížena vybraná syntetická organická barviva, které se dle aplikace řadí do skupiny kyselých a přímých barviv. Jedná se o sulfonované aromatické látky. V odpadních a povrchových vodách představují polutanty. Kyselá barviva se vytahují ze slabě kyselé lázně a používají se zejména k barvení vlny ve všech stádiích zpracování a také k barvení polyamidu. Při vybarvení vykazují dobré až velmi dobré stálosti. Uvedená přímá barviva se používají pro barvení papíru ve hmotě. Vyznačují se dobrou fixací na vlákna a světlostálostí [48; 49].

2. 4. 1 Rybacidová modř R 150

Z chemického hlediska se Rybacidová modř R 150 (CAS 4474-24-2) řadí mezi antrachinonová barviva, dle aplikace mezi kyselá barviva. Je známá i pod názvem Acid Blue 80 a dodává se ve formě tmavě modrého prášku. Struktura je znázorněna na Obr. 1, přičemž sumární vzorec lze uvést jako $C_{32}H_{28}N_2Na_2O_8S_2$. Molární hmotnost činí 678,68 $g\ mol^{-1}$. Maximální absorpci tato molekula vykazuje při vlnové délce 627 nm. Při 90 °C se v destilované vodě uvádí rozpustnost až 50 $g\ L^{-1}$ [49; 50].

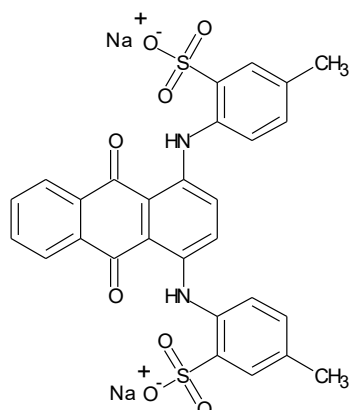


Obr. 1 Chemická struktura barviva Rybacidová modř R 150

2. 4. 2 Rybacidová zeleň G

Rybacidová zeleň G neboli Acid Green 25 (CAS 4403-90-1) představuje derivát antrachinonu stejně jako Rybacidová modř R150. Z hlediska aplikace také patří mezi kyselá barviva. Strukturně se jedná o velmi podobné sloučeniny, ovšem Rybacidová zeleň G obsahuje méně methylových skupin na substituentech antrachinonu, což lze vidět i na Obr. 2. Sumární vzorec je $C_{28}H_{20}N_2Na_2O_8S_2$. Dodává se ve formě tmavě zeleného prášku. Molární hmotnost

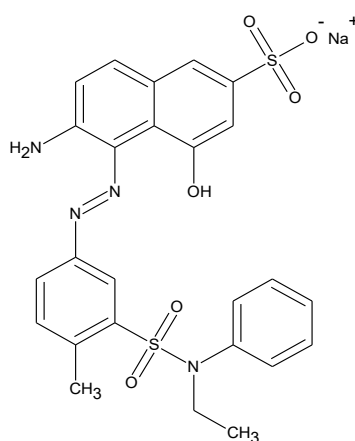
barviva je $622,58 \text{ g mol}^{-1}$ a rozpustnost při $90 \text{ }^\circ\text{C}$ v destilované vodě činí 40 g L^{-1} . Absorpční maximum je dosaženo při 608 nm nebo 642 nm [49; 51].



Obr. 2 Chemická struktura barviva Rybacidová zeleň G

2. 4. 3 Rybacidová červeň E

Rybacidová červeň E, nazývaná i Acid Red 118 (CAS 71278-42-7), se řadí mezi azo barviva. Pro tuto skupinu barviv je charakteristická přítomnost azo vazby mezi dvěma aromatickými jádry nebo heterocykly. Dle aplikace patří do skupiny kyselých barviv. Tato látka má sumární vzorec $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{NaO}_6\text{S}_2$ a molární hmotnost $562,59 \text{ g mol}^{-1}$. Struktura je uvedena na Obr. 3. Při $90 \text{ }^\circ\text{C}$ vykazuje v destilované vodě rozpustnost 25 g L^{-1} . Maximální absorpce záření je dosažena při 492 nm [49; 52].

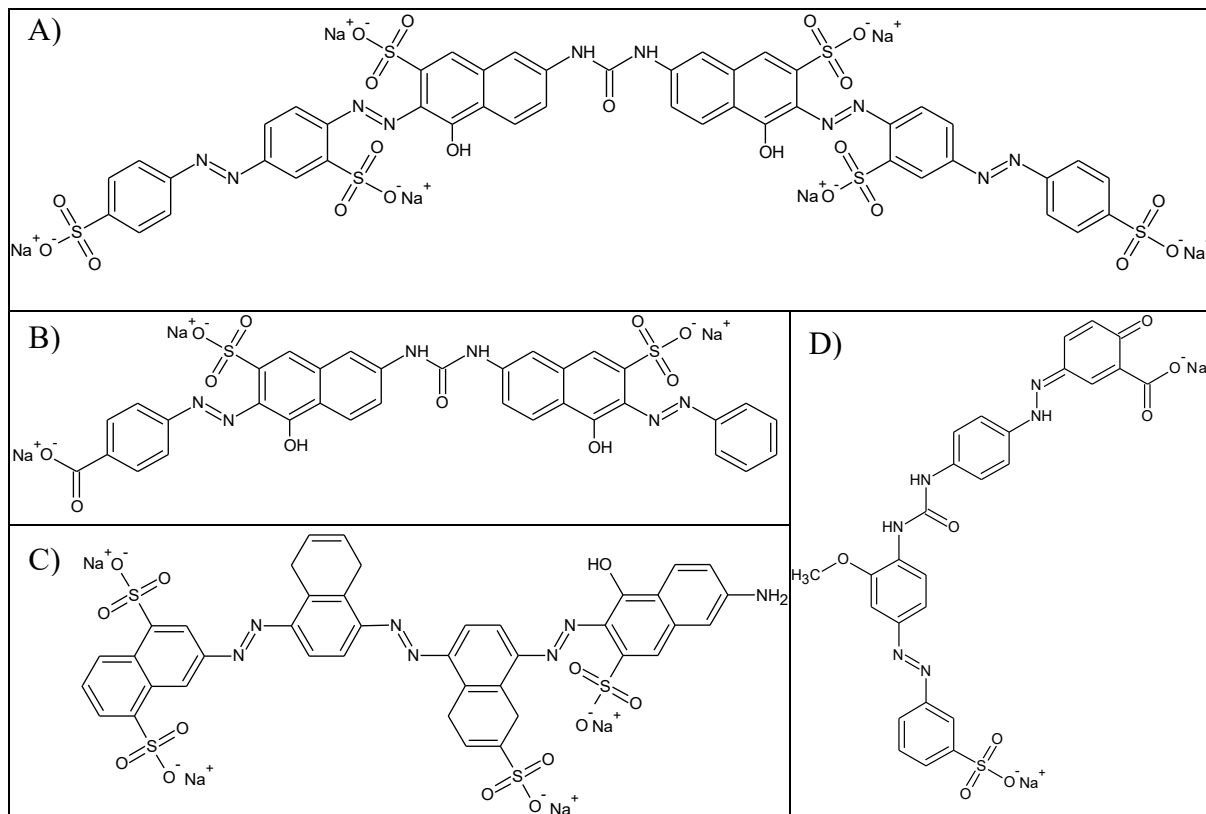


Obr. 3 Chemická struktura barviva Rybacidová červeň E

2. 4. 4 Rybacelová červeň D3B 200 a další přímá barviva

Rybacelová červeň D3B 200, známá i pod názvem Direct Red 80 (CAS 2610-10-8), patří z chemického hlediska mezi polyazosloučeniny. Z hlediska aplikace se řadí mezi přímá barviva. Jedná se o barvivo s poměrně komplexním strukturním vzorcem uvedeným na Obr.

4 A a molární hmotností 1373,07 g mol⁻¹. Odpovídající sumární vzorec je C₄₅H₂₆N₁₀Na₆O₂₁S₆. Při 90 °C se v destilované vodě uvádí rozpustnost 35 g L⁻¹ a vlnová délka absorpčního maxima se rovná 528 nm. Částečně podobný vzorec má i Rybacelová oranž D2R (Direct Orange 102), který je znázorněn na Obr. 4 B. Mezi přímá barviva se řadí i Rybacelová modř DLR 200 (Direct Blue 71) a Rybacelová žluť D4G (Direct Yellow 44) 150 na Obr. 4 C a 4 D [53; 54].



Obr. 4 Chemická struktura barviva A) Rybacelová červeně D3B 200 B) Rybacelová oranž D2R C) Rybacelová modř DLR 200 D) Rybacelová žluť D4G 150

3 ELEKTROCHEMICKÉ POKROČILÉ OXIDAČNÍ PROCESY

Průmyslové odpadní vody obsahují množství rozmanitých organických a anorganických látek, tudíž neexistuje univerzální strategie k jejich čištění. Konvenční čistírny odpadních vod založené na fyzikálních a biologických procesech často nedokážou kompletně odstranit rezistentní organické sloučeniny. Navíc toxický charakter některých látek překáží v uplatnění biologického čištění. Jelikož je cílem čištění odpadních vod úplný rozklad organických polutantů až na CO₂ nebo jejich konverze na biologicky odbouratelné sloučeniny, začínají se více aplikovat pokročilé oxidační procesy (AOP), které dokážou kompletně oxidovat širokou škálu odolných organických látek. Oxidací nazýváme děj, při kterém látka odevzdá jeden, případně více elektronů. Za redukci se považuje děj opačný. Schematicky je oxidace látky A vyjádřena dle rovnice (1) [55; 56; 57; 58].



AOP jsou založené na *in situ* generaci silných oxidantů potřebných k oxidaci organických sloučenin. Většina dostupných metod se zakládá na ataku polutantu hydroxylovým radikálem ([•]OH), který patří mezi nejsilnější oxidovadla. Vykazuje vysoký oxidační potenciál až 2,8 V vs. SHE, a díky tomu je schopen neselektivně reagovat s většinou organických nečistot a způsobit jejich úplnou mineralizaci. Existují však i procesy využívající jiné vysoce reaktivní oxidační činidla. Příkladem mohou být radikály chlóru či síry a další běžné oxidanty uvedené v tabulce 2. Mechanismus tvorby radikálů závisí na specifických parametrech procesu a může být ovlivněn jak samotným návrhem systému, tak i kvalitou vody [2; 58; 59; 60].

Tab. 2 Oxidační činidla využívané k degradaci polutantů

Oxidační činidlo	SO ₄ ^{•-}	O [•]	Cl [•]	Cl ₂ ^{•-}	O ₃	S ₂ O ₈ ^{2•-}	H ₂ O ₂	HClO	Cl _{2(l)}	ClO ⁻
E° (V)	2,5-3,1	2,42	2,41	2,09	2,08	2,01	1,78	1,49	1,36	0,89

Mezi AOP patří různé technologie, které jsou součástí zejména terciárních čistících procesů. Některé z nich, zahrnující ozonizaci nebo UV záření, jsou již dobře zavedené a fungují pro ošetření pitné vody nebo při recyklaci vod. Vzniká však i množství nových AOP. Mezi relativně nové se řadí i elektrochemické AOP (EAOP). Přinášejí několik výhod. Pro jejich provoz je nutná pouze elektrická energie, čímž zaniká potřeba přidávání dalších chemikálií [58; 61; 62]. Vzhledem k faktu, že jako reagenční činidlo je využíván pouze elektron, dají se EAOP považovat za environmentálně kompatibilní. Nedochozí k produkci odpadu, jelikož nejde o separační metodu. Znečišťující látky jsou destruovány. Neselektivní charakter oxidace rovněž

nabízí možnost kompletní eliminace širokého spektra polutantů. EAOP lze účinně aplikovat pro vody s CHSK v rozmezí 0,1 až 100 g L⁻¹, což poukazuje na všestrannost těchto metod. Degradaci lze docílit i při běžných teplotách a tlacích, tudíž se považují za bezpečné [2; 63]. Navíc se jedná o rychlý proces s relativně minimálními požadavky na instalační prostor, vybavení a manipulaci. Nabízí se i možnost automatizace či kombinace EAOP s jinými technologiemi pro čištění odpadních vod. Tímto způsobem lze někdy dosáhnout optimálního ekonomického řešení, jelikož jednou z nevýhod EAOP jsou relativně vysoké náklady, zejména v důsledku potřebného dodávání elektrické energie. Další možností je pohánění procesů solární nebo větrnou energií. Závažnější nevýhodou oxidačních procesů je možnost tvorby nežádoucích, případně i toxických vedlejších produktů. Z důvodu omezených praktických zkušeností je potřeba zvážit konkrétní podmínky degradačního procesu s ohledem na povahu polutantů a jejich koncentrace. Optimalizací či kombinací s jinými procesy lze zmiňované nevýhody překonat [62; 64; 65].

3.1 Anodická oxidace

Za jednu z nejpoužívanějších elektrochemických technik pro čištění odpadních vod se považuje anodická oxidace (AO), nazývaná i elektrochemická oxidace. Její aplikace tkví v možnosti docílení úplné nebo částečné degradace polutantů. V případě částečné degradace může být usnadněno dočištění dalšími metodami [63; 22]. Elektro-oxidace sloučenin probíhá různými mechanismy, které ovlivňuje zejména zvolený elektroodový materiál. Důležitou roli hrají i experimentální podmínky a samotné složení elektrolytu. K oxidaci polutantů v elektrochemické cele může docházet jak přímým elektronovým přenosem, tak i nepřímým, případně kombinací obou procesů [64; 66].

V přímé elektrolýze jsou organické reaktanty (R) oxidované po adsorpci na anodový povrch bez účasti jakýchkoliv jiných substancí vyjma elektronu, viz rovnice (2):



Přímou elektro-oxidaci lze teoreticky dosáhnout za použití potenciálů nižších než 1,23 V vs. SHE, což je standardní potenciál pro tvorbu O₂. Při těchto podmínkách však představuje velký problém snížená katalytická aktivita elektrody. Příčinou je tzv. otrava elektrody, způsobená adsorpcí některých vedlejších produktů oxidace, zejména v přítomnosti vysokých koncentrací aromatických substancí. Na povrchu anody vzniká polymerní vrstva. Rychlost reakce bývá nízká a dekontaminace vody nedostatečná, tudíž se tato procedura v praxi pro čištění odpadních vod nepoužívá [59; 67; 68; 69].

Mnohem větší uplatnění nacházejí procesy využívající silné oxidační činidla produkované na anodě při potenciálech vyšších než standardní potenciál pro tvorbu O₂. Jedná se tím pádem o nepřímou oxidaci, protože k výměně elektronů mezi anodou a organickými látkami dochází prostřednictvím generovaného činidla. Preferováno je využití silných oxidantů pro zachování ireverzibilního charakteru reakce, které působí buď pouze v těsné blízkosti povrchu elektrody nebo v celém objemu roztoku. Oxidační činidla v objemu roztoku slouží jako mediátor v přenosu elektronů, proto se nepřímá oxidace obvykle označuje jako mediátorová. Rychlost nepřímé elektro-oxidace závisí hlavně na rychlosti difuze oxidantů do roztoku, teplotě a pH. Nesporně důležitou roli hraje i materiál anody, o kterém bude pojednáno v následujících kapitolách [68; 70; 71; 72].

V obecné rovině lze tvrdit, že rychlost oxidace kontaminantů je limitována buď chemicky nebo přenosem hmoty. Chemické procesy zahrnují adsorpci, elektronový přenos, zánik, resp. vznik vazeb a strukturální reorganizaci. Procesy spojené s transportem hmoty zahrnují difuzi, migraci, nebo advekci směrem k elektrodovému povrchu. I když samotný přenos elektronu probíhá extrémně rychle cca 10⁻¹⁶ s, strukturální změny probíhají pomaleji 10⁻¹¹ až 10⁻¹⁴ s a v konečném důsledku určují změřené rychlostní konstanty [62].

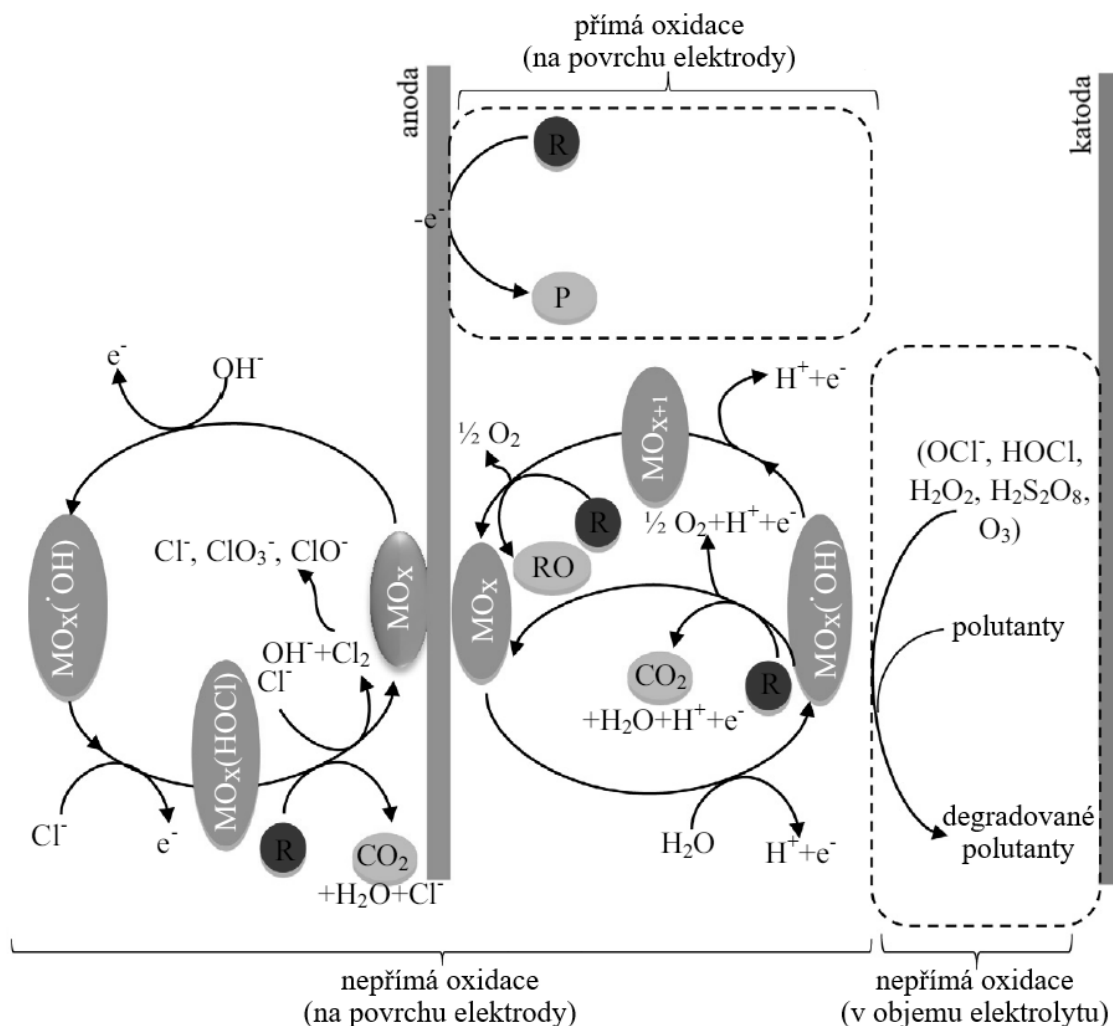
3. 2 Oxidační činidla vznikající na anodě

V procesu anodické oxidace se na povrchu elektrody převážně uplatňují hydroxylové radikály generované oxidací vody na anodovém povrchu při procházejícím proudu, viz rovnice (3).



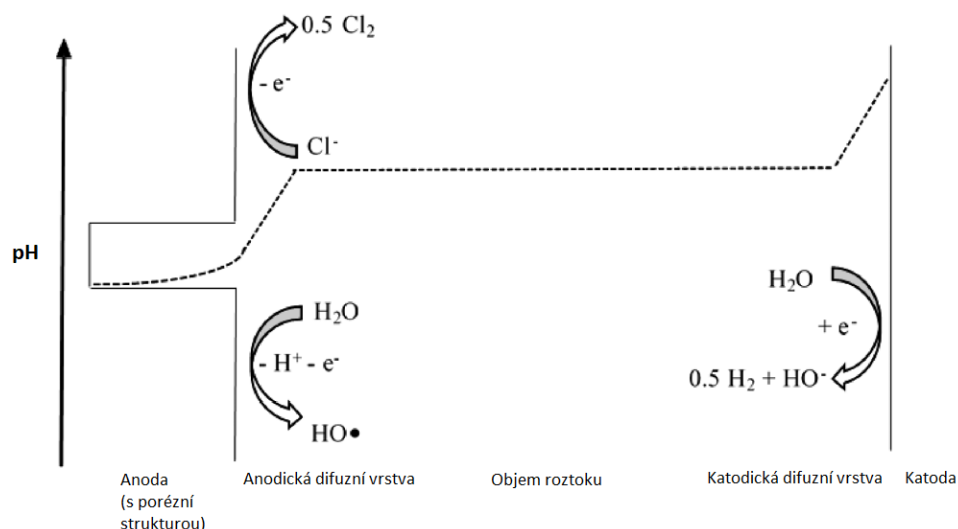
V důsledku vysoké reaktivity $\cdot OH$ existují pouze v úzké zóně přiléhající k elektrodovému povrchu s šířkou pod 1 μm . EAOP se tak stávají limitované přenosem hmoty již při nízkých proudových hustotách, někdy nižších než 5 mA cm⁻². V experimentálních pokusech tudíž převažují podmínky, u kterých reakční rychlost závisí zejména na difuzi k elektrodě [62; 73].

Nezbytnou, avšak nežádoucí postranní reakcí je tvorba O₂. Tímto způsobem dochází ke snížení proudové efektivity, protože daná reakce je v kompetici s reakcí organických látek s elektro-generovaným $\cdot OH$. Přehledné grafické shrnutí uvedených procesů poskytuje Obr. 5. [55; 61; 64; 67].



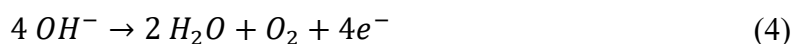
Obr. 5 Schematické znázornění přímé a nepřímé elektrochemické oxidace organických reaktantů (R) [68]

Množství vznikajících $\cdot\text{OH}$ je ovlivněno pH. V kyselých oblastech dochází zásluhou protonace ke snižování koncentrace uhličitánových a hydrogenuhličitánových iontů, které se považují za zhášedce $\cdot\text{OH}$. Oxidace vody (viz reakce 3) v blízkosti anodového povrchu přispívá ke snižování pH, tudíž potlačuje negativní vliv uhličitánových iontů. Rychlost oxidace se tím pádem zvyšuje a od elektrodového povrchu se vytváří pH gradient, viz Obr. 6. Čím vyšší je aplikována proudová hustota, tím vyšší jsou rozdíly v pH při povrchu anody a katody [62; 65; 73; 74].

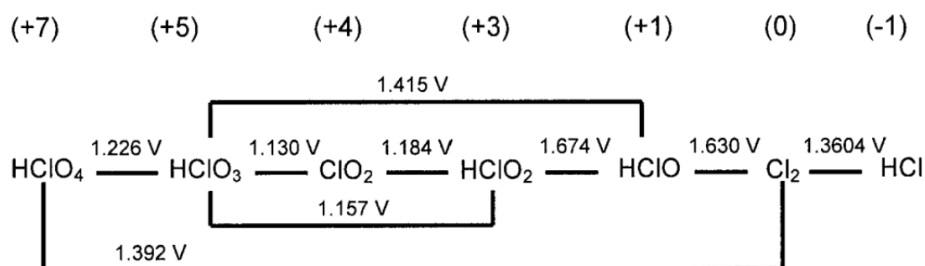


Obr. 6 Změna pH napříč roztokem v jednodílné cele v důsledku reakcí probíhajících na anodě a katodě [65]

Vznik kyslíku postranními reakcemi je také závislý na pH. V alkalickém prostředí vzniká molekulární kyslík snadněji v porovnání s kyselým, viz reakce (4) a (5). Hodnota potenciálu v kyselých oblastech představuje 1,23 V, zatímco v alkalických 0,40 V. Teoreticky tedy kyselé pH poskytuje přívětivější podmínky pro oxidaci [68].

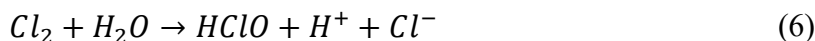


Při odstranění organických nečistot se však mohou uplatňovat i další oxidační činidla. Na nepřímé elektro-oxidaci se často podílí chloridový iont, který bývá běžnou součástí vod a podmiňuje vznik oxidačních činidel na bázi chloru. Jednak se podílí na vzniku silně reaktivních oxychloro sloučenin radikálového charakteru na povrchu anody, ale také je příčinou vzniku stabilnějších oxidantů přítomných v celém objemu roztoku, jako je chlornan, kyselina chlorná, chlor a další formy chloru, přehledně shrnutých na obrázku 7. Na rozdíl od těchto aktivních forem chloru zanikají reaktivní formy kyslíku rychleji a působí pouze při dodávání proudu [66; 68; 72].

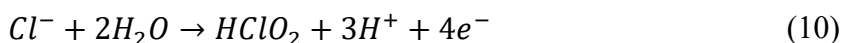
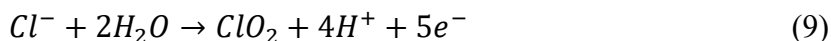


Obr. 7 Přehled stabilních forem chloru vyskytujících se v kyselém vodním roztoku při 25 °C s příslušnými standardními potenciály a formálním oxidačním číslem [75]

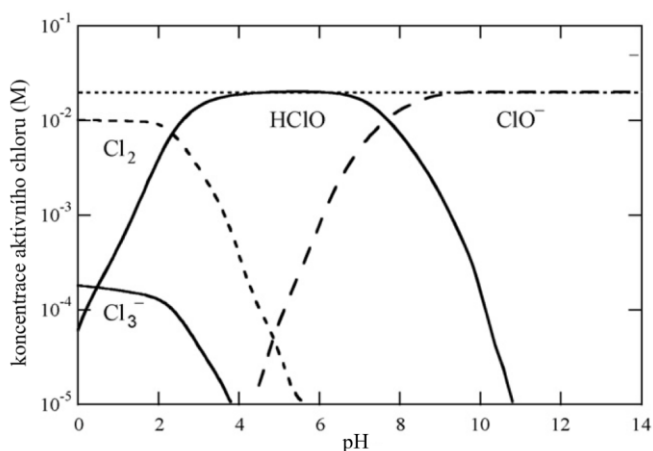
Z chloridových iontů je v průběhu elektrolyzy na anodě generován molekulární chlor. Jeho tvorba závisí na reakční kinetice, rychlosti přenosu hmoty, proudové hustotě, koncentrace Cl^- a hydrodynamických parametrech. V objemu roztoku poté dochází k jeho přeměně na kyselinu chlornou, chlornan, případně k tvorbě trichloridového iontu po reakci s Cl^- , jak je uvedeno v následujících reakcích (6-8) [59; 66].



Chloridový iont se však může oxidovat i za vzniku ClO_2 , zejména v kyselé oblasti pH nebo HClO_2 , viz reakce (9) a (10). Aby se zabránilo tvorbě plynného molekulárního chloru, nedoporučuje se provádět AO s hodnotami pH pod 3,3 [65; 68; 74].



Relativní zastoupení jednotlivých činidel se striktně odvíjí od pH. Pod 3,3 je dominantním agens rozpuštěný chlór s oxidačním potenciálem 1,36 V. Při vyšším pH do hodnoty 7,5 převažuje kyselina chlorná s $E^\circ=1,63$ V a nad $\text{pH}=7,5$ chlornan s $E^\circ=0,90$ V, což graficky znázorňuje Obr. 8. Z těchto údajů vyplývá, že jak vysoce kyselé, tak i vysoce alkalické prostředí má negativní vliv na tvorbu silně oxidující kyseliny chlorné, což se projeví při degradaci polutantů. Ve většině případů přítomnost chloridů pravděpodobně urychluje snížení CHSK, ačkoliv se uvádí, že koncentrace nad 5 g L^{-1} již neposkytuje další výrazné zrychlení procesu.



Obr. 8 Zobrazení zastoupení jednotlivých aktivních forem chloru v průběhu elektrolyzy 0,1M vodného roztoku chloridových iontů při 25 °C [59].

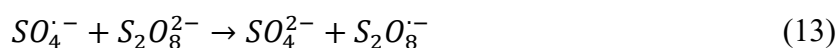
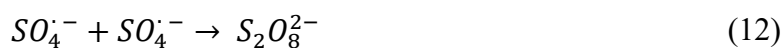
Navíc výrazný nadbytek chloridů přispívá k tvorbě nežádoucích a těžce odstranitelných ClO_3^- a ClO_4^- iontů, vznikajících zejména na neaktivních anodách vícestupňovou oxidací hydroxylovým radikálem. Problémem je jejich toxicita i nízký oxidační potenciál. Jejich tvorbu lze ovlivnit koncentrací chloridů a nízkou proudovou hustotou, resp. nastavením podmínek tak, aby se preferenčně oxidovaly organické látky [65; 76]. Ačkoliv je ClO_4^- relativně obtížně zpětně redukovat, v současnosti existuje několik strategií pro zamezení jeho tvorby nebo jeho odstranění, jako je například katalytická redukce, nebo modifikace povrchu anody [73; 77; 78]. V přítomnosti chloridů mohou vznikat i halogenované organické látky, které však lze za vhodně nastavených podmínek oxidace následně odstranit. Tvorba halogenovaných organických látek je připisována adičním a substitučním reakcím mezi organickými látkami a *in situ* formovanými aktivními sloučeninami chlóru a jeho radikálů. Lze dospět k závěru, že pokud jsou současně přítomné halogeny a organické látky, AOX se budou tvořit, ačkoliv mohou být i kompletně oxidovány na anorganické sloučeniny chlóru [62; 73; 79].

V případě vysokých koncentrací NaCl a organických látek lehce oxidovatelných aktivním chlorem je tedy preferováno využití aktivních elektrod z materiálů jako RuO_2 , IrO_2 , které jsou charakterizované vysokou stabilitou, proudovou efektivitou pro tvorbu aktivního chlóru a nízkou preferencí tvorby ClO_3^- a ClO_4^- iontů. Jestliže se jedná o látky neoxidovatelné aktivními formami chlóru, preferuje se využití neaktivních anod z materiálu jako je borem dopovaný diamant (BDD) i v přítomnosti vyšších koncentrací NaCl. Nejen aktivní formy chlóru v objemu roztoku, ale také chloro a oxychloro sloučeniny tvořící se na povrchu elektrody, přispívají k degradaci polutantů. Současně může docházet k přímé oxidaci a reakci s hydroxylovými radikály, tudíž se jedná o komplexní systém, u kterého lze jen obtížně predikovat vliv reakčních podmínek na účinnost procesu [65].

Hojně zastoupeným elektrolytem v barvicích procesech je i síranový iont. Při použití BDD elektrody z něj může být generován síranový radikál, viz reakce (11).



Tento radikál vykazuje obdobnou oxidační sílu jako hydroxylový radikál 2,5-3,1 V. Oproti HO^\bullet s poločasem rozpadu pod 1 μs je jeho poločas rozpadu řádově vyšší. Pohybuje se mezi 30-40 μs . Síranové radikály jsou také využitelné v širším rozmezí pH, tudíž v některých aplikacích mohou být dokonce preferovaným oxidačním činidlem. Rovněž však podléhají zhášecím reakcím (12-14), což snižuje jejich účinnost při degradaci organických látek [60; 80; 81; 82].



Radikály rychle reagují s přítomnými organickými látkami zejména abstrakcí vodíkového atomu nebo adicí na nenasycené vazby, čímž vznikají radikály odvozené od organických látek. Jejich kombinací pak vznikají další intermediáty. V přítomnosti objemných molekul tak mohou vznikat intermediáty s velice odlišnou rezistencí vůči mineralizaci, než má počáteční molekula [63; 65].

Mezi dalšími oxidanty vznikajícími v roztoku jsou například peroxid vodíku či ozon. Přítomnost uhličitanů a fosforečnanů v roztoku během elektrolýzy vede k následujícím reakcím (15) a (16) na anodě:



Tyto oxidanty jsou však efektivně generované pouze při použití anod s vysokým přepětím vůči vznikajícímu kyslíku, jako je např. borem dopovaná diamantová elektroda (BDDE) nebo PbO₂, jelikož jejich tvorba pravděpodobně probíhá rekombinací radikálů. Navíc se jedná o látky se slabším oxidačním potenciálem, tudíž neschopné úplné mineralizace polutantů. Je vhodné zmínit, že oxidační činidla mohou vznikat i na katodě, jak je tomu u peroxidu vodíku. Tyto děje však nejsou řazené mezi anodickou oxidaci [22; 55; 63].

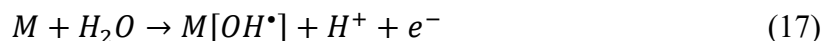
3. 3 Elektrodové materiály

Vlastnosti používaného anodového materiálu hrají nesporně důležitou roli při odstraňování organických nečistot z odpadních vod. Aktivita $\cdot\text{OH}$ je silně propojená s jejich interakcí s povrchem elektrody (M). Všeobecně čím slabší interakce s elektrodou, tím nižší je tendence ke vzniku kyslíku, a současně je tím vyšší chemická oxidace organického substrátu. Na základě toho lze určit oxidační schopnost různých elektrodoých materiálů, což shrnuje tabulka 3 [22; 67; 70].

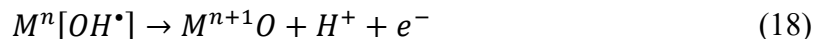
Tab. 3 Oxidační síla anodových materiálů v kyselém prostředí [67; 70]

Anodový materiál	Potenciál pro vznik O_2 (V)	Adsorpce hydroxylového radikálu	Oxidační schopnost anody
RuO ₂	1,4-1,7	↑	↓
IrO ₂	1,5-1,8		
Pt	1,6-1,9		
grafit	1,7		
Ti ₄ O ₇	1,7-1,8		
PbO ₂	1,8-2,0		
SnO ₂	1,9-2,2		
BDD	2,2-2,6		

Povaha elektrodového materiálu ovlivňuje selektivitu a efektivitu elektrochemické oxidace organické sloučeniny. Pro zjednodušení se anodové materiály dělí do dvou tříd, na tzv. aktivní a neaktivní. Společným krokem je však u obou oxidace vody za vzniku adsorbovaného $\cdot\text{OH}$, což uvádí následující reakce (17):



Interakce $\cdot\text{OH}$ s aktivní anodou je natolik silná, že může dojít k jejich přeměně na tzv. chemicky sorbovaný „aktivní kyslík“ neboli superoxid MO, viz rovnice (18).



Oxidační stavy elektrodoých materiálů aktivních elektrod se cyklicky mění. Tento proces probíhá v případě, že elektrodový materiál může dosahovat vyšších oxidačních stavů u potenciálů vyšších než standardní potenciál pro vznik O_2 [62; 67]. Tvorba $\cdot\text{OH}$ na aktivních elektrodách je nízká a jeho koncentrace na povrchu je prakticky nulová. Oxidace substrátů se primárně děje skrz přenos kyslíku, přičemž se obnovuje původní oxidační stav elektrodového materiálu, jak ukazuje reakce (19):

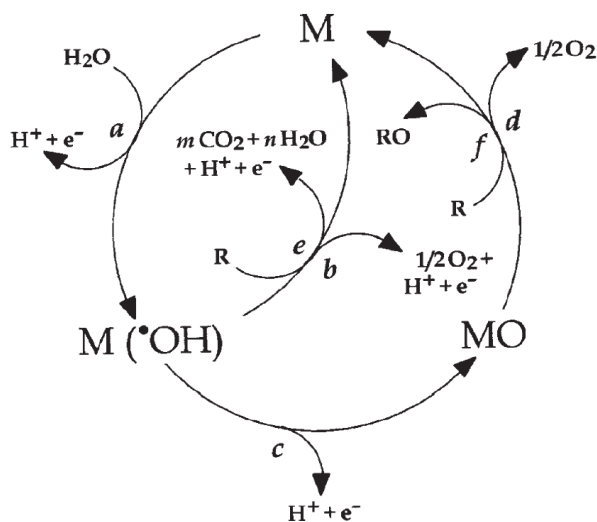


Vzhledem k relativně dlouhé době existence atomu kyslíku, způsobené adsorpcí atomu na povrchu aktivních elektrod, je umožněno párování atomů O na O₂, viz reakce (20).



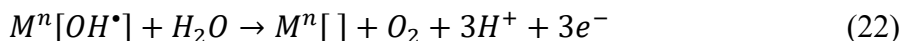
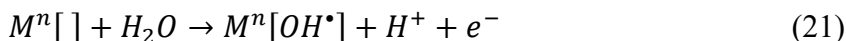
Proto u aktivních elektrod dochází ke vzniku kyslíku již při nižších potenciálech (~1,5 V vs. SHE). Oxidace substrátu je většinou pouze částečná a selektivnější než v případě neaktivních elektrod. Obvykle nejsou schopny mineralizovat aromáty a krátké alifatické karboxylové kyseliny vytvořené v průběhu elektrolyzy. V přítomnosti chloridů však vykazují vhodné elektro-katalytické vlastnosti pro tvorbu chloru a od něho odvozených oxidačních činidel. Jedná se o elektrodové materiály jako grafit, Pt, IrO₂, RuO₂ [22; 59; 62; 65; 72].

U neaktivních elektrod je oxidace organických sloučenin zprostředkována fyzikálně sorbovanými [•]OH, které jsou velice reaktivní a může tak docházet až ke kompletní neselektivní oxidaci reaktantů na CO₂. Přehledné znázornění procesů na aktivních a neaktivních elektrodách shrnuje Obr. 9 [61; 22].

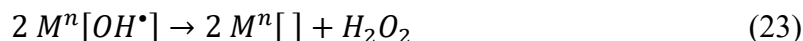


Obr. 9 Schematické znázornění elektrochemické oxidace organických sloučenin (R) na neaktivních anodách (reakce a, b, e) a na aktivních anodách (reakce a, c, d, f) [61].

V případě neaktivních elektrod existují slabé vazby mezi [•]OH a elektrodovým povrchem, což umožňuje oxidaci substrátu nejen na elektrodě, ale i v její těsné blízkosti. Nenastává adsorpce reaktantů. Elektroda slouží v podstatě jako inertní materiál pro přenos elektronů a její atomy nemění oxidační stav v průběhu elektrochemických reakcí, viz rovnice (21). Rovněž však soupeří s nechtěnými vedlejšími reakcemi vedoucími ke vzniku O₂, viz rovnice (22) [61; 62].



Efektivitu procesu snižuje i dimerizace $\cdot\text{OH}$ na peroxid vodíku dle rovnice (23).



Peroxid vodíku poté difunduje do roztoku nebo je oxidován za vzniku kyslíku nebo slabého hydroperoxylového radikálu. Je vhodné podotknout, že H_2O_2 je přítomen pouze při absenci Cl_2 , jinak dochází rychle k reakci (24), lit. [76; 83; 84; 85].



Vysoká produkce $\cdot\text{OH}$ na neaktivních elektrodách umožňuje účinnou oxidaci sloučenin, proto se považují za ideální k čištění odpadních vod. Materiálem neaktivních anod je nejčastěji antimonem dopovaný SnO_2 , TiO_2 , PbO_2 či BDD. Navzdory výrazné schopnosti dopované SnO_2 elektrody degradovat organické polutanty, nenašla praktické uplatnění, hlavně z důvodu krátké životnosti. Dokonce i aplikace PbO_2 anod pro čisticí procesy je omezená, jelikož může docházet k uvolňování toxických Pb^{2+} do vody. Naproti tomu se borem dopované diamantové elektrody vyznačují vysokou stabilitou a proudovou efektivitou při různých elektrochemických aplikacích, ačkoliv možnosti jejich vylepšování a snižování ceny představují aktuální téma [65; 67].

