

Elektrochemické čištění odpadních vod s obsahem celulózy a hemicelulózy

PODHORNÁ IVETA a DUŠEK LIBOR*

Ústav environmentálního a chemického inženýrství

* *Garant*

ÚVOD

Papírny a celulózky byly vždy stavěny v blízkosti vodních zdrojů, neboť voda je nepostradatelnou součástí jejich výrobního procesu. Současná legislativa klade na koncové čistírny odpadních vod značné nároky, aby bylo dosaženo požadované kvality vyčištěných odpadních vod, vypouštěných do recipientu [1].

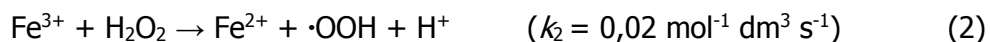
Odbourávání celulózy a hemicelulózy z odpadních vod

Fentonova reakce

Fentonova reakce je pojmenovaná podle svého objevitele, britského chemického inženýra Henryho Johna Horstmana Fentona, který v roce 1890 objevil oxidaci probíhající v kyselém prostředí. Tato reakce bezesporu patří mezi historicky nejstarší pokročilé oxidační postupy, kdy v přítomnosti katalyzujících iontů Fe^{2+} , ale i iontů přechodných kovů Ag^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} nebo i Fe^{3+} , se peroxid vodíku redukuje a vzniká vysoce aktivní a toxický hydroxylový radikál [2,3,4]. Princip reakce (1) je založen na využití Fentonova činidla obsahujícího peroxid vodíku a dvojmocné železo:



Produkty této reakce potom jsou železitý iont a hydroxylový radikál, který je velmi silným oxidovadlem. Daný radikál je schopen atakovat organickou látku a rozložit ji na oxid uhličitý a vodu. V případě velkého přebytku peroxidu vodíku oproti výchozí koncentraci železnatých iontů, dochází k regeneraci dvojmocného železa ze vzniklých železitých iontů a s peroxidem vodíku. Produkty této reakce (2) jsou železnatý iont a hydroperoxidový radikál v kyselém prostředí [3].



Elektro-Fentonova reakce

Elektro-Fentonova reakce je nepřímý elektrochemický proces, využívaný k čištění odpadních vod, založený na Fentonově reakčním mechanismu. Fentonovo činidlo je částečně nebo zcela generováno reakcemi probíhajícími na elektrodách. Na katodě dochází redukcí kyslíku k tvorbě peroxidu vodíku a železnatý iont vzniká buď chemickým rozpouštěním železa v kyselém prostředí nebo korozí obětované ocelové anody. Výhodou elektro-Fentonovy reakce

je univerzálnost použití, bezpečnost, vysoká účinnost, a hlavně šetrnost k životnímu prostředí [3], neboť samotný hydroxylový radikál lze připravit přímo *in-situ* průchodem elektrického proudu elektrolytem v přítomnosti obětované anody a kyslíkem syčené katodě.

Cíl práce

Cílem práce bylo odbourávání zbytků hemicelulóz v odpadních vodách z výroby papíru a viskózních vláken pomocí elektro-Fentonovy reakce.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Optimalizace podmínek pro elektro-Fentonovu reakci

Jako vhodný elektrolyt byl připraven roztok síranu sodného o koncentraci $5,896 \times 10^{-2}$ mol/l, pH 3,0 a elektrolytické konduktivity 10,22 mS/cm. Fe^{2+} ionty, byly dodávány z elektrochemicky rozpouštěné obětované anody. Jako anoda byla použita nízkouhlíková ocel třídy 11320 (složení C 0,05 %, Mn 0,30 %, Si 0,05 %, P 0,011 %, S 0,011 %). Celková koncentrace železa v čištěné odpadní vodě byla dána volbou obětované anody a použitou proudovou hustotou. V průběhu elektrochemického rozpouštění anody byly sledovány změny pH, elektrolytické konduktivity, teploty a současně byl gravimetricky sledován korozní úbytek obětované anody. Z korozního úbytku byla následně vypočtena koncentrace celkového železa v oxidované vodě.