3. 3. 1 Borem dopované diamantové elektrody

Jak již bylo zmíněno v předešlé kapitole, za jednu z nejslibnějších elektrod pro mineralizaci aromatických polutantů elektrochemickými AOP lze považovat BDDE. Má podobu tenkého borem dopovaného diamantového filmu, který je chemickou depozicí par nanesen nejčastěji na Si, Nb, W, Ta nebo Ti. Jako substrát převažuje relativně levný Si, třebaže průmyslová výroba elektrod je problematická kvůli křehkosti a relativně nízké vodivosti křemíkového substrátu [57; 68; 70]. K depozici diamantového filmu je nejčastěji používána směs metanu a vodíku. Dopování borem pro zajištění vodivosti diamantového filmu je dosaženo přidáváním diboranu případně trimethylboranu do této směsi plynů. Koncentrace atomů boru v diamantovém filmu je obvykle 10^{20} atomů na cm^{-3} , což odpovídá 1 atomu boru na 1000 atomů uhlíku. Při takovém vysokém dopování se dosahuje odporu pod $0,1 \ \Omega \text{ cm}$ [62; 86]. Na samotnou degradaci má velký vliv i mikrostruktura a prostorové uspořádání elektrody. Odlišnosti v mikrostruktuře jsou zapříčiněny různým časem depozice, poměrem sp^2/sp^3 , koncentrací dopovaného bóru, velikostí zrn apod. Nastavením vhodných podmínek je umožněn preferovaný růst diamantu před sp^2 strukturami [86; 87; 88; 89]. Téměř trojnásobné zvýšení

živostnosti elektrodového povrchu bylo dosaženo přidáním $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ místo směsi H_2 s CH_4 , což poukazuje na otevřené možnosti ohledně vylepšování tohoto materiálu [84].

BDD se vyznačuje extrémní mechanickou i chemickou stabilitou. Použití elektrod z nestabilních materiálů podléhajících korozi vede k nechtěnému dlouhodobému znečišťování vod a výdajům spojených s jejich častým nahrazováním. BDDE však vykazuje pozoruhodnou odolnost vůči korozi i při silně kyselém pH. Uvádí se životnost až 850 h při $100\,000\text{ A m}^{-2}$ v 0,5M roztoku H_2SO_4 . Navíc díky sp^3 charakteru uhlíkových atomů je tato elektroda značně rezistentní vůči adsorpci polárních látek na jejím povrchu. V případě terminace atomy vodíku se jedná o velice hydrofobní povrch. Jako další významnou výhodu BDDE je třeba zmínit široké potenciálové okno dosahující hodnot až 3,5 V. Navíc lze pracovat i v režimu obrácených polarit, vzhledem k anodické i katodické stabilitě, což limituje vznik minerálních usazenin [57; 67; 90; 86; 73].

Nejdůležitější technologickou vlastností je však nesporně generování velkého množství reaktivního hydroxylového radikálu, což je vyvolané vysokým přepětím pro tvorbu kyslíku. V případě BDDE je interakce mezi povrchem anody a $\cdot\text{OH}$ natolik slabá, že lze hydroxylové radikály považovat za kvazi-volné. Jelikož materiál BDDE prakticky nereaguje s $\cdot\text{OH}$, ve vodných roztocích dochází pouze k oxidaci kontaminantů nebo ke vzniku kyslíku. Nabízí se tak možnost efektivnější mineralizace organických sloučenin v porovnání s tradičními anodovými materiály, jako například Pt, uhlík, IrO_2 a PbO_2 . Kupříkladu proudová efektivita při oxidaci kyseliny octové, maleinové, fenolu a barviva byla 1,6 až 4,3krát vyšší na BDDE než na $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{--SnO}_2$ elektrodě [55; 62; 69].

Za hlavní důvod je považována skutečnost, že k reakci nedochází pouze na anodovém povrchu, ale i v objemu kapaliny těsně obklopující elektrodu. V podstatě jediným rychlost limitujícím faktorem degradace organických nečistot v koncentrovaných roztocích je vliv difuze. Navíc sloučeniny lze oxidovat nejen $\cdot\text{OH}$, ale i oxidací zprostředkovanou jinými oxidanty, tvořícími se ze solí přítomných v odpadních vodách. Směs generovaných oxidantů v objemu roztoku je mnohem účinnější nežli samostatné použití chlóru či ozonu [67].

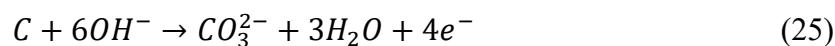
3. 3. 2 Platinové elektrody

Platinové elektrody patří mezi populární při úpravě odpadních vod, a to z několika důvodů. Vyznačují se vysokou vodivostí, mechanickou a chemickou stabilitou i při použití vysokých potenciálů a dlouhou životností. Bez použití vhodného mediátoru však umožňují pouze selektivní oxidaci, která obvykle nevede k úplné mineralizaci. Kyslík je vyvíjen již při potenciálu 1,6 V vs. SHE v 0,5M roztoku H_2SO_4 . Vyznačují se však dobrými elektro-

katalytickými vlastnostmi pro tvorbu chloru, tudíž mají potenciál pro čištění vod obsahujících chloridové ionty. Lze je používat např. ve formě plátu, folie, vložek, mřížky, pletiva, ačkoliv jejich praktické využití omezuje poněkud vysoká pořizovací cena [22; 55; 68; 91].

3. 3. 3 Uhlíkové elektrody

Elektrody na bázi uhlíku jsou rozšířené pro odstraňování organických polutantů z důvodu velmi nízké pořizovací ceny, velkých rozměrů aktivní plochy a možnosti kombinace adsorpce s degradací. Používá se například uhlíková plst', pelety, vlákna, tyče apod. Z důvodu převažujících uhlíkových atomů v sp^2 hybridizaci jsou citlivé vůči adsorpci polárních látek. Úskalím těchto materiálů je koroze povrchu při použití vyšších potenciálů a rozpouštění elektrod v přítomnosti aktivního chlóru, což vede k mechanické nestabilitě a krátké životnosti. V alkalickém prostředí probíhá reakce (25).



Navíc často nebývá dosaženo kompletní mineralizace organických látek [55; 57; 64; 92; 86].

3. 4 Zhodnocení efektivity elektrochemického procesu

Při elektrochemickém procesu se spotřebovává zejména elektrická energie, tudíž je vhodné zjistit její spotřebu pro čištění dané odpadní vody a efektivitu, s kterou je využívána. Všeobecně lze energetickou spotřebu E ($kWh\ m^{-3}$), nutnou k oxidačnímu vyčištění daného objemu V vody, vypočítat dle vztahu (26). Za napětí U a proud I se dosadí průměrné hodnoty, kterých součin udává příkon P . Čas t odpovídá době elektrolýzy v hodinách [56; 59].

$$E = \frac{UIt}{V} = \frac{Pt}{V} \quad (26)$$

Často je cílový kontaminant v čištěných vodách přítomen v nízkých koncentracích. V těchto případech se jako vhodné jeví vyjádření energetické efektivity elektrochemického čistícího procesu parametrem E_{EO} definovaným dle IUPAC vzorcem (27). E_{EO} představuje elektrickou energii v $kWh\ m^{-3}$ potřebnou ke snížení koncentrace kontaminantu o řád z počáteční hodnoty c_0 na hodnotu konečnou c . V případě průtokového uspořádání aparatury lze objem nahradit rychlostí průtoku vody q v jednotkách $m^3\ h^{-1}$.

$$E_{EO} = \frac{Pt}{V \log\left(\frac{c_0}{c}\right)} \quad (27)$$

Z laboratorních experimentů je kinetická konstanta pseudoprvního řádu k_I považována za hlavního poháněče provozních výdajů, jelikož přímo určuje čas potřebný ke snížení cílového polutantu pod přípustné limity. Proto lze vztah (27) modifikovat na vztah (28) s použitím

konstanty k_I v s^{-1} . Tento výpočet slouží jako prostředek pro srovnání energetických nároků z různých technologických postupů čištění pro snížení cílového kontaminantu o jeden řád.

$$E_{EO} = \frac{6,4 \cdot 10^{-4} P}{V k_1} \quad (28)$$

Konkrétní hodnotu E_{EO} ovlivňuje jednak samotná efektivita čistícího procesu, ale také koncentrace jiných rozpuštěných látek podléhajících elektrodové reakci [93; 94; 95].

Obecně je proudová efektivita definována jako poměr náboje spotřebovaného na oxidaci každé sloučeniny vůči celkovému prošlému náboji. Existuje však několik dalších vztahů k jejímu zhodnocení. K určení vývoje a efektivity elektrochemického čištění vod lze při znalosti CHSK použít vztah pro okamžitou proudovou efektivitu elektro-oxidace ICE , který uvádí vzorec (29).

$$ICE = \frac{z_{O_2} F V (CHSK_t - CHSK_{t+\Delta t})}{M_{O_2} I \Delta t} \quad (29)$$

CHSK se udává v gramech O_2 dm^{-3} , objem v dm^3 a čas v sekundách. Počet elektronů z_{O_2} potřebné k oxidaci vody se rovná 4 dle reakce (5), molekulární hmotnost kyslíku M_{O_2} je 32 g mol^{-1} a F představuje Faradayovu konstantu $96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ [83; 96].

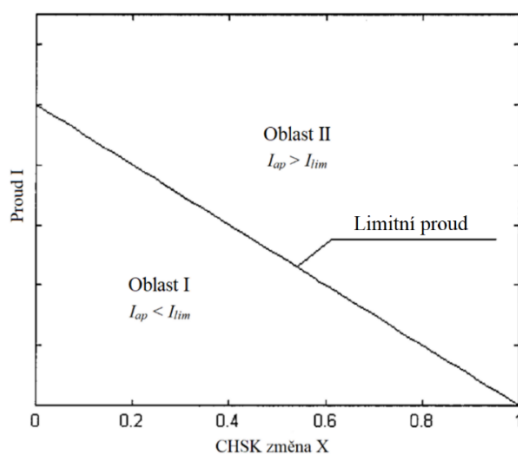
Obdobně lze získat všeobecnou proudovou efektivitu GCE představující průměrnou hodnotu mezi počátečním údajem o CHSK a údajem v čase t . V případě, že čas t odpovídá konečné hodnotě t_f , jedná se o celkovou proudovou efektivitu TCE . Z křivky ICE vůči času lze zhodnotit elektrochemický oxidační index EOI , který poodhaluje reaktivitu dané sloučeniny. Jelikož při delším průběhu elektrolýzy je koncentrace polutantu ke konci velice nízká, ICE klesá, tudíž i hodnoty EOI bývají nižší. Pro deriváty benzenu na Pt anodě se pohybují kolem 0,05 až 0,58 [65; 90].

Při těchto výpočtech se CHSK elektrolytu měří v pravidelných intervalech Δt za použití konstantního proudu, tudíž v tzv. galvanostatickém režimu. Tento přístup je limitován nespolehlivostí údajů z měření CHSK, pokud vznikají těkavé nebo nerozpustné organické látky, případně když je v roztocích zvýšená koncentrace chloridů. ICE lze jistit i z měření rychlosti proudění kyslíku, no k tomu bývá potřebné často nedostupné specializované vybavení [55; 67]. V přítomnosti vysoké koncentrace organické látky lze dosáhnout vysokých hodnot ICE , což značí elektro-oxidaci látky a omezení vedlejších reakcí. Při nízké koncentraci organické látky, i navzdory dostatečné anodové aktivitě, může být hodnota ICE nízká, z důvodu omezené rychlosti přenosu hmoty. Pro určení schopnosti anody zaměřit se na elektro-oxidaci žádoucí látky a potlačit vedlejší reakce vedoucí k tvorbě O_2 , je vhodné použít normalizovanou proudovou efektivitu elektrody Φ . Je definována jako poměr mezi okamžitou proudovou

efektivitou dané elektrody ICE a okamžitou proudovou effektivitou ideální elektrody ICE_i , viz vztah (30).

$$\Phi = \frac{ICE}{ICE_i} \quad (30)$$

Za ideální lze považovat takovou anodu, která umožňuje docílení rychlé oxidace látek a jejich kompletní mineralizaci až na CO_2 . Při použití ideální anody je možné vedlejší reakce silně potlačit aplikováním vhodné proudové hustoty či anodického potenciálu. V závislosti na zvoleném proudu rozeznáváme dva druhy oblastí, což znázorňuje Obr. 10.



Obr. 10 Pracovní oblasti dle zvoleného proudu [95]

V první oblasti aplikovaný proud dosahuje hodnoty nižší nebo rovné limitnímu proudu ($I_{ap} \leq I_{lim}$). V tomto případě neprobíhají vedlejší reakce vedoucí ke vzniku kyslíku. Proud je využíván pouze k mineralizaci organických látek a CHSK klesá lineárně. Elektrolýza je řízená aplikovaným proudem. V případě ideální elektrody se proudová efectivita ICE_i rovná 1. V druhé oblasti je použitý proud vyšší než limitní ($I_{ap} > I_{lim}$). Část aplikovaného proudu se za těchto podmínek spotřebuje k oxidaci organických látek a část k tvorbě nežádoucího O_2 . Proces oxidace je řízen rychlostí přenosu hmoty k elektrodě a CHSK klesá exponenciálně. Dochází k poklesu proudové efektivity a ICE_i je menší než 1 [69; 95; 97].

Hodnota limitního proudu I_{lim} při elektro-oxidaci látek závisí na hydrodynamických podmínkách a koncentraci organické látky c (mol m^{-3}). Lze ji vypočítat dle vztahu (31)

$$I_{lim} = zAFk_d c \quad (31)$$

Povrch elektrody je značen A (m^2), k_d je koeficient přenosu hmoty (m s^{-1}) a z určuje počet vyměněných elektronů v elektro-oxidační reakci. V průběhu elektrochemického procesu však bývá v roztoku přítomná směs organických látek s různými k_d , proto je složité aplikovat daný přístup v praxi. Navíc tento model nepočítá s oxidanty jinými než $\cdot\text{OH}$, které obvykle bývají

přítomné v roztoku. Upřednostňují se proto způsoby využívající všeobecné parametry jako CHSK nebo TOC [55; 65].

V případě, že jsou dostupné údaje o množství celkového organického uhlíku v roztoku, je možné vypočítat mineralizační proudovou efektivitu MCE aplikací vztahu (32);

$$MCE = \frac{\Delta(TOC)_{exp}}{\Delta(TOC)_{teor}} \cdot 100 \quad (32)$$

kde $\Delta(TOC)_{teor}$ představuje teoreticky vypočtenou hodnotu získanou za předpokladu, že procházející náboj se spotřebuje výlučně k mineralizaci sledované látky. Vztah pro výpočet $\Delta(TOC)_{teor}$ uvádí vzorec (33);

$$\Delta(TOC)_{teor} = \frac{I \cdot M_C \cdot n_C \cdot t \cdot 10^3}{z \cdot F \cdot V} \quad (33)$$

kde M_C označuje atomovou hmotnost uhlíku, n_C počet atomů uhlíku v molekule, F je Faradayova konstanta ($96\,487\text{ C mol}^{-1}$). Naopak $\Delta(TOC)_{exp}$ je skutečný, experimentálně změřený údaj. Mineralizační proudová efektivita MCE v procentech se vypočte dle vztahu (34). Znalost tohoto parametru umožňuje vhodnější nastavení operačních podmínek s ohledem na požadovaný stupeň mineralizace polutantu a energetické výdaje [72; 83].

$$MCE = \frac{z \cdot F \cdot V \cdot \Delta(TOC)_{exp}}{4,32 \cdot 10^7 \cdot n_C \cdot I \cdot t} \quad (34)$$

Energickou spotřebu E_p (kWh/gTOC), nutnou k poklesu TOC v daném objemu uváděného v litrech, lze vypočítat dle vztahu (35) [98; 99]

$$E_p = \frac{Pt}{\Delta(TOC)_{exp} V} \quad (35)$$

Experimentálně lze účinnost elektrochemického odstranění sledované sloučeniny určit po jistém čase prostřednictvím změny ΔTOC , jak je patrné ze vzorce (36).

$$\eta (\%) = \frac{TOC_0 - TOC_t}{TOC_0} \cdot 100 = \frac{\Delta TOC}{TOC_0} \cdot 100 \quad (36)$$

Obdobně lze procento rozkladu látky získat ze změny CHSK, koncentrace či absorbance, pokud daná látka absorbuje záření o určité vlnové délce [59].

V současnosti dochází ke snaze o zvýšení efektivity elektrochemických procesů pro degradaci toxických organických látek. Za povšimnutí stojí, že vysoké proudové efektivity ICE a MCE

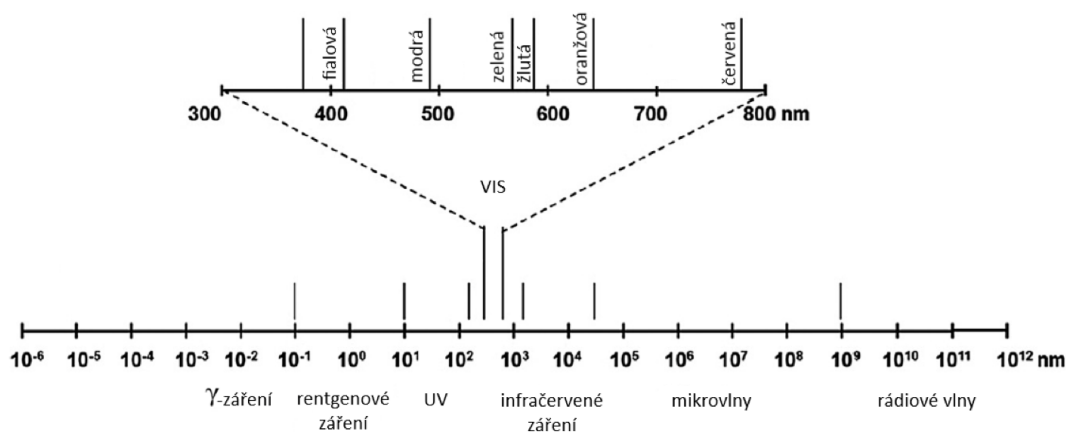
vypočtené ze vztahů (29) a (34) a nízká spotřeba energie určená vztahem (35) jsou preferovány pro daný čistící proces uskutečnitelný v praxi. Většinou se pro elektrochemické čištění používá externí rezervoár. Za těchto podmínek hraje v efektivitě čištění významnou roli elektrodový povrch, proudová hustota, objem reaktoru, rychlost toku, složení elektrolytu, koncentrace a povaha organických polutantů i množství dalších faktorů. Nejfrekventovanější příčinou poklesu anodové efektivity je zanášení a koroze elektrod. Celkový výkon elektrochemického procesu je určen optimalizací parametrů s cílem dosažení efektivní a ekonomické mineralizace polutantů. Vzhledem k specifčnosti reaktoru, podmínek měření a složení odpadní vody, je obtížné obecně odhadnout operační náklady spojené s provozem elektrochemického systému, ačkoliv právě zmiňované vztahy zhodnocující výkon a spotřebu procesu mohou sloužit ke konkrétnímu srovnání jednotlivých metod [55; 65; 67; 72; 96].

4 ZHODNOCENÍ ORGANICKÉHO ZNEČIŠTĚNÍ VODY

Odpadní vody běžně obsahují rozmanitou směs organických látek. Kvalitativní a kvantitativní stanovení jednotlivých sloučenin se proto v mnoha případech považuje za zbytečně zdlouhavé a pracné. Z tohoto důvodu se upřednostňuje skupinové stanovení organických látek, jimž lze většinou dostatečně zhodnotit kvalitu odpadní vody. Některé z běžně používaných metod souvisejících k tomuto účelu, jsou přiblíženy v následujících kapitolách [100; 101; 102]. Často využívané metody stanovení chemické spotřeby kyslíku a celkový organický uhlík již byly popsány v diplomové práci [103].

4.1 UV-VIS spektroskopie

Spektroskopické metody jsou založené na interakci elektromagnetického záření s atomy a molekulami za vzniku charakteristických absorpčních nebo emisních pásů. Elektromagnetické záření zahrnuje různé oblasti vlnových délek, přičemž za ultrafialové záření se považuje oblast od 10 do 390 nm a za viditelné 390 až 780 nm, viz obrázek 11. V UV-VIS spektroskopii se běžně pracuje s délkami 190-750 nm. Energie záření v tomto rozmezí umožňuje přechod valenčních elektronů do vyšších energetických hladin čili jejich excitaci. Většinou je doprovázen rotačními a vibračními přechody [41; 104; 105; 106].



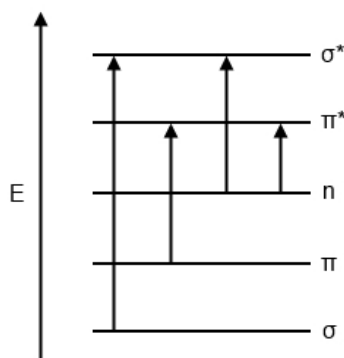
Obr. 11 Elektromagnetické záření [104]

K interakci světla s hmotou dochází ve kvantech energie nazývaných fotony. Molekula je schopna absorbovat záření pouze v případě, že je energie fotonů shodná s energetickým rozdílem mezi dvěma zúčastněnými orbitaly, přičemž platí vztah (37),

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (37)$$

kde ΔE (J) představuje rozdíl energií mezi dvěma orbitaly, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ (J s) Planckovou konstantu, ν (s^{-1}) frekvenci, $c = 3 \cdot 10^8$ ($m s^{-1}$) rychlost světla ve vakuu a λ (m) vlnovou délku. Při vyšším energetickém rozdílu mezi dvěma orbitaly je tedy potřebná absorpce záření o kratší vlnové délce [41; 107; 108].

Existují tři typy základních stavů molekulových orbitalů, jimiž jsou dva vazebné σ , π a jeden nevazebný n . Excitované stavy jsou pouze dva, a to antivazebné σ^* a π^* . V organických molekulách dochází jenom k povoleným přechodům $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ a $n \rightarrow \pi^*$, jak znázorňuje obrázek 12 [104; 106].



Obr. 12 Přechody elektronů mezi energetickými hladinami v molekulových orbitalech [104]

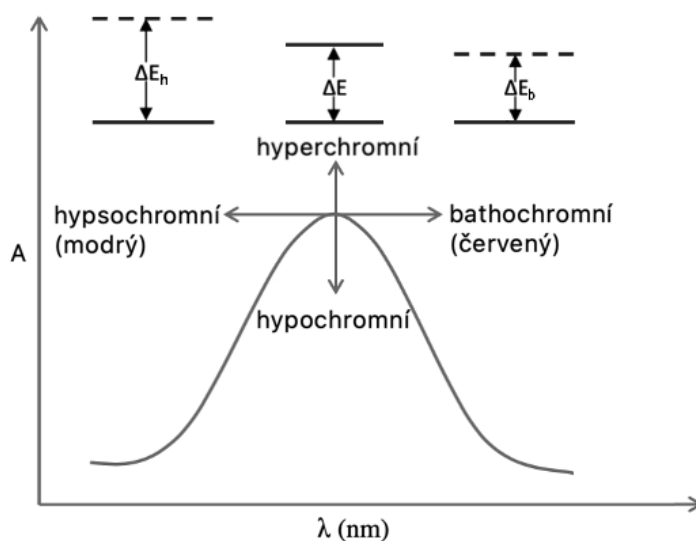
K $\sigma \rightarrow \sigma^*$ přechodu je nutné dodání vysokého množství energie, tudíž se odpovídající píky objeví ve vzdálené UV oblasti (120–200 nm). Je charakteristický pro nasycené organické molekuly obsahující pouze σ vazby. V této oblasti však absorbuje množství sloučenin, včetně běžně používaných rozpouštědel, proto je obtížnější registrovat specifické signály [109; 110]. V případě nenasycených organických látek může dojít k $\pi \rightarrow \pi^*$ přechodu. Potřebná energie je nižší. Spadá do oblasti 200–400 nm, tudíž lze odpovídající signál zaznamenat běžným UV-VIS spektrofotometrem. Tímto způsobem tedy lze doložit přítomnost nenasycených vazeb. Do elektronových přechodů se můžou zapojit i nevazebné elektrony. Dochází tak k jejich excitaci do π^* nebo σ^* orbitalů v závislosti na získané energii. Typicky se jedná o molekuly obsahující např. aminovou, alkoholovou nebo esterovou skupinu. Nejčastěji jsou zaznamenávány $\pi \rightarrow \pi^*$ a $n \rightarrow \pi^*$ přechody, a to z důvodu, že elektrony účastníci se těchto přechodů jsou méně vázané v molekulové struktuře. Potřebují nižší energii k excitaci a mají maxima při vyšších vlnových délkách. UV-VIS spektroskopie se proto primárně používá k studiu sloučenin obsahujících konjugované systémy. Čím je konjugovaný systém rozsáhlejší, tím větší bude vlnová délka absorpce. Většinou se zvýší i její intenzita. Barva, kterou lze vidět

v konečném důsledku, není absorbována substancí, nýbrž se jedná o barvu komplementární. Zbarvení odpovídající různým vlnovým délkám je uvedené v tabulce 4 [107; 109; 111; 112].

Tab. 4 Rozmezí vlnové délky ve vztahu k absorbované a pozorované barvě v oblasti viditelného záření [106]

vlnová délka λ (nm)	absorbovaná barva	pozorovaná barva
390 - 420	fialová	zelenožlutá
420 - 440	fialovomodrá	žlutá
440 - 470	modrá	oranžová
470 - 500	modrozelená	červená
500 - 520	zelená	purpurová
520 - 550	zelenožlutá	fialová
550 - 580	žlutá	fialovomodrá
580 - 620	oranžová	modrá
620 - 680	červená	modrozelená
680 - 780	purpurová	zelená

V roztoku může docházet k hypsochromnímu neboli modrému posunu absorpčního píku směrem ke kratším vlnovým délkám a vyšším energiím. Někdy lze naopak pozorovat i bathochromní tudíž červený posun. Tyto jevy nastávají vlivem substituentů nebo v důsledku interakce s rozpouštědlem. V roztoku může docházet i k hyperchromnímu efektu, tudíž k zvýšení intenzity absorpce, případně k hypochromnímu efektu projevujícího se snížením absorpce. Přehled těchto jevů udává obrázek 13 [104; 111].



Obr. 13 Přehled posunů absorpčního píku s naznačenými změnami v energetických hladinách pro hypsochromní a bathochromní posun [111]

Když monochromatické záření počáteční intenzity I_0 projde skrze vzorek, část světla bude absorbována a část bude dopadat na detektor se zeslabenou intenzitou I , což definuje transmitance T . Jelikož T není v lineárním vztahu vůči koncentraci, obvykle bývá převedena na absorbanci A , viz následující vztah (38).

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = -\log (T) \quad (38)$$

Absorbance představuje množství pohlceného záření o konkrétní vlnové délce analyzovaným roztokem. Celková změřená absorbance je poté součtem absorbancí jednotlivých složek. Pro konkrétní látku je absorbance lineární funkcí její koncentrace při dané vlnové délce a konstantních experimentálních podmínkách. Absorbance vzorku je úměrná i vzdálenosti, které musí záření skrze vzorek urazit. Obě tyto skutečnosti popisuje Lambert-Beerův vztah. V nejběžnější formě se udává pro jednu vlnovou délku, viz vzorec (39),

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda l c \quad (39)$$

přičemž ε je molární absorpční koeficient nebo také extinkční koeficient a většinou je uváděn v $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, jelikož délka kyvety l bývá v cm a koncentrace c v mol dm^{-3} . Odchyly od Lambert-Beerova zákona mají spíše negativní charakter. Při vysokých koncentracích, obvykle nad $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, již nedochází k odpovídajícímu zvýšení A , a to z chemických i fyzikálních důvodů. Některé molekuly můžou při vyšších koncentracích tvořit dimery nebo agregovat a způsobovat hypsochromní posun nebo až zakalení vzorku. Odchyly mohou vznikat i vlivem změny pH, teploty a pozornost je potřeba věnovat i vlivu matrice, aby nedocházelo k nechtěné interakci mezi komponentami v roztoku. Obecně se doporučuje pracovat s hodnotou absorbance pod 2. Přesnost měření z velké části ovlivňuje i materiál kyvety a její čistota [104; 106; 107; 108].

Měřením absorbance v UV-VIS oblasti lze provést jak kvantitativní, tak i kvalitativní analýzu. Z polohy maximálních hodnot absorbance a jejich intenzity lze identifikovat složky analytu, jelikož absorpční píky jsou ovlivněny přítomnými funkčními skupinami. Právě přítomnost chromoforů je nejlépe doložena UV-VIS spektroskopií. Barevné organické sloučeniny silně absorbují záření ve viditelné oblasti, přičemž jejich molární absorpční koeficient ε je více než 10^3 , při silně absorbujících chromoforech i nad $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ [105; 111; 113].

Záměrem spektroskopických metod v průmyslu je přinést kvalitativní informaci o povaze vody. Industriální odpadní vody v tomto ohledu představují výzvu, jelikož mají značně komplexní charakter. Obsahují řadu neabsorbujících i absorbujících sloučenin, často doprovázených zákalem. Většina vzorků z průmyslových odpadních vod tudíž vykazuje vysoce

strukturované UV spektrum, přičemž povaha průmyslu ovlivňuje tvar UV spektra. Přítomnost značného zbarvení v odpadních vodách se vyskytuje napříč různými průmysly, mezi nimiž dominuje textilní, potravinářský, dřevozpracující a papírenský. Pro papírenský průmysl je charakteristický pouze nevýrazný pík v oblasti kolem 280 nm, pravděpodobně kvůli přítomnosti fenolových sloučenin, a zbytková absorbance kolem 300 nm z rozpuštěných pevných látek. V přítomnosti velkého množství povahově rozmanitých molekul však nelze u průmyslových odpadních vod uvádět charakteristická spektra. Lze však načrtnout přítomnost některých organických látek, ačkoliv samozřejmě další parametry jako TOC, CHSK, BSK, pH, konduktivita apod. doplňují informace o znečištění. UV-VIS spektrometrie je však dobře adaptovaná ke kontrole odchylek v kvalitě industriálních vod vzhledem k rychlému odhadu koncentrace určitých absorbujících sloučenin, i když pro směs látek je interpretace spektra obtížná. Představuje nedestruktivní a cenově dostupnou metodu, vhodnou pro širokou škálu sloučenin [36; 41; 114].

Jednoduchým skupinovým stanovením indikujícím přítomnost organických i anorganických látek je absorbance ultrafialového záření o vlnové délce 254 nm. V praxi se používá zejména k odhadu přítomnosti rozpuštěných organických látek ve vodě, protože při 254 nm absorbují zejména látky aromatické. Stanovení absorbance je tudíž vhodné použít v případech, kdy je potřebné získat rychlou informaci o obsahu rozpuštěných organických látek. Lze ním například orientačně monitorovat kvalitu vody. Z hlediska možného rušivého vlivu není vhodné pro vody obsahující ozon, chlorečnany, chloritany a chloraminy. Podrobnější informace o stanovení absorbance ultrafialového záření vlnové délky 254 nm ve vodách lze najít v normě ČSN ISO 75 7360 [115; 116].

4. 2 Adsorbovatelné organicky vázané halogeny

Množství halogenovaných organických látek patří mezi toxické škodliviny, i přesto se poměrně často vyskytují ve vodě. Z tohoto důvodu byly zavedeny testy pro jejich sumární stanovení. Mají především indikační hodnotu, poněvadž umožňují rozhodnout, zda je potřebná podrobnější analýza jednotlivých halogenovaných sloučenin náročnějšími instrumentálními metodami [100].

Nejčastěji se stanovují adsorbovatelné organicky vázané halogeny. Jde o sumu organických sloučenin obsahujících vázaný chlor, brom a jod, které se za specifikovaných podmínek adsorbují na aktivní uhlí. Obvykle se stanovují koncentrace od 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Pokud není vzorek zfiltrován, výsledky zahrnují i adsorbáty na nerozpuštěných látkách. Zpravidla nejdříve dochází k izolaci halogenovaných organických látek adsorpcí na aktivním uhlí v kyselém

prostředí. Pro eliminaci interference chloridů je vhodné promýt aktivní uhlí roztokem dusičnanu z důvodu výměny Cl^- za nerušivé NO_3^- . Vzorke s koncentrací chloridů nad 1 g L^{-1} je potřebné před analýzou naředit. Falešně pozitivní výsledky však byly obdrženy i při desetinásobně nižší koncentraci chloridů, tudíž je obtížné odstranit rušivý vliv chloridů. Následně jsou izolované látky spalovány v proudu kyslíku při teplotě $\geq 950 \text{ }^\circ\text{C}$, obvykle s koncovou microcoulometrickou argentometrickou titrací uvolněných halogenvodíků HCl , HBr a HI . Fluorované organické sloučeniny nelze stanovit kvůli rozpustnosti AgF . Výsledky se vyjadřují v ekvivalentní hmotnostní koncentraci chloridů. Při zmíněném postupu se však ztrácí část těkavých halogenderivátů. Nutno také dodat, že výtěžnost některých halogenderivátů, zejména silněji polárních, může být poměrně malá. Problémem je i vysoká cena instrumentálního vybavení a poměrně nízká spolehlivost metody hlavně v případě, že hladiny AOX nedosahují hodnoty 2 až 3krát vyšší než limit detekce. Z hlediska rutinní analýzy představuje nevýhodu nízká automatizace metody. Jedná se však o relativně rychlé stanovení, které se stále více prosazuje v požadavcích na jakost různých druhů vod. Stanovení podrobněji popisuje norma ČSN EN ISO 9562 [100; 117; 118].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

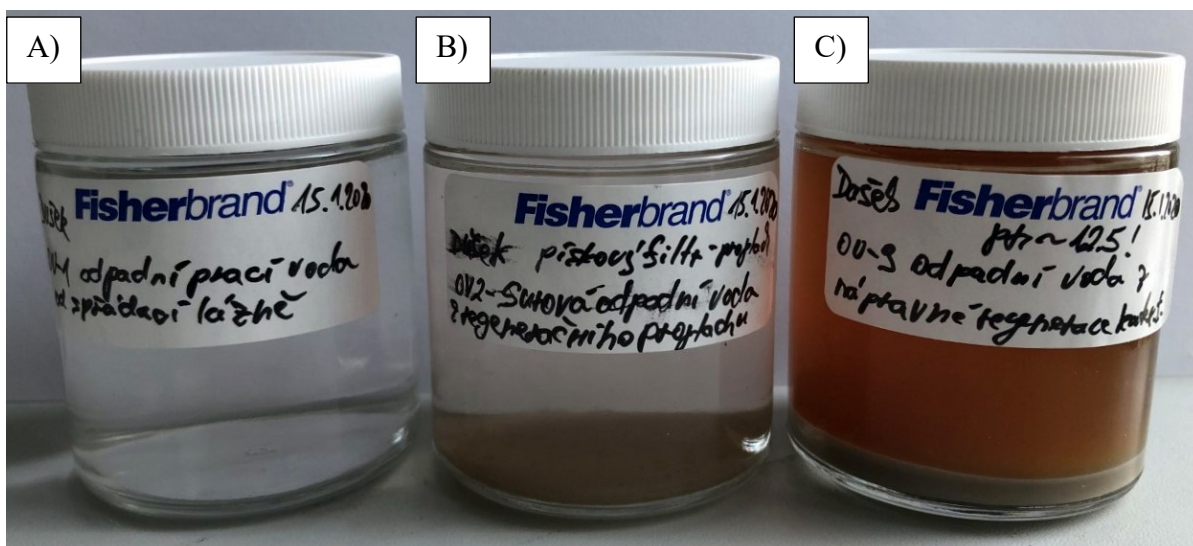
Souhrn chemických látek používaných v experimentální části k přípravě modelových odpadních vod, jejich čištění a analýze uvádí následující Tab. 5. Dále je přiblížen charakter odpadních vod z výroby viskózy, které byly rovněž součástí experimentálního segmentu.

Tab. 5 Seznam použitých chemikálií

Název	Molekulový vzorec	CAS	M _m (g mol ⁻¹)	Původ
síran sodný	Na ₂ SO ₄	7757-82-6	142,04	Lach-Ner, s.r.o.
chlorid sodný	NaCl	7647-14-5	58,44	Lach-Ner, s.r.o.
dusičnan sodný	NaNO ₃	7631-99-4	85,01	Penta, s.r.o.
kyselina sírová (96%)	H ₂ SO ₄	7664-93-9	98,08	Penta, s.r.o.
kyselina chlorovodíková (35%)	HCl	7647-01-0	36,46	Penta, s.r.o.
kyselina dusičná (65%)	HNO ₃	7697-37-2	63,01	Penta, s.r.o.
hydroxid sodný	NaOH	1310-73-2	40,00	Penta, s.r.o.
ethanol (96%)	CH ₃ CH ₂ OH	64-17-5	46,07	Lachema
Rybacidová modř R 150	C ₃₂ H ₂₈ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂	4474-24-2	678,68	Sythesia a.s.
Rybacidová zeleň G	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂	4403-90-1	622,58	Sythesia a.s.
Rybacidová červeň E	C ₂₅ H ₂₃ N ₄ Na ₄ O ₆ S ₂	71278-42-7	562,59	Sythesia a.s.
Rybacelová červeň D3B 200	C ₄₅ H ₂₆ N ₁₀ Na ₆ O ₂₁ S ₆	2610-10-8	1373,07	Sythesia a.s.
Rybacelová modř DLR 200	C ₄₀ H ₂₃ N ₇ Na ₄ O ₁₃ S ₄	4399-55-7	1029,87	Sythesia a.s.
Rybacelová oranž D2R	C ₃₄ H ₂₁ N ₆ O ₁₁ S ₂ Na ₃	6598-63-6	822,66	Sythesia a.s.
Rybacelová žluť D4G 150	C ₂₇ H ₂₀ N ₆ Na ₂ O ₈ S	8005-52-5	634,53	Sythesia a.s.

5. 1 Charakterizace reálných odpadních vod

V experimentální části se pracovalo se třemi typy odpadních vod z viskóзовého průmyslu závodu Glanzstoff Bohemia spol. s r.o., které jsou blíže charakterizované v následujících podkapitolách. Jednalo se o odpadní technologickou vodu z oplachu vyrobeného viskóзовého vlákna (OV1), z regeneračního vymývání pískových filtrů (OV2) a z regeneračního vymývání katexových filtrů (OV3), viz Obr. 14. Vzorky OV2 a OV3 byly předem zfiltrvány pro odstranění zákalu na 15 μ m fritě, pH před elektrochemickou oxidací nebylo upravováno.