Čištění odpadních vod OV1 a OV2 pomocí chemické oxidace Fentonovým činidlem

Vzorky OV1 a OV2 byly po předúpravě podrobeny oxidaci pomocí Fentonova činidla. Toto činidlo bylo generováno přidáváním 30 % peroxidu vodíku a Fe^{2+} iontů, které pocházely z elektrochemicky rozpouštěné obětované anody. Tato anoda byla z nízkouhlíkové oceli třídy 11320. U vzorků OV1 a OV2 byla předem upravena počáteční hodnota pH na 2,8. Zpočátku byla oxidovaná voda provzdušňována za účelem míchání. Jelikož však vody OV1 a OV2 obsahují zbytky tenzidů způsobujících pění, bylo provzdušňování vody nahrazeno mechanickým mícháním pomocí elektromagnetického míchadla. Peroxid vodíku 30 % byl dávkován v objemu 0,5 ml v intervalu 30 minut. V průběhu oxidace byly měřeny hodnoty pH, elektrolytické konduktivity, teploty, dávkování peroxidu vodíku a korozní úbytek obětované anody. Na základě korozního úbytku obětované anody byla následně vypočtena koncentrace celkového železa ve vzorku a poměr této koncentrace ke koncentraci peroxidu vodíku. Po uběhnutí doby měření 5 hodin bylo přerušeno dávkování peroxidu vodíku a protékající proud. Vzorek byl však ještě 2 hodiny míchán a následně přídatkem 0,5 mol/l roztoku hydroxidu sodného byla upravena hodnota pH na 7,25. Dále byl vzorek přefiltrován, aby byl odstraněn vysrážený hydratovaný železnato-železitý kal. Filtrát byl vystaven teplotě cca 70 °C po dobu 15 minut v přítomnosti platinové černě, aby došlo k rozkladu zbylého peroxidu vodíku, který by ovlivňoval stanovení CHSK_{Cr} . Takto upravený vzorek mohl být následně analyzován, byla

změřena hodnota elektrolytické vodivosti, CHSK_{Cr} , a vzorek byl předán na analýzu parametrů TOC, TC, IC a TN. Vzorky OV1 a OV2 byly oxidovány za přítomnosti ocelové anody. Molární poměr peroxidu vodíku k celkovému železu se pohyboval okolo hodnoty 10:1.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Analýza vstupního materiálu

Vzorky odpadní vody OV1 a OV2, měly lehký zápach, tmavě hnědou barvu s obsahem pevného podílu a po promíchání docházelo k pěnění. U vzorků byly změřeny hodnoty pH, elektrolytické konduktivity a také hodnoty CHSK_{Cr} a TOC. Současně s parametrem TOC byl stanoven i TC a IC odpovídající přítomnosti uhličitánů, respektive hydrogenuhličitánů. Dále byl stanoven obsah přítomného dusíku TN, který dále upřesňuje charakter organické matrice. Naměřené hodnoty jsou shrnuty v Tabulce 1.

Tabulka 1: Souhrn naměřených hodnot pH, konduktivity, CHSK_{Cr} , TC, TOC, IC a TN ze vstupní analýzy OV1 a OV2

| vzorek | pH | κ [mS/m] | CHSK_{Cr} [mg/l] | TC [mg/l] | TOC [mg/l] | IC [mg/l] | TN [mg/l] |
|--------|-------|--------------------|-------------------------------------|--------------|---------------|--------------|--------------|
| OV1 | 5,142 | 1023 | 7632 | 2560 | 2524 | 36,07 | 139,08 |
| OV2 | 4,668 | 1402 | 9369 | 3123 | 3082 | 41,02 | 174,33 |

Předúprava odpadních vod OV1 a OV2 pomocí filtrace

Vzorky OV1 a OV2 byly přefiltrovány přes skládaný papírový filtr typu Filpap K2 o průměru 150 mm (32 s dle ČSN 50 0338). Po přefiltrování byly u vzorků OV1 a OV2 změřeny hodnoty CHSK_{Cr} , TOC, TC, IC a TN. Naměřené hodnoty jsou shrnuty v Tabulka 2.