Obr. 14 Vzorek odpadní technologické vody A) z oplachu vyrobeného viskózného vlákna B) z regeneračního vymývání pískových filtrů C) z regeneračního vymývání katexových filtrů

5. 1. 1 Odpadní technologická voda z oplachu vyrobeného viskózného vlákna

První vzorek reálné odpadní vody pocházel z oplachu vyrobeného viskózného vlákna. Jednalo se o lehce nažloutlou, mírně pěnivou čirou kapalinu bez zjevného zápachu a sedimentujícího pevného podílu. Jelikož OV1 obsahovala zbytky kyseliny sírové, počáteční pH se pohybovalo v kyselé oblasti v rozmezí hodnot 2-2,5. Zvýšená míra zasolení, způsobena síranem sodným, síranem zinečnatým i organickým ionizovatelným znečištěním, se odrážela na hodnotách konduktivity 350-380 mS m⁻¹. Ionizovatelné organické znečištění představovaly zejména soli povrchově aktivních látek, které se přidávají do sprádací lázně při výrobním procesu. Další organické znečištění bylo způsobeno zbytky rozpuštěných hemicelulóz a nerozpuštěné zbytky celulózy v podobě zloмок viskózných vláken. Celkové organické znečištění vyjádřené hodnotou CHSK se pohybovalo v rozmezí 200-400 mg L⁻¹ a TOC v rozmezí 70-80 mg L⁻¹. Objem těchto kontinuálně produkovaných vod, v množství cca 190-220 m³ h⁻¹, přispívá největší měrou k celkové produkci organického znečištění závodu. Roční produkce těchto vod představuje v závislosti na objemu výroby cca 1,8 milionů m³. Za zmínku stojí rovněž emise Zn²⁺ v koncentracích mezi 90-190 mg L⁻¹.

5. 1. 2 Odpadní technologická voda z regeneračního vymývání pískových filtrů

Druhým vzorkem odpadní vody, byla proplachová voda pocházející z regeneračního vymývání pískových filtrů, kterými prochází OV1. Použitá prací OV2 byla znečištěna síranem zinečnatým, kyselinou sírovou, zbytky celulózy, hemicelulózy a povrchově aktivních látek. Před vstupem do iontoměniče bývá odplyňována od většinového podílu rozpuštěného

sírouhlíku a sirovodíku. Vzorky OV2 byly zbarveny do hněda a lehce zapáchaly. Vykazovaly přítomnost pevného podílu a rovněž známky pění v důsledku přítomnosti zbytků povrchově aktivních látek neionogenní povahy. Tyto vody jsou produkovány diskontinuálně v periodicky navazujících cyklech při protiproudním praní pískových filtrů. Objem takto znečištěné vody činní ročně cca 40 000 m³. Pro tyto vody jsou charakteristické hodnoty skupinového parametru CHSK v rozmezí 5-10 g L⁻¹, čemuž odpovídají i koncentrace organického uhlíku vyjádřené hodnotou TOC pohybující se v rozmezí 1-3,5 g L⁻¹. Vody OV2 rovněž obsahují zvýšenou koncentraci Zn²⁺ odpovídající 100-200 mg L⁻¹. Zjištěný podíl BSK₅/CHSK=0,29 vypovídá o obtížnější biologické odbouratelnosti. Počáteční hodnoty pH se pohybovaly v rozmezí 2-2,15 a konduktivity 730-780 mS m⁻¹.

5. 1. 3 Odpadní technologická voda z regeneračního vymývání katexových filtrů

Třetím významným zdrojem odpadních technologických vod v závodě Glanzstoff Bohemia spol. s r.o. jsou silně alkalické promývací vody, pocházející z nápravné regenerace střídavě pracujících katexových filtrů, které jsou naplněné silně kyselým katexem Lewatit MonoPlus S108, pracujícím v Na⁺ cyklu. Po vyčerpání užitečné kapacity katexu během jeho 10h pracovního cyklu je náplň regenerována obvyklým regeneračním cyklem pomocí 10-14% roztoku odpadního síranu sodného.

Problém představují silně alkalické promývací vody OV3 s hodnotou pH 12 až 12,5; vystupující po „nápravné regeneraci“ z katexových filtrů. Jejich objem představuje během jednoho nápravně-regeneračního cyklu cca 20 m³. Roční objem těchto vod činí cca 500 m³. Odebrané vzorky odpadních vod OV3 byly vizuálně tmavě šedohnědé, zapáchající a vykazovaly vždy přítomnost pevného podílu, který po 48h uložení vzorku při teplotě 5 °C jevil sklon k sedimentaci. Po promíchání vzorky OV3 vykazovaly sklon k pění. Jejich konduktivita odpovídala 9200-9400 mS m⁻¹. Pro vody OV3 jsou charakteristické hodnoty CHSK v rozmezí 12-21 g L⁻¹, těmto hodnotám odpovídají i koncentrace organického uhlíku TOC pohybující se v rozmezí 2,5-5,5 g L⁻¹. Vody OV3 rovněž obsahují zvýšenou koncentraci Zn²⁺, odpovídající 100-500 mg L⁻¹. Po neutralizaci OV3 byl rovněž stanoven poměr BSK₅/CHSK=0,21 vypovídající o obtížné biologické odbouratelnosti.

6 EXPERIMENTÁLNÍ VYBAVENÍ

6.1 Přístrojové vybavení

- **UV/Vis spektrofotometr Libra S22** (Biochrom)
Jedná se o jednopaprskový spektrofotometr s xenonovou pulzní lampou měřící absorbanci v intervalu od 0 po 3 v oblasti vlnové délky 190-1100 nm. Je kompatibilní s křemennou kyvetou o šířce 10 mm.
- **spektrofotometry DR3900 a DR6000** (Hach Lange s.r.o.)
Spektrofotometry s technologií RFID a automatickou čtečkou čárových kódů pro kyvetové testy. Světelným zdrojem je halogenová lampka a fotometrický rozsah měření v rozsahu vlnové délky od 340 do 900 nm se pohybuje v intervalu od 0 po 3.
- **automatický titrátor TitraLab 856** (Radiometer analytical SAS)
Potenciometrický pH titrátor s možností přímého pH měření s přesností $\pm 0,005$.
- **přenosný pH/ORP metr HI8424** (Hanna Instruments)
Používaný ke kontrole pH s přesností $\pm 0,01$.
- **konduktometr inoLab kond 730** (WTW s.r.o.)
Rozsah měřitelné vodivosti konduktometru představuje 0-500 mS cm^{-1} s přesností $\pm 0,5$ % naměřené hodnoty.
- **laboratorní lineární stabilizovaný zdroj SDP2210** (Manson)
Stejnoseměrný laboratorní zdroj s výstupním napětím 0-20 V a proudem 0-10 A.
- **napájecí zdroj MATRIX MPS-3005L-3** (Shenzhen Matrix Technology Inc.)
Laboratorní stejnosměrný lineární stabilizovaný dvoukanálový zdroj pracující v rozsahu napětí 0-30 V a proudů 0-5 A s jedním neregulovaným stabilizovaným výstupem s napětím 5 V a 3 A.
- **termostat CH 3-150 Combitherm-2** (Biosan)
- **analyzátor TOC/TN Formacs^{HT/TN}** (Skalar Analytical B.V.)
Analyzátor používaný k stanovení TOC dle normy ČSN EN 1484 a TN.
- **analyzátor AOX/TOX Multi X 2500** (Analytik Jena AG)
Analyzátor umožňující stanovení AOX dle normy ČSN EN ISO 9562.
- **automatická filtrační jednotka AFU 3** (Analytik Jena AG)
- **třepačka Unimax 2010** (Heidolph)
Třepačka s horizontálním kruhovým pohybem vhodná pro třepání Erlenmeyerových baněk s časovačem a displejem pro přesnější nastavení a sledování frekvence třepání.

- **kyvetový test LCI400, LCK314, LCK514, LCK014, LCK914** (Hach Lange s.r.o.)
Testy, které slouží k stanovení CHSK vycházející z normy ČSN ISO 6060 a ISO 15705, s rozsahem měření 0-1 000 mg L⁻¹ O₂ (LCI400), 15-150 mg L⁻¹ O₂ (LCK314), 100-2000 mg L⁻¹ O₂ (LCK514), 1-10 g L⁻¹ O₂ (LCK014) a 5-60 g L⁻¹ O₂ (LCK914).
- **analytické váhy ABJ 220-4NM** (Kern)
Standardní digitální analytické váhy s váživostí do 220 g a citlivostí 0,1 mg.
- **analytické váhy ME204** (Mettler Toledo)
Standardní digitální analytické váhy s váživostí do 220 g a citlivostí 0,1 mg.
- **magnetické míchadlo Heidolph MR Hei-Tec** (Heidolph Instruments)
- **hmotnostní spektrometr LCQ Fleet** (Thermo Fisher Scientific)
Hmotnostní spektrometr s 3D iontovou pastí a optimálním rozsahem snímaného spektra 50-2000 Da. Vybaven elektrosprejovou ionizací fungující v negativním i pozitivním módu a napojen na chromatografickou kolonu s náplní v obrácené fázi.
- **oběhový termostat EH-5** (JULABO GmbH)
Termostat s otevřenou lázní umožňující pracovat v rozsahu teplot 20-300 °C.
- **peristaltické čerpadlo PP1B-05** (Zalimp)
- **průtoková kyveta z křemenného skla** (Hach Lange s.r.o.)
Kyveta z křemenného skla s délkou optické dráhy 10 mm a objemem 450 µL.
- **potentiostat / galvanostat Autolab PGSTAT 128N** (Metrohm s.r.o.)
- **digitální holografický mikroskop DHMR1000** (Lyncée Tec)
Pracuje při 785 nm v reflexním modu pomocí objektivu se zvětšením 20x.
- **mikroskop atomárních sil (AFM) Dimension Iconod** (Bruker)
- **analyzátor adsorpce ASAP 2020** (Micromeritics Instrument Corp.)
Systém k měření plochy povrchu a porozity na základě sorpce plyných látek jako N₂, Ar, Kr, CO, CO₂, H₂, a He.
- **odplyňovací jednotka SmartVacPrep 067** (Micromeritics Instrument Corp.)
Systém sloužící k přípravě vzorků pomalým zahříváním ve vakuu.

6. 2 Použité elektrody

– planární borem dopovaná diamantová elektroda

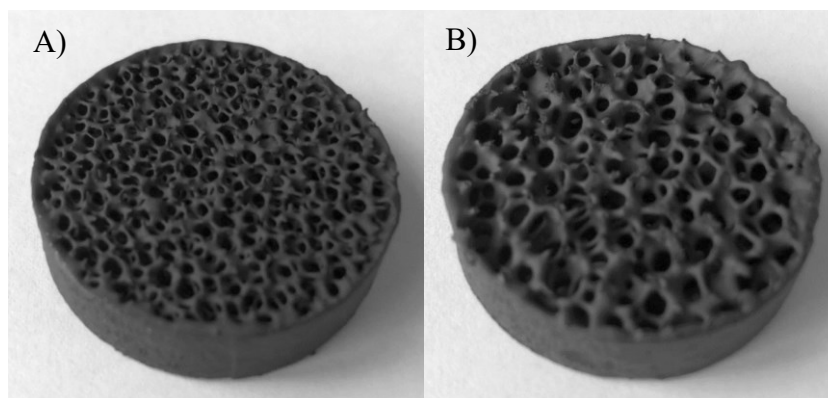
Elektroda s aktivní plochou 4 cm^2 sloužící jako anoda. Odpor elektrody činil $3,1 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$. Vysoce dopované polykrystalické BDD filmy byly připraveny dle postupu uvedeném v monografii [119] na vysoce vodivém křemíkovém substrátu. Aktivní vrstva byla analyzována skenovacím elektronovým mikroskopem JEOL 7500F, viz Obr. 15, kde lze dobře pozorovat krystalickou strukturu diamantového filmu s krystaly o velikosti 500-1000 nm. Při studiu vlivu morfologie na degradaci barviv byly použité další čtyři typy planárních BDDE blíže charakterizované v kapitole 9. 1. 8 . Planární elektrody představovaly kombinace strukturovaného křemíkového substrátu se strukturovaným diamantovým filmem (SSiS), strukturovaného křemíkového substrátu s nestrukturovaným diamantovým filmem (SSi), nestrukturovaného křemíkového substrátu se strukturovaným diamantovým filmem (SiS) a nestrukturovaného křemíkového substrátu se nestrukturovaným diamantovým filmem (Si). Měření povrchu těchto elektrod je detailněji popsáno v kapitole 7. 3. 1 .



Obr. 15 Plošná borem dopovaná diamantová elektroda

– průtoková borem dopovaná diamantová elektroda

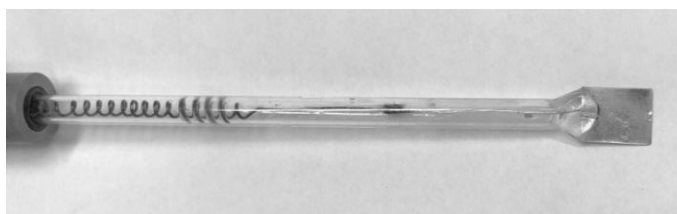
Elektroda používaná jako anoda i katoda. V experimentální části byly používány 2 typy lišící se zejména velikostí pórů v makrostruktuře, viz Obr. 16 A s menšími póry a Obr. 16 B s většími póry. Měření povrchu průtokových elektrod je detailněji popsáno v kapitole 7. 3. 2 .



Obr. 16 Průtoková borem dopovaná diamantová elektroda s A) menšími póry B) většími póry

– **platinová elektroda**

Elektroda s aktivní plochou 1 cm^2 sloužící jako anoda je vyobrazena na Obr. 17.



Obr. 17 Platinová elektroda

– **uhlíková elektroda**

Grafitová tyč používaná jako anoda s aktivní plochou 4 cm^2 je znázorněna na Obr. 18.



Obr. 18 Uhlíková elektroda

– **titanová elektroda**

Elektroda sloužící jako katoda s aktivní plochou 4 cm^2 , viz Obr. 19.



Obr. 19 Titanová elektroda

7 EXPERIMENTÁLNÍ POSTUPY

7.1 Příprava roztoků modelových odpadních vod

Nejdříve byly připraveny zásobní roztoky kyselých barviv o koncentraci $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, které byly posléze zředěny destilovanou vodou na koncentraci $3 \cdot 10^{-4}$, případně $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Vodivost demineralizované vody se pohybovala kolem hodnoty 1 mS m^{-1} . Výsledná vodivost byla upravena přidávkem NaCl nebo Na_2SO_4 na hodnotu 880 mS m^{-1} při pokojové teplotě.

V případě experimentů s barvivem DR80 byly připravovány roztoky buď o počáteční koncentraci 100 mg L^{-1} , což odpovídalo $7,28 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ nebo o počáteční koncentraci 20 mg L^{-1} tj. $1,46 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Koncentrovanější roztoky byly připravovány pro pozorování degradace organického barviva na průtokové BDD elektrodě v přítomnosti různého elektrolytu, pro všechny ostatní experimenty byly použity nižší koncentrace. Experimenty s dalšími přímými barvivy byly prováděné s roztoky o počáteční koncentraci $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Koncentrace byla zvolena jednak s ohledem na množství barviva vyskytujícího se v průmyslových vodách, jednak s ohledem na opacitu barevného roztoku.

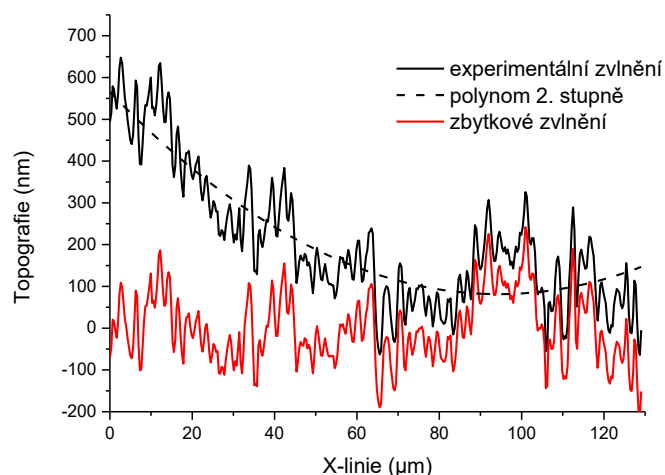
7.2 Příprava vzorků pro LC-MS analýzu

Vzorky byly předem zředěny acetonitrilem na koncentraci vhodnou pro detekci v hmotnostním spektrometru nebo extrahovány dichlormethanem, vysušeny Na_2SO_4 , zfiltrány a zkoncentrovány rotační vakuovou odparkou při teplotě lázně $50 \text{ }^\circ\text{C}$ a rychlosti míchání 160 otáček za minutu na přibližně 2 mL.

7.3 Analýza povrchu elektrod

7.3.1 Plošné elektrody

Topografická analýza plošných elektrod byla provedena za účelem charakterizace reakční plochy elektrod, posléze pro určení proudové hustoty. Analýza probíhala ve spolupráci s Ing. Petrem Knotkem, Ph.D. pomocí digitálního holografického mikroskopu DHMR1000 (Lyncée Tec, Switzerland) pracujícím na 785 nm v reflexním modu pomocí objektivu se zvětšením 20x [120]. Topografický profil o analyzované délce nad $100 \text{ }\mu\text{m}$ byl proložen polynomem 2. stupně pro odstranění zvlnění vzorku, viz Obr. 20.



Obr. 20 Ukázka odečtu zvlnění vzorku pro určení reziduální hrubosti a relativního prodloužení

Každý vzorek byl analyzován na 6 různých místech. K popisu zvýšení délky povrchu oproti analyzované délce byl použit parametr RMR (relativní prodloužení linie řezu povrchu ku stanovované délce), viz rovnice (40), což je poměr délky reálného profilu vztažený k vyhodnocované délce (l) a při předpokladu anisotropie hrubosti (potvrzené pomocí AFM) pak zvětšení plochy vůči zobrazované ploše jako mocnina této hodnoty (RMR^2).

$$RMR = \frac{\sum_0^l \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}}{l} \quad (40)$$

Pro vzorek Si pak proběhla také analýza topologie pomocí mikroskopu atomárních sil Dimension Iconod (Bruker, USA) [121].

7. 3. 2 Průtokové elektrody

Povrch průtokových elektrod byl změřen ve spolupráci s prof. Ing. Romanem Bulánkem, Ph.D. Adsorpční izotermny N_2 při $-196\text{ }^\circ\text{C}$ byly měřeny statickou-objemovou metodou na přístroji ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corp., USA). Před samotným měřením adsorpce, byly všechny vzorky důkladně odplyněny na jednotce SmartVacPrep 067 (Micromeritics Instrument Corp., USA) pomalým zahříváním ($0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) ve vakuu do $250\text{ }^\circ\text{C}$ a při této teplotě byly odplyňovány po dobu 6 h. Volný objem cely byl určen expanzí helia. Čas potřebný k dosažení rovnováhy byl 10 s. Jedná se o časový úsek, ve kterém je relativní změna tlaku v rovnováze menší než 0,01 %. Povrch plochy (S_{BET}) byl určen metodou BET [122]. Tato metoda využívá data z adsorpce v rozmezí p/p_0 relativního tlaku od 0,01 až do tlaku odpovídajícímu maximu na Rouquerolovém grafu [123].

7. 4 Skupinová stanovení

7. 4. 1 Stanovení AOX

Před zahájením měření AOX byly vzorky vhodně naředěny a posléze okyseleny 5 mL zásobního roztoku dusičnanu, který byl připraven smícháním 17 g NaNO₃ s 25 mL koncentrované HNO₃ a doplněn na objem 1 L. V případě, že pH vzorku přesahovalo hodnotu 2 byla přidána koncentrovaná HNO₃ pro okyselení vzorku pod zmiňovanou hodnotu. Následně bylo přidáno 50 mg aktivního uhlí s částicemi o velikosti 30–63 µm (Analytik Jena AG). Po hodinovém třepání byly vzorky zfiltrovány na filtrační jednotce do patronek naplněných skelnou vatou a promyty 20x zředěným zásobním roztokem dusičnanu pro odstranění anorganických halogenidů. Poté byl vzorek vhozen do pícky vyhřáté na 950 °C a vznikající příslušné halogenvodíky byly stanoveny microcoulometrickou argentometrickou titrací.

7. 4. 2 Stanovení TOC/TN

Stanovení TOC/TN probíhalo ve spolupráci s prof. Ing. Jaromírou Chýlkovou, CSc. Na analyzátoru TOC/TN Formacs^{HT/TN} (Skalar Analytical B.V.) dle normy ČSN EN 1484 (757515) a ČSN EN 12260 (757524) [124; 125].

7. 4. 3 Stanovení CHSK

CHSK byla určována na základě kyvetových testů LCK314, LCK514, LCK014 a LCK914 vycházejících z normy ČSN ISO 6060 (757522), případně LCI400 dle normy ČSN ISO 15705 (757521) [126; 127]. V případě, že koncentrace chloridů přesahovala 1500 mg L⁻¹ při použití testů LCK 314 a LCK 514 byly vzorky patřičně zředěny.

8 EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY

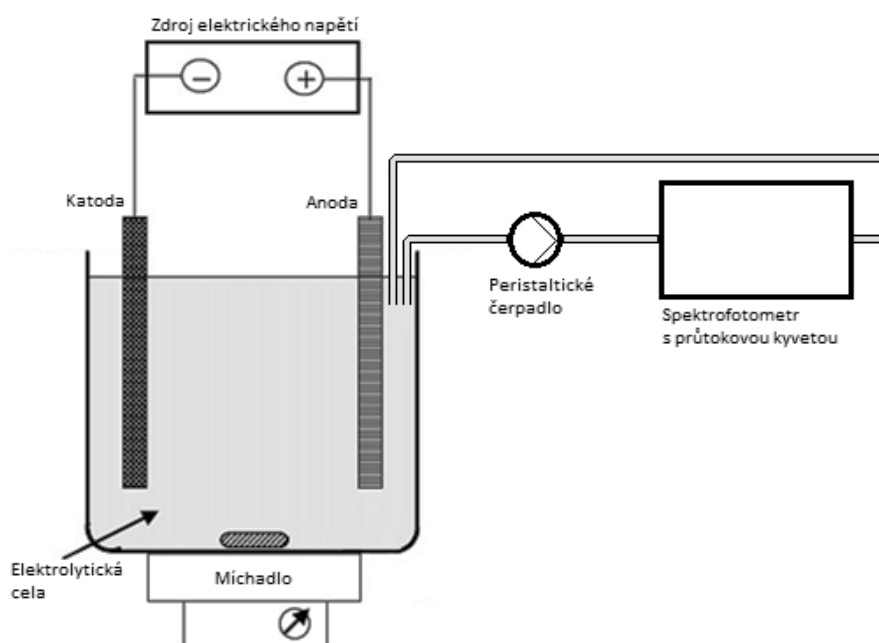
8.1 Elektrochemická oxidace

Z důvodu nepřístupnosti a proměnlivého složení reálných odpadních vod bylo v experimentální části upřednostněno použití modelových odpadních vod. V závěru experimentální části však byly získané znalosti aplikovány i při čištění reálných odpadních vod z výroby viskózy.

8.1.1 Modelové odpadní vody

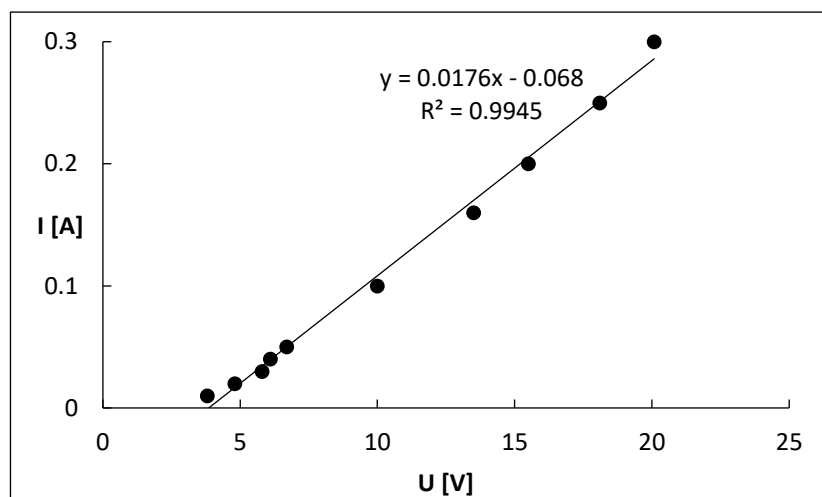
Modelová odpadní voda o objemu 250 mL podléhala elektrolýze za teploty 25 °C a rychlosti míchání 100 otáček za minutu. Počáteční vodivost byla upravena na hodnotu 880 mS m⁻¹ přidávkem chloridu nebo síranu sodného, vyjma pokusů, kde byl sledován vliv množství elektrolytu na rychlost odbarvování. V těchto pokusech koncentrace chloridu sodného činila 2,5; 5; 7,5; 10 g L⁻¹ a síranu sodného 3; 5; 7,3; 9; 11 g L⁻¹. Ve všech ostatních pokusech byla koncentrace chloridu sodného 5,0 g L⁻¹ a síranu sodného 7,3 g L⁻¹.

V případě, že byl monitorován pokles TOC nebo CHSK, koncentrace barviva dosahovala 3.10⁻⁴ mol L⁻¹, zatím co při sledování dekolorizace 1.10⁻⁴ mol L⁻¹ v případě kyselých barviv a 1,25.10⁻⁵ mol L⁻¹ v případě barviv přímých. Koncentrace byla zvolena s ohledem na množství barviva vyskytujícího se v průmyslových vodách, a také s ohledem na opacitu roztoku.



Obr. 21 Schematické uspořádání experimentu

Pokles absorbance byl kontinuálně zaznamenáván spektrofotometrem Libra S22, do kterého byla vložena průtoková kyveta. Rychlost průtoku byla regulována peristaltickým čerpadlem PP1B-05 a v průběhu experimentů byla nastavena na $0,5 \text{ mL s}^{-1}$. Elektrochemická oxidace probíhala na platinové, uhlíkové nebo borem dopované diamantové anodě. Za katodu byla zvolena titanová elektroda odolávající i silně koroznímu prostředí s přítomností chloridových či síranových ionů. Grafické schéma experimentu je zobrazeno na Obr. 21. Pracovalo se v galvanostatickém režimu, nejčastěji při anodickém proudu $0,16 \text{ A}$ a $0,01 \text{ A}$. V případě, že byl sledován vliv proudové hustoty na rychlost odbarvování a degradaci byly používané proudy $0,02$; $0,04$; $0,10$; $0,16$; $0,30 \text{ A}$. Počáteční napětí odpovídající různým proudům, a tudíž i proudovým hustotám, znázorňuje graf na Obr. 22. Hodnoty jsou uvedeny v Tab. 15 v přílohách i s proudovými hustotami pro BDD elektrodu. Při stejné vodivosti jsou obdobné hodnoty registrovány pro prostředí chloridů i síranů.



Obr. 22 Vztah mezi počátečním napětím U a procházejícím proudem I na BDD anodě při vodivosti roztoku $\kappa = 880 \text{ mS m}^{-1}$.

Pracovní podmínky používané v experimentech jsou přehledně shrnuty v Tab. 6.

Tab. 6 Přehled pracovních podmínek

c_{barviva} (mol L^{-1})	c_{NaCl} (g L^{-1})	$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ (g L^{-1})	κ (mS m^{-1})	I (A)	t ($^{\circ}\text{C}$)	V (L)	v (ot min^{-1})
$1,25 \cdot 10^{-5} / 1,10 \cdot 10^{-4} / 3 \cdot 10^{-4}$	5,0	7,3	880	0,16/0,01	25	0,25	100

8. 1. 2 Modelové odpadní vody při aplikaci potenciálových pulzů

Rozklad chromoforu barviva Direct Red 80 v roztoku o počáteční koncentraci barviva 20 mg L^{-1} tj. $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a objemu $0,5 \text{ L}$ byl sledován při aplikaci potenciálových pulzů zapnutých ze 100 %, 50 % a 20 % na různých BDD elektrodách. Při 10 % bylo odbarvování příliš zdlouhavé, tudíž tyto experimenty byly pozastaveny. Galvanostatická degradace elektrickým proudem probíhala při celkovém nastaveném napětí na reaktoru 20 V . Pulzní cyklus T sestával z času, při kterém bylo přiváděné napětí s konstantní hodnotou T_{zap} , a z času, kdy byl přívod napětí omezen T_{vyp} . Pulzní pracovní cyklus byl poté určen jako poměr T_{zap} vůči T a vyjádřen v procentech v rozmezí 0-100 % a frekvence jako $1/T$. Frekvence pulzů nemá však dle dostupných studií velký vliv na elektrolýzu [128; 129].

Polarita BDD anody a katody se měnila každých 60 sekund z důvodu minimalizace zanášení povrchu elektrod. Degradace tohoto barviva na průtokové BDD elektrodě v přítomnosti různého elektrolytu byla sledována v roztoku o počáteční koncentraci barviva 100 mg L^{-1} , což odpovídalo $7,28 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Tato elektroda byla v zapojení s pumpou, která byla vložena do roztoku o objemu $0,5 \text{ L}$. Sledován byl parametr CHSK, v případě přítomnosti chloridů i AOX, v časových intervalech 0, 3, 6, 9, 15 a 24 h. Koncentrace síranů odpovídala 7 g L^{-1} a chloridů 5 g L^{-1} , pro zajištění podobné konduktivity. Jejich synergický efekt byl sledován v roztocích o koncentraci síranů $3,5 \text{ g L}^{-1}$ a chloridů $1,5 \text{ g L}^{-1}$.

8. 1. 3 Reálné vody

Elektrochemická oxidace reálných vod probíhala v objemu $0,5 \text{ L}$ při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a rychlosti míchání 200 otáček za minutu. Nejdříve byly provedeny experimenty pro každý typ odpadní vody OV1-OV3 s konstantním $I = 0,04 \text{ A}$, resp. konstantní $i = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$ na plošné a $i = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ na průtokové BDD elektrodě. V případě průtokového BDD modulu byla polarita na anodě a katodě obrácená každých 60 sekund pro zabránění zanášení povrchu.

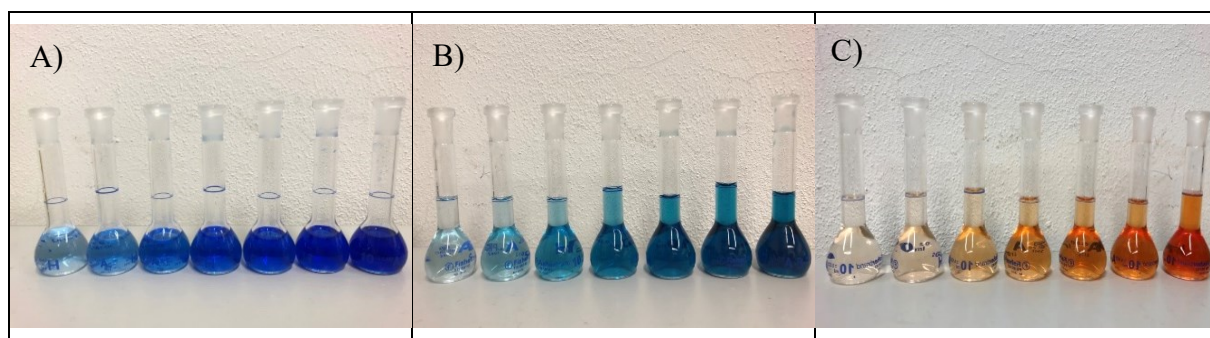
Poté byly pro průtokovou elektrodu v OV1 vyzkoušené ještě další experimenty s konstantní $i = 3,0 \cdot 10^{-6}$ ($I = 0,16 \text{ A}$) a $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ ($I = 0,70 \text{ A}$), jelikož se jednalo o vody, kde by byla aplikace průtokového čištění upřednostněna před vsádkovým modulem. V průběhu experimentů bylo měřeno pH i měrná elektrická vodivost. Pokles organického znečištění byl monitorován stanovením CHSK a TOC. Je vhodné podotknout, že elektrochemickému odstranění Zn^{2+} z těchto vod již byla věnována disertační práce Ing. Veroniky Kočanové Ph.D. [130] a několik dalších publikací [131; 132], proto byla v tomto případě pozornost spíše zaměřena na snížení organické zátěže.

8. 2 Vysokoúčinná kapalinová chromatografie spojená s analýzou hmotnostního spektra

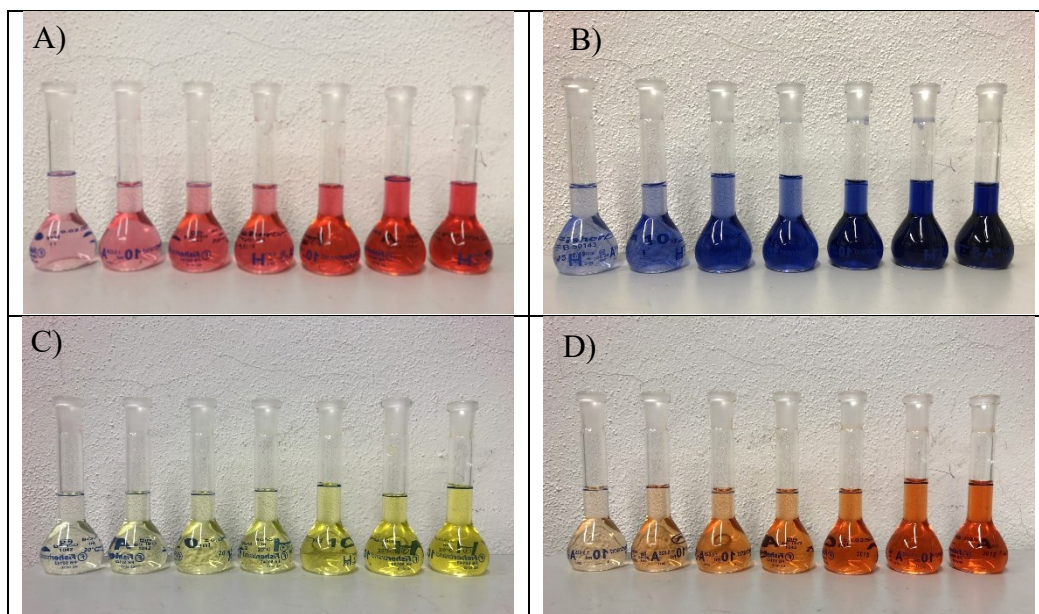
Separace látek probíhala v systému obrácených fází na chromatografické koloně WATREX 250 × 4 mm Nucleosil 120-5 C18. Jako mobilní fáze byla použita směs vody s acetonitrilem v poměru 70:30 (V/V) s celkovým průtokem 0,5 mL min⁻¹. Tlak v koloně dosahoval 11,4 MPa a separace probíhala po dobu 20 minut. Kolona byla spojena s hmotnostním detektorem využívajícím ionizaci elektrosprejem, který fungoval v negativním i pozitivním módu při napětí 4,0 kV a teplotě kapiláry 275 °C. Hmotnostní spektra byly zaznamenány v rozsahu m/z 50-1500. K identifikaci produktů byl použit software Thermo Scientific™ Xcalibur™.

8. 3 Spektrofotometrická analýza

Absorpce záření roztoků barviv v oblasti vlnových délek viditelného spektra byla využita pro spektrofotometrické stanovení. Za účelem analýzy byly nejdříve sestrojeny kalibrační křivky pro jednotlivá barviva v oblasti vlnových délek viditelného spektra. Zaznamenány byly za pokojové teploty na spektrofotometru Libra S22 při rychlosti skenování 750 nm min⁻¹. Příklad kalibračních řad používaných kyselých barviv Acid Blue 80 (AB80), Acid Green 25 (AG25) a Acid Red 118 (AR118) je zdokumentován na Obr. 23 a přímých barviv Direct Red 80 (DR80), Direct Blue 71 (DB71), Direct Yellow 44 (DY44) a Direct Orange 102 (DO102) na Obr. 24.