Tabulka 2: Souhrn naměřených hodnot pH, konduktivity, CHSK_{Cr} , TC, TOC, IC a TN pro OV1 a OV2 po filtraci

| vzorek | pH | κ [mS/m] | CHSK_{Cr} [mg/l] | TC [mg/l] | TOC [mg/l] | IC [mg/l] | TN [mg/l] |
|--------|-------|--------------------|-------------------------------------|--------------|---------------|--------------|--------------|
| OV1 | 5,150 | 1020 | 4121 | 1377 | 1358 | 19,5 | 76 |
| OV2 | 4,822 | 1426 | 4674 | 1577,5 | 1520 | 57,5 | 91,5 |

Vyhodnocení optimalizace podmínek pro elektro-Fentonovu reakci

Celkem byly takto zpracovány 2 druhy experimentů, měření při změně protékajícího proudu a měření při změně vodivosti. V přílohách naleznete shrnuté výsledky dosažené pomocí obětované anody, vyrobené z nízkouhlíkové oceli třídy 11320 (složení C 0,05 %, Mn 0,30 %, Si 0,05 %, P 0,011 %, S 0,011 %). Ocelová anoda byla vyrobena z kulatiny o průměru 6 mm

s aktivním povrchem 7,8 cm². Data vyjadřují průběhy časových závislostí aktuální koncentrace Fe²⁺ a Fe³⁺ iontu, pH a elektrolytické konduktivity měřené při teplotě 25 °C během elektrochemického rozpouštění obětované anody a pro modelovou odpadní vodu s konduktivitou $\kappa = 40, 24$ a 5,1 mS/cm a procházejícím proudem $I = 2, 5, 10, 15$ a 20 mA a výchozí koncentrací SO₄²⁻ iontu $c_{\text{SO}_4^{2-}} = 5,896 \times 10^{-2}$ mol/l.

Měření při změně proudové hustoty

V následujících tabulkách je znázorněn časový průběh měření a změna parametrů, úbytky obětované anody a odpovídající aktuální koncentrace Fe pro proces elektrochemického rozpouštění obětované kovové anody v jednodukomorovém vsádkovém elektrolyzáru o objemu $V = 250$ ml, teplotě 25 °C, s počáteční konduktivitou $\kappa = 10,22$ mS/cm a výchozí koncentrací SO₄²⁻ iontu $c_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,05896$ mol/l.

Tabulka 3: Časový průběh měření a změna pH, konduktivity, napětí, proudu, hmotnostního úbytku anody, koncentrace železa a celkové spotřeby proudu při proudové hustotě $i = 2$ mA/cm²

| Čas [h] | pH | K [mS/cm] | U [V] | I [A] | P [W] | T [°C] | m _{anody} [g] | c _{Fe} [mg/l] | GCE [kWh/m ³] |
|---------|------|-----------|-------|-------|-------|--------|------------------------|------------------------|---------------------------|
| 0 | 3,07 | 10,16 | 2,21 | 0,002 | 0,004 | 25,1 | 21,8663 | 0,00 | 0,000 |
| 1 | 6,76 | 9,83 | 1,91 | 0,007 | 0,013 | 26,7 | 21,8142 | 207,36 | 0,053 |
| 2 | 7,05 | 9,75 | 1,81 | 0,002 | 0,004 | 27,8 | 21,7676 | 333,18 | 0,029 |
| 2,75 | 7,28 | 9,81 | 1,81 | 0,002 | 0,004 | 28,8 | 21,7195 | 463,05 | 0,040 |

Tabulka 4: Časový průběh měření a změna pH, konduktivity, napětí, proudu, hmotnostního úbytku anody, koncentrace železa a celkové spotřeby proudu při proudové hustotě $i = 5$ mA/cm²

| Čas [h] | pH | K [mS/cm] | U [V] | I [A] | P [W] | T [°C] | m _{anody} [g] | c _{Fe} [mg/l] | GCE [kWh/m ³] |
|---------|------|-----------|-------|-------|-------|--------|------------------------|------------------------|---------------------------|
| 0 | 3,00 | 10,22 | 1,91 | 0,005 | 0,010 | 24,4 | 22,0373 | 0,00 | 0,000 |
| 0,25 | 3,54 | 9,98 | 1,81 | 0,007 | 0,013 | 24,9 | 22,0290 | 33,03 | 0,013 |
| 0,5 | 5,48 | 9,86 | 1,81 | 0,007 | 0,013 | 25 | 22,0157 | 68,94 | 0,025 |
| 0,75 | 6,35 | 9,89 | 1,91 | 0,012 | 0,023 | 25,6 | 22,0032 | 102,69 | 0,069 |
| 1,25 | 6,79 | 9,86 | 1,91 | 0,012 | 0,023 | 25 | 21,9821 | 159,66 | 0,115 |
| 2,25 | 7,15 | 9,82 | 1,91 | 0,012 | 0,023 | 26,2 | 21,8699 | 462,60 | 0,206 |
| 3,25 | 7,91 | 9,78 | 1,91 | 0,012 | 0,023 | 26,4 | 21,8089 | 627,30 | 0,298 |

Tabulka 5: Časový průběh měření a změna pH, konduktivity, napětí, proudu, hmotnostního úbytku anody, koncentrace železa a celkové spotřeby proudu při proudové hustotě $i = 10 \text{ mA/cm}^2$

| Čas [h] | pH | K [mS/cm] | U [V] | I [A] | P [W] | T [°C] | m_{anody} [g] | C_{Fe} [mg/l] | GCE [kWh/m ³] |
|---------|------|-----------|-------|-------|-------|--------|------------------------|------------------------|---------------------------|
| 0 | 3,00 | 10,22 | 1,91 | 0,010 | 0,019 | 24,4 | 21,9821 | 0,00 | 0,000 |
| 0,25 | 3,79 | 9,94 | 1,91 | 0,010 | 0,019 | 24,9 | 21,9711 | 43,78 | 0,019 |
| 0,5 | 6,25 | 9,88 | 2,01 | 0,015 | 0,030 | 25 | 21,9527 | 93,46 | 0,060 |
| 0,75 | 6,66 | 9,86 | 2,01 | 0,015 | 0,030 | 25,6 | 21,9418 | 122,89 | 0,090 |
| 1 | 6,78 | 9,86 | 2,11 | 0,017 | 0,036 | 25,9 | 21,9271 | 162,58 | 0,143 |
| 2 | 6,95 | 9,85 | 2,01 | 0,015 | 0,030 | 26,1 | 21,912 | 202,81 | 0,241 |
| 3 | 7,20 | 9,82 | 1,91 | 0,010 | 0,019 | 26,3 | 21,8977 | 241,96 | 0,229 |

Tabulka 6: Časový průběh měření a změna pH, konduktivity, napětí, proudu, hmotnostního úbytku anody, koncentrace železa a celkové spotřeby proudu při proudové hustotě $i = 15 \text{ mA/cm}^2$

| Čas [h] | pH | K [mS/cm] | U [V] | I [A] | P [W] | T [°C] | m_{anody} [g] | C_{Fe} [mg/l] | GCE [kWh/m ³] |
|---------|-------|-----------|-------|-------|-------|--------|------------------------|------------------------|---------------------------|
| 0 | 3,07 | 10,16 | 2,21 | 0,015 | 0,033 | 25,1 | 21,9171 | 0,00 | 0,000 |
| 0,25 | 3,84 | 9,96 | 2,21 | 0,015 | 0,033 | 26,2 | 21,9027 | 57,31 | 0,033 |
| 0,5 | 6,52 | 9,90 | 2,21 | 0,020 | 0,044 | 26,3 | 21,8906 | 89,98 | 0,088 |
| 0,75 | 6,65 | 9,86 | 2,21 | 0,020 | 0,044 | 26,2 | 21,8692 | 147,76 | 0,133 |
| 1 | 6,64 | 9,84 | 2,21 | 0,022 | 0,049 | 26,7 | 21,8663 | 155,59 | 0,194 |
| 2 | 6,63 | 9,82 | 2,21 | 0,022 | 0,044 | 27,8 | 21,8632 | 163,96 | 0,354 |
| 3 | 6,061 | 9,79 | 2,21 | 0,022 | 0,049 | 28 | 21,8602 | 172,06 | 0,583 |