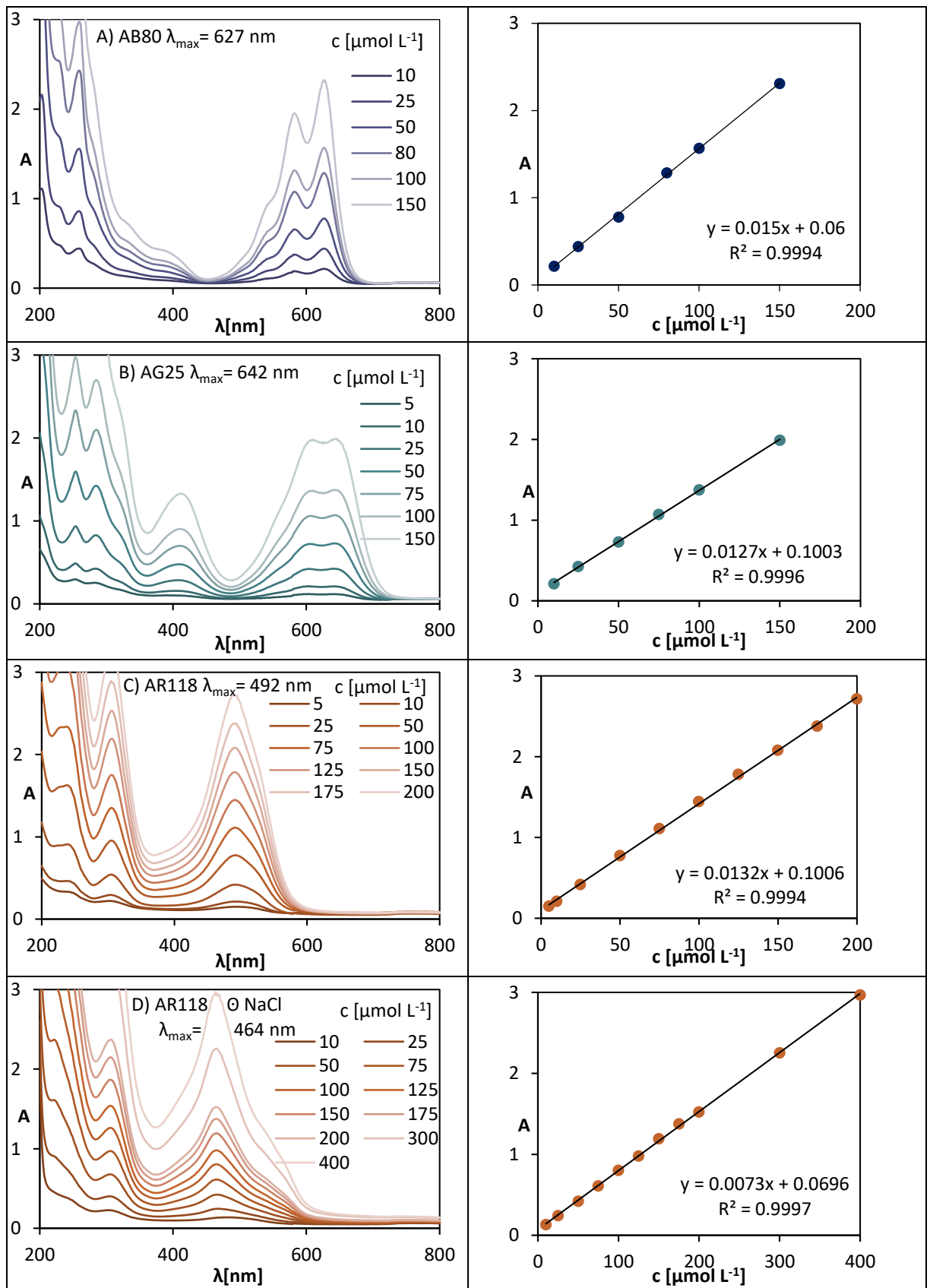


Obr. 23 Kalibrační roztoky pro A) Acid Blue 80, B) Acid Green 25 a C) Acid Red 118

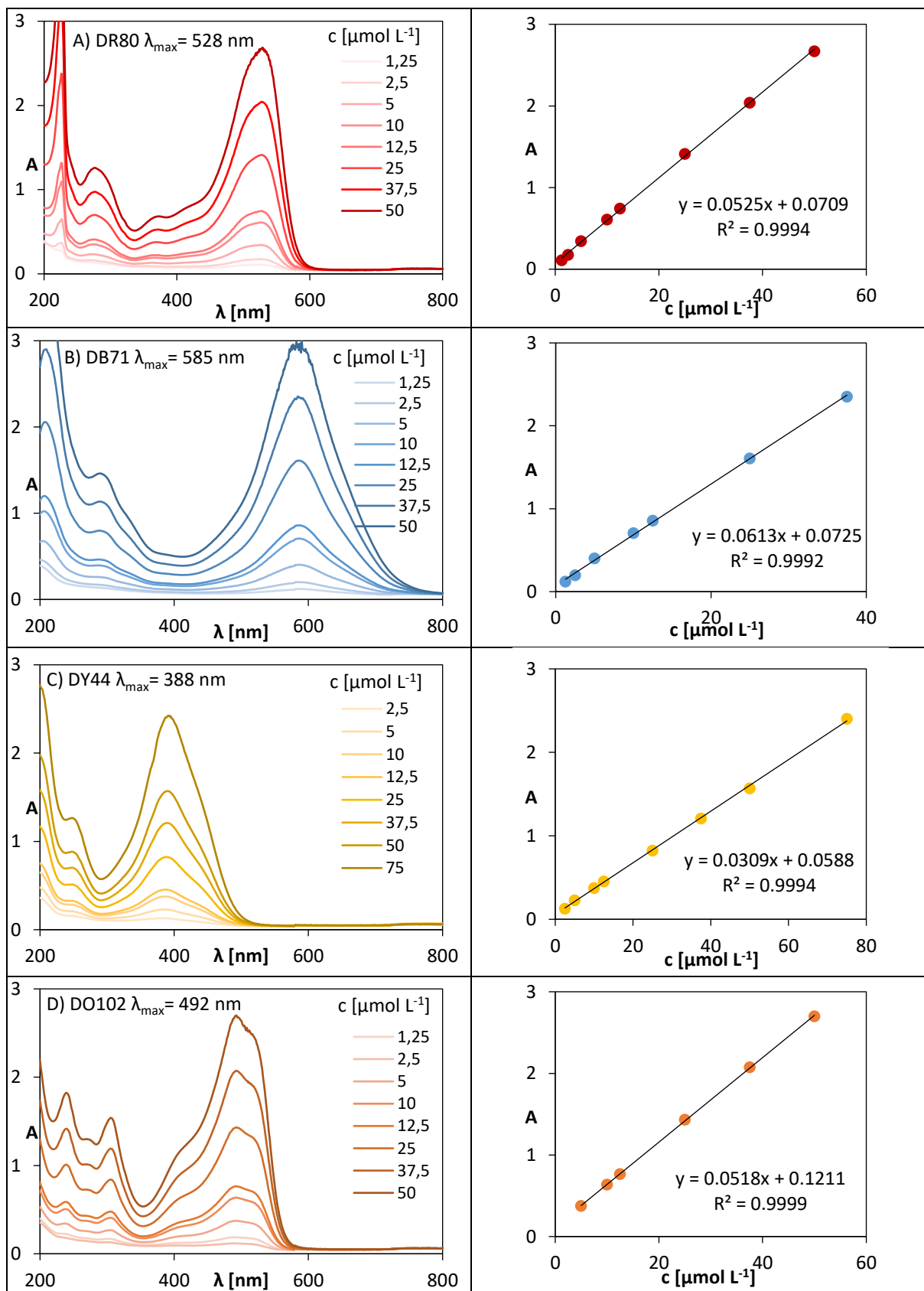


Obr. 24 Kalibrační roztoky pro A) Direct Red 80, B) Direct Blue 71, C) Direct Yellow 44 a D) Direct Orange 102

Kalibrační křivka pro AB80 znázorněna na Obr. 25 A vykazovala dvě absorpční maxima při vlnové délce $\lambda_{\max} = 627$ nm a 582 nm, přičemž citlivějšího stanovení bylo dosaženo při 627 nm. Pro stanovení barviva AG25 byla zvolena vlnová délka 642 nm, viz Obr. 25 B. V případě AR118 je vhodné podotknout, že se absorpční spektrum v destilované vodě lišilo od spektra v roztoku chloridu sodného, v důsledku hypsochromního posunu, viz kapitola 4.1, proto bylo nutné sestavit dvě kalibrační křivky, které jsou uvedené na Obr. 25 C a D. První byla sestavena při absorpčním maximu AR118 při 492 nm a druhá při maximu 464 nm. Kalibrační křivky pro DR80, DB71, DY44 a DO102 znázorněné na Obr. 26 byly sestaveny pro maximální vlnovou délku λ_{\max} rovnající se 528, 585, 388 a 492 nm ve stejném pořadí v jakém jsou uvedeny barviva. Dolní mez stanovitelnosti se pohybovala u všech kyselých barviv (AB80, AG25, AR118) v rozmezí 5-10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a u všech přímých barviv (DR80, DB71, DY44, DO102) v rozsahu 1,25-2,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Horní mez dosahovala 150 $\mu\text{mol L}^{-1}$ pro antrachinonová barviva AB80 a AG25, 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ pro vodní roztok AR118, 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ pro zasolený roztok AR118 a pouze 50-75 $\mu\text{mol L}^{-1}$ pro přímá barviva.



Obr. 25 Záznam absorpčních spekter kalibračních roztoků kyselých barviv s odpovídajícími kalibračními křivkami ve vodním roztoku pro A) Acid Blue 80 B) Acid Green 25 C) Acid Red 118 a D) Acid Red 118 s NaCl o $c = 5 \text{ gL}^{-1}$.



Obr. 26 Záznam absorpčních spekter kalibračních roztoků přímých barviv s odpovídajícími kalibračními křivkami ve vodním roztoku pro A) Direct Red 80 B) Direct Blue 71 C) Direct Yellow 44 a D) Direct Orange 102.

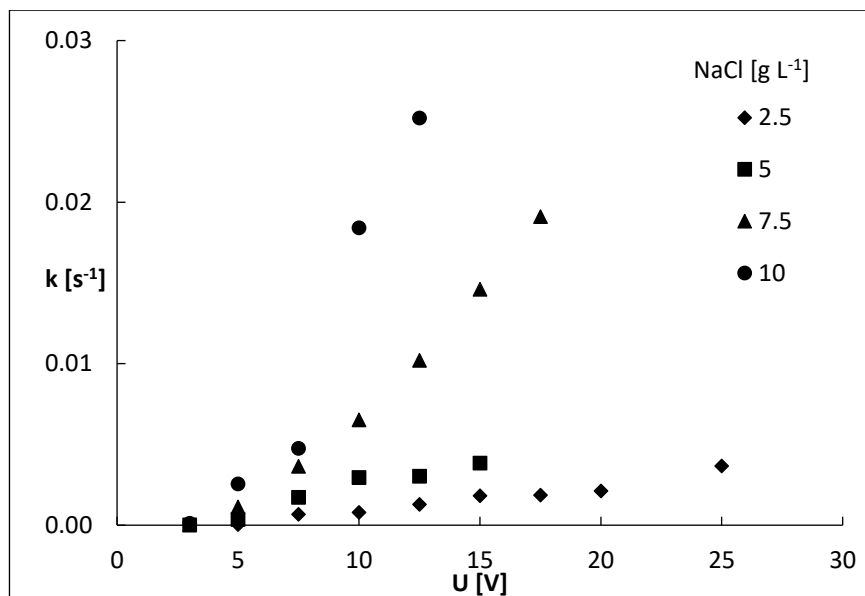
9 VÝSLEDKY

9.1 Vliv reakčních podmínek na rychlost odbarvení a degradaci

V následujících podkapitolách jsou shrnuty výsledky měření sledující vliv pH, koncentrace a složení elektrolytu, anodového materiálu a jeho struktury, a také proudové hustoty, potažmo napětí, na odbarvení modelových odpadních vod a degradaci polutantů. Rovněž je rozebrána efektivita procesů s ohledem na ekonomické nároky. Získané poznatky z teoretické části a pokusů na modelových vodách jsou aplikovány při čištění reálných odpadních vod z viskózného průmyslu.

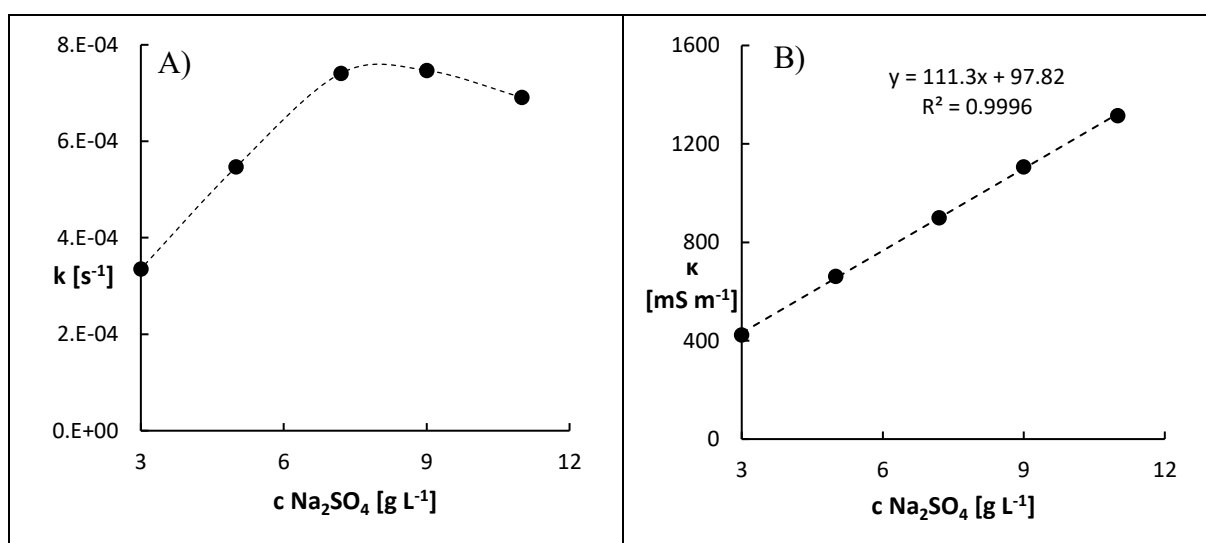
9.1.1 Koncentrace elektrolytu

Výsledky kinetického měření na Pt anodě jsou graficky znázorněny na Obr. 27. Bylo pozorováno zvýšení rychlosti oxidace se zvyšující se koncentrací soli NaCl, potažmo konduktivitou a vyšším aplikovaným napětím. Přesto, že v případě zasolení $2,5 \text{ g L}^{-1}$ bylo použité napětí až 25 V, rychlost dekolorizace přibližně odpovídala hodnotám získaným při polovičním napětí s koncentrací soli 5 g L^{-1} a byla výrazně nižší než při koncentracích NaCl $7,5$ a 10 g L^{-1} . Tabulka Tab. 16 s odpovídajícími rychlostními konstantami je uvedena v přílohách. Z těchto výsledků lze odvodit, že vyšší množství solí má pozitivní vliv na rychlost odbarvení, a také spotřebu energie. V průmyslových vodách z textilního a papírenského průmyslu se obvykle koncentrace pohybují do 5 g L^{-1} , i když se lze setkat s násobně vyššími koncentracemi, poněvadž limity pro množství vypouštěných chloridů a síranů v průmyslných textilních a papírenských vodách v České republice nejsou legislativně stanovené dle Nařízení vlády č. 401/2015 Sb [133]. V experimentální části proto byla používaná koncentrace NaCl 5 g L^{-1} a koncentrace Na_2SO_4 o odpovídající konduktivitě.



Obr. 27 Závislost vypočtených kinetických konstant pseudoprvního řádu k na různém aplikovaném napětí U konstantním v čase t a v závislosti na různé koncentraci elektrolytu NaCl , naměřené v průběhu elektrolýzy modelového roztoku s AB80 o $c_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ v objemu 0,25 L s Pt anodou o aktivní ploše 1 cm^2 při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a počátečním $\text{pH} = 6,2$

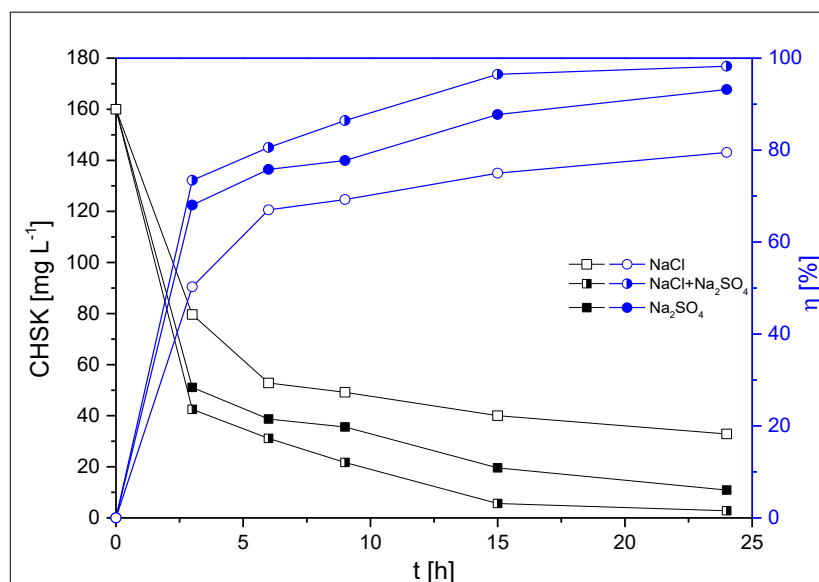
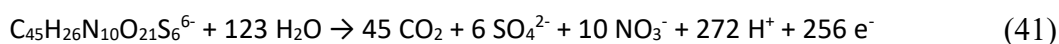
Navíc jak je patrné z pokusů na BDD elektrodě Obr. 28 A, vyšší koncentrace síranů již nepřispívá ke zvýšení kinetické konstanty i přes zvyšující se vodivost Obr. 28 B, zejména v případě, že je zachována stejná proudová hustota. Při extrémně vysoké koncentraci solí, konkrétně nad 11 g L^{-1} , dochází k poklesu rychlosti odbarvení pravděpodobně z důvodu zhuštěné koncentrace elektrolytu u povrchu anody a zvýšených srážek mezi radikály solí, což vede k nežádoucímu snížení reaktivity vznikajících radikálů s polutanty.



Obr. 28 Závislost A) vypočtených kinetických konstant pseudoprvního řádu k a B) konduktivity κ na počáteční koncentraci elektrolytu Na_2SO_4 , naměřené v průběhu elektrolýzy modelového roztoku s AB80 o $c_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ s BDD anodou v objemu 0,25 L při $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ a počátečním $\text{pH} = 6,2$.

9. 1. 2 Složení elektrolytu

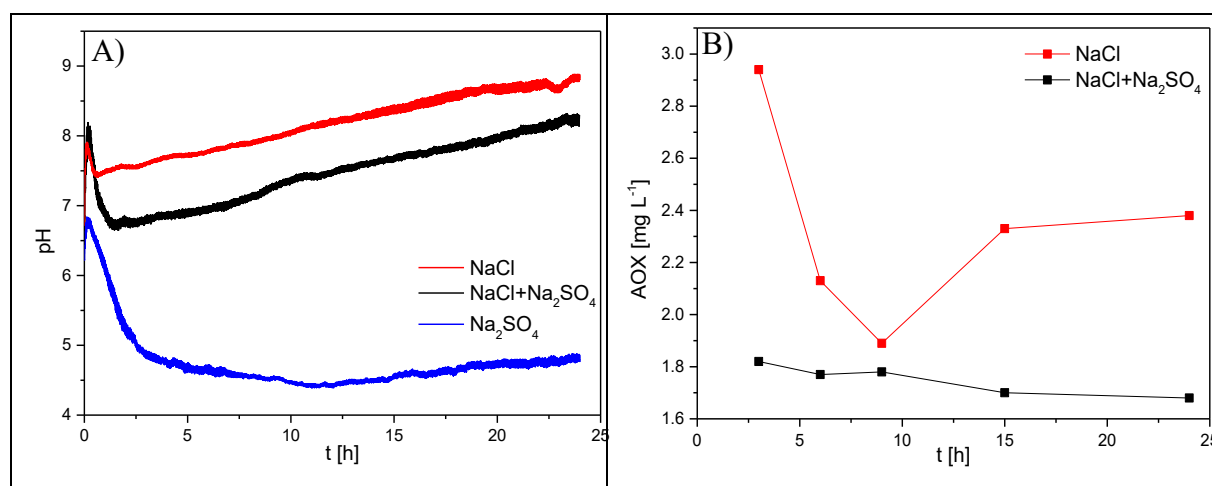
Pokles CHSK v prostředí různých elektrolytů v čase je zobrazený na Obr. 29. Průběh křivky poukazuje na to, že degradace je určena rychlostí přenosu hmoty k elektrodě. Tok organických látek, v tomto případě DR80, k povrchu elektrody musí být dostatečný, aby hydroxylové radikály nebyly vyplývány na nežádoucí vedlejší reakce. V přítomnosti solí je část náboje spotřebovaná na tvorbu oxidačních činidel působících v celém objemu, tudíž oxidace polutantů není omezena pouze na povrch anody, i když reakce na povrchu hrají důležitou roli. V případě aktivních elektrod tak lze výrazně zvýšit jejich oxidační kapacitu. Pokud se jedná o neaktivní BDD anodu, mediátorová oxidace je vhodná pro zvýšení efektivity čištění omezeného přenosem hmoty k elektrodě. Při dekolizaci a degradaci se však uplatňuje jak oxidace $\cdot\text{OH}$ v blízkosti anody, tak i oxidačními činidly v objemu roztoku. Postupným vznikem odolných rozkladných produktů nabývá oxidace prostřednictvím $\cdot\text{OH}$ v blízkosti elektrodového povrchu na důležitosti, čemuž nasvědčuje výrazně rychlejší dekolizace v prostředí NaCl, no pomalejší pokles CHSK ve srovnání s Na_2SO_4 . Počet elektronů potřebných k úplné mineralizaci DR80 činil 256 dle rovnice (41).



Obr. 29 Pokles CHSK v závislosti na čase t (\square) s odpovídající efektivitou η (\circ) v prostředí chloridů (5 g L^{-1}), síranů (7 g L^{-1}) a kombinace síranů s chloridy (v pořadí $3,5 \text{ g L}^{-1}$ a $1,5 \text{ g L}^{-1}$) a počáteční koncentrací DR 80 $c_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ v objemu $0,5 \text{ L}$ při napětí 20 V na průtokové BDD.

Nejvýraznější pokles CHSK, a současně nejvyšší účinnost odstranění DR80, byl zaznamenán v přítomnosti obou solí v molárním poměru 1:1. Nejvyšší hodnota *ICE* odpovídající 0,45 však byla dosažena v prostředí síranů, následována kombinovaným prostředím s hodnotou 0,32; a poté prostředím s chloridy s hodnotou pouze 0,14. S postupující elektrolýzou byly tyto hodnoty ještě sníženy na 0,08; 0,05 a 0,03. Snížená rychlost poklesu CHSK s postupující elektrolýzou je zapříčiněna větším množstvím vedlejších reakcí při zvýšených koncentracích solí. Energetická spotřeba v kWh na 1 kg CHSK nevykazovala výrazné rozdíly, zejména v prvních 3 hodinách elektrolýzy, kdy bylo barvivo dostatečně zastoupené v roztoku. V prostředí síranů byla spotřeba 18,76; v přítomnosti obou solí 20,12 a v přítomnosti chloridů 20,48 kWh/ 1kgCHSK. S postupujícím časem se rozdíly prohloubily na odpovídající hodnoty 18,82; 24,92 a 38,29 kWh/ 1kgCHSK. Z tohoto pohledu se elektrolýza v prostředí síranů jevila jako nejekonomičtější varianta.

Hodnota pH byla v průběhu degradace monitorována, nikoliv korigována, aby byla zhodnocena efektivita procesu bez nutnosti přidávání dalších chemikálií v průběhu procesu. Navíc se uvádí, že modulace pH v reálných vodách může představovat obtížný úkol z důvodu jejich komplexní povahy a pufrovací kapacitě. V případě, že pH není upravováno, jeho počáteční hodnota nemá výrazný vliv na degradaci. Záznam pH hodnot měřených v průběhu degradace je uveden na Obr. 30 A. Počáteční pH pro sírany odpovídalo 6,22 pro sírany; 6,80 pro kombinaci solí a 6,76 pro prostředí chloridů. Konečné hodnoty pH ve stejném pořadí byly 4,75; 8,30 a 8,78.

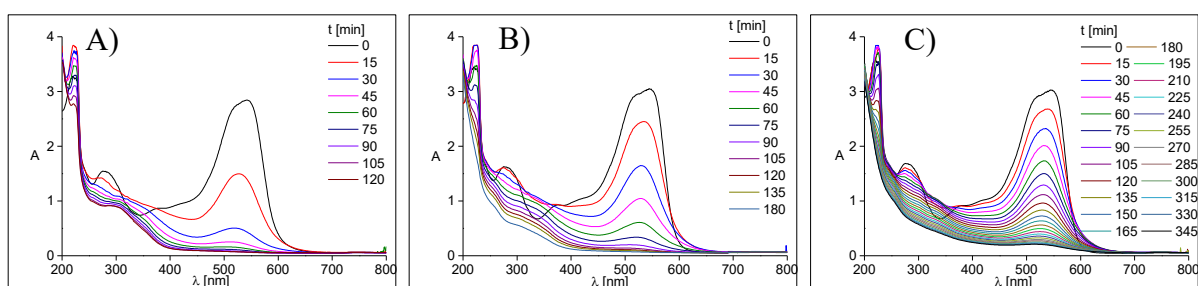


Obr. 30 Záznam A) pH a B) koncentrace AOX v čase v průběhu elektrolýzy DR80 s počáteční koncentrací $c_0=100$ mg L⁻¹ při napětí 20 V v přítomnosti síranů s počáteční koncentrací Na₂SO₄ 7 g L⁻¹, chloridů s počáteční koncentrací NaCl 5 g L⁻¹ a jejich kombinace s koncentrací 3,5 g L⁻¹ Na₂SO₄ a 1,5 g L⁻¹ NaCl

Je vhodné podotknout, že mechanismus oxidace se může výrazně lišit v závislosti od složení elektrolytu. Vysoká koncentrace NaCl přítomna v odpadních vodách je velice

příhodná pro využití nepřímé AO. Chloridy jsou oxidovány preferenčně před vodou, což vede k tvorbě oxidačních činidel v objemu roztoku a potlačení vedlejších reakcí za vzniku O_2 . Stinnou stránku však představuje tvorba chlorovaných organických látek, které lze sumárně určit parametrem AOX, a také tvorba některých anorganických iontů, zejména chlorečnanů a chloristanů. Dle Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. je limitní hodnota AOX v odpadních vodách při výrobě textilií a papíru ustanovena na 5 mg L^{-1} [133]. S prodloužením času oxidace dochází obvykle k poklesu AOX, což bylo pozorováno v průběhu oxidace DR80 v prostředí chloridů a o něco výrazněji v kombinovaném prostředí chloridů se sírany, viz Obr. 30 B. Konkrétní hodnoty AOX po 24 hod odpovídaly $1,68$ a $2,38 \text{ mg L}^{-1}$, tudíž uhlík byl nachlorován z $4,2 \%$ v roztoku, kde byly obsaženy i síranové anionty a z 6% s pouhým obsahem chloridů. Získané výsledky poukazují na fakt, že v tomto případě je přítomnost směsi iontů prospěšná z hlediska destrukce organických molekul. Se zavedením technologií umožňujících snížení energetických nároků, je prodloužení doby elektrolýzy, a tím i snížení koncentrace polutantů, dostupnější. Jedním z těchto přístupů je zavedení technologie napěťových pulzů, o které bude podrobněji pojednáno v kapitole 9. 1. 3 .

Za zbarvení Direct Red 80 je zodpovědný chromofor obsahující azo vazbu, který nejvýrazněji absorbuje viditelné světlo o vlnové délce 527 nm . Je zřejmé, že dekolorizace je úzce propojena se snižováním absorpčního píku v okolí tohoto maxima. Absorpční píky s maximy při 225 a 290 nm v UV oblasti se připisují benzenu a naftalenu [134]. Nejvyšší rychlost odbarvení byla dosažena v přítomnosti chloridů, jak je patrné z Obr. 31.



Obr. 31 Dekolorizace DR80 o počáteční koncentraci $c_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ na průtokové BDDE při napětí 20 V v přítomnosti A) NaCl o $c_{\text{NaCl}} = 5 \text{ g L}^{-1}$, B) kombinaci NaCl a Na_2SO_4 s $c_{\text{NaCl}} = 3,5 \text{ g L}^{-1}$ a $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ a C) Na_2SO_4 o $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 7 \text{ g L}^{-1}$

Kinetické konstanty pseudoprvního řádu dokládající toto tvrzení se rovnají $7,97 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pro prostředí chloridů; $4,43 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pro kombinaci solí a $1,50 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pro samostatné sírany. Příčinu lze hledat v oxidaci chloridů za vzniku Cl_2 , který posléze rychle konvertuje na HClO a ClO^- , viz rovnice (6) a (7) v teoretické části disertační práce, působící v celém objemu roztoku. Atak azo vazeb tudíž neprobíhá jen v těsném okolí elektrody. Tímto způsobem je

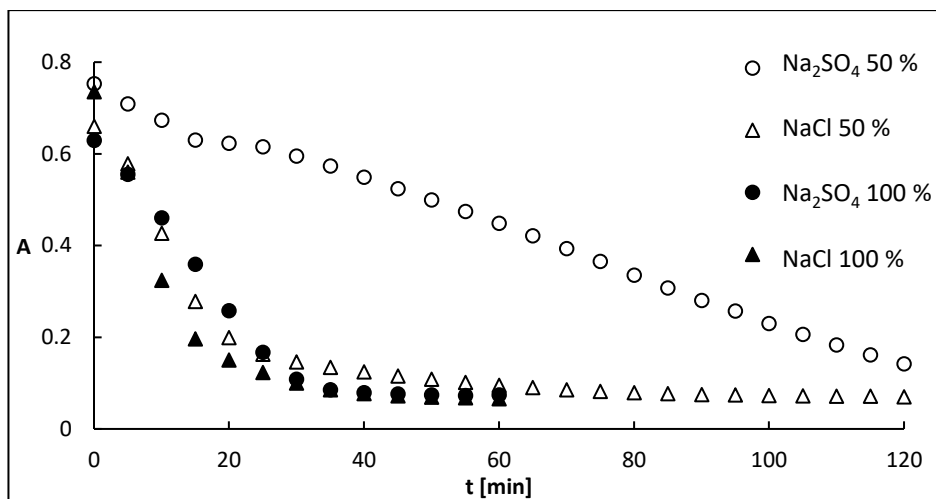
zřejmě dosaženo rychlejší dekolizace, vzhledem k tomu, že oxidace není omezena přenosem transportu organické hmoty k povrchu elektrody. Lze pozorovat i snižování píků v UV oblasti, ačkoliv je zaznamenán bathochromní posun od 290 nm. Zmíněný jev lze pravděpodobně připsat tvorbě chlorovaných organických sloučenin, jelikož není pozorován při absenci chloridů. Další možností je tvorba ClO^- , s absorpčním maximem při 292 nm [114] nebo kombinace ClO^- a ClO_2 , které dohromady poskytují široký pík v UV oblasti od 250- 350 nm [135]. Případně Cl_2 a Cl_3^- vykazující absorpční pík kolem 325 nm [136]. Přehled anorganických molekul obsahujících chlor, které absorbují v UV oblasti, je uveden v Tab. 7. I když je dekolizace nejrychlejší v přítomnosti chloridů, záznamy spektra naznačují, že mineralizace by mohla být dokonalejší v prostředí síranů. S postupující elektrolýzou totiž nejsou pozorovány žádné nové píky.

Tab. 7 Přehled molekul obsahujících chlor s příslušnými absorpčními pásy ve vodném prostředí

Molekula	Cl_2	Cl_3^-	$\text{Cl}_2+\text{Cl}_3^-$	ClO^-	ClO_2	$\text{ClO}^-+\text{ClO}_2$	ClO_2^-	$\text{ClO}^-+\text{ClO}_2^-$	ClO_3^-	ClO_4^-
Absorpční pás (nm)	332,5	325	325	290-292	360	250-350	260	220-300	–	–

Energie potřebná k rozštěpení vazby $\text{N}=\text{N}$ rovnající se 418 kJ mol^{-1} je téměř o polovinu nižší než energie potřebná k destrukci vazby $\text{C}=\text{O}$ odpovídající 799 kJ mol^{-1} . Nabízí se tak vysvětlení ohledně poměrně rychlé dekolizace, ale o to obtížnější degradace zoxidovaných produktů [137]. Lze předpokládat možnost použití této metody i u barviv s obdobnou strukturou, jako je Direct Red 81, 23, 31 nebo Direct Orange 108 [134].

Vliv rychlosti dekolizace v prostředí různých elektrolytů při aplikaci 50% pulzního cyklu vůči 100 % byl porovnán na ploché BDDE se strukturovaným diamantem naneseným na strukturovaném křemíku. V prostředí chloridů se nejednalo o výrazně rozdílnou rychlost dekolizace, zatímco v případě síranů se při aplikaci 50% pulzního cyklu dekolizace značně zpomalila, což dokumentuje Obr. 32. Kinetická konstanta v prostředí chloridů v prvních 60 min klesla z hodnoty $1,21 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pouze na $8,23 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, zatímco v přítomnosti síranu se snížila až na $1,61 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ z původní hodnoty $8,62 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Prostředí elektrolytu při aplikaci pulzní techniky tudíž může hrát významnou roli z hlediska zajištění optimálních podmínek.



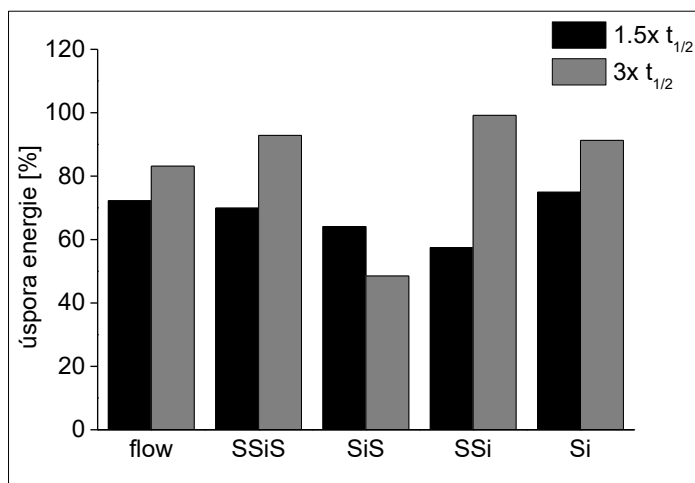
Obr. 32 Závislost absorbance na čase v průběhu elektrolyzy na BDD SSiS při napětí 20 V s počáteční koncentrací barviva DR 80 $c_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ v objemu 0,5 L v prostředí NaCl o počáteční koncentraci 5 g L^{-1} a Na_2SO_4 o počáteční koncentraci 7 g L^{-1} při aplikaci pracovního cyklu 100 % a 50 % při 25 °C a bez úpravy pH.

9. 1. 3 Aplikace potenciálových pulzů

Elektrochemická mineralizace v blízkosti termodynamických potenciálů je extrémně pomalá a v praxi dosažitelná pouze ojediněle. Při potenciálech vyšších, než termodynamický potenciál pro tvorbu kyslíku (1,23 V vs. SHE za standardních podmínek) lze zejména na BDDE mineralizovat organické látky v kratším čase. Daní za neselektivní oxidaci organických látek je však zvýšená spotřeba elektrické energie, a tudíž i celkových nákladů. K minimalizaci spotřeby elektrické energie byla testována technologie krátkých potenciálových pulzů ve spolupráci s Ing. Marianom Vojsom, PhD. na Slovenskej technickej univerzite v Bratislave. Hypotézou bylo zredukování energetických nároků aplikací pracovního cyklu poskytujícího cyklické pulzy o konstantním napětí, čímž by se snížila limitace přenosem transportu hmoty k elektrodě. Při zamezení přísunu energie se koncentrace polutantů v blízkosti povrchu elektrody v následku difuze zvýší, a poté je oxidace znovu obnovena. Sledován byl pracovní cyklus při aplikaci 100 %, 50 % a 20 % doby pulzu napětí.

Získané výsledky indikují výrazné energetické úspory dosahující až 97 % s použitím 20% pracovního cyklu. V tomto případě se poločas rozpadu chromoforu DR80 zvýšil 2,93násobně v porovnání se 100 %. Na Obr. 33 jsou znázorněny energetické úspory odpovídající 1,5 a 3násobnému prodloužení poločasu dekolorizace pro 50% a 20% pracovní cyklus. Je zřejmé, že dvojnásobné prodloužení poločasu nevede k stejně vysokým úsporám energie. Nejvyšší pokles energie odpovídající 1,73násobku byl dosažen pro SSi, následované SSi s hodnotou 1,33 a poté 1,22 pro Si a 1,15 pro průtokovou elektrodu. Na SiS elektrodě došlo dokonce k 1,32násobnému snížení energie v případě 50% pracovního cyklu, což mohlo

indikovat poškození elektrodového povrchu při aplikaci 20% pracovního cyklu. Z tohoto hlediska se jako nejekonomičtější jevila průtoková a Si elektroda při aplikaci 50% pracovního cyklu a při aplikaci 20% cyklu SSi a SSiS.



Obr. 33 Procentuální úspory energie v souvislosti s 1,5násobným a 3násobným prodloužením poločasu rozpadu chromoforu barviva DR80 o počáteční koncentraci 20 mg L^{-1} v $0,5 \text{ L}$ na různých typech elektrod.

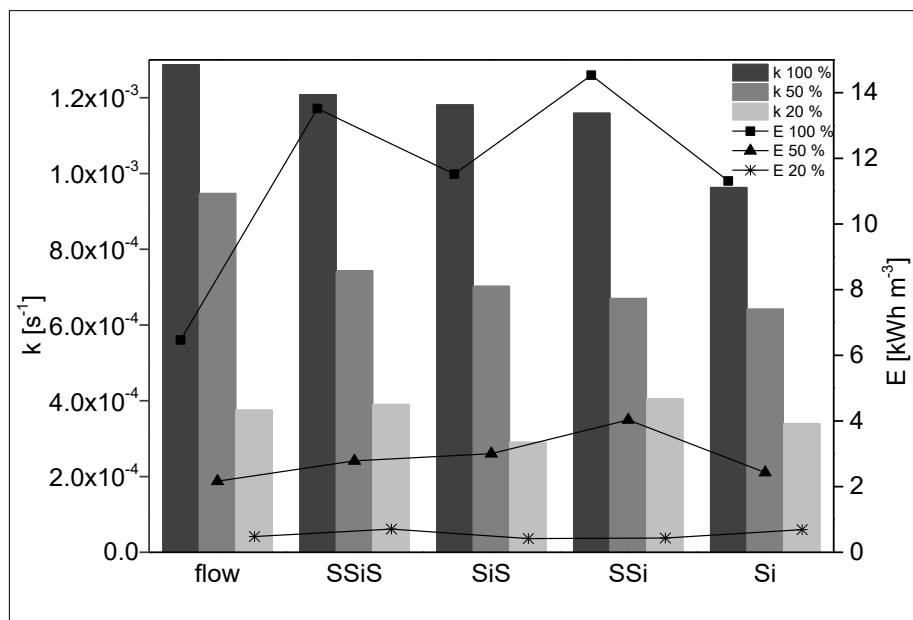
Další způsob pro porovnání energetických nároků potřebných k dekolorizaci je skrze parametr E_{EO} , o kterém je detailněji pojednáno v kapitole 3. 4 . Vypočtené hodnoty jsou sumarizovány v Tab. 8. Pro pracovní cyklus 50 % byla hodnota zhruba 3násobně nižší oproti 100 % a přibližně 15krát nižší pro pracovní cyklus 20 %. Současně s výraznými ekonomickými úsporami při aplikaci 20% pracovního cyklu se snižuje i výkon oxidace. Pro optimální výběr elektrodového povrchu a aplikovaného pracovního cyklu je proto potřebné mít na zřeteli současně jak cíl čištění odpadní vody, tak i ekonomické požadavky.

Tab. 8 Vypočtené hodnoty E_{EO} dle aplikovaného pracovního cyklu pro různé typy elektrod

elektroda	$E_{EO} [\text{kWh m}^{-3} \text{ řád}^{-1}]$ pro pracovní cyklus		
	100 %	50 %	20 %
průtoková	4,29	1,46	0,41
SSiS	7,16	2,40	0,58
SiS	6,24	1,82	0,39
SSi	8,02	2,43	0,34
Si	7,52	1,94	0,56

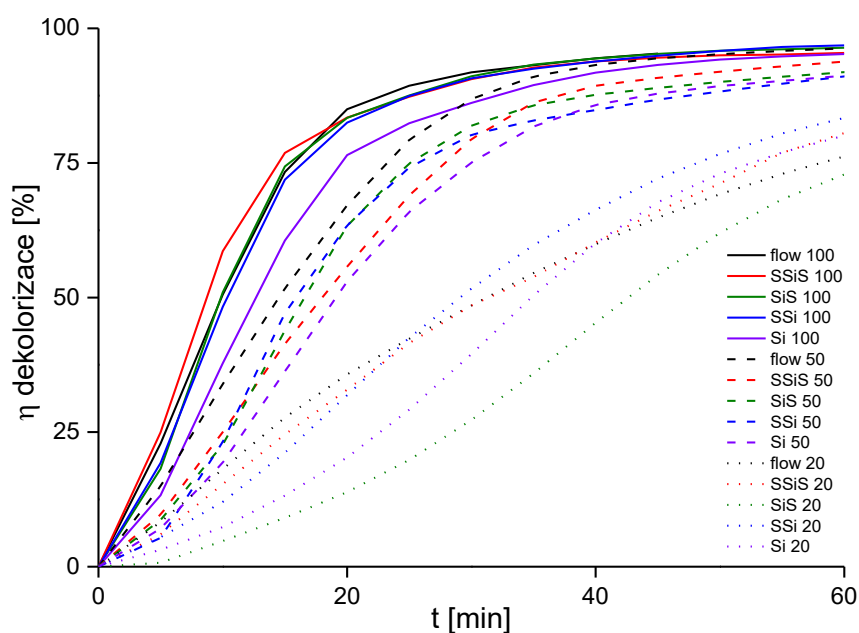
Nejrychlejší dekolorizace současně s nejnižší energetickou spotřebou byla nepochybně dosažena na průtokové elektrodě, při aplikaci 50% a 100% pracovního cyklu, což je znázorněno i na Obr. 34. Při aplikaci 20% pracovního cyklu se rozdíly z hlediska dekolorizace i energetických nároků mezi elektrodami zmenšily. Nejlepší výkon průtokové elektrody lze připsat pravděpodobně největšímu kontaktnímu povrchu omývaného modelovým roztokem.

Rovněž je možným důvodem nižší lokální pH v pórech elektrody [62]. Kinetické konstanty u ostatních elektrod se snižovaly v korelaci se snižujícím se mikrostrukturálním zvrásněním. Lze tedy konstatovat, že na rychlost odbarvení mají vliv makrostrukturální i mikrostrukturální rozdíly mezi elektrodami.