Tabulka 7: Časový průběh měření a změna pH, konduktivity, napětí, proudu, hmotnostního úbytku anody, koncentrace železa a celkové spotřeby proudu při proudové hustotě $i = 20 \text{ mA/cm}^2$

| Čas [h] | pH | K [mS/cm] | U [V] | I [A] | P [W] | T [°C] | m_{anody} [g] | C_{Fe} [mg/l] | GCE [kWh/m ³] |
|---------|------|-----------|-------|-------|-------|--------|------------------------|------------------------|---------------------------|
| 0 | 3,05 | 10,30 | 2,41 | 0,020 | 0,048 | 25,6 | 21,6934 | 0,00 | 0,000 |
| 0,25 | 4,1 | 9,80 | 2,41 | 0,025 | 0,060 | 26 | 21,6741 | 76,81 | 0,060 |
| 0,5 | 7,24 | 9,83 | 2,21 | 0,022 | 0,049 | 27,2 | 21,6475 | 148,63 | 0,097 |
| 0,75 | 7,24 | 9,83 | 2,21 | 0,025 | 0,055 | 27,3 | 21,6259 | 206,95 | 0,166 |
| 1 | 7,24 | 9,83 | 2,21 | 0,025 | 0,055 | 27,6 | 21,6098 | 250,42 | 0,221 |
| 2 | 7,26 | 9,84 | 2,21 | 0,025 | 0,055 | 27,8 | 21,5903 | 303,07 | 0,442 |
| 3 | 7,26 | 9,84 | 2,21 | 0,025 | 0,055 | 28,2 | 21,5699 | 358,15 | 0,663 |

Měření při změně vodivosti

V následujících tabulkách je znázorněn časový průběh měření a změna parametrů (teplota, pH, elektrolytická konduktivita κ , vstupní potenciál, proud a příkon), úbytky obětované anody a odpovídající aktuální koncentrace Fe pro proces elektrochemického rozpouštění obětované kovové anody v jednodukomorovém vsádkovém elektrolyzáru o objemu $V = 250$ ml a teplotě 25 °C, při proudové hustotě $i = 12$ mA/cm² a výchozí koncentrací SO_4^{2-} iontu $c_{\text{SO}_4^{2-}} = 5,896 \times 10^{-2}$ mol/l.

Tabulka 8: Časový průběh měření a změna pH, napětí, proudu, hmotnostního úbytku anody, koncentrace železa a celkové spotřeby proudu při konstantní konduktivě $\kappa = 40$ mS/cm

| Čas [h] | pH | K [mS/cm] | U [V] | I [A] | P [W] | T [°C] | m_{anody} [g] | c_{Fe} [mg/l] | GCE [kWh/m ³] |
|---------|------|-----------|-------|-------|-------|--------|------------------------|------------------------|---------------------------|
| 0 | 3,41 | 40 | 3,31 | 0,012 | 0,040 | 22,9 | 21,4571 | 0,00 | 0,000 |
| 1 | 7,92 | 40 | 1,07 | 0,012 | 0,013 | 23,5 | 21,4131 | 175,12 | 0,051 |
| 2 | 8,62 | 40 | 1,07 | 0,012 | 0,013 | 24,3 | 21,3672 | 299,05 | 0,103 |
| 3,23 | 7,33 | 40 | 1,07 | 0,012 | 0,013 | 26,1 | 21,3404 | 371,41 | 0,166 |