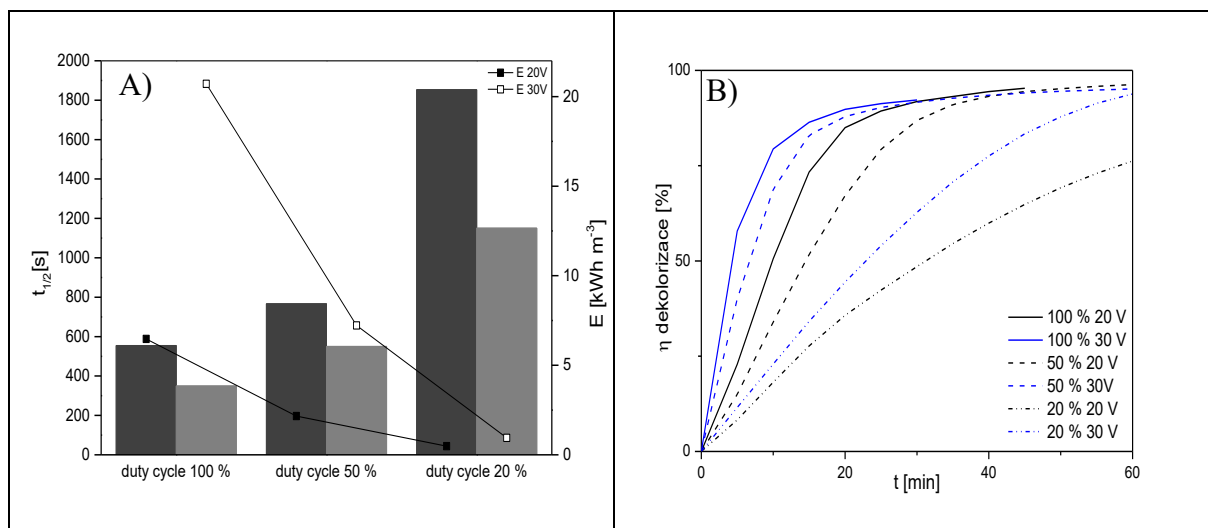
Obr. 34 Kinetické konstanty s náležitými hodnotami energetické spotřeby pro pracovní cyklus 100, 50 a 20 % získané při dekolorizaci roztoku obsahujícího DR80 o počáteční koncentraci 20 mg L⁻¹ na různých typech elektrod.

Účinnost odbarvení nad 95 % byla dosažena do 60 min na všech elektrodách při aplikaci pracovního cyklu o 100 %, což je znázorněno na Obr. 35. V případě průtokové elektrody, byl tento výsledek dosažen do 45 min. Zajímavým poznatkem je, že účinnost dekolorizace při 50% pracovním cyklu na průtokové elektrodě byla vyšší než při 100% pracovním cyklu na Si elektrodě. Lze tak poukázat na možnost energetických úspor v prospěch průtokové elektrody. Při aplikaci 50% pracovního cyklu byla v 60. minutě zaznamenána účinnost odbarvení v pořadí 96, 94, 92, 91, 91 % pro průtokovou, SSiS, SiS, SSi, Si elektrodu. Toto je pravděpodobně důsledek mikrostrukturálních rozdílů, přičemž podstatnou roli hraje i množství aktivních míst na elektrodě a rychlost přenosu náboje mezi elektrodou a polutantem. V případě 20% pracovního cyklu se dekolorizace pohybovala pouze v rozmezí od 73 do 83 %, ačkoliv pořadí elektrod se mírně změnilo. V tomto případě byla nejefektivnější SSi a nejméně SiS.



Obr. 35 Dekolorizace roztoku obsahujícího DR80 o počáteční koncentraci $c_0=20 \text{ mg L}^{-1}$ v průběhu 60 min v závislosti od aplikovaného pracovního cyklu na různých typech elektrod, zaznamenaná v prostředí chloridu sodného o $c_{\text{NaCl}}=5 \text{ g L}^{-1}$ v objemu 0,5 L při napětí 20 V a teplotě 25 °C.

Aplikované napětí má přímý vliv na výdaje, ačkoliv vyšší napětí může také vést k urychlení reakce. Pro možnost aplikace vyššího napětí bylo nutné koncentraci NaCl zdvojnásobit na 10 g L^{-1} . Na Obr. 36 A lze pozorovat, že při zvýšeném napětí se poločas rozpadu chromoforu snížil ve všech případech. Nutno však dodat, že bez aplikace pracovního cyklu, je dodaná energie zbytečně spotřebována na vedlejší reakce, kupříkladu reakce (4), (5), (20) a (22) uvedené v teoretické části. Na druhou stranu, při aplikaci 20% pracovního cyklu se energetické výdaje v korelaci s prodloužením času jeví jako zanedbatelné. Konkrétně se energetická spotřeba zvýší z $0,48$ na $0,98 \text{ kWh m}^{-3}$ v porovnání se 100% pracovním cyklem, kdy lze pozorovat prudký nárůst z $6,47$ na $20,71 \text{ kWh m}^{-3}$. I v případě 50% pracovního cyklu se dekolorizace při 30V zvýší, ačkoliv je doprovázena zvýšením elektrické spotřeby z $2,16 \text{ kWh m}^{-3}$ na $7,22 \text{ kWh m}^{-3}$. Energetická spotřeba je tudíž více než trojnásobná při 100% a 50% pracovním cyklu a méně než dvojnásobná při 20%, přičemž odpovídající poločasy reakcí se snížily 0,63; 0,72 a 0,62 násobně.



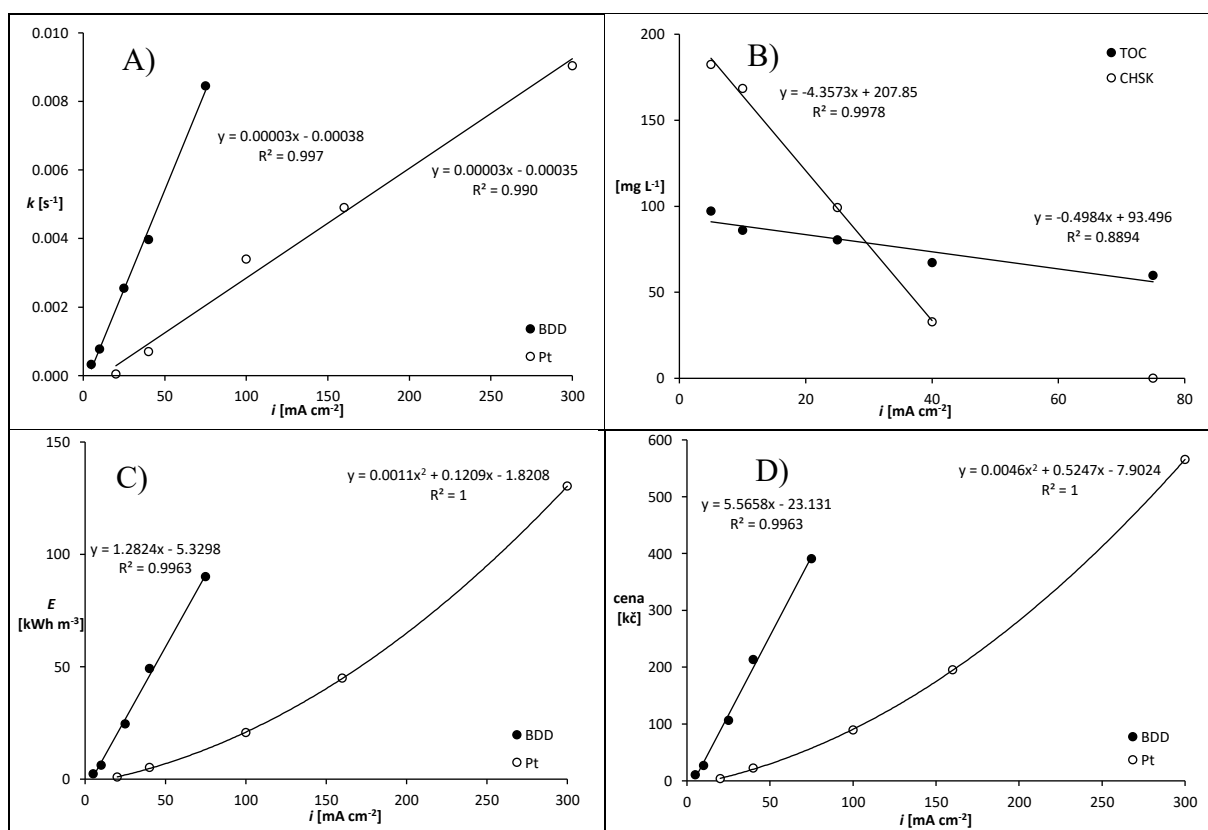
Obr. 36 A) Poločas reakce a energetické nároky v závislosti od aplikovaného napětí 20 nebo 30 V pro pracovní cyklus 100, 50 a 20 % a B) odpovídající dekolorizace roztoku obsahujícího DR80 o počáteční koncentraci $c_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ v průběhu 60 min v závislosti od aplikovaného pracovního cyklu a napětí 20 V nebo 30 V na průtokové BDD elektrodě, zaznamenaná v prostředí chloridu sodného o $c_{\text{NaCl}} = 5 \text{ g L}^{-1}$ případně 10 g L^{-1} v objemu $0,5 \text{ L}$ při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Z obrázku Obr. 36 B je očividné, že téměř kompletní dekolorizace je docílena do 60 minut ve všech případech kromě 20% pracovního cyklu při 20V. Také je patrné, že dekolorizace je dosažena rychleji při aplikaci vyššího napětí při 50 % než při nižším napětí bez pulzů, ačkoliv rozdíly mezi spotřebou energií jsou výraznější než v rozdílech dekolorizace. Hodnota E_{EO} poukazující na energetické nároky dekolorizace odpovídala při nižším napětí 4,29; 1,46 a 0,41 kWh řád⁻¹ a při vyšším napětí 12,55; 3,37 a 0,68 kWh řád⁻¹ sestupně pro pracovní cyklus 100 %, 50 % a 20 %. Z údajů vyplývá, že E_{EO} při pracovním napětí 30 V byla téměř trojnásobná pro 100 % pracovní cyklus; 2,31násobně vyšší pro 50 % pracovní cyklus a pouze 1,65násobná pro 20 % pracovní cyklus v porovnání s pracovním napětím 20 V. Rozdíly v energetické spotřebě jsou výraznější bez aplikace pracovního cyklu a zvyšování napětí nemusí nezbytně vést k lepším výsledkům.

9. 1. 4 Proudová hustota

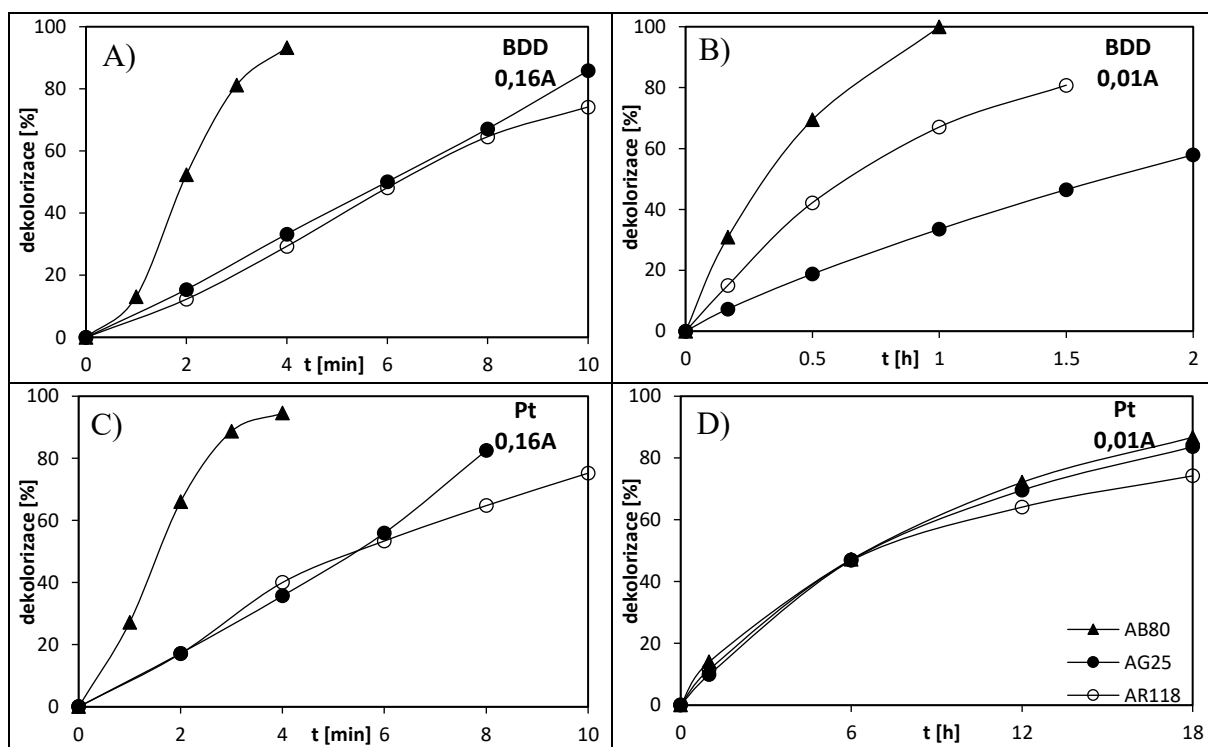
Aplikovaná proudová hustota, potažmo napětí, patří mezi významné parametry při čistícím procesu, poněvadž se obvykle jedná o jedinou přímo kontrolovatelnou veličinu. Efekt proudové hustoty na efektivitu čištění značně závisí na charakteru odpadní vody. Obvykle však neuvážené navyšování proudové hustoty vede k zbytečným energetickým výdajům v důsledku nechtěných vedlejších reakcí. Nároky na výdaje ve vztahu k požadovanému výsledku by tedy měly být důkladně zváženy, protože proudová hustota je jedním z parametrů vysoce ovlivňujících celkovou elektrickou spotřebu. Rychlost dekolorizace barviva Acid Blue 80 byla zhodnocena pro proudovou hustotu 5, 10, 25, 40 and 75 mA cm⁻² na BDD anodě

a pro 20, 40, 100, 160, 300 mA cm⁻² na Pt anodě. Tyto hodnoty odpovídaly procházejícímu proudu 20, 40, 100, 160, 300 mA na obou anodách. Lineární závislost mezi zvyšující se proudovou hustotou na obou anodách a odpovídajícími kinetickými konstantami je znázorněna na Obr. 37 A. Vliv proudové hustoty na degradaci barviva byl podrobněji sledován na BDD elektrodě v prostředí chloridů o c 5 g L⁻¹. Při každé proudové hustotě byla po 6 hodinách galvanostatické elektrolyzy provedena analýza CHSK a TOC. Výsledky jsou uvedené na Obr. 37 B. Počáteční a konečné hodnoty napětí, pH a vodivosti jsou v přílohách v Tab. 17. Zvýšením proudové hustoty bylo za stejný čas dosaženo výrazného poklesu CHSK i TOC s minimálními rozdíly ve tvorbě AOX. Hodnoty AOX se pohybovaly v rozmezí 16.8±3.3 mg L⁻¹. Odpovídající elektrická spotřeba dosahovala hodnot od 2 do 90 kWh m⁻³ pro BDD anodu a 1-130 kWh m⁻³ pro Pt anodu, což ukazuje Obr. 37 C. Při ceně 4,43 Kč za kWh jsou předpokládané náklady pro obě elektrody uvedené na Obr. 37 D. Lze tedy poukázat na značné rozdíly v nákladech při elektrochemickém čištění v závislosti od nastavených podmínek.



Obr. 37 A) Vztah mezi pozorovanou kinetickou konstantou k a proudovou hustotou i na BDD a Pt anodě B) hodnoty TOC a COD po 6 h nepřímé elektrochemické oxidace při různých proudových hustotách při pH=7 na BDD anodě C) závislost energetické spotřeby E na proudové hustotě pro BDD a Pt anodu D) cena odpovídající energetické spotřebě pro BDD a Pt anodu. Elektrolyza probíhala v přítomnosti NaCl o počáteční koncentraci barviva AB80 $c_0 = 3 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹, soli $c_{NaCl} = 5$ g L⁻¹, $V = 0,25$ L, $t = 25$ °C, $\lambda_{max} = 627$ nm.

Pro porovnání vlivu aplikované proudové hustoty, potažmo proudu, na dekolorizaci strukturně různých barviv byla udělána série experimentů na BDD, Pt a C anodě při vyšším proudu 0,16 A a nižším proudu 0,01 A v prostředí chloridů. Je vhodné podotknout, že C anoda se výrazně drolila při aplikaci vyššího proudu a při nízkém se jevila jako velice neefektivní. O této elektrodě bude proto blíže pojednáno až v kapitole o anodových materiálech 9. 1. 7 . Nejochotněji se odbarvovala AB80, zatímco AG25 a AR118 se odbarvovaly podobnou rychlostí, navzdory tomu, že AG25 je strukturně mnohem podobnější AB80. Liší se pouze o 4 methylové skupiny, které dle výsledků, mají výrazný vliv na kinetiku odbarvení. V prostředí chloridů se jako nejvhodnější pro dekolorizaci všech tří barviv jevila Pt elektroda při nejvyšším použitém proudu 0,16 A a v těsném závěsu za obdobných podmínek BDD anoda, viz Obr. 38 A a B. Nejkratší čas potřebný k odbarvení při 0,16 A byl 4 minuty. Větší rozdíl lze pozorovat při nižším proudu, kdy se na BDD povedlo odbarvení v rozmezí cca 1 h až 4 h, viz Obr. 38 C, zatímco na Pt anodě docházelo k výraznému prodloužení času, viz Obr. 38 D. Konkrétně se při 0,01 A na Pt anodě jednalo o čas 23 h. Pravděpodobně nedocházelo k tvorbě oxidačních forem chloru a povrch aktivních elektrod nebyl sám o sobě schopen efektivně oxidovat odolné vazby jako v případě neaktivní BDD anody. Tato BDD elektroda vykazovala nejvyšší účinnost i v prostředí síranů, kde jako jediná dokázala v rozumném čase odbarvit modelové roztoky, ačkoliv také pouze při vyšších aplikovaných proudech.

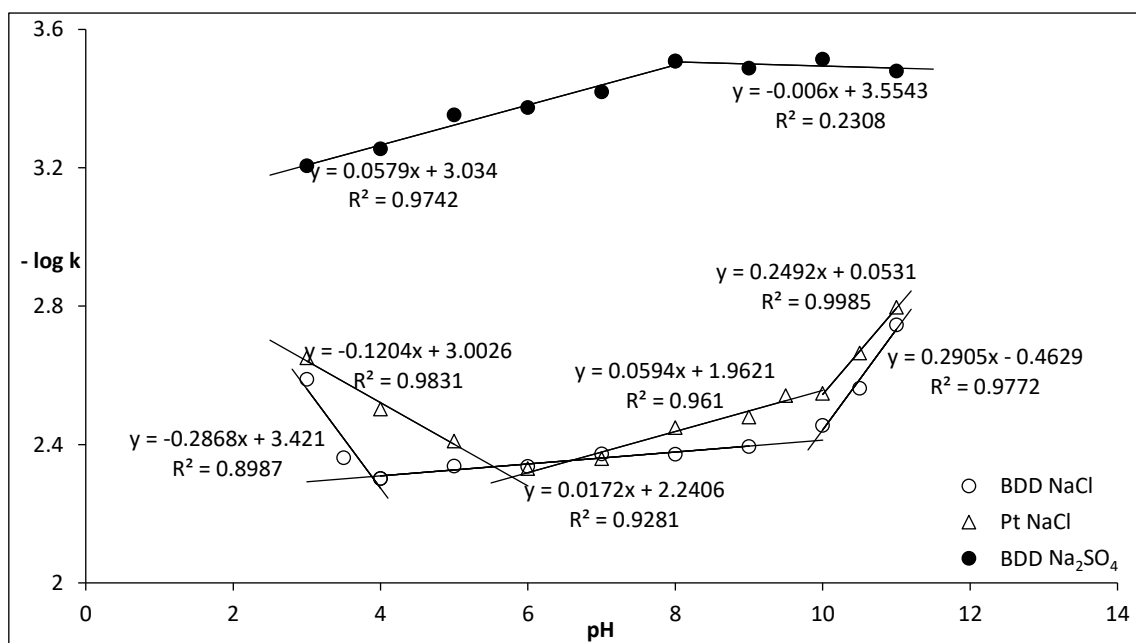


Obr. 38 Závislost dekolorizace na čase při použití BDD anody s aplikovaným proudem A) 0,16 A B) 0,01 A a při použití Pt anody s aplikovaným proudem C) 0,16 A D) 0,01 A s počáteční koncentrací barviva AB80, AG25 nebo AR118 rovné $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, soli $c_{\text{NaCl}} = 5 \text{ g L}^{-1}$, $V = 0,25 \text{ L}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

9. 1. 5 Hodnota pH

Vliv pH byl sledován v rozmezí 3,0-11,0. Měření probíhalo za galvanostatických podmínek a napětí fluktovalo mezi 7 až 13 V v závislosti od podmínek a použité elektrody. Proudová hustota byla přizpůsobena celkovému prošlému náboji, tudíž se rovnala $0,16 \text{ A cm}^{-2}$ pro Pt anodu a $0,04 \text{ A cm}^{-2}$ pro BDD anodu. Počáteční koncentrace NaCl odpovídající 5 g L^{-1} byla přibližně 285krát vyšší než koncentrace barviva Acid Blue 80 a počáteční koncentrace Na_2SO_4 přibližně 171násobně vyšší. Koncentrace oxidantů ve vztahu k barvivu byla tudíž v podstatě konstantní, vzhledem k jejich výraznému nadbytku, a reakce odpovídaly pseudoprvnímu řádu.

Obr. 39 popisuje záporný logaritmus získaných rychlostních konstant ve vztahu k pH pro obě elektrody. Nejvyšší rychlost na BDD elektrodě byla dosažena v oblasti pH od 4,0 po 9,0 s píkem blízcím se k 4,0 v prostředí NaCl. Optimální pH pro dekolorizaci na Pt anodě bylo kolem pH 6,0. Ve všech případech však byla dekolorizace v přítomnosti chloridů dosažena do 1 h a v případě síranů do 2 h, což demonstruje účinnost nepřímé elektrolýzy pro dekolorizaci, zejména v prostředí chloridů. Výsledky pro Pt anodu v elektrolytu se sírany nejsou uvedeny, poněvadž k dekolorizaci docházelo při o několik řádů pomalejší rychlosti.



Obr. 39 Vliv pH na rychlostní konstanty pseudoprvního řádu pozorován při elektrochemické dekolorizaci modelové odpadní vody na BDD a Pt anodě s počáteční koncentrací barviva AB80 $c_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, soli $c_{\text{NaCl}} = 5 \text{ g L}^{-1}$ a $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 7,3 \text{ g L}^{-1}$; $I = 0,16 \text{ A}$; $V = 0,25 \text{ L}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\lambda_{\text{max}} = 627 \text{ nm}$.

Vzorky byly odebrány přímo po dekolizaci, a poté po 6, 12 a 24 hodinách. Výsledky analýzy COD, AOX, TOC a TN v prostředí chloridů jsou předloženy v přehledné Tab. 9.

Tab. 9 Změny v hodnotách CHSK, TOC, TN a AOX v závislosti na pH při anodické oxidaci modelové odpadní vody obsahující AB80 s počáteční $c_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{CHSK}_0 = 268 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{TOC}_0 = 106,84 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{TN}_0 = 5,17 \text{ mg L}^{-1}$ a $\text{AOX}_0 \leq 0,05 \text{ mg L}^{-1}$.

t [h] pH	3	5	7	9	11
CHSK [mg L⁻¹] Pt BDD					
Odbarvení*	244 213	264 216	240 207	236 165	258 199
6	116 28,2	120 38,7	65,3 26,9	76,0 19,5	75,4 34,2
12	58,5 10,0	53,7 8,4	61,2 9,6	79,8 19,1	86,4 47,5
24	15,6 2,7	17,6 5,6	22,3 5,2	27,1 4,7	81,7 9,8
TOC [mg L⁻¹] Pt BDD					
Odbarvení*	104,3 101,1	105,2 105,5	103,6 100,6	96,7 103,4	101,5 104,8
6	70,1 41,4	80,8 66,9	77,8 64,6	77,2 66,8	102,9 66,8
12	64,3 27,9	63,8 28,2	65,4 29,9	76,2 36,9	96,8 54,1
24	38,1 11,2	35,8 14,6	34,6 19,3	42,2 18,5	82,7 25,2
TN [mg L⁻¹] Pt BDD					
Odbarvení*	5,20 5,16	5,11 5,03	5,13 5,14	4,97 5,15	5,18 5,11
6	3,42 2,14	3,73 3,56	3,76 3,52	3,92 3,63	5,14 3,69
12	3,23 1,33	3,27 1,35	3,14 1,41	4,70 1,77	5,04 3,03
24	1,81 0,58	1,79 0,71	1,89 1,02	2,18 0,97	4,18 1,41
AOX [mg L⁻¹] Pt BDD					
Odbarvení*	5,0 5,1	3,2 3,3	4,2 2,5	3,3 2,2	3,3 5,9
6	18,8 17,8	12,5 15,1	14,9 14,5	13,9 15,0	10,8 14,6
12	14,6 8,2	9,7 7,3	11,6 8,4	12,7 11,8	11,6 12,6
24	11,8 2,1	7,8 4,7	10,1 6,4	9,9 5,3	11,3 7,1

* Rychlost odbarvení byla ovlivněna pH a elektrodovým materiálem. Čas odbarvení modelové vody v pořadí od kyselého po alkalické pH na BDD anodě byl 0,37; 0,23; 0,20; 0,30; 0,63 h a na platinové anodě 0,30; 0,20; 0,22; 0,28; 0,57 h.

Obvykle s poklesem CHSK klesá i toxicita [138]. Po dekolizaci docházelo k poklesu CHSK i TOC napříč celým rozmezím pH na obou anodách. Získané hodnoty CHSK a TOC však byly více ovlivněny typem elektrody než pH. Chlorace AB80 a jejich degradačních produktů přispívala i k zvýšení parametru AOX, který kulminoval mezi 6 a 12 h elektro-oxidace s hodnotami 18-19 mg L⁻¹, poté byl zaznamenán pokles. Současně docházelo i ke snížení CHSK, TOC, i TN v důsledku oxidace a mineralizace organické hmoty. Po 24 h se AOX hodnoty snížili na 2 mg L⁻¹ na BDD při pH 3 a na 11,8 mg L⁻¹ při použití Pt anody. CHSK se snížilo o 99 % a TOC o 89,5 % na BDD anodě, zatím co na Pt anodě tyto hodnoty odpovídaly 94,2 % a 64,3 %.

Nepřímá elektrochemická oxidace v prostředí chloridů se účastní na degradaci AB80 bez ohledu na použitou anodu. Stejně tak na obou anodách vznikají AOX. Hodnota pH však ovlivňuje tvorbu oxidačních činidel vznikajících z chloru, a tudíž i tvorbu AOX. Ovlivňuje také

relativní zastoupení forem aktivního chloru a vedlejší reakce vedoucí k tvorbě chlornanů, chlorečnanů apod. Ty se tvoří zejména při nízkém pH. Navíc pH může mít vliv i na elektromigraci, což v konečném důsledku může ovlivnit i energetické nároky. Je vhodné zmínit, že pH roztoku není perfektně konstantní a rozdílné lokální hodnoty pH mohou být způsobeny i porézní strukturou anody [72].

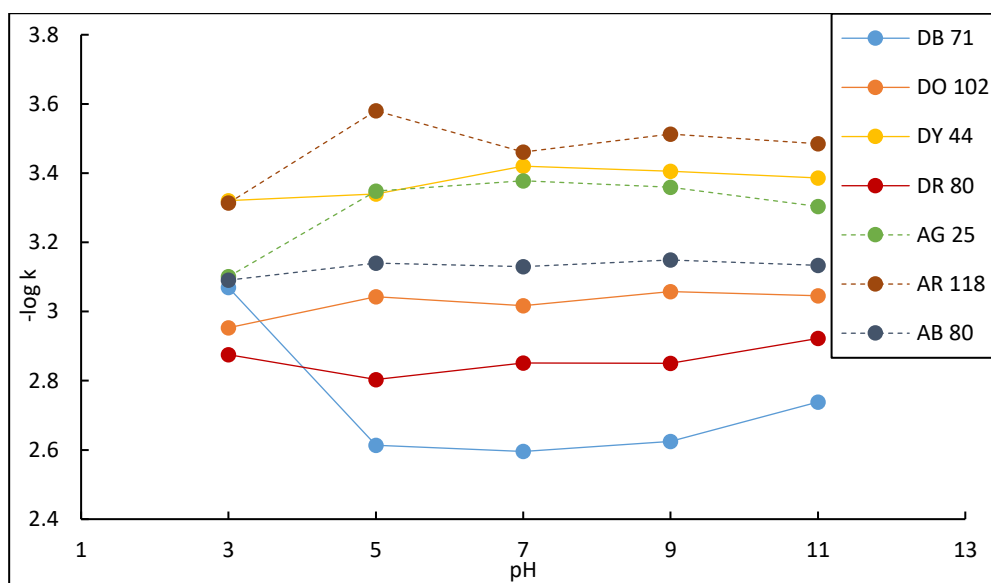
Naměřené výsledky poukazují na to, že pro modelový polutant AB80 optimální pH elektrolýzy odpovídá 3,0-7,0; kde dochází k rychlejší degradaci než tvorbě AOX. V tomto prostředí je dominujícím oxidačním činidlem chlor a kyselina chlorná. Chlormanové ionty vznikající v alkalickém prostředí, jsou schopné částečně oxidovat AB80. Se zvyšujícím se pH dochází ke zvýšení koncentrace i HCO_3^- and CO_3^{2-} iontů, které působí jako zhašče $\cdot\text{OH}$ a elektrochemický potenciál vznikajících uhličitanových radikálů $E^\circ = 1,60 \text{ V}$ při pH 8,4 a $E^\circ = 1,59 \text{ V}$ při pH 12,0 vede spíše k částečné a selektivní oxidaci než ke kompletní mineralizaci [68; 139]. Při alkalickém pH je rovněž víc náboje spotřebováno k nežádoucí tvorbě kyslíku, jelikož potenciál pro tvorbu kyslíku odpovídá 0,401 V v alkalickém prostředí na rozdíl od 1,229 V při kyselém pH [68]. Koncentrace $\cdot\text{OH}$ se snižuje i jejich reakcí s chloridovými ionty. Na druhou stranu, vznikající ClOH^- anionty jsou nestabilní a mohou vést i k produkci $\cdot\text{OH}$. Postupným vznikem odolných degradačních produktů nabývá oxidace prostřednictvím $\cdot\text{OH}$ v blízkosti elektrodového povrchu na důležitosti, což je předpokládaným důvodem celkově lepšího výkonu BDDE při delším průběhu elektrolýzy.

Na tomto místě je však vhodné podotknout, že reálné odpadní vody bývají komplexního charakteru, který může znemožňovat úpravu pH, tudíž korigování pH hodnoty by záviselo od konkrétních vlastností odpadní vody [93].

9. 1. 6 Vliv struktury barviva na rychlost dekolorizace

Míra vlivu pH se hodně odvíjí i od chemické struktury cílového kontaminantu a složení elektrolytu [140]. V některých případech je snadnější odbourání polutantu v protonované jindy v neprotonované formě [141]. Celkově však lze z grafu na Obr. 40 pozorovat, že vliv počátečního pH je v porovnání s chemickou strukturou zanedbatelný. Výraznější rozdíly byly dosaženy při pH 3,00, kdy docházelo k zpomalení odbarvení DB71. Experiment byl proveden opakovaně pro zamezení náhodné chyby. Průměrná kinetická konstanta byla $8,72 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ se standardní odchylkou $1,96 \cdot 10^{-5}$. Poločas rozpadu se v tomto případě zvedl téměř trojnásobně oproti neutrálnímu pH, a to z hodnoty 5,07 min na 14,97 min. Naproti tomu, kyselá barviva vykazovala v kyselém pH spíše opačný trend, tudíž urychlení rozpadu chromoforu. Konkrétní

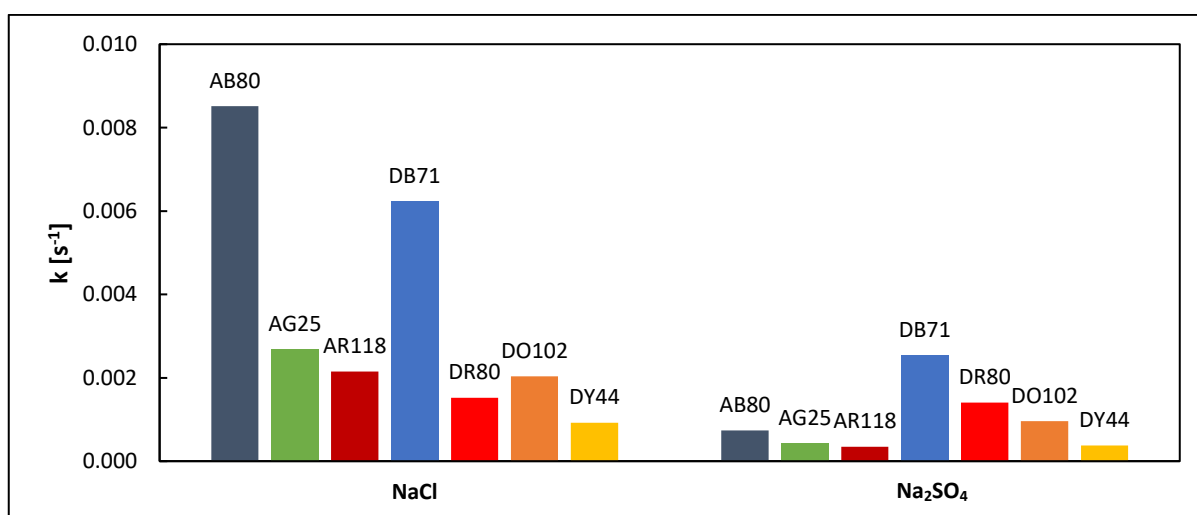
hodnoty kinetických konstant a poločasů pro jednotlivé hodnoty pH lze najít v příloze v Tab. 18. Posun pH po dekolorizaci ve směru k alkalickým oblastem byl zaznamenán u všech roztoků. K tomuto posunu docházelo relativně rychle, řádově v minutách. V případě, že počáteční pH odpovídalo hodnotě 3,00; posun do alkalické oblasti byl mírného charakteru, konečné hodnoty se pohybovaly mezi 3,04 a 3,55; zatímco při všech ostatních hodnotách pH bylo zaznamenáno konečné pH s hodnotou $10,47 \pm 0,69$. Důvodem je pravděpodobně vznik uhličitan-hydrogenuhličitanového pufru, který je schopen pufovat v oblasti pH 8,90-10,80; tudíž po prudkém nárůstu pH už nedochází k dalším výrazným změnám [142; 143].



Obr. 40 Vliv počátečního pH na rychlostní konstanty pseudoprvního řádu pozorován při elektrochemické dekolorizaci modelové odpadní vody se strukturálně rozličnými barvivy na BDD anodě s počáteční koncentrací soli $c_{Na_2SO_4} = 7,3 \text{ g L}^{-1}$; $I = 0,16 \text{ A}$; $V = 0,25 \text{ L}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Rozdíly v kinetických konstantách mezi strukturálně odlišnými barvivy v prostředí chloridů i síranů jsou patrné z Obr. 41. I drobné rozdíly v molekule barviva vedly k výrazným změnám v čase dekolorizace, což bylo možné pozorovat na AB80 a AG25. Liší se pouze čtyřmi methylovými skupinami, poločas rozpadu byl však více než dvounásobný. Vysvětlení lze hledat v pozitivním indukčním efektu methylové skupiny. Elektronová hustota benzenového jádra AB80 je vyšší a Hammettova konstanta σ methylové skupiny odpovídá $-0,069$ pro *meta* a $-0,170$ pro *para* pozici, tudíž ji reaktivní radikály napadají o něco ochotněji [144]. Naproti tomu DR80, které je v podstatě prodloužením řetězce DO102, nevede k výraznějšímu prodloužení v čase rozpadu. Lze tedy dedukovat, že vliv struktury polutantu má vliv na rychlost odbarvení jak v prostředí chloridů, tak i síranů. Pořadí odbourání barviv v rámci jednotlivých tříd se však s ohledem na použitý elektrolyt nemění. V případě kyselých barviv je nejnepříznivěji rozložitelná AB80 poté AG 25 a v těsném závěsu AR118. V případě barviv přímých se taky

nejméně odbourává modrá DB71 následovaná DR80 a DO102 s drobnými rozdíly v pořadí a posléze DY44. Přímá barviva jsou tedy náchylnější k degradaci, kromě DY44. Ze struktury tohoto barviva lze soudit, že po rozpadu karbamoylaminové skupiny mohou vznikat produkty absorbující ve stejné oblasti vlnových délek jako původní molekula barviva. Kinetická konstanta tedy pravděpodobně zahrnuje rozpad nejen chromoforu, ale i vznikajících rozkladných produktů, což může zvyšovat její skutečnou hodnotu. Hodnoty kinetických konstant a poločasů jsou opět uvedené v příloze v Tab. 19. Struktura organického barviva tudíž hraje důležitou roli z hlediska úspory času a ceny. Neselektivní charakter anodické oxidace na BDDE však poskytuje dezintegraci komplexních organických struktur díky synergickému efektu vznikajících oxidačních činidel v objemu roztoku a hydroxylových radikálů v blízkosti elektrodového povrchu.

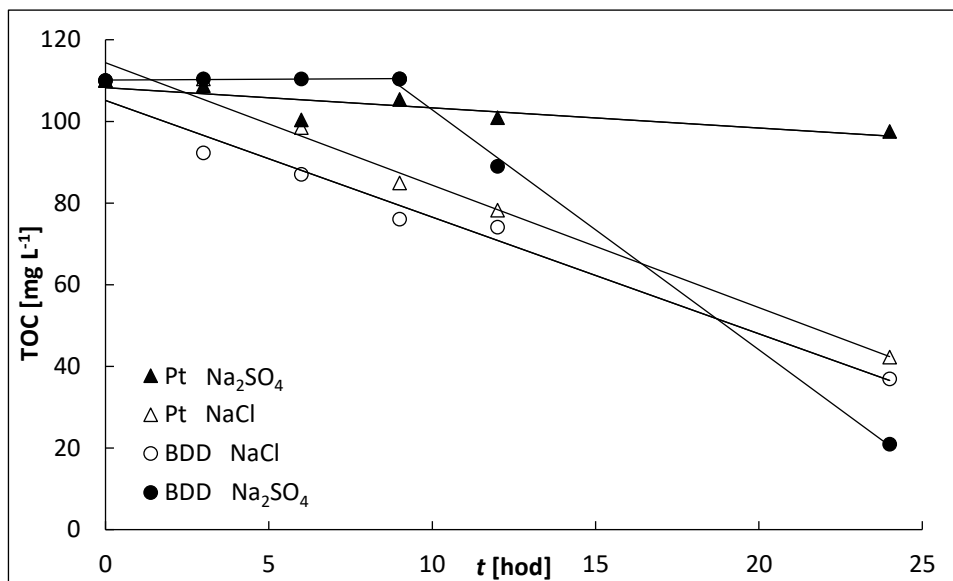


Obr. 41 Vliv struktury barviva na rychlostní konstanty pseudoprvního řádu pozorován při elektrochemické dekolorizaci modelové odpadní vody se strukturálně rozličnými barvivy na BDD anodě s počáteční koncentrací soli $c_{NaCl} = 5 \text{ g L}^{-1}$ nebo $c_{Na_2SO_4} = 7,3 \text{ g L}^{-1}$; $I = 0,16 \text{ A}$; $V = 0,25 \text{ L}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ při neutrálním pH.