Tabulka 9: Časový průběh měření a změna pH, napětí, proudu, hmotnostního úbytku anody, koncentrace železa a celkové spotřeby proudu při konstantní konduktivě $\kappa = 24$ mS/cm

| Čas [h] | pH | K [mS/cm] | U [V] | I [A] | P [W] | T [°C] | m_{anody} [g] | c_{Fe} [mg/l] | GCE [kWh/m ³] |
|---------|-------|-----------|-------|-------|-------|--------|------------------------|------------------------|---------------------------|
| 0 | 3,32 | 24 | 1,39 | 0,012 | 0,017 | 22,4 | 21,3396 | 0,00 | 0,000 |
| 1,73 | 8,12 | 24 | 1,23 | 0,012 | 0,015 | 22,5 | 21,2528 | 345,46 | 0,102 |
| 2,897 | 10,47 | 24 | 1,23 | 0,012 | 0,015 | 23,2 | 21,1852 | 527,98 | 0,171 |
| 3,897 | 9,55 | 24 | 1,25 | 0,012 | 0,015 | 23,0 | 21,1331 | 668,65 | 0,234 |

Tabulka 10: Časový průběh měření a změna pH, napětí, proudu, hmotnostního úbytku anody, koncentrace železa a celkové spotřeby proudu při konstantní konduktivě $\kappa = 5,1$ mS/cm

| Čas [h] | pH | K [mS/cm] | U [V] | I [A] | P [W] | T [°C] | m_{anody} [g] | c_{Fe} [mg/l] | GCE [kWh/m ³] |
|---------|------|-----------|-------|-------|-------|--------|------------------------|------------------------|---------------------------|
| 0 | 3,25 | 5,1 | 3,33 | 0,012 | 0,040 | 22,1 | 21,122 | 0,00 | 0,000 |
| 1 | 7,36 | 5,1 | 3,14 | 0,012 | 0,038 | 22,2 | 21,0773 | 177,91 | 0,151 |
| 2 | 8,47 | 5,1 | 3,20 | 0,012 | 0,038 | 22,5 | 21,0146 | 347,20 | 0,307 |
| 3 | 8,21 | 5,09 | 3,34 | 0,012 | 0,040 | 25,0 | 20,9484 | 525,94 | 0,481 |

Výsledky čištění odpadních vod OV1 a OV2 pomocí chemické oxidace Fentonovým činidlem

Tabulka 11: Časová změna provozních parametrů (teplota, pH, konduktivita, vstupní potenciál, okamžitý proud a příkon), úbytky obětované anody z oceli 11320 a odpovídající koncentrace Fe společně s koncentrací průběžně dávkovaného 30% peroxidu vodíku a jeho poměr k celkové koncentraci železa