9. 1. 7 Anodový materiál

Vliv anodového materiálu na čištění modelových odpadních vod byl sledován na BDD, Pt a C anodě. Jelikož C anoda nebyla schopná efektivně odstranit ani odbarvení, o čemž je pojednáno dále v textu, mineralizace barviva byla monitorována pouze pro BDD a Pt anodu. Nejhorší podmínky pro mineralizaci představovalo použití Pt anody v prostředí síranových iontů, viz Obr. 42. V tomto prostředí nedošlo téměř ani k úbytku absorbance vzorku při 267 nm po 24 hodinách. Za stejných podmínek proběhlo na BDD odbarvení přibližně do 2 hodin. Získané výsledky poukazují na mechanismus přímé oxidace na Pt anodě v prostředí síranových

iontů, jelikož v průběhu 24 hodin docházelo k mírnému lineárnímu snižování parametru TOC. Jednalo se o 11% pokles po 24 hodinách.



Obr. 42 Pokles parametru TOC v čase v závislosti od použitého anodového materiálu a elektrolytu při elektrochemické dekolorizaci modelové odpadní vody na BDD a Pt anodě s počáteční koncentrací barviva AB80 $c_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, soli $c_{\text{NaCl}} = 5 \text{ g L}^{-1}$ a $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 7,3 \text{ g L}^{-1}$; $I = 0,16 \text{ A}$; $V = 0,25 \text{ L}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

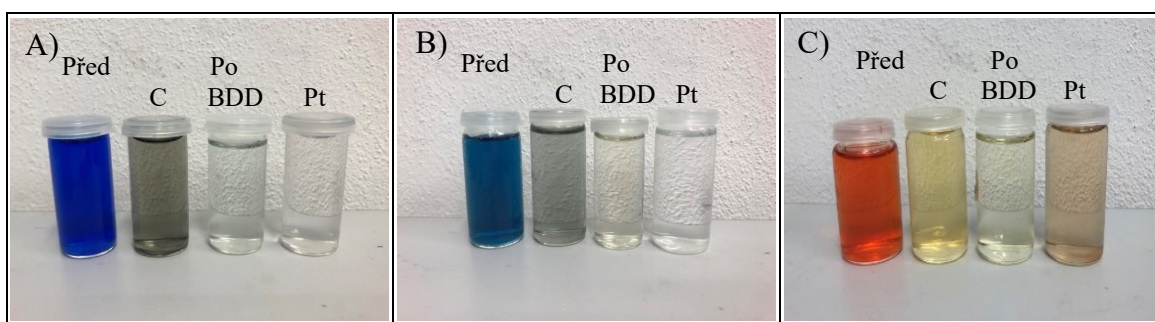
Na tomto místě je vhodné podotknout, že aktivní anody obecně nevedou k tvorbě síranových radikálů [145]. Na druhou stranu na neaktivní BDD anodě v prostředí síranů byl zaznamenán nejvýraznější pokles TOC o 81 %, i když v první polovině doby reakce docházelo k rychlejšímu úbytku v prostředí chloridů. Po 24 hodinách byl však zaznamenán pokles o 66 % pro BDD anodu a o trochu nižší 62 % na Pt anodě.

Neměnný charakter TOC v průběhu prvních 10 hodin následovaný strmým poklesem v přítomnosti síranů indikuje, že organická struktura barviva je v počátcích pouze oxidovaná, případně degradovaná na menší organické struktury, bez uvolňování CO_2 . Organický obsah vyjádřený parametrem TOC tudíž zůstává stejný a rozpad na anorganické sloučeniny uhlíku je pozorován až v pozdějších fázích elektrolyzy. V případě chloridů lze oxidaci spojenou s uvolňováním anorganických sloučenin pozorovat již od počátku. S prodlouženou elektrolyzou mohou vznikat chlorované produkty odolnější k degradaci, což vysvětluje nižší pokles hodnoty TOC v porovnání se síranu po 24 hodinách.

Vliv počátečního pH je při takové dlouhé elektrolyze téměř zanedbatelný a nemá výrazný vliv na snižování CHSK. Lze to vysvětlit tím, že i když je počáteční pH různorodé, ustaluje na alkalických hodnotách pravděpodobně v důsledku tvorby hydrogenuhličitanového pufrovacího systému [142; 143]. Dalším důvodem může být snížení koncentrace H^+ iontů v důsledku tvorby H_2 na katodě, což vede ke zvýšení pH v původně kyselých roztocích. Snížení pH v alkalických oblastech zas může být odůvodněno reakcí hydroxylového iontu

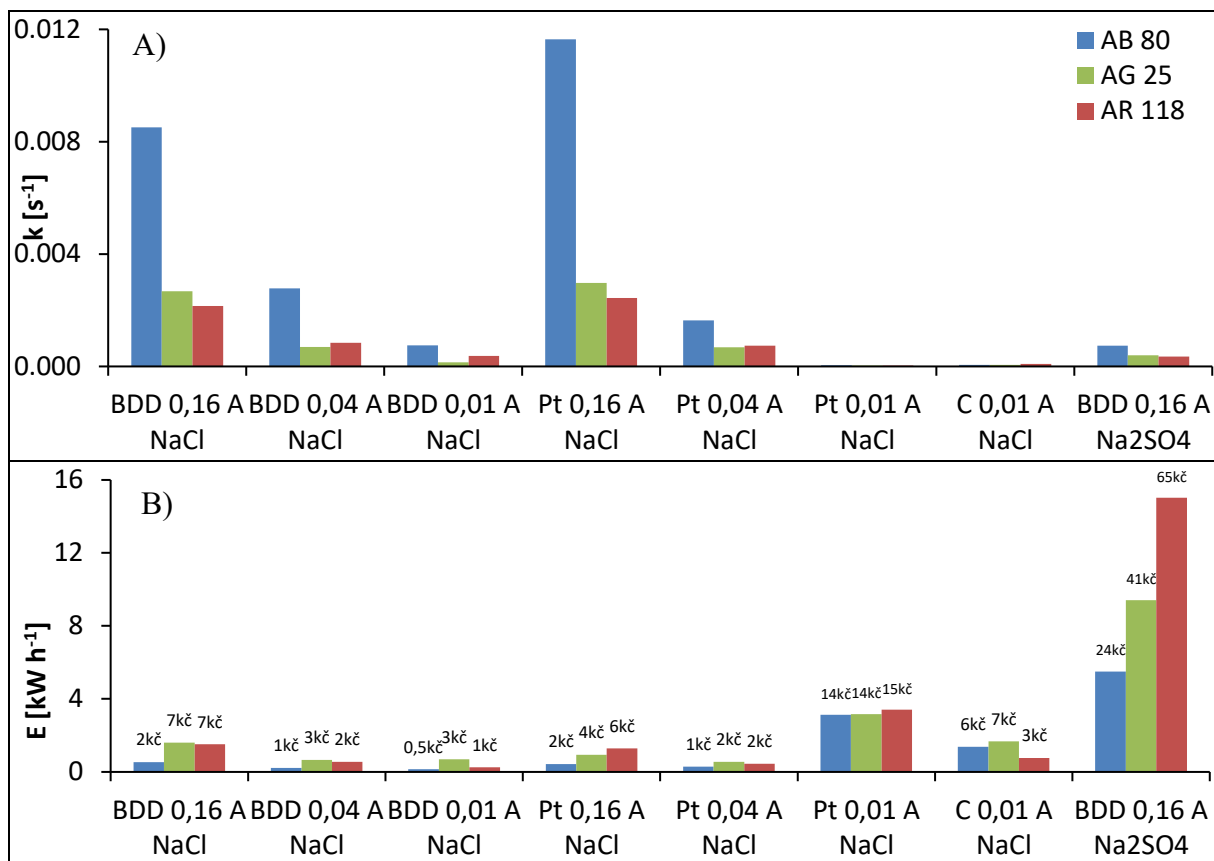
se vznikajícím CO₂ a tvorbou pufu [146; 147]. Konkrétní hodnoty pH, vodivosti κ a napětí U jsou uvedeny v příloze v Tab. 20.

V prostředí chloridů byl zkoumán i vliv tvorby AOX, konkrétně po odbarvení roztoku při 0,01 A s původní koncentrací AB80 rovnající se 67,00 mg L⁻¹. Nejméně chlorovaných látek vznikalo při použití Pt anody. Hodnota AOX odpovídala 2,44 mg L⁻¹. Následovala BDD anoda s hodnotou 4,50 mg L⁻¹ a C anoda s 4,74 mg L⁻¹. Prodloužením elektrolýzy však hodnoty AOX klesají současně s parametry CHSK a TOC jak bylo uvedeno v předešlé kapitole 9. 1. 5 . Na Obr. 43 lze vizuálně sledovat výsledky odbarvení při použití jednotlivých anod. Lze pozorovat i neschopnost uhlíkové elektrody kompletně odstranit zbarvení a také vznik šedého odstínu způsobeného pravděpodobně rozpadem elektrody. Naopak, v případě BDD a Pt anody zejména při antrachinonových barvivech, byly dosaženy velice uspokojivé výsledky.



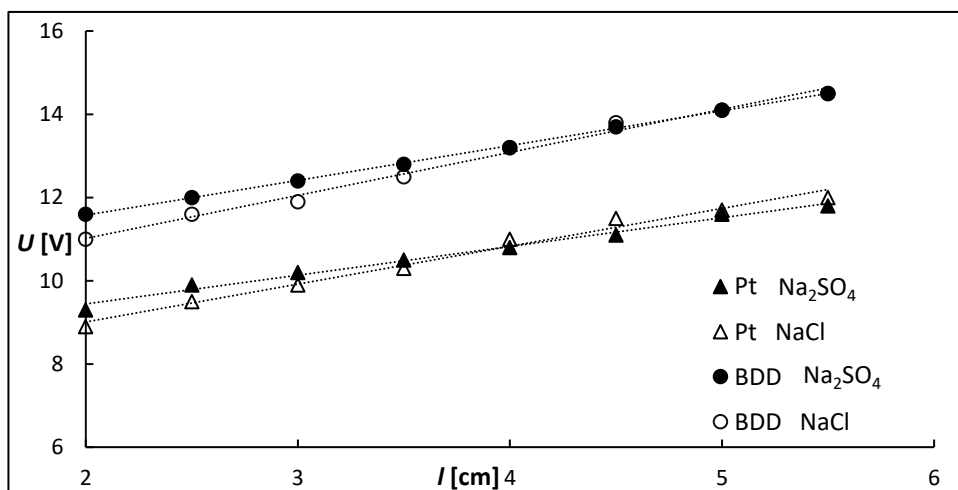
Obr. 43 Fotografie roztoků získaných před a po odbarvení A) AB80 B) AG25 C) AR118 na C, BDD, Pt anodě při $I=0,01$ A s počáteční koncentrací barviva 1.10^{-4} mol L⁻¹, soli $c_{NaCl} = 5$ g L⁻¹; $V = 0,25$ L; $t=25$ °C

Tyto výsledky jsou podloženy daty ve formě grafu na Obr. 44 A, kde lze pozorovat výrazný pokles kinetických konstant na aktivních anodách při aplikaci nižšího proudu a také relativně pomalou degradaci v prostředí síranů na BDD anodě. Na dalších elektrodách by bylo odbarvení extrémně zdlouhavé a neekonomické, z tohoto důvodu nebyly experimenty dokončené. I když v případě BDD anody v prostředí síranů bylo dosaženo odbarvení, nejevilo se ekonomickým z hlediska nároků na energii, zejména v porovnání s prostředím chloridů, viz Obr. 44 B. Výhodou elektrolýzy pouze v prostředí síranů, je jednoznačně zamezení tvorby AOX. Proto je vhodné hledat způsoby snižující energetické nároky.



Obr. 44 A) Vliv anodového materiálu, aplikovaného proudu a prostředí elektrolytu na rychlostní konstanty pseudoprvního řádu pozorován při elektrochemické dekolorizaci modelové odpadní vody s počáteční koncentrací barviva $c_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, soli $c_{\text{NaCl}} = 5 \text{ g L}^{-1}$ a $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 7,3 \text{ g L}^{-1}$; v objemu $V = 0,25 \text{ L}$ při $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; B) Zhodnocení energetické spotřeby pro uvedené experimenty při ceně 4,43 Kč za kWh

Jedním ze způsobů, jak lze snížit energetické výdaje, je zmenšení vzdálenosti mezi elektrodami, což lze vidět na Obr. 45. V naší laboratoři konstrukce elektrod nedovolovala vzdálenost mezi středy elektrod nižší než 2 cm, ačkoliv v technologické praxi lze vytvořit konstrukce

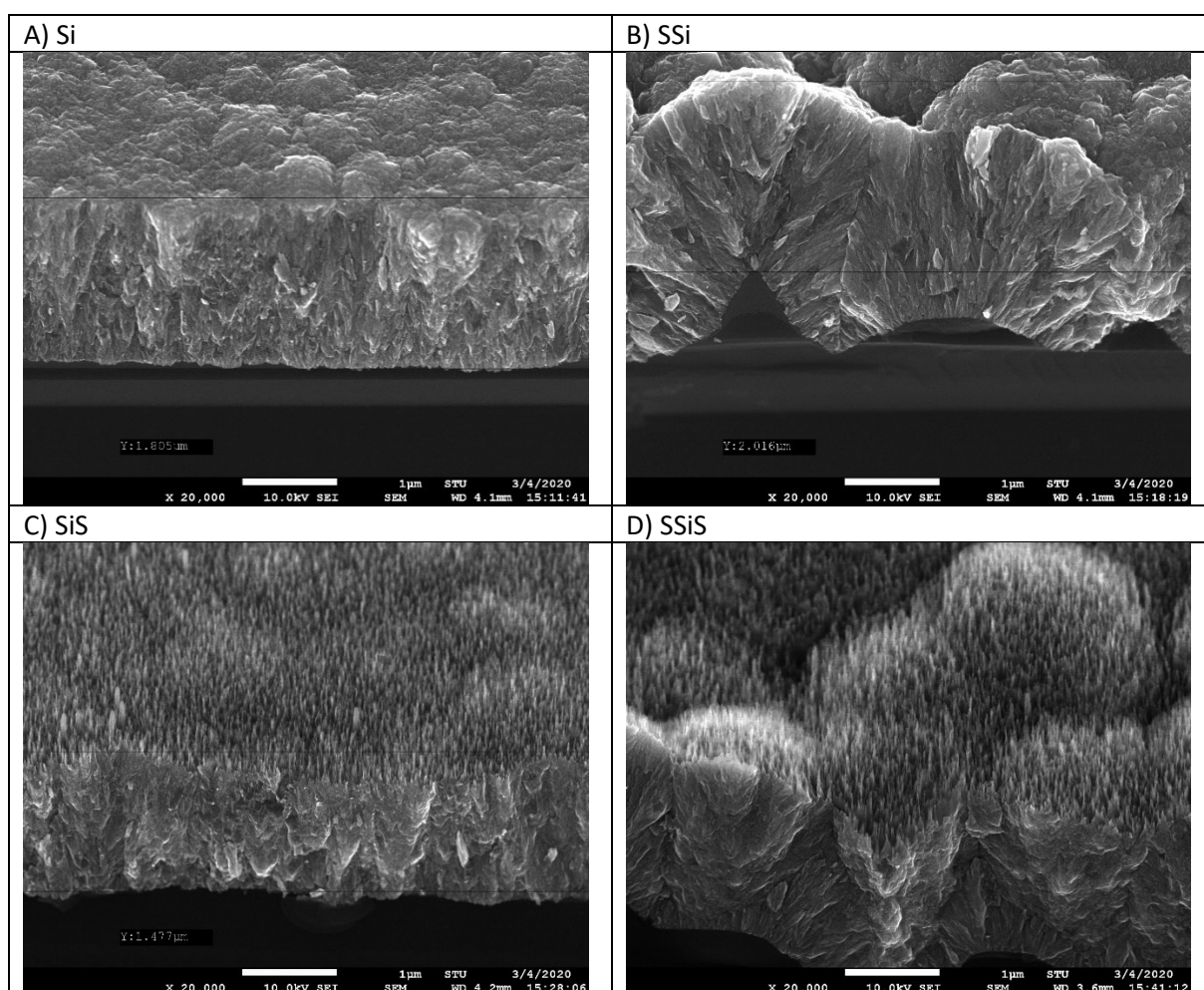


Obr. 45 Závislost napětí cely na vzájemné vzdálenosti elektrod měřeno v průběhu elektrolýzy modelového roztoku s koncentrací síranů $c_0 = 7,28 \text{ g dm}^{-3}$ a chloridů $c_0 = 5,00 \text{ g dm}^{-3}$, $V = 0,25 \text{ dm}^3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ na Pt a BDD anodě s konstantním $I = 0,16 \text{ A}$.

umožňující menší vzdálenost, což by snížilo ekonomické nároky v ještě větší míře. O dalších způsobech je pojednáno v jiných kapitolách experimentální části, zejména v kapitole 9. 1. 3

9. 1. 8 Mikrostruktura a makrostruktura anodového materiálu

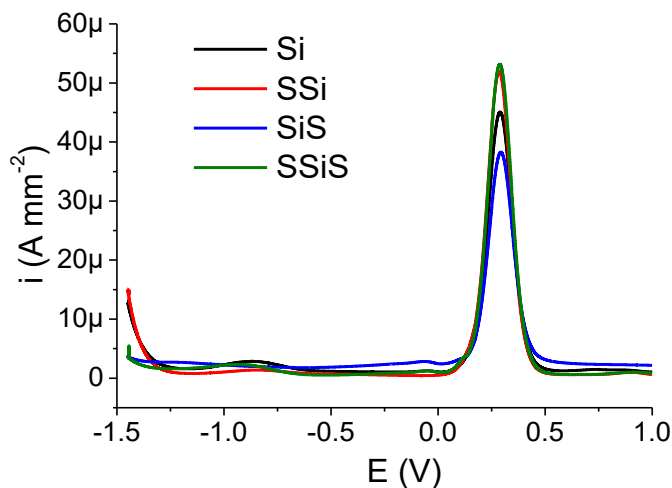
Povrch elektrody představuje klíčový prvek při tvorbě oxidačních činidel, tudíž jeho mikrostruktura byla podrobně studována. Na pracovišti STU v týmu Ing. Mariána Vojsa, Ph.D. byly zkonstruovány čtyři typy plochých elektrod. Jednalo se o kombinace strukturovaného křemíkového substrátu se strukturovaným diamantovým filmem (SSiS), strukturovaného křemíkového substrátu s nestruturovaným diamantovým filmem (SSi), nestruturovaného křemíkového substrátu se strukturovaným diamantovým filmem (SiS) a nestruturovaného křemíkového substrátu s nestruturovaným diamantovým filmem (Si). Strukturální rozdíly těchto elektrod byly zaznamenány rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM), viz Obr. 46. Již z obrázků je patrné, že strukturování křemíkového podkladu a uhlíku by mělo napomoci ke zvětšení povrchu.



Obr. 46 Záznam ze SEM A) nestruturovaného křemíkového substrátu s nestruturovaným diamantovým filmem B) strukturovaného křemíkového substrátu s nestruturovaným diamantovým filmem C) nestruturovaného křemíkového substrátu se strukturovaným diamantovým filmem D) strukturovaného křemíkového substrátu se strukturovaným diamantovým filmem

Přesné určení aktivních míst na 1 mm² elektrody bylo dosaženo pomocí rozpouštěcí voltametrie se čtvercovými vlnami (SWASV z angl. Square Wave Anodic Stripping

Voltammetry). Principem této metody je akumulace molekul $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ na aktivní místa elektrody, které jsou poté stripovány postupnou změnou potenciálu a zaznamenání anodického píku [148]. Záznamy píků jsou na Obr. 47.



Obr. 47 Anodické píky získané pro každý povrch BDDE v průběhu SWASV roztoku $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ o koncentraci $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ v $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ roztoku KCl v rozmezí potenciálů $-1,5 \text{ V}$ až $1,5 \text{ V}$ s krokem 1 mV , modelační amplitudou 50 mV , frekvencí 50 Hz , potenciálem akumulace $E_{akum} = -1,5 \text{ V}$, referenční Ag/AgCl elektrodou a časem $t_{akum} = 240 \text{ s}$.

Porovnáním plochy a výšky píku s hodnotami získanými na nestrukturované anodě bylo zjištěno procento aktivní plochy vůči nestrukturované anodě. Tab. 10 indikuje, že strukturovaný křemíkový substrát přispívá ke zvýšení počtu aktivních míst na anodě v definované ploše, což může zvýšit povrch až o 15-19 % pro SSi a SSiS v porovnání s Si. Tyto mikrostrukturální změny mohou vést k rychlejší oxidaci na povrchu těchto elektrod.

Tab. 10 Relativní porovnání plochy a výšky píku mezi jednotlivými elektrodovými substráty

Substrát	Relativní porovnání plochy píku (%)	Relativní porovnání výšky píku (%)
Si	100	100
SSi	115	117
Sis	87	85
SSis	116	119

Nejenom plocha s aktivními místy, ale i rychlost elektronového přenosu ovlivňuje celkový výkon elektrody. Koeficient rychlosti elektronového přenosu k^0 (cm s^{-1}) byl vypočten dle vztahu (42) pro každou elektrodu [149]. V tomto vztahu vystupuje kinetický parametr Ψ , difuzní koeficient D ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), množství vyměněných elektronů n a rychlost skenu ν (mV s^{-1}). Hodnota D dle literatury [150] odpovídala $6,0(\pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pro $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $7,5(\pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pro $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

$$k^0 = \Psi \left(\frac{\pi D n F \nu}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (42)$$

Prvně bylo nutné určit kinetický parametr Ψ dle vztahu (43), závisící na hodnotě rozdílů maxima a minima píku ΔE_p (mV), které lze najít v přílohách v Tab. 21, spolu s obrázky z cyklické voltametrie (CV) Obr. 58 a Obr. 59.

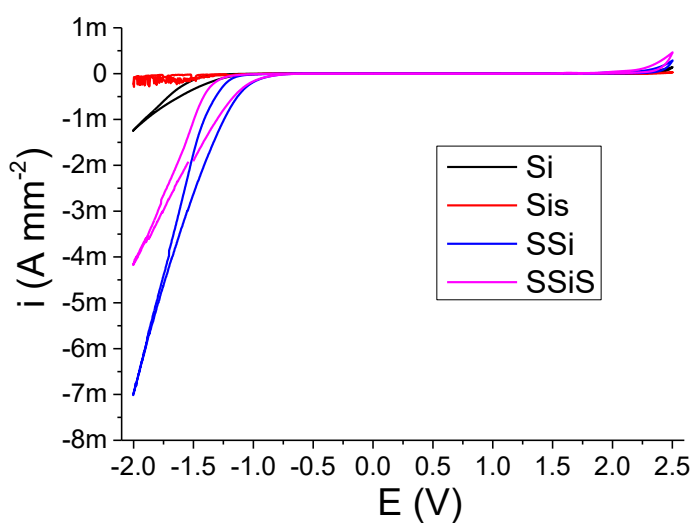
$$\Psi = \frac{(-0.6288 + 0.0021 X)}{(1 - 0.017 X)} \quad (43)$$

Výsledky jsou sumarizovány v Tab. 11. Sice se aktivní povrch SiS jevil jako nejmenší, rychlost elektronového přenosu vykazovala nejvyšší hodnotu, následována SSiS, Si a SSi.

Tab. 11 Hodnoty kinetického parametru Ψ a koeficient rychlosti elektronového přenosu k^0 vypočten pro každý elektrodový substrát z dat získaných v průběhu CV.

substrát	E_a [mV]	E_c [mV]	ΔE_p [mV]	kinetický parametr Ψ	rychlost elektronového přenosu k^0 [cm s^{-1}]
Si	336.0	252.4	83.7	1.074	9.28E-03
Sis	331.1	254.8	76.2	1.584	1.37E-02
SSi	328.6	220.6	108.0	0.481	4.16E-03
SSiS	338.4	257.2	81.2	1.208	1.04E-02

Pro další charakterizaci elektrod bylo zaznamenáno i potenciálové okno prostřednictvím CV na zařízení Autolab PGSTAT 128N, viz Obr. 48. Elektrody by tudíž mohly být použity nejen pro degradační, ale i pro analytické účely, jelikož pracovní rozsah se pohyboval od - 1.0 V až po 2 V pro všechny substráty.



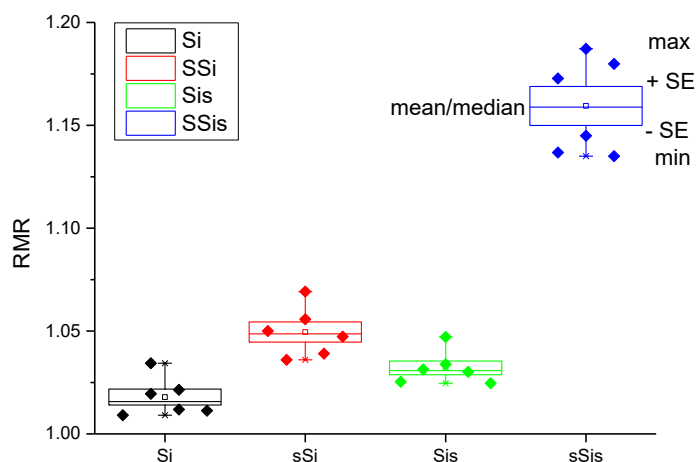
Obr. 48 Potenciálové okno pro každou elektrodu měřeno CV v $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ roztoku H_2SO_4 , v rozmezí potenciálů od -2 V do 2,5 V rychlostí 100 mV s^{-1} vůči referenční Ag/AgCl elektrodě.

Zvětšení plochy povrchu bylo určeno na základě relativního prodloužení linií topografie vůči analyzované vzdálenosti (RMR) a pro jednotlivé vzorky byla dobře reprodukovatelná, což lze vidět na hodnotách SE uvedené v Tab. 12. V tabulce jsou rovněž uvedené plochy používaných anod odvozené z měření topografie povrchu. Mocnině stanoveného prodloužení linie pak odpovídá zvětšení plochy (RMR^2) od 3,6 % po 34,4 %.

Tab. 12 Statistické hodnoty relativního prodloužení RMR a jeho kvadrátu jako hodnoty odpovídající zvětšení plochy pro jednotlivé vzorky a s konkrétní plochou používaných anod

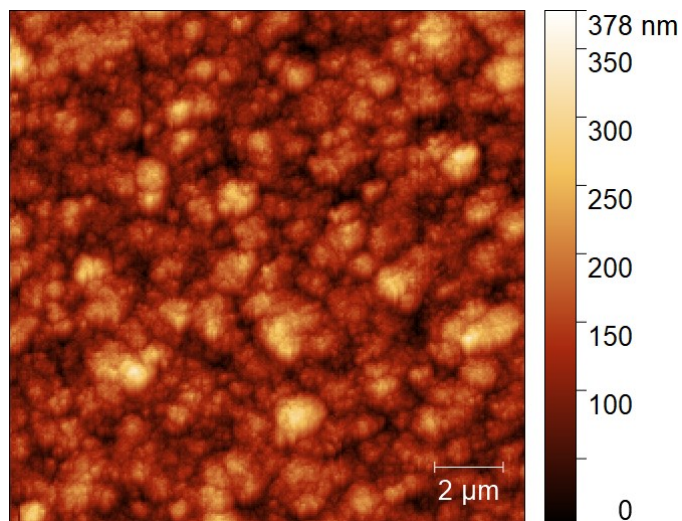
Vzorek	Průměrná hodnota	Standardní chyba průměrné hodnoty SE	Minimum	Medián	Maximum	RMR ²	Plocha anody [cm ²]
Si	1,018	0,004	1,009	1,016	1,034	1,036	4,144
SSi	1,050	0,005	1,036	1,049	1,069	1,102	4,408
Sis	1,032	0,003	1,025	1,031	1,047	1,065	4,260
SSis	1,159	0,009	1,135	1,159	1,187	1,344	5,376

Tato data byly graficky přehledně zpracována, viz Obr. 49.



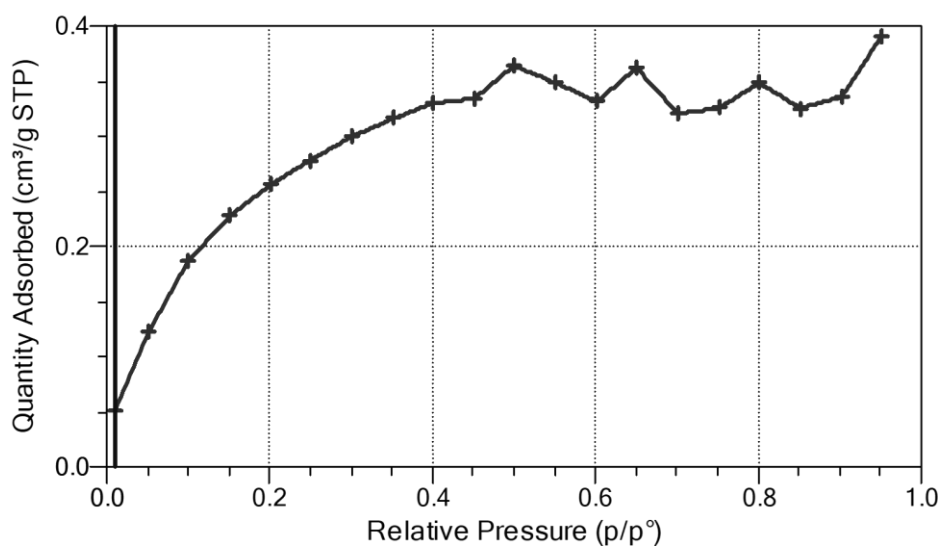
Obr. 49 Relativní prodloužení topografií povrchů oproti délce analyzovaného profilu RMR pro různé vzorky (experimentální hodnoty minimální a maximální, statistické hodnoty průměru a mediánu vč. standardní chyby průměrné hodnoty (SE))

Pro ověření postupu byl vzorek Si analyzován i pomocí AFM, viz Obr. 50. Hodnoty relativního zvýšení plochy mezi stanovením z linie na škále 100 μm odpovídaly 3,6 % a pomocí AFM na škále 15 μm 4,1 %.



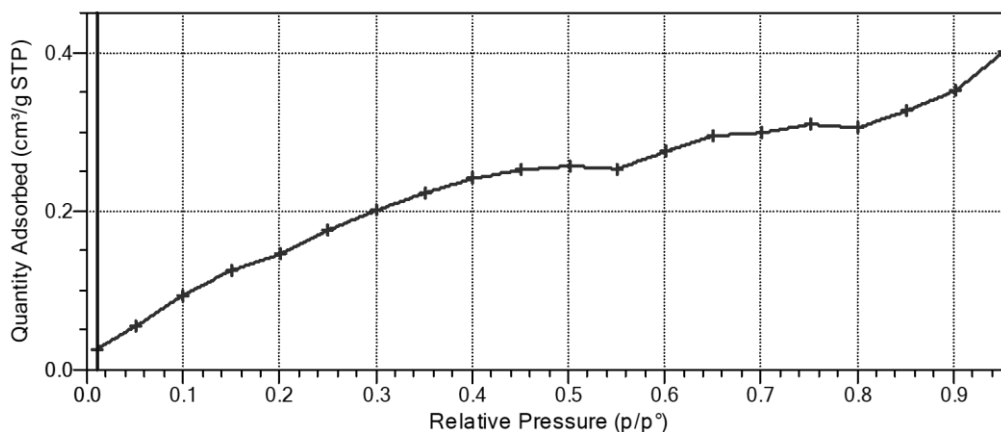
Obr. 50 Ukázka povrchu elektrody vzorku Si zobrazená pomocí mikroskopu atomárních sil se zvětšením povrchu o 4,1 % oproti analyzované ploše

Analyzované byly i dva typy průtokových elektrod, které se lišily zejména velikostí pórů v makrostruktúře. Plocha povrchu průtokové elektrody s většími póry vyhodnocena metodou BET odpovídala $1,0738 \pm 0,0217 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Vzhledem k hmotnosti elektrody 6,572 g byl následně povrch elektrody vypočten na $7,0574 \pm 0,1426 \text{ m}^2$ resp. $70574,43 \pm 1426,21 \text{ cm}^2$. Naměřená data jsou zobrazena na Obr. 51.



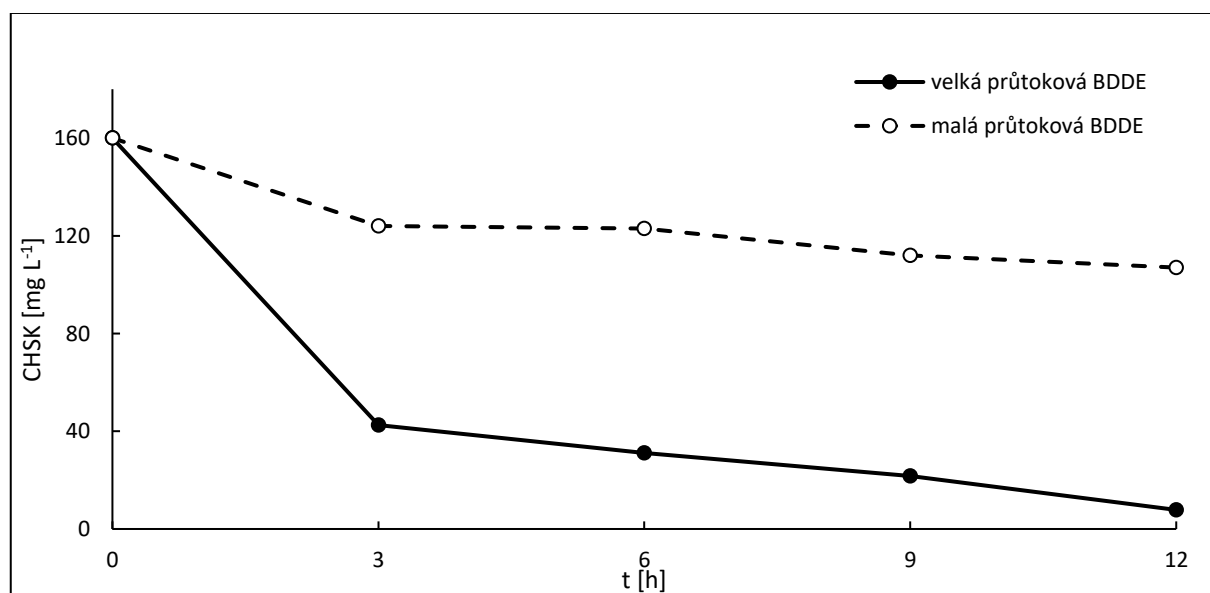
Obr. 51 Adsorpční izoterma pro průtokovou elektrodu s většími póry

Plocha povrchu průtokové elektrody s menšími póry odpovídala $0,7860 \pm 0,0178 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tudíž byla o 26,80 % menší v porovnání s předešlou elektrodou. Z hmotnosti elektrody 6,7920 g byl určen povrch elektrody $5,3385 \pm 0,1209 \text{ m}^2$ resp. $53385,12 \pm 1208,98 \text{ cm}^2$. Data z měření jsou zobrazena na Obr. 52.



Obr. 52 Adsorpční izoterma pro průtokovou elektrodu s menšími póry

Velikost průměru průtokové elektrody měl také vliv na rychlost degradace DR80, o čemž svědčí výrazně rychlejší pokles CHSK na elektrodě s větším průměrem, viz Obr. 53. Nejvýraznější rozdíl lze pozorovat v prvních 3 hodinách, kdy došlo k poklesu pouze o 22 % na menší anodě, zatím co na větší anodě se CHSK snížilo až o 73,5 %.

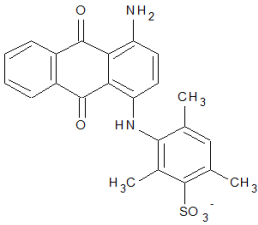
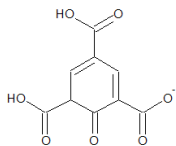
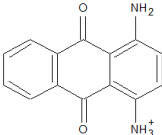
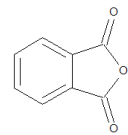
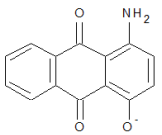
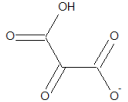
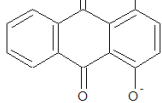
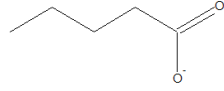
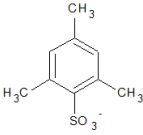
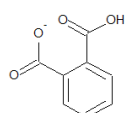
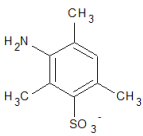
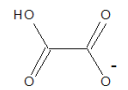
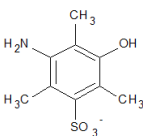


Obr. 53 Pokles CHSK v čase na průtokových elektrodách o různém průměru zaznamenan při elektrolyze roztoku DR80 s počáteční koncentrací $c_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ v prostředí NaCl ($1,5 \text{ g L}^{-1}$) s Na_2SO_4 ($3,5 \text{ g L}^{-1}$) v objemu $0,5 \text{ L}$ při napětí 20 V

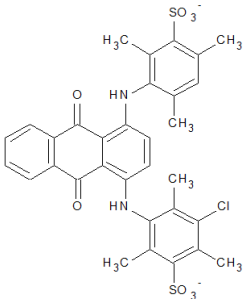
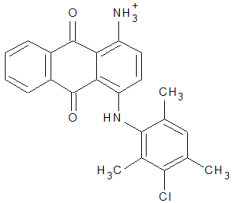
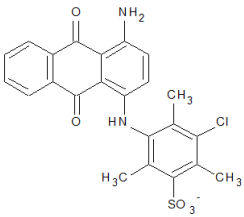
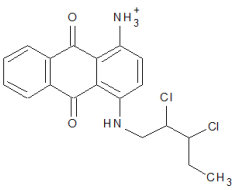
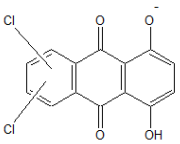
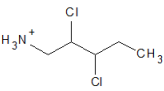
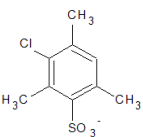
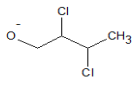
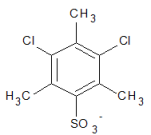
9. 2 Mechanismus rozkladu

Prostřednictvím LC-MS analýzy Acid Blue 80 bylo možné určit degradační produkty vznikající v průběhu elektrolýzy jak v prostředí síranů, viz Tab. 13, tak i chloridů, viz Tab. 14.

Tab. 13 Hlavní rozkladní produkty AB 80 určené LC-MS zformované v průběhu elektrolýzy v prostředí síranových iontů

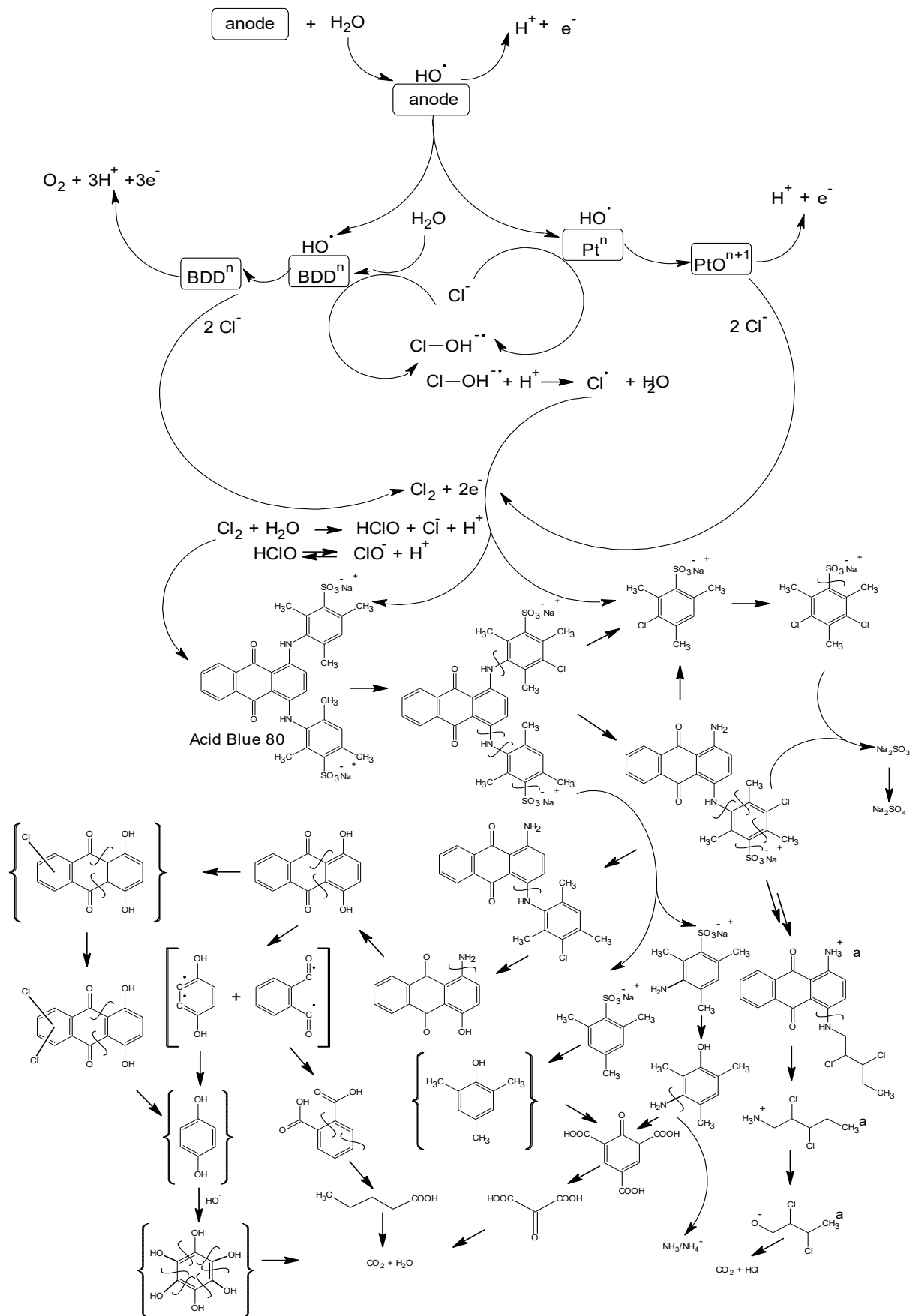
Molekulový pík	t_R	Molekulový vzorec	Struktura	Molekulový pík	t_R	Molekulový vzorec	Struktura
434,83	3,5	$C_{23}H_{19}N_2O_5S$		225,33	4,5	$C_9H_5O_7$	
239,17	3,2	$C_{14}H_{11}N_2O_2$		148,00	5,0	$C_8H_4O_3$	
238,25	2,9	$C_{14}H_8NO_3$		116,33	2,8	C_3HO_5	
239,17	11,2	$C_{14}H_7O_4$		101,00	3,9	$C_5H_9O_2$	
199,25	4,5	$C_9H_{11}O_3S$		165,08	4,0	$C_8H_5O_4$	
215,00	4,9	$C_9H_{12}NO_3S$		89,00	2,6	C_2HO_4	
231,17	3,8	$C_9H_{12}NO_4S$					

Tab. 14 Hlavní rozkladní produkty AB 80 určené LC-MS zformované v průběhu elektrolýzy v prostředí chloridových iontů

Molekulový pík	t_R	Molekulový vzorec	Struktura	Molekulový pík	t_R	Molekulový vzorec	Struktura
333,17	4,6	$C_{32}H_{27}ClN_2O_8S_2$		391,42	5,2	$C_{23}H_{20}ClN_2O_2$	
468,75	3	$C_{23}H_{18}ClN_2O_5S$		377,08	4,3	$C_{19}H_{19}Cl_2N_2O_2^a$	
309,33	2,6	$C_{14}H_7Cl_2O_4$		156,58	2,3	$C_5H_{12}Cl_2N^a$	
233,25	3	$C_9H_{10}ClO_3S$		141,00	3,5	$C_4H_7Cl_2O^a$	
267,25	7,6	$C_9H_9Cl_2O_3S$					

^a strukturální izomery nejsou vyloučeny

Doplňující TOC a TN analýza poukazovala na částečnou mineralizaci doprovázenou vznikem CO_2 a N_2 . Ze získaných údajů bylo možné porovnat a doplnit návrh mechanismu předloženého Y. Shen et al. [151], ve kterém docházelo k oxidační degradaci AB80 s použitím kombinace ozonu a Fentonovy reakce. V přítomnosti chloridů byla zaznamenána hmotnostní spektra chlorovaných organických látek, s čím korelovaly i zvýšené hodnoty AOX. Současně byly nalezené i produkty vznikající v prostředí síranů. Na základě hmotnostní analýzy byl navržen předpokládaný mechanismus, viz Obr. 54. Mechanismus navržen dle Y. Shen et al. probíhá bez přítomnosti chloridů, což nejsou běžné podmínky v odpadních vodách z textilního a papírenského průmyslu. V přítomnosti chloridů tento mechanismus probíhal současně s nepřímou elektrolýzou uplatňující další oxidační činidla. Oxidace AB80 tudíž byla doprovázena chlorací molekuly barviva i jejich degradačních produktů.

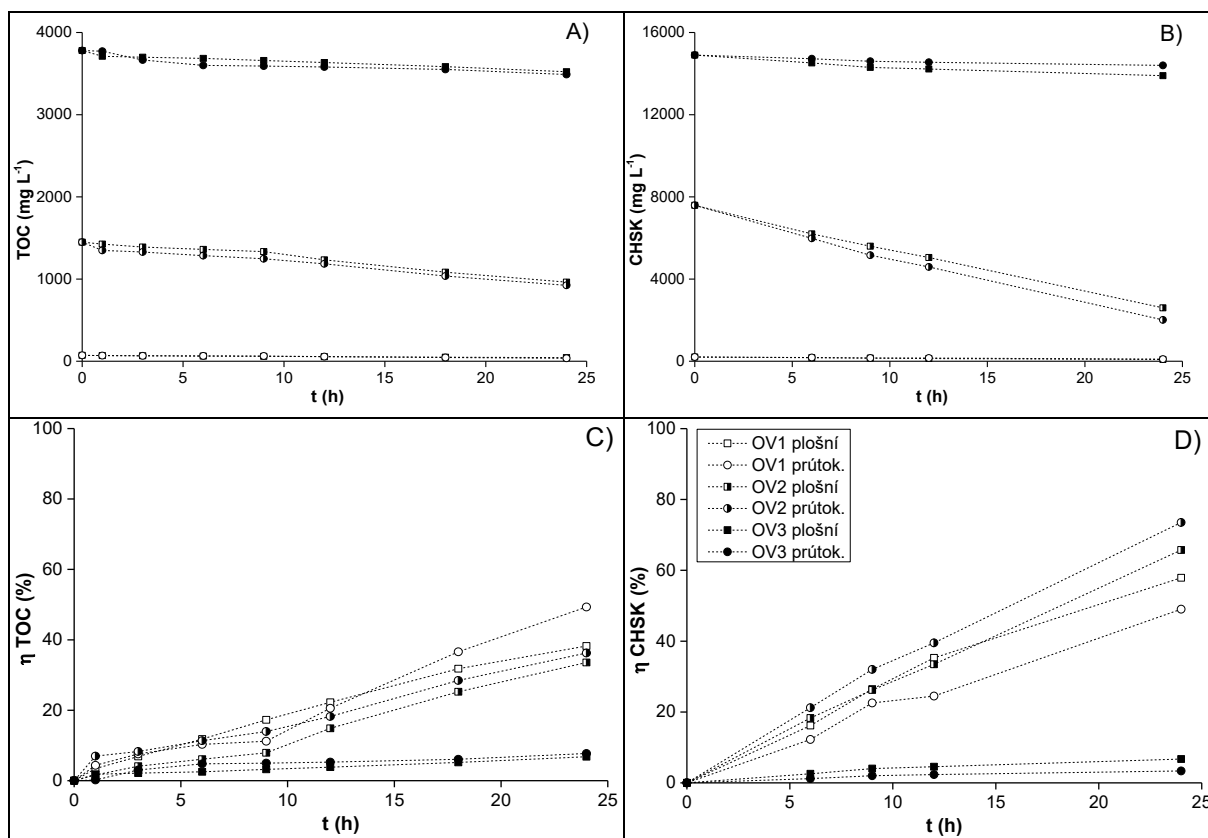


Obr. 54 Předpokládaný mechanismus degradace AB80 oxidací v prostředí chloridových iontů (^a izomery nejsou vyloučeny)

9. 3 Čištění odpadních vod z výroby viskózy

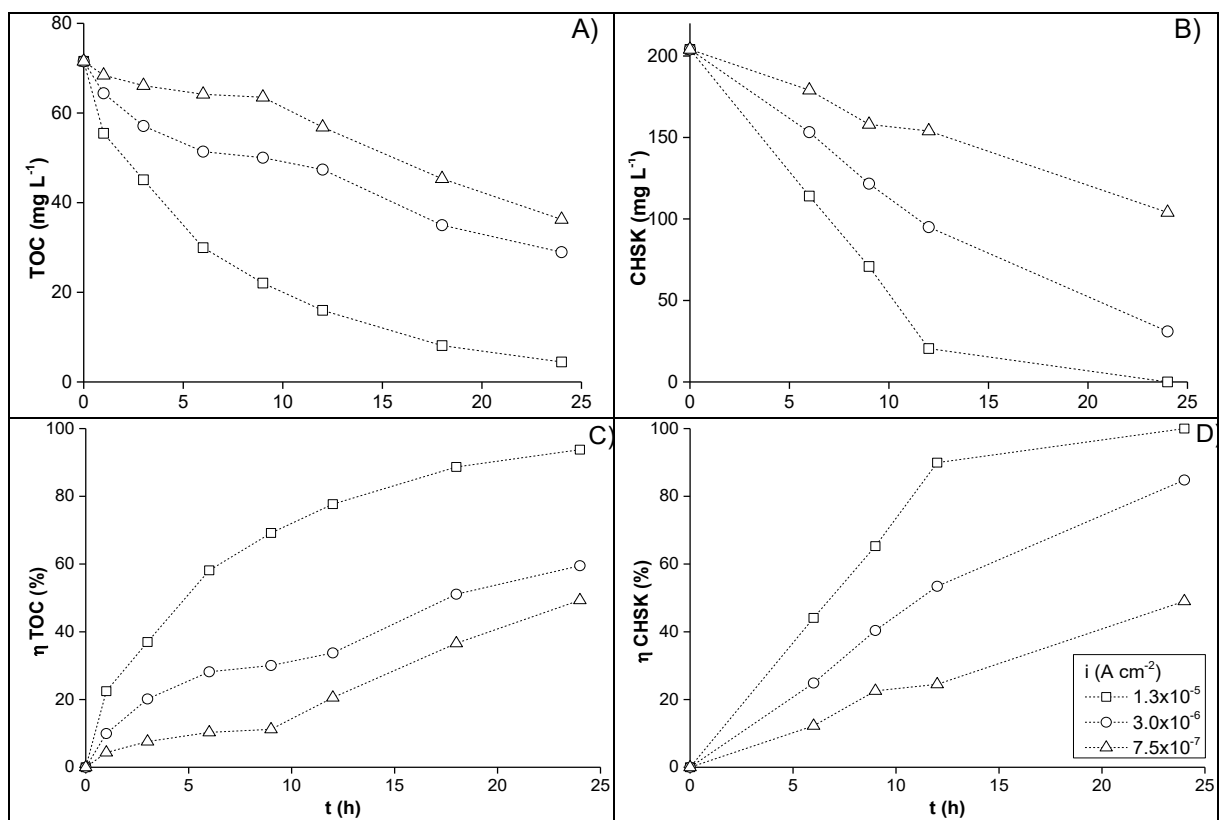
Vzhledem k charakteru odpadních vod z průmyslné výroby viskózy a předešlým výsledkům získaných z modelových odpadních vod, byl elektrochemický proces čištění reálných odpadních vod sledován na dvou typech BDD anod, a to na plošné a průtokové elektrodě. Odůvodnění lze hledat v experimentální části, kde se BDD povrch ukázal být nejefektivnějším v prostředí síranů, a jelikož při výrobě viskózy vzniká velké množství $ZnSO_4$, tyto elektrody představovaly nejvhodnější variantu k podrobnějšímu zkoumání.

U všech tří typů vod, byl v průběhu elektro-oxidace při nízkém proudu $I = 40$ mA zaznamenán pokles jak TOC, tak CHSK, viz Obr. 55, svědčící o rozkladu organických látek. Nejefektivnější pokles TOC o 49,3 % byl dosažen pro OV1 na průtokové elektrodě, zatím co nejhorší výsledky 6,8 % odpovídaly elektro-oxidaci OV3 na plošné elektrodě. V případě CHSK se nejlépe jeví použití průtokové BDD elektrody pro čištění OV2, kde organická zátěž poklesla až o 73,5 %. Opět byly nejhorší výsledky dosažené při elektro-oxidaci OV3, což poukazuje na schopnost odstraňovat rezistentní organické sloučeniny, avšak uplatnění této metody je spíše pro dočištění vod, jelikož z energetického pohledu se při hodně vysokých hodnotách TOC a CHSK jeví značně neekonomické [152].



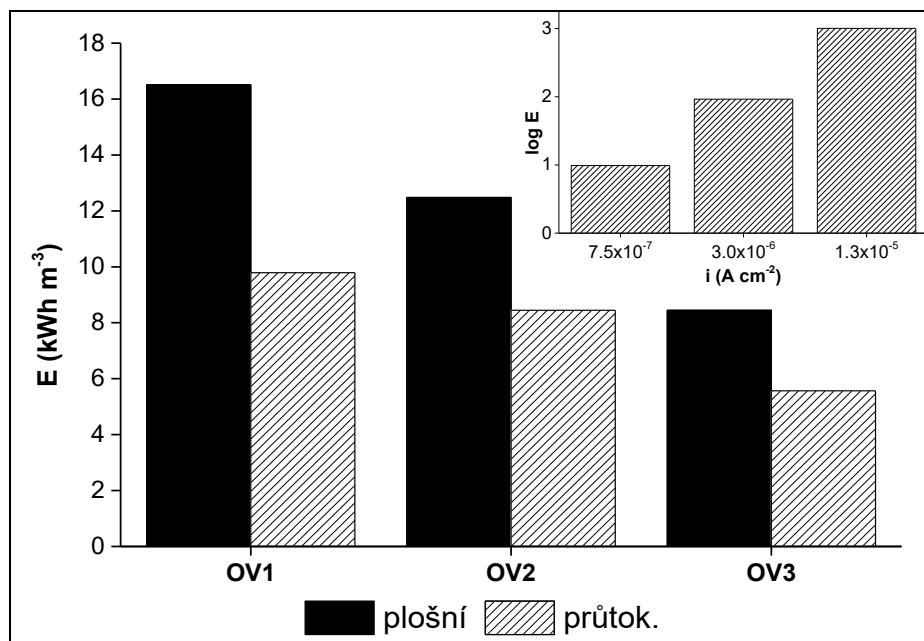
Obr. 55 Výsledky A) TOC, B) CHSK s odpovídající účinnosti odstranění pro C) TOC, D) CHSK získané v průběhu 24h elektro-oxidace OV1, OV2 a OV3 na plošné ($i=1,0 \cdot 10^{-2} A cm^{-2}$) a průtokové ($i=7,5 \cdot 10^{-7} A cm^{-2}$) BDD elektrodě

Tím, že průtoková elektroda poskytovala větší povrch pro přenos náboje, a tudíž nižší proudovou hustotu, ve většině případů poskytovala lepší výsledky. Následně bylo proto otestováno použití různých proudových hustot na zmíněné elektrodě pro OV1, kde organická zátěž nepřesahovala technologické a zejména ekonomické možnosti metody. Jak napovídá Obr. 56 navýšení proudové hustoty na $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ poskytuje vynikající výsledky odstranění TOC až o 94 % po 24h a 90% CHSK již po 12h elektrolýzy. Proudová hustota $3,0 \cdot 10^{-6}$ také přináší větší účinnost při snižování organické zátěže, ačkoliv ve všech případech je lepší výkon vykoupen zvýšenými energetickými nároky.



Obr. 56 Výsledky A) TOC, B) CHSK s odpovídající účinnosti odstranění pro C) TOC, D) CHSK získané v průběhu 24h elektrooxidace OV1 na průtokové BDD elektrodě při $i=7,5 \cdot 10^{-7}$; $3,0 \cdot 10^{-6}$ a $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$

Obr. 57 znázorňuje jednak porovnání plošné a průtokové elektrody z energetického hlediska, jednak porovnání energetické spotřeby při navýšení proudové hustoty. Testované průtokové BDD elektrody se osvědčily oproti tradičně používaným plošným elektrodám při použití stejného proudu 40 mA přibližně v 32-41% úspoře elektrické energie. Příčinou je navýšení aktivní plochy, a s tím související snížení proudové hustoty. Navyšování proudu, potažmo proudové hustoty, však vede k výraznému zvyšování energetických výdajů i na průtokové elektrodě, jak lze vidět v detailu Obr. 57. Vhodné řešení se tudíž odvíjí od požadavek a ekonomických zdrojů konkrétních průmyslových zakázek.



Obr. 57 Energetická spotřeba získaná v průběhu elektro-oxidace OV1, OV2 a OV3 na plošný ($i = 1,0 \cdot 10^{-2} A\ cm^{-2}$) a průtokové ($i = 7,5 \cdot 10^{-7} A\ cm^{-2}$) BDD elektrodě s vloženou závislostí $\log E$ na různé $i = 7,5 \cdot 10^{-7}$; $3,0 \cdot 10^{-6}$ a $1,3 \cdot 10^{-5} A\ cm^{-2}$ pro průtokovou BDD elektrodu v průběhu elektro-oxidace OV1

10 DISKUZE

Vycházejíc z naměřených výsledků, konkrétní podmínky výrazně ovlivňují průběh čistícího procesu. Když jsou organické látky oxidované mediátorovou oxidací, např. sloučeninami aktivního chloru a oxidace chloridů není limitována přenosem hmoty k elektrodě, mineralizace organických látek se obvykle zvyšuje při zvýšené proudové hustotě a pro mnoho systémů i při sníženém míchání roztoku. Naopak při přímé elektrolýze nebo v případě, že jsou aktivní formy chloru řízené přenosem hmoty, proudová efektivita klesá se zvyšujícími se proudovými hustotami a sníženou rychlostí míchání [65].

Z hlediska rychlosti odbarvení se nejlépe jevila aktivní Pt elektroda při vyšších proudových hustotách 0,16 A v chloridovém prostředí. Spotřeba se pohybovala od 0,42 do 1,29 kW h⁻¹ na rozdíl od neaktivní BDDE, kde se nacházela v rozmezí hodnot 0,53 až 1,51 kW h⁻¹. Tudíž za těchto podmínek představovalo použití Pt anody dokonce o něco ekonomičtější variantu. Také se uvádí, že při aktivních anodách nedochází k tvorbě ClO₄⁻ a množství vznikajících AOX po dekolizaci bylo také o něco nižší, konkrétně 2,44 mg L⁻¹, na rozdíl od 4,50 mg L⁻¹ pro BDDE. Dekolorizace byla dosažena do 3,5 hodin na neaktivní BDD anodě v prostředí chloridů i síranů a na aktivní Pt anodě pouze v prostředí chloridů. BDD anodu, bylo tedy možné aplikovat jak v chloridovém, tak v síranovém prostředí. Rovněž bylo v chloridovém prostředí dosaženo odbarvení i při nízkých proudových hustotách. Jednalo se o úplně neekonomičtější variantu z energetického hlediska. Spotřeba byla v rozmezí 0,15-0,69 kW h⁻¹, přičemž za stejných podmínek na Pt anodě dosahovala 3,12-3,40 kW h⁻¹. Relativně levná a dostupná uhlíková anoda se jevila jako nedostatečná z hlediska koroze a následné drolivosti materiálu, zejména při vyšších proudových hustotách. Aplikováním nižšího proudu, jmenovitě 0,01 A, dekolizace neprobíhala v dostatečné míře, tudíž mineralizace nebyla zhodnocena a v dalších experimentech byla tato elektroda vynechána. Na tomto místě je vhodné zmínit i možné zanášení elektrod a jejich životnost. Zanášení lze předcházet změnou polarity elektrod, ale k tomuto účelu jsou potřebné chemicky stabilní elektrodové materiály při anodických i katodických potenciálech. Zlepšování elektrodových povrchů i substrátů je proto aktuální téma [93; 96].

Z pohledu mineralizace vykazovala BDD anoda nejvyšší účinnost, ačkoliv v prostředí chloridů vznikali AOX ve větší míře. Prodloužením doby elektrolýzy na 24 hodin však docházelo k poklesu hodnot AOX, což se na druhou stranu odrazilo ve zvýšených ekonomických nárocích. Při snížení vzdálenosti elektrod však docházelo k poklesu spotřeby. Podmínky v laboratoři umožňovaly minimální vzdálenost mezi středy elektrod 2 cm. Další

snížení nákladů lze v praxi docílit zkonstruováním zařízení s ještě menší intraelektrodovou mezerou. Také při aplikaci pulzační techniky bylo sledováno výrazné snížení provozních nákladů. Získané výsledky indikují energetickou úsporu dosahující až 97 % s použitím 20% pracovního cyklu, přičemž se za těchto podmínek poločas rozpadu chromoforu DR80 zvýšil pouze 2,93násobně v porovnání se 100% pracovním cyklem. Dalšími způsoby umožňujícími ekonomičtější nakládání a odpadními vodami by bylo napojení na zdroj poháněný solární či větrnou energií, případně využití vznikajícího H_2 na katodě. O něco problematičtější je vznik ClO_4^- . V dostupné literatuře již existuje několik návrhů na potlačení vzniku těchto iontů nebo jejich eliminace. Kombinací s dalšími metodami by tak mohla být zvýšena biodegradovatelnost. Případně by nepřímá anodická oxidace mohla probíhat pouze v přítomnosti síranů a jiných neškodných iontů po separaci chloridových aniontů například elektrodialýzou [153]. Výsledky poukazují na to, že síranové prostředí se navíc z hlediska poklesu CHSK jeví jako účinnější. Energetická spotřeba v kWh na 1 kg CHSK nevykazovala zejména v prvních 3 hodinách elektrolýzy výrazné rozdíly. S postupujícím časem se rozdíly prohloubily na hodnotu 18,82 pro sírany; 24,92 pro kombinaci síranů s chloridy a 38,29 kWh/1kgCHSK pro chloridy. Z tohoto pohledu se elektrolýza v prostředí síranů jevila jako nejekonomičtější varianta. Pokles CHSK bývá obvykle doprovázen i poklesem toxicity [138]. Snížení ekotoxicity po provedení elektrolýzy bylo potvrzeno i jinými autory [154; 155]. Elektrolyty hrají důležitou roli jednak z hlediska tvorby vedlejších produktů, ale také mohou podpořit nebo snížit efektivitu daného procesu. Z výsledků v experimentální části lze odvodit, že vyšší množství solí má do určité koncentrace pozitivní vliv na rychlost odbarvení a také spotřebu energie. V průmyslových vodách z textilního a papírenského průmyslu se obvykle koncentrace pohybují do 5 g L^{-1} , i když se lze setkat s násobně vyššími koncentracemi, poněvadž limity pro množství vypouštěných chloridů a síranů v průmyslných textilních a papírenských vodách v České republice nejsou legislativně stanovené dle Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. [133].

V případě neaktivní anody mají větší vliv na oxidaci oxidační činidla vznikající na anodě než samotná struktura organického polutantu, ačkoliv struktura polutantu také ovlivňuje rychlost degradace [140]. I drobné rozdíly mohou vyústit ve výrazném prodloužení času degradace. Příkladem může být násobná methylace benzenového jádra v AB80, která snižuje poločas rozpadu téměř o polovinu vůči AG25 s obdobnou strukturou, ale pouze jednou methylovou skupinou na benzenových jádrech. Mezi dalšími faktory ovlivňujícími efektivitu AO je i rychlost toku, poměr celkového povrchu anody vůči čištěnému objemu, materiál katody, teplota atd. Například při mírném zvýšení teploty může docházet k nepatrnému zvýšení

degradace vlivem snížené viskozity média. Při vysokých teplotách však může docházet i k rozkladu některých oxidantů [65; 68].

Dekolorizace AB80 v prostředí chloridů probíhala rychleji na BDD anodě než na Pt anodě v celém rozmezí testovaného pH. Optimální pH se pohybovalo mezi 4-9, kdy se uplatňuje zejména kyselina chlorná, případně chlor. Čas potřebný k dekolozaci odpovídal přibližně 0,25 h na obou elektrodách, krom silně alkalického a silně kyselého prostředí, kde se 1,5 až 2násobně prodloužil. Z hodnot CHSK v čase odbarvení, lze usuzovat, že rozpad chromoforu je doprovázen 15-20% poklesem CHSK v případě BDD a 10-12% v případě Pt anody. Nevýrazný pokles TOC v této fázi naznačuje, že mineralizace při odbarvení probíhá zanedbatelnou rychlostí. Nežádoucí je zjištění ohledně produkce AOX, kterých hodnoty se již při odbarvení pohybují mezi 2,2-5,9 mg L⁻¹. Napříč celou škálou testovaného pH však lze sledovat pokles CHSK a TOC s časem, přičemž se opět nejvýrazněji pohybuje v mírně kyselém až neutrálním pH.

Při analýze LC-MS bez přítomnosti chloridů byly identifikovány některé látky odpovídající oxidačnímu mechanismu AB80 ozonem a Fentonem navrženém Y. Shen et al. [151]. Na základě identifikace chlorovaných produktů bylo navrženo schéma rozpadu v chlorovaném prostředí, které rozšířilo a doplnilo reakční mechanismus navržený Y. Shen. Docházelo k chloraci jak barviva AB80, tak i jeho degradačních produktů. Postupný nárůst AOX tkví právě v chloraci, která kulminuje při pH 3 po 6 h elektrolyzy. Maximální hodnoty AOX při použití BDD anody dosahovaly 17,8 mg L⁻¹ a při použití Pt anody 18,8 mg L⁻¹. Vzápětí však následoval pokles těchto hodnot spolu se snižujícími se parametry CHSK i TOC, přičemž po 24 hodinách množství AOX odpovídalo 2,1 mg L⁻¹ na BDD a 11,8 mg L⁻¹ na Pt. Současně se CHSK snížila o 99,0 % a TOC o 89,5 % na BDD anodě, zatímco na Pt anodě CHSK poklesla o 94,2 % a TOC o 64,3 %. Rychlejší oxidace v mírně kyselém až neutrálním prostředí koreluje s tvorbou silně oxidující kyseliny chlorné s pK_a= 7,5 a potenciálem E°= 1,49 V vs. SHE a o něco méně oxidujícím chlorem s E° = 1,36 V. V alkalickém prostředí se uplatňuje zejména mírně oxidující chlornan s E°=0,89 V [156]. Při pH 11 oxidace probíhala pomaleji bez ohledu na použitý elektrodový materiál. Po 24 h elektrochemické oxidace na BDD anodě se CHSK snížila o 96,3 % a TOC o 76,4 %. Na Pt anodě byl zaznamenán pokles CHSK pouze o 69,5 % a TOC o 22,6 %. Oxidace v neutrálním pH se nijak výrazně od hodnot v kyselém prostředí nelišila. V kyselém prostředí použití BDD anody podpořilo rychlejší oxidaci AB80 a produkci většího množství mineralizačních produktů. Obdobné produkty rozkladu byly identifikovány na obou elektrodách. Rychlost tvorby oxidačních produktů a stupeň mineralizace však byl ovlivněn použitým anodovým materiálem. Zpomalení odstraňování CHSK je pravděpodobně

v důsledku obtížnější oxidace vznikajících degradačních produktů nepřímou elektrolýzou [146]. Při umožnění dostatečně dlouhého průběhu elektrolýzy v kyselém či neutrálním prostředí na BDD anodě může dojít ke snížení koncentrace vznikajících AOX na hodnoty splňující regulační kritéria. Vliv pH na rychlost odbarvení byl sledován i u dalších antrachinonových a azo barviv, přičemž bylo zjištěno, že míra vlivu pH se ve značné míře odvíjí od chemické struktury cílového kontaminantu a složení elektrolytu. Skupina kyselých barviv vykazovala v kyselém pH urychlení rozpadu chromoforu. U přímých barviv záleželo na konkrétní struktuře, přičemž u DB71 naopak došlo k výraznému zpomalení. Celkově se však povedlo odbarvit všechny roztoky jak v přítomnosti chloridů, tak i síranů.

Efekt proudové hustoty na efektivitu čištění závisí na charakteru odpadní vody. Obvykle však neuvážené navyšování proudové hustoty vede ke zbytečným energetickým výdajům v důsledku nechtěných vedlejších reakcí. Bylo zjištěno, že efektivní využití proudu bylo ovlivněno vzájemným poměrem lokální koncentrace $\cdot\text{OH}$ vůči koncentraci organických látek na anodovém povrchu. Na základě experimentů s různou proudovou hustotou, koncentrací organických látek a přenosu koeficientu hmoty lze predikovat energetickou spotřebu. V případě vysoké proudové hustoty nebo nízké koncentrace kontaminantů je elektrochemická oxidace kontrolována přenosem hmoty. Studie však ukazují že kinetika procesu pro jednu látku se může lišit od komplexnějších substrátů [69; 141].

Z tohoto důvodu, byla provedena i série experimentů v reálných odpadních vodách z výroby viskózy, které přirozeně obsahují vysoké koncentrace síranů. Organické znečištění se povedlo snížit ve všech typech testovaných vod, nejefektivněji však pro odpadní technologickou vodu z oplachu vyrobeného viskóзовého vlákna, a poté odpadní technologickou vodu z regeneračního vymývání pískových filtrů. Testované průtokové BDD elektrody se osvědčily oproti tradičně používaným plošným elektrodám při použití stejného proudu 40 mA přibližně v 32-41% úspoře elektrické energie. Příčinou je navýšení aktivní plochy a s tím související snížení proudové hustoty. Pro průmyslové využití je však nutné zvětšit jejich aktivní plochu alespoň na stovky m^2 , což by bylo možné docílit zapojením několika elektrod za sebou. V případě odpadních vod z regeneračního vymývání katexových filtrů sice došlo k poklesu, avšak relativně nízkému vůči celkovému znečištění. Pro vysoce znečištěné vody tohoto typu jsou vhodnější metody filtrace například v kombinaci s Fentonovou reakcí [152].

Aplikovaná proudová hustota, případně napětí, má velký význam, poněvadž se obvykle jedná o jediný přímo kontrolovatelný parametr. Negativní efekt zvyšující se proudové hustoty může být zaznamenán u některých organických látek v důsledku zvýšení vedlejších reakcí

při snižující se koncentraci cílového kontaminantu nebo v důsledku omezení při přenosu hmoty k elektrodě. Je proto vhodné zařídit homogenní podmínky např. mícháním nebo prostorovým uspořádáním reaktoru. Dynamika pohybu čištěné kapaliny má tedy značný vliv na efektivitu AO. Pokud proudová hustota ovlivňuje rychlost přenosu náboje, může být ovlivnitelnou proměnnou, kterou lze optimalizovat. Na druhou stranu koncentraci polutantu a matrici vody nelze ovlivnit, i když mají na samotný proces čištění velký vliv. Heterogenní reakce jsou téměř výlučně limitované přenosem hmoty k elektrodě, tudíž ovlivněné rychlostí transportu směrem k nebo od elektrody. Na základě Fickova zákona je rychlost difuze funkcí difuzního koeficientu polutantu a koncentračního gradientu od povrchu elektrody. Proudová efektivita je dosažitelná při vysokém koeficientu transportu hmoty, vysoké koncentraci polutantu a nízké proudové hustotě. Při optimálních podmínkách bez limitace difuzí lze dosáhnout 100 % efektivitu [69; 93]. Odhadovaná spotřeba energie je silně ovlivněna vodivostí roztoku, aplikovanou proudovou hustotou na anodě a jejím samotným materiálem. Aktivní anody jsou obecně pokládány za méně energeticky náročné se spotřebou energie cca $5,0 \text{ kWh m}^{-3}$, ale toto pozitivum zastiňuje horší schopnost snižovat CHSK. Při neaktivních anodách se hodnoty pohybují mezi 16-100 kWh m^{-3} , což představuje daň za jejich vyšší schopnost odstranění CHSK [157]. Pokročilé elektrochemické AOP se celkově řadí mezi nákladnější technologie, ačkoliv v porovnání s ultrazvukem, mikrovlnným zářením, nebo některými aplikacemi využívající UV záření si stojí lépe [58].

Je vhodné mít na mysli i aplikaci čištěné vody a její možnost recyklace. Při správném nastavení procesu je možné dosáhnout požadovaných výsledků s nižší uhlíkovou stopou. Finální rozhodnutí při zvolení operačních podmínek však obvykle představuje kompromis mezi požadavky na kvalitu vody a cenou čištění. Metoda anodické oxidace však má potenciál jak pro dekolizaci, tak pro čištění odpadních vod z textilního, papírenského i viskóзовého průmyslu, případně pro jejich předúpravu nebo dočištění v kombinaci s dalšími procesy.

11 ZÁVĚR

Existuje nespočet důležitých faktorů při výběru vhodné technologie k čištění odpadních vod. Přihlíží se zejména k regulacím v dané krajině, ekonomice procesu a cílům dané výroby. Také se zohledňuje bezpečnost, údržba a robustnost samotného provozu. Složení odpadní vody a obsah těžce odbouratelných látek je nutné znát před počátečním návrhem čistícího procesu. Na začátku teoretické části byl z tohoto důvodu přiblížen charakter odpadních vod z papírenského, textilního a viskózového průmyslu s důrazem na jedny z nejproblematictějších organických složek, které představují barviva. Problémem barviv není barevnost sama o sobě, ale její přítomnost na místech, kde nepatří a organická zátěž s tím spojena. Ve vodním ekosystému se tak stávají nežádoucí složkou, a proto byly zástupci nejpoužívanějších skupin barviv vybrány jako modelové polutanty v experimentální části této práce. Antrachinonové a azo barviva byly degradovány metodou anodické oxidace, která se jeví jako slibná technika pro dočištění průmyslových vod. Neselektivní charakter elektrolyticky vznikajících hydroxylových radikálů představuje výhodu pro oxidaci širokého spektra látek, ačkoliv na straně druhé může právě tato neselektivita vést ke vzniku nechtěných vedlejších oxidačních produktů, což bylo dokázáno při navržení rozpadového mechanismu barviva AB80 v prostředí chloridů. V prostředí síranů byl vznik nežádoucích sloučenin omezen. Koexistence různých degradačních cest přispívá ke komplexnosti systému, což komplikuje predikci vlivu operačních podmínek na proces čištění. Důkladná optimalizace systému je proto klíčová při implementaci nových čistících technik pro konkrétní aplikace. V této práci byla proto blíže sledována možnost snížit organickou zátěž v reálných odpadních vodách z viskózového průmyslu. Nejlepší výsledky byly dosaženy při relativně vysokých proudových hustotách, což však zvyšovalo energetické výdaje. Jakékoliv dodatečné čištění odpadních vod zpravidla zvyšuje výrobní náklady. Smyslem čištění odpadních vod je tedy i zvyšování podílu jejich recyklace, vedoucí jak k nižší zátěži životního prostředí, tak i k nižším poplatkům za odběr surové vody a vypouštění odpadních vod. V experimentální části byla úspěšně testována metoda aplikace pulzů minimalizující provozní náklady a různé elektrodové materiály z hlediska makro i mikrostruktury. Zlepšování vlastností elektrod a přístupu k degradaci představuje aktuální téma, což dokazuje i množství publikované literatury. Zavádění nových čistících technologií, omezení vznikajícího znečištění, používání šetrnějších chemických látek při výrobě a v neposlední řadě i recyklace vody z průmyslových procesů, bude v budoucnu klíčová pro zlepšení kvality životního prostředí.

12 SEZNAM ZDROJŮ

- [1] PATEL, H. a R. VASHI. *Characterization and Treatment of Textile Wastewater*. Waltham: Elsevier, 2015. ISBN 9780128023266.
- [2] AMETA, S. a R. AMETA. *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*. London: Academic Press, 2018. ISBN 978-0-12-810499-6.
- [3] DEVI, N., I. YADAV, Q. SHIHUA, S. SINGH a S. BELAGALI. Physicochemical characteristics of paper industry effluents—a case study of South India Paper Mill (SIPM). *Environmental Monitoring and Assessment*. 2011, **177**(1-4), 23-33.
- [4] GIRI, J. Effluents from Paper and Pulp Industries and their impact on soil properties and chemical composition of plants in Uttarakhand, India. *Journal of Environment and Waste Management*. 2014, **1**(1), 26-30.
- [5] BALABANIČ, D., M. FILIPIČ, A. KRIVOGRAD KLEMENČIČ a B. ŽEGURA. Raw and biologically treated paper mill wastewater effluents and the recipient surface waters: Cytotoxic and genotoxic activity and the presence of endocrine disrupting compounds. *Science of The Total Environment*. 2017, **574**, 78-89.
- [6] ALI, M. a T.R. SREEKRISHNAN. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. *Advances in Environmental Research*. 2001, **5**(2), 175-196.
- [7] NING, X. et al. Levels, composition profiles and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludge from ten textile dyeing plants. *Environmental Research*. 2014, **132**, 112-118.
- [8] KAMALI, M. a Z. KHODAPARAST. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2015, **114**, 326-342.
- [9] YULIANI, G., A. CHAFFEE a G. GARNIER. UV-induced colour generation of pulp and paper mill effluents as a proxy of ligno-cellulosic biorefinery wastewater. *Journal of Water Process Engineering*. 2019, **29**(100781), 1-8.

- [10] BILITEWSKI, B., R. DARBRA a D. BARCELÓ. Global Risk-Based Management of Chemical Additives. *The Handbook of Environmental Chemistry 18*. Berlin: Springer, 2012, 30-31. ISBN 978-3-642-24876-4.
- [11] PARAMA KALYANI, K., N. BALASUBRAMANIAN a C. SRINIVASAKANNAN. Decolorization and COD reduction of paper industrial effluent using electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*. 2009, **151**(1-3), 97-104.
- [12] LATORRE, A., A. RIGOL, S. LACORTE a D. BARCELÓ. Organic Compounds in Paper Mill Wastewaters. *The Handbook of Environmental Chemistry 2*. Berlin: Springer, 2004, 25-51. ISBN 978-3-540-22229-3.
- [13] MA, X., Y. GAO a H. HUANG. Treatment of Papermaking Tobacco Sheet Wastewater by Electrocoagulation Combined with Electrochemical Oxidation. *Water Science and Technology*. 2015, **71**(8), 1165-1172.
- [14] POKHREL, D. a T. VIRARAGHAVAN. Treatment of pulp and paper mill wastewater- a review. *Science of The Total Environment*. 2004, **333**(1-3), 37-58.
- [15] YASEEN, D. a M. SCHOLZ. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2019, **16**(2), 1193-1226.
- [16] BUSCIO, V., V. LÓPEZ-GRIMAU, M. ÁLVAREZ a C. GUTIÉRREZ-BOUZÁN. Reducing the environmental impact of textile industry by reusing residual salts and water: ECUVal system. *Chemical Engineering Journal*. 2019, **373**, 161-170.
- [17] BILIŃSKA, L, M. GMUREK a S. LEDAKOWICZ. Comparison between industrial and simulated textile wastewater treatment by AOPs – Biodegradability, toxicity and cost assessment. *Chemical Engineering Journal*. 2016, **306**, 550-559.
- [18] VALH, J., A. LE MARECHAL, S. VAJNHANDL, T. JERIČ a E. ŠIMON. Water in the Textile Industry. *Treatise on Water Science*. Oxford: Elsevier, 2011, **4**, 685-706. ISBN 9780444531995.

- [19] ALAIMO, L. H. et al. Nonpriority Analysis of the Wastewater Streams of Four Dye Manufacturing Facilities. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*. 1990, **62**(5), 665-669.
- [20] PAL, P. Industry-Specific Water Treatment: Case Studies. *Industrial Water Treatment Process Technology*. Oxford: Elsevier, 2017, 243-511. ISBN 9780128103913.
- [21] VERMA, A., R. DASH a P. BHUNIA. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*. 2012, **93**(1), 154-168.
- [22] GARCIA-SEGURA, S., J. OCON a M. CHONG. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents - A review. *Process Safety and Environmental Protection*. 2018, **113**, 48-67.
- [23] KHAN, R., V. PATEL a Z. KHAN. Bioremediation of dyes from textile and dye manufacturing industry effluent. *Abatement of Environmental Pollutants*. Amsterdam: Elsevier, 2020, 107-125. ISBN 9780128180952.
- [24] VECCHIATO, S. Microbial production of high value molecules using rayon waste material as carbon-source. *New Biotechnology*. 2019, **51**, 8-13.
- [25] STEPANIK, T.M., S. RAJAGOPAL, D. EWING a R. WHITEHOUSE. Electron-processing technology: A promising application for the viscose industry. *Radiation Physics and Chemistry*. 1998, **52**(1-6), 505-509.
- [26] STEPANIK, T., D. EWING a R. WHITEHOUSE. Electron treatment of wood pulp for the viscose process. *Radiation Physics and Chemistry*. 2000, **57**(3-6), 377-379.
- [27] JARVIS, M. PRIMARY PRODUCTS: Cellulose. *Encyclopedia of Applied Plant Sciences*. Wellesbourne: Elsevier, 2003, 865-871. ISBN 9780122270505.
- [28] TAN, X. Carbon disulfide exposure assessment in a Chinese viscose filament plant. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 2001, **203**(5-6), 465-471.

- [29] PATEL, B. a P. KANADE. Sustainable dyeing and printing with natural colours vis-à-vis preparation of hygienic viscose rayon fabric. *Sustainable Materials and Technologies*. 2019, **22**, 1-9.
- [30] CHANDRA, R., A. ABHISHEK a M. SANKHWAR. Bacterial decolorization and detoxification of black liquor from rayon grade pulp manufacturing paper industry and detection of their metabolic products. *Bioresource Technology*. 2011, **102**(11), 6429-6436.
- [31] GHOSH, P., A. SAMANTA a S. RAY. Reduction of COD and removal of Zn²⁺ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. *Desalination*. 2011, **266**(1-3), 213-217.
- [32] SHERTATE, R. a P. THORAT. BIOTRANSFORMATION OF TEXTILE DYES: A BIOREMEDIAL ASPECT OF MARINE ENVIRONMENT. *American Journal of Environmental Sciences*. 2014, **10**(5), 489-499.
- [33] CLARK, M. *Handbook of textile and industrial dyeing*. Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2011. ISBN 978-1-84569-695-5.
- [34] KROSCWITZ, J. a A. SEIDEL. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 5th ed. Hoboken: Wiley, 2007. ISBN 978-047-1484-943.
- [35] CROCE, R. et al. Aquatic toxicity of several textile dye formulations: Acute and chronic assays with *Daphnia magna* and *Raphidocelis subcapitata*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2017, **144**, 79-87.
- [36] HARDIN, I. R. Chemical treatment of textile dye effluent. *Environmental Aspects of Textile Dyeing*. Abington: Woodhead Publishing, 2007, 191-211. ISBN 9781845691158.
- [37] PERALTA-HERNÁNDEZ, J., M. MÉNDEZ-TOVAR, R. GUERRA-SÁNCHEZ, C. MARTÍNEZ-HUITLE a J. NAVA. A Brief Review on Environmental Application of Boron Doped Diamond Electrodes as a New Way for Electrochemical Incineration of Synthetic Dyes. *International Journal of Electrochemistry*. 2012, **2012**, 1-18.

- [38] DOS SANTOS, A., F. CERVANTES a J. VAN LIER. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*. 2007, **98**(12), 2369-2385.
- [39] GOMES, A., J. NUNES a R. SIMÕES. Determination of fast ozone oxidation rate for textile dyes by using a continuous quench-flow system. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, **178**(1-3), 57-65.
- [40] KAFLE, B. Theory and instrumentation of absorption spectroscopy. *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*. Oxford: Elsevier, 2020, 17-38. ISBN 9780128148662.
- [41] BOFFITO, D. Spectroscopy. *Experimental Methods and Instrumentation for Chemical Engineers*. Oxford: Elsevier, 2018, 339-383. ISBN 9780444640383.
- [42] FORGACS, E., T. CSERHÁTI a G. OROS. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*. 2004, **30**(7), 953-971.
- [43] HASSAAN, M. a A. NEMR. Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. *American Journal of Environmental Science and Engineering*. 2017, **1**(3), 64-67.
- [44] HUNGER, K. *Industrial dyes: Chemistry, properties, applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. ISBN 35-273-0426-6.
- [45] *The Colour Index*TM [online]. Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists [cit. 2020-01-17]. Dostupné z: <https://colour-index.com>
- [46] CHAKRABORTY, J. *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles*. 2nd ed. New Delhi: Woodhead Publishing India, 2015. ISBN 978-93-80308-47-0.
- [47] PAŹDZIOR, K., L. BILIŃSKA a S. LEDAKOWICZ. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 2019, **376**.

- [48] HOLČAPEK, M., P. JANDERA a P. ZDERADIČKA. High performance liquid chromatography–mass spectrometric analysis of sulphonated dyes and intermediates. *Journal of Chromatography A*. 2001, **926**(1), 175-186.
- [49] *Textilní barviva - Synthesia* [online]. Česká Republika: Synthesia, a.s, 2011 [cit. 2019-10-09]. Dostupné z: <https://dyes.synthesia.eu/cze/organicka-barviva/textilni-barviva>
- [50] *Acid Blue 80* [online]. Německo: Merck, 2020 [cit. 2020-02-18]. Dostupné z: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/210323?lang=en®ion=CZ&gclid=EAIaIQobChMI18G81L7Y5wIVSbTtCh22RAUUEAAYASAAEgJ6GfD_BwE
- [51] *Acid Green 25* [online]. Německo: Merck, 2020 [cit. 2020-02-18]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/acidgreen2562258440390111?lang=en®ion=CZ>
- [52] *Einecs 275-308-3 | C25H23N4NaO6S2 - PubChem* [online]. USA: PubChem, 2004 [cit. 2020-02-18]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/71278-42-7>
- [53] *Barviva na papír - Synthesia* [online]. Česká Republika: Synthesia, a.s, 2011 [cit. 2021-07-08]. Dostupné z: <https://dyes.synthesia.eu/cze/organicka-barviva/barviva-na-papir>
- [54] *Direct Red 80* [online]. Německo: Merck, 2021 [cit. 2021-07-08]. Dostupné z: https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sial/365548?gclid=EAIaIQobChMIg8GC_cLQ8AIVnRh7Ch3coQ3sEAAYASAAEgJp4_D_BwE
- [55] PANIZZA, M. a G. CERISOLA. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chemical Reviews*. 2009, **109**(12), 6541-6569.
- [56] MINDL, J. *Základy elektroorganické chemie*. Praha: Academia, 2000. ISBN 8020007695.
- [57] MUSILOVÁ, J. Použití diamantových filmových elektrod dopovaných borem pro stanovení organických látek. *Chemické Listy*. 2009, **103**(6), 469-478.

- [58] MIKLOS, D. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*. 2018, **139**, 118-131.
- [59] MARTÍNEZ-HUITLE, C. a E. BRILLAS. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009, **87**(3), 105-145.
- [60] FARHAT, A., J. KELLER, S. TAIT a J. RADJENOVIC. Assessment of the impact of chloride on the formation of chlorinated by-products in the presence and absence of electrochemically activated sulfate. *Chemical Engineering Journal*. 2017, **330**, 1265-1271.
- [61] MARTÍNEZ-HUITLE, C. a S. FERRO. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews*. 2006, **35**(12), 1324-1340.
- [62] CHAPLIN, B. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environmental Science: Processes & Impacts*. 2014, **16**(6), 1182-1203.
- [63] SIRÉS, I. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2014, **21**(14), 8336-8367.
- [64] MANDAL, P., B. DUBEY a A. GUPTA. Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope. *Waste Management*. 2017, **69**, 250-273.
- [65] MARTÍNEZ-HUITLE, C., M. RODRIGO, I. SIRÉS a O. SCIALDONE. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. *Chemical Reviews*. 2015, **115**(24), 13362-13407.
- [66] GROENEN SERRANO, K. Indirect Electrochemical Oxidation Using Hydroxyl Radical, Active Chlorine, and Peroxodisulfate. *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*. Oxford: Elsevier, 2018, 133-164. ISBN 9780128131602.
- [67] COMNINELLIS, CH. a G. CHEN. *Electrochemistry for the Environment*. New York: Springer, 2010. ISBN 978-0-387-36922-8.

- [68] MANDAL, P., B. DUBEY a A. GUPTA. Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope. *Waste Management*. 2017, **69**, 250-273.
- [69] PANIZZA, M. a G. CERISOLA. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta*. 2005, **51**(2), 191-199.
- [70] MOREIRA, F., R. BOAVENTURA, E. BRILLAS a V. VILAR. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017, **202**, 217-261.
- [71] VLYSSIDES, A. Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode. *Journal of Hazardous Materials*. 1999, **70**(1-2), 41-52.
- [72] BRILLAS, E. a C. MARTÍNEZ-HUITLE. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015, **166-167**, 603-643.
- [73] CHAPLIN, B. P. The Prospect of Electrochemical Technologies Advancing Worldwide Water Treatment. *Accounts of Chemical Research*. 2019, **52**(3), 596-604.
- [74] GHERNAOUT, D., M. NACEUR a A. AOUABED. On the dependence of chlorine by-products generated species formation of the electrode material and applied charge during electrochemical water treatment. *Desalination*. 2011, **270**(1-3), 9-22.
- [75] GU, B. a J. COATES. *PERCHLORATE: Environmental Occurrence, Interactions and Treatment*. United States of America: Springer, 2006. ISBN 0-387-31114-9.
- [76] BERGMANN, M. a J. ROLLIN. Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes. *Catalysis Today*. 2007, **124**(3-4), 198-203.
- [77] YANG, Q. et al. Catalytic and electrocatalytic reduction of perchlorate in water – A review. *Chemical Engineering Journal*. 2016, **306**, 1081-1091.
- [78] GAYEN, P. a B. CHAPLIN. *Fluorination of Boron-Doped Diamond Film Electrodes for Minimization of Perchlorate Formation*. 2017, **9**(33), 27638-27648.

- [79] GARCIA-SEGURA, S., J. KELLER, E. BRILLAS a J. RADJENOVIC. Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2015, **283**, 551-557.
- [80] IKE, I., K. LINDEN, J. ORBELL a M. DUKE. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*. 2018, **338**, 651-669.
- [81] CHANIKYA, P., P.V. NIDHEESH, D. SYAM BABU, A. GOPINATH a M. SURESH KUMAR. Treatment of dyeing wastewater by combined sulfate radical based electrochemical advanced oxidation and electrocoagulation processes. *Separation and Purification Technology*. 2021, **254**.
- [82] LUTZE, H., N. KERLIN a T. SCHMIDT. Sulfate radical-based water treatment in presence of chloride: Formation of chlorate, inter-conversion of sulfate radicals into hydroxyl radicals and influence of bicarbonate. *Water Research*. 2015, **72**, 349-360.
- [83] SEIBERT, D. et al. Occurrence, statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A review. *Science of The Total Environment*. 2020, **748**.
- [84] MORADI, M. et al. Service life and stability of electrodes applied in electrochemical advanced oxidation processes: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2020, **87**, 18-39.
- [85] MICHAUD, P-A. et al. Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2003, **33**(2), 151-154.
- [86] HUPERT, M. et al. Conductive diamond thin-films in electrochemistry. *Diamond and Related Materials*. 2003, **12**(10-11), 1940-1949.
- [87] CHEN, W. et al. Microstructure of boron doped diamond electrodes and studies on its basic electrochemical characteristics and applicability of dye degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020, **8**(5).

- [88] CORNEJO, O., M. MURRIETA, L. CASTAÑEDA a J. NAVA. Characterization of the reaction environment in flow reactors fitted with BDD electrodes for use in electrochemical advanced oxidation processes: A critical review. *Electrochimica Acta*. 2020, **331**.
- [89] GAO, X. et al. Effect of the B₂H₆/CH₄/H₂ ratios on the structure and electrochemical properties of boron-doped diamond electrode in the electrochemical oxidation process of azo dye. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2019, **832**, 247-253.
- [90] CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*. 2004, **38**(1), 11-41.
- [91] GHIME, D. a P. GHOSH. Removal of Organic Compounds Found in the Wastewater through Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A Review. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2019, **55**(7), 591-620.
- [92] RUEFFER, M., D. BEJAN a N. BUNCE. Graphite: An active or an inactive anode?. *Electrochimica Acta*. 2011, **56**(5), 2246-2253.
- [93] GARCIA-SEGURA, S. et al. Disparities between experimental and environmental conditions: Research steps toward making electrochemical water treatment a reality. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2020, **22**, 9-16.
- [94] BOLTON, J., K. BIRCHER, W. TUMAS a CH. TOLMAN. Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Technologies for Both Electric- and Solar-Driven Systems: IUPAC Technical Report. *Pure Appl. Chem*. 2001, **73**(4), 627-637.
- [95] GHERARDINI, L. Electrochemical Oxidation of 4-Chlorophenol for Wastewater Treatment: Definition of Normalized Current Efficiency (φ). *Journal of The Electrochemical Society*. 2001, **148**(6), 78-82.
- [96] RADJENOVIC, J. a D. SEDLAK. Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as Next-Generation Technologies for the Treatment of Contaminated Water. *Environmental Science & Technology*. 2015, **49**(19), 11292-11302.

- [97] ANGLADA, A., R. IBAÑEZ, A. URTIAGA a I. ORTIZ. Electrochemical oxidation of saline industrial wastewaters using boron-doped diamond anodes. *Catalysis Today*. 2010, **151**(1-2), 178-184.
- [98] CUI, Y.-H. Kinetics and Efficiency Analysis of Electrochemical Oxidation of Phenol: Influence of Anode Materials and Operational Conditions. *Chemical Engineering & Technology*. 2011, **34**(2), 265-272.
- [99] BRINZILA, C. a M. BRINZILA. A System to Measure the Current Efficiency and Energy Specific Consumption for BDD Electrode. *Buletinul AGIR*. 2012, **17**(3), 151-154.
- [100] PITTER, P. *Hydrochemie*. 3. přeprac. vyd. Praha: VŠCHT, 1999. ISBN 80-7080-340-1.
- [101] JAKOVLEV, S. V. et al. *Čištění odpadních vod chemicko-farmaceutického průmyslu*. Praha: SNTL, 1988. ISBN AS92258.
- [102] DHANJAI, et al. Determination of Chemical Oxygen Demand: An Analytical Approach. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Oxford: Elsevier, 2018, 1-12. ISBN 9780124095472.
- [103] KUČTOVÁ, G. *Elektrochemické odbourávání Diclofenacu v modelových odpadních vodách*. Pardubice, 2018, 94 s. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav environmentálního a chemického inženýrství. Vedoucí práce Ing. Libor Dušek, Ph.D.
- [104] BURGESS, CH. The Basis for Good Spectrophotometric UV–Visible Measurements. *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*. Oxford: Elsevier, 2017, 1-35. ISBN 9780444638977.
- [105] CROWLEY, T. Absorption of ultraviolet, visible, and infrared radiation. *Purification and Characterization of Secondary Metabolites*. Oxford: Elsevier, 2020, 33-48. ISBN 9780128139424.

- [106] WORSFOLD, P. a E. ZAGATTO. Spectrophotometry: Overview. *Encyclopedia of Analytical Science*. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2005, 318-321. ISBN 978-0-12-369397-6.
- [107] MCLAUGHLIN, R. a J. GLENNON. Analytical Methods | Spectroscopy, Overview. *Encyclopedia of Dairy Sciences*. 2nd ed. United States: Elsevier, 2011, 109-114. ISBN 978-0-12-374407-4.
- [108] EDWARDS, A. a B. ALEXANDER. UV-Visible Absorption Spectroscopy, Organic Applications. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. 3rd ed. United States: Elsevier, 2017, 511-519. ISBN 9780128032244.
- [109] SRIDHARAN, K. The Electromagnetic Spectrum. *Spectral Methods in Transition Metal Complexes*. Amsterdam: Elsevier, 2016, 1-12. ISBN 978-0-12-809591-1.
- [110] GOTO, T. a Y. MORISAWA. Far-UV Spectroscopy: Methods and Applications. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. 3rd ed. United States: Elsevier, 2017, 571-580. ISBN 978-0-12-803224-4.
- [111] KAFLE, B. Application of UV–VIS spectrophotometry for chemical analysis. *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*. Oxford: Elsevier, 2020, 79-145. ISBN 9780128148662.
- [112] PASSOS, M. L. C. et al. Spectrophotometry | Organic Compounds. *Encyclopedia of Analytical Science*. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 2019, 236-243. ISBN 978-0-08-101984-9.
- [113] THOMAS, O. a M. BROGAT. Organic Constituents. *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*. Oxford: Elsevier, 2017, 73-138. ISBN 9780444638977.
- [114] THOMAS, O. a M. BROGAT. UV Spectra Library. *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*. Oxford: Elsevier, 2017, 379-517. ISBN 9780444638977.
- [115] ČSN 75 7360 (757360) *Kvalita vod - Stanovení absorpance - Přímé měření absorpce ultrafialového záření vlnové délky 254 nm*. Praha: ÚNMZ, 2013.

- [116] BRANDT, M. Chemistry, Microbiology and Biology of Water. *Twort's Water Supply*. Oxford: Elsevier, 2017, 235-321. ISBN 9780081000250.
- [117] ČSN EN ISO 9562 (757531) *Jakost vod - Stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX)*. Praha: Český normalizační institut, 2005.
- [118] CHEN, B. et al. Methods for total organic halogen (TOX) analysis in water: Past, present, and future. *Chemical Engineering Journal*. 2020, **399**.
- [119] KUCHTOVÁ, G., J. CHÝLKOVÁ, J. VÁŇA, M. VOJS a L. DUŠEK. Electro-oxidative decolorization and treatment of model wastewater containing Acid Blue 80 on boron doped diamond and platinum anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2020, **863**.
- [120] KNOTEK, P., D. ARSOVA, E. VATEVA a L. TICHÝ. Photo-expansion in Ge-As-S amorphous film monitored by digital holographic microscopy and atomic force microscopy. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2009, **11**(4), 391-394.
- [121] KNOTEK, P. a L. TICHÝ. Atomic force microscopy and atomic force acoustic microscopy characterization of photo-induced changes in some Ge-As-S amorphous films. *Thin Solid Films*. 2009, **517**(5), 1837-1840.
- [122] BRUNAUER, S., P. EMMETT a E. TELLER. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*. 1938, **60**(2), 309-319.
- [123] ROUQUEROL, J., P. LLEWELLYN a F. ROUQUEROL. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents?. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2007, **160**, 49-56.
- [124] ČSN EN 1484 (757515) *Jakost vod - Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) a rozpuštěného organického uhlíku (DOC)*. Praha: Český normalizační institut, 1998.
- [125] ČSN EN 12260 (757524) *Jakost vod - Stanovení dusíku - Stanovení vázaného dusíku (TNb) po oxidaci na oxidy dusíku*. Praha: Český normalizační institut, 2004.

- [126] ČSN ISO 15705 (757521) *Jakost vod - Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSKcr) - Metoda ve zkumavkách*. Praha: Český normalizační institut, 2008.
- [127] ČSN ISO 6060 (757522) *Jakost vod - Stanovení chemické spotřeby kyslíku*. Praha: Český normalizační institut, 2008.
- [128] WEI, J., X. ZHU a J. NI. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode in pulse current mode. *Electrochimica Acta*. 2011, **56**(15), 5310-5315.
- [129] JIANI, L. et al. Pulsed electrochemical oxidation of acid Red G and crystal violet by PbO₂ anode. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020, **8**(3).
- [130] KOČANOVÁ, V. *Separace vybraných kovů z vodných roztoků s využitím elektrochemie*. Pardubice, 2019, 147 s. Disertační práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav environmentálního a chemického inženýrství.
- [131] NOVOTNÝ, L., A. KARÁSKOVÁ, G. KUČTOVÁ, P. MIKULÁŠEK a L. DUŠEK. Energy consumption of direct current galvanostatic zinc removal from viscose production wastewater. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. 2022.
- [132] JHA, M.K., R.R. UPADHYAY, J. LEE a V. KUMAR. Treatment of rayon waste effluent for the removal of Zn and Ca using Indion BSR resin. *Desalination*. 2008, **228**(1-3), 97-107.
- [133] *Nářízení vlády č. 401/2015 Sb.: o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech*. In: Sbíрка zákonů. 2015.
- [134] MAHMOODI, N., M. ARAMI, N. LIMAEE a N. TABRIZI. Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*. 2005, **112**(1-3), 191-196.
- [135] SANTHANAM, M., S. ANNAMALAI, S. SUDANTHIRAMOORTHY a R. GOPALAKRISHNAN. A simple strategy for monitoring of aromatic degradation in a chloride mediated electrooxidation process. *RSC Advances*. 2015, **5**(92), 75528-75532.

- [136] SANT'ANNA, R. et al. Kinetics and mechanism of chlorate-chloride reaction. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2012, **23**(8), 1543-1550.
- [137] CHEN, W. et al. Microstructure of boron doped diamond electrodes and studies on its basic electrochemical characteristics and applicability of dye degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020, **8**(5).
- [138] LIANG, J. et al. Toxicity evaluation of textile dyeing effluent and its possible relationship with chemical oxygen demand. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2018, **166**, 56-62.
- [139] MITROVIĆ, J. et al. Sulfate radicals-based degradation of anthraquinone textile dye in a plug flow photoreactor. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2019, **84**(9), 1041-1054.
- [140] KUČTOVÁ, G., P. MIKULÁŠEK a L. DUŠEK. The role of dye's structure on the degradation rate during indirect anodic oxidation. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. 2022, **153**(3), 237-243.
- [141] HE, Y. et al. Recent developments and advances in boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology*. 2019, **212**, 802-821.
- [142] DELORY, G. a E. KING. A Sodium Carbonate-bicarbonate Buffer for Alkaline Phosphatases. *The Biochemical Journal*. 1945, **39**(3), 245.
- [143] BONI, J., R. BRICKL a J. DRESSMAN. Is bicarbonate buffer suitable as a dissolution medium?. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*. 2007, **59**(10), 1375-1382.
- [144] HAMMETT, L. P. The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds.: Benzene Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*. 1937, **59**(1), 96-103.
- [145] SONG, H. et al. Nonradical oxidation from electrochemical activation of peroxydisulfate at Ti/Pt anode: Efficiency, mechanism and influencing factors. *Water Research*. 2017, **116**, 182-193.

- [146] RAJKUMAR, D., J. GUK KIM a K. PALANIVELU. Indirect Electrochemical Oxidation of Phenol in the Presence of Chloride for Wastewater Treatment. *Chemical Engineering & Technology*. 2005, **28**(1), 98-105.
- [147] NURHAYATI, E., Y. JUANG a CH. HUANG. The kinetics, current efficiency, and power consumption of electrochemical dye decolorization by BD-NCD film electrode. *AIP Conference Proceedings*. 2017, **1855**(050005).
- [148] KAMOSHIDA, N. et al. In situ ATR-IR study of Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ redox system on boron-doped diamond electrode. *Diamond and Related Materials*. 2019, **93**, 50-53.
- [149] LAVAGNINI, I., R. ANTIOCHIA a F. MAGNO. An Extended Method for the Practical Evaluation of the Standard Rate Constant from Cyclic Voltammetric Data. *Electroanalysis*. 2004, **16**(6), 505-506.
- [150] SMITH, R. E. G. et al. The electrochemical characterisation of graphite felts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2015, **747**, 29-38.
- [151] SHEN, Y., Q. XU, D. GAO a H. SHI. Degradation of an Anthraquinone Dye by Ozone/Fenton: Response Surface Approach and Degradation Pathway. *Ozone: Science & Engineering*. 2017, **39**(4), 219-232.
- [152] DUŠEK, L. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chem. Listy*. 2010, **104**, 846-854.
- [153] BAGASTYO, A., D. BATSTONE, K. RABAEY a J. RADJENOVIC. Electrochemical oxidation of electro dialysed reverse osmosis concentrate on Ti/Pt–IrO₂, Ti/SnO₂–Sb and boron-doped diamond electrodes. *Water Research*. 2013, **47**(1), 242-250.
- [154] ANGLADA, Á., A. URTIAGA, I. ORTIZ, D. MANTZAVINOS a E. DIAMADOPOULOS. Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products. *Water Research*. 2011, **45**(2), 828-838.
- [155] DEL MORO, G., L. PRIETO-RODRÍGUEZ, M. DE SANCTIS, C. DI IACONI, S. MALATO a G. MASCOLO. Landfill leachate treatment: Comparison of standalone

electrochemical degradation and combined with a novel biofilter. *Chemical Engineering Journal*. 2016, **288**, 87-98.

[156] DUŠEK, L., B. VYSTRČILOVÁ a L. NOVOTNÝ. OXIDOVADLA NA BÁZI CHLORU PŘI ÚPRAVĚ ODPADNÍCH VOD NEPŘÍMOU ELEKTROOXIDACÍ. *Chemické listy*. 2006, **106**(11), 1054-1060.

[157] SALA, M. a M. GUTIÉRREZ-BOUZÁN. Electrochemical treatment of industrial wastewater and effluent reuse at laboratory and semi-industrial scale. *Journal of Cleaner Production*. 2014, **65**, 458-464.

13 PŘÍLOHY

Tab. 15 Vztah mezi počátečním napětím U a procházejícím proudem I s odpovídající proudovou hustotou i na BDD anodě při vodivosti roztoku $\kappa = 880 \text{ mS m}^{-1}$ se zvýrazněnými nejčastěji používanými hodnotami I , resp. i

U [V]	I [A]	i [A cm ⁻²]
3,8	0,01	0,0025
4,8	0,02	0,0050
5,8	0,03	0,0075
6,1	0,04	0,0100
6,7	0,05	0,0125
10,0	0,10	0,0250
13,5	0,16	0,0400
15,5	0,20	0,0500
18,1	0,25	0,0625
20,1	0,30	0,0750

Tab. 16 Závislost vypočtených kinetických konstant pseudoprvního řádu k a poločasu reakce $t_{1/2}$ na různém aplikovaném napětí U konstantním v čase t a v závislosti na různé koncentraci elektrolytu NaCl, naměřené v průběhu elektrolyzy modelového roztoku s AB80 o $c_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ v objemu 0,25 L s Pt anodou o aktivní ploše 1 cm² při 25 °C a počátečním pH= 6,2

U [V]	2,5 g NaCl L ⁻¹		5,0 g NaCl L ⁻¹		7,5 g NaCl L ⁻¹		10,0 g NaCl L ⁻¹	
	k [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [s]	k [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [s]	k [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [s]	k [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [s]
3,0			1,49E-05	46520	2,22E-05	31223	1,21E-04	5728
5,0	3,09E-05	22432	3,47E-04	1998	1,13E-03	613	2,55E-03	272
7,5	6,60E-04	1050	1,72E-03	403	3,64E-03	190	4,75E-03	146
10,0	7,85E-04	883	2,95E-03	235	6,51E-03	106	1,84E-02	38
12,5	1,28E-03	542	3,02E-03	230	1,02E-02	68	2,52E-02	28
15,0	1,81E-03	383	3,83E-03	181	1,46E-02	47		
17,5	1,85E-03	375			1,91E-02	36		
20,0	2,11E-03	329						
25,0	3,66E-03	189						

Tab. 17 Počáteční a konečné hodnoty napětí U , pH a vodivosti κ při sledování vlivu proudové hustoty i na degradaci barviva AB80 o $c_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ v objemu 0,25 L s BDD anodou o aktivní ploše 4 cm² při 25 °C a zasolení $c_{\text{NaCl}} = 5 \text{ g L}^{-1}$

$t_{\text{celk.}}$ [min]	$t_{\text{odb.}}$ [min]	I [A]	i [A cm ⁻²]	$U_{\text{poč.}}$ [V]	$U_{\text{kon.}}$ [V]	$\kappa_{\text{poč.}}$ [mScm ⁻¹]	$\kappa_{\text{kon.}}$ [mScm ⁻¹]	pH _{poč.}	pH _{kon.}
360	115	0,02	0,005	4,9	4,9	8,75	8,70	6,20	7,39
360	65	0,04	0,010	6,3	6,4	8,87	8,80	6,20	7,85
360	20	0,10	0,025	10,2	9,9	8,85	8,60	6,00	8,13
360	16	0,16	0,040	13,0	12,6	8,81	8,38	6,35	8,28
360	7	0,30	0,075	21,7	18,8	8,85	8,25	6,00	9,10

Tab. 18 Rychlostní konstanty pseudoprvního řádu s odpovídajícími poločasů $t_{1/2}$ v závislosti od počátečního pH získány při elektrochemické dekolorizaci modelové odpadní vody se strukturálně rozličnými barvivy na BDD anodě s počáteční koncentrací soli $c_{Na_2SO_4} = 7,3 \text{ g L}^{-1}$; $I = 0,16 \text{ A}$; $V = 0,25 \text{ L}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

pH	3		5		7		9		11	
	$k_1 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$t_{1/2} \text{ [s]}$	$k_1 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$t_{1/2} \text{ [s]}$	$k_1 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$t_{1/2} \text{ [s]}$	$k_1 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$t_{1/2} \text{ [s]}$	$k_1 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$t_{1/2} \text{ [s]}$
AB80	8,11E-04	889	7,25E-04	1133	7,41E-04	1104	7,10E-04	1151	7,35E-04	1102
AG25	7,93E-04	1010	4,49E-04	1829	4,19E-04	1917	4,38E-04	1769	4,97E-04	1671
AR118	4,86E-04	1456	2,63E-04	2739	3,46E-04	2031	3,07E-04	2311	3,27E-04	2130
DB71	8,71E-04	833	2,44E-03	389	2,54E-03	304	2,37E-03	347	1,83E-03	406
DR80	1,33E-03	642	1,57E-03	469	1,41E-03	526	1,41E-03	509	1,20E-03	643
DO102	1,11E-03	1347	9,06E-04	1025	9,62E-04	893	8,76E-04	902	9,00E-04	1086
DY44	4,78E-04	1455	4,57E-04	1696	3,80E-04	1908	3,93E-04	1871	4,11E-04	1752

Tab. 19 Rychlostní konstanty pseudoprvního řádu s odpovídajícími poločasů $t_{1/2}$ získány při elektrochemické dekolorizaci modelové odpadní vody se strukturálně rozličnými barvivy na BDD anodě s počáteční koncentrací soli $c_{NaCl} = 5 \text{ g L}^{-1}$ nebo $c_{Na_2SO_4} = 7,3 \text{ g L}^{-1}$; $I = 0,16 \text{ A}$; $V = 0,25 \text{ L}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ při neutrálním pH.

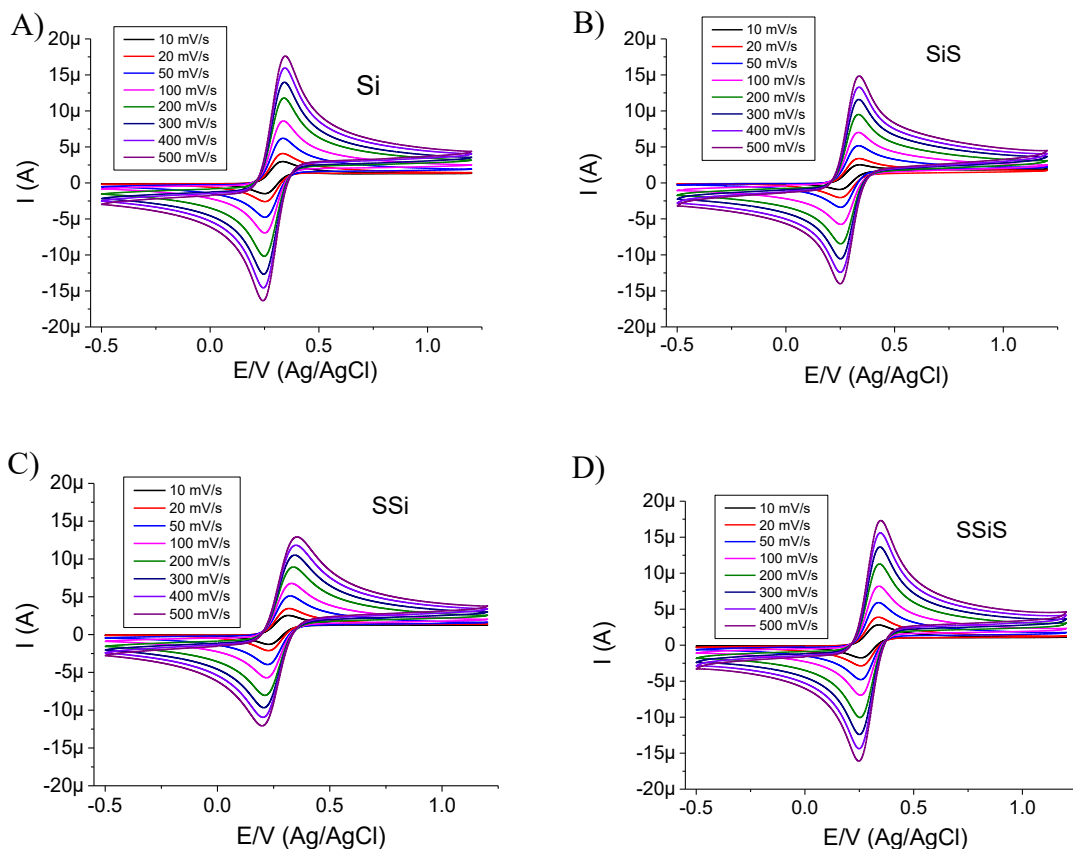
	NaCl		Na ₂ SO ₄	
	$k_1 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$t_{1/2} \text{ [s]}$	$k_1 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$t_{1/2} \text{ [s]}$
AB80	8,51E-03	126	7,41E-04	1104
AG25	2,67E-03	324	4,19E-04	1917
AR118	2,15E-03	350	3,46E-04	2031
DB71	6,24E-03	120	2,54E-03	304
DR80	1,52E-03	537	1,41E-03	526
DO102	2,03E-03	368	9,62E-04	893
DY44	9,21E-04	803	3,80E-04	1908

Tab. 20 Hodnoty počátečního a konečného napětí U , pH a vodivosti κ při galvanostatické elektrochemické dekolorizaci modelové odpadní vody na BDD a Pt anodě s počáteční koncentrací barviva AB80 $c_0 = 3 \cdot 10^{-4}$, soli $c_{\text{NaCl}} = 5 \text{ g L}^{-1}$ a $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 7,3 \text{ g L}^{-1}$; $I = 0,16 \text{ A}$; $V = 0,25 \text{ L}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

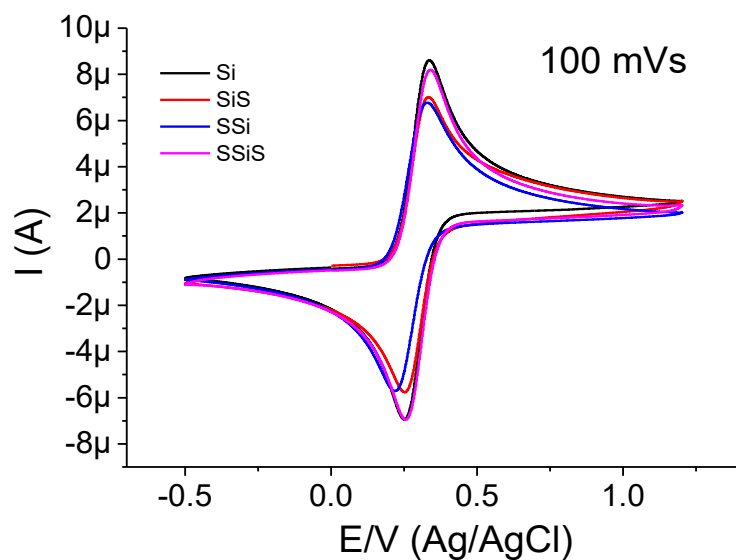
t [h]	I [A]	i [A cm^{-2}]	$U_{\text{poč.}}$ [V]	$U_{\text{kon.}}$ [V]	κ [mS cm^{-1}]	pH
BDD Na₂SO₄						
0	0,16	0,04	16,5	14,0	8,85	6,35
3	0,16	0,04	14,6	15,5	8,96	7,36
6	0,16	0,04	16,3	15,6	9,00	9,36
9	0,16	0,04	16,2	16,2	9,17	10,80
12	0,16	0,04	16,2	16,2	9,55	11,46
24	0,16	0,04	16,2	16,2	11,05	12,10
Pt Na₂SO₄						
0	0,16	0,16	12,5	11,0	8,82	5,90
3	0,16	0,16	11,0	11,0	8,92	5,34
6	0,16	0,16	11,1	11,0	8,90	4,80
9	0,16	0,16	11,1	11,1	8,94	4,54
12	0,16	0,16	11,1	11,2	8,98	4,38
24	0,16	0,16	11,2	11,2	9,06	4,05
Pt NaCl						
0	0,16	0,16	12,1	11,5	8,90	5,97
3	0,16	0,16	11,5	11,0	8,80	8,44
6	0,16	0,16	11,0	11,0	8,68	8,29
9	0,16	0,16	11,0	11,0	8,66	8,24
12	0,16	0,16	11,0	11,0	8,63	8,22
24	0,16	0,16	11,1	11,1	8,54	8,21
BDD NaCl						
0	0,16	0,04	16,5	13,3	8,88	6,16
3	0,16	0,04	13,3	13,2	8,70	8,21
6	0,16	0,04	13,2	13,3	8,54	8,21
9	0,16	0,04	13,3	13,8	8,41	8,21
12	0,16	0,04	13,9	14,5	8,43	8,21
24	0,16	0,04	14,5	14,5	8,51	8,05

Tab. 21 Hodnoty píku anodického proudu I_{pa} , katodického proudu I_{pc} , jejich poměr I_{pa}/I_{pc} a hodnoty potenciálů všech elektrodových materiálů při rychlosti scanu 100 mV s^{-1}

Substrát	I_{pa} [μA]	I_{pc} [μA]	I_{pa}/I_{pc}	E_a [mV]	E_c [mV]	ΔE_p [mV]
Si	8,68	-8,74	0,99	336,0	252,4	83,7
Sis	7,11	-7,03	1,01	331,1	254,8	76,2
SSi	6,99	-7,04	0,99	328,6	220,6	108,0
SSis	8,39	-8,48	0,99	338,4	257,2	81,2



Obr. 58 Data získané při CV s reverzibilním redoxním systémem $[Fe(CN)_6]^{4-}/^{3-}$, s rozsahem E -0,5 až 1,2 V a různých rychlostech změny potenciálu 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400, 500 mV/s v roztoku 2,5 mM $[Fe(CN)_6]^{4-}$ v 0,1 M KCl pro substrát A) Si B) SiS C) SSi D) SSiS



Obr. 59 Data naměřené při CV na substrátech Si, SiS, SSi, SSiS při rychlosti scanu 100 mV s⁻¹