| Čas [h] | T [°C] | pH | K [mS/m] | U [V] | I [A] | P [W] | CE [kWh/m ³] | ma [g] | C _{Fe} [mg/l] | c ^{Fe} [mol/l] | C _{H2O2} [mol/l] | n _{H2O2} /n _{Fe} |
|--------------------|--------|------|----------|-------|-------|-------|--------------------------|---------|------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| Oxidace OV1 | | | | | | | | | | | | |
| 0 | 23,4 | 2,81 | 1017 | 2,84 | 0,012 | 0,034 | 0,000 | 23,4476 | 0,00 | 0,0E+00 | 0,00 | - |
| 1 | 24,2 | 2,88 | 1013 | 2,77 | 0,010 | 0,028 | 0,111 | 23,7121 | 206,28 | 3,7E-03 | 0,04 | 11 |
| 2 | 24,9 | 2,94 | 1021 | 2,69 | 0,010 | 0,027 | 0,215 | 23,2954 | 410,94 | 7,4E-03 | 0,08 | 11 |
| 3 | 25,1 | 3,06 | 1026 | 2,82 | 0,012 | 0,034 | 0,406 | 23,2211 | 611,55 | 1,1E-02 | 0,12 | 11 |
| 4 | 25,5 | 3,17 | 1024 | 2,97 | 0,012 | 0,036 | 0,570 | 23,1392 | 832,68 | 1,5E-02 | 0,16 | 11 |
| 5 | 25,7 | 3,24 | 1021 | 2,88 | 0,012 | 0,035 | 0,691 | 23,0471 | 1081,35 | 1,9E-02 | 0,20 | 10 |
| Oxidace OV2 | | | | | | | | | | | | |
| 0 | 23,5 | 2,78 | 1499 | 1,54 | 0,012 | 0,018 | 0,000 | 22,6048 | 0,00 | 0,0E+00 | 0,00 | - |
| 1 | 25,4 | 3,27 | 1426 | 1,32 | 0,120 | 0,158 | 0,063 | 22,5194 | 230,58 | 4,1E-03 | 0,04 | 9 |
| 2 | 25,6 | 3,21 | 1428 | 0,75 | 0,012 | 0,009 | 0,072 | 22,4447 | 432,27 | 7,7E-03 | 0,08 | 10 |
| 3 | 25,4 | 3,22 | 1429 | 0,63 | 0,012 | 0,008 | 0,076 | 22,3717 | 629,37 | 1,1E-02 | 0,12 | 10 |
| 4 | 25,5 | 3,23 | 1428 | 0,96 | 0,012 | 0,012 | 0,154 | 22,3005 | 821,61 | 1,5E-02 | 0,16 | 11 |
| 5 | 25,3 | 3,27 | 1432 | 1,32 | 0,012 | 0,016 | 0,317 | 22,2392 | 987,12 | 1,8E-02 | 0,20 | 11 |
| 6* | 25,4 | 3,21 | 1418 | 1,17 | 0,012 | 0,014 | 0,337 | 22,1640 | 1190,16 | 2,1E-02 | 0,24 | 11 |
| 7* | 25,5 | 3,09 | 1414 | 1,21 | 0,012 | 0,015 | 0,407 | 22,1007 | 1361,07 | 2,4E-02 | 0,28 | 11 |

* Experiment s odpadní vodou OV2 byl při použití obětované anody z oceli 11320 prodloužen z 5 h na 7 h po průběžném vyhodnocení po 5 h.

Výsledky analýzy odpadních vod OV1 a OV2 po Fentonově oxidaci

Z naměřených hodnot vyplývá, že vlivem Fentonovy oxidace dochází k razantnímu poklesu hodnoty CHSK_{Cr} a hodnoty TOC. To je jasným důkazem, že oxidace dochází do stádia mineralizace organické matrice za uvolňování CO₂.

Tabulka 12: Souhrn naměřených hodnot pH, konduktivity, CHSK_{Cr}, TC, TOC, IC, TN a C_{Fe} (stanoveno ICP-AES) pro OV1 a OV2 po Fentonově oxidaci a následné neutralizaci a filtraci

| vzorek | pH | κ [mS/m] | CHSK _{Cr} [mg/l] | TC [mg/l] | TOC [mg/l] | IC [mg/l] | TN [mg/l] | C _{Fe} [mg/l] |
|-----------------------------|-----|----------|---------------------------|-----------|------------|-----------|-----------|------------------------|
| OV1 _{ocel11320} | 7,0 | 1021 | 270 | 181,5 | 94 | 87,5 | 48,5 | <0,01 |
| OV2 _{ocel11320/5*} | 7,2 | 1432 | 1736 | 936,5 | 871,5 | 65 | 71,5 | 0,020 |
| OV2 _{ocel11320/7*} | 7,1 | 1414 | 432 | 339 | 275 | 64 | 59,5 | 0,056 |

* Experiment s odpadní vodou OV2 byl při použití obětované anody z oceli 11320 prodloužen z 5 h na 7 h po průběžném vyhodnocení po 5 h.

ZÁVĚR

Po provedení vstupní analýzy bylo zjištěno, že vzorky odpadních vod OV 1 a OV2 o pH = 4,7–5,2, jsou značně znečištěny organickými látkami, především celulózu, hemicelulózu a neionogenními tenzidy. Nasvědčují tomu vysoké hodnoty CHSK_{Cr} v rozmezí cca 7 000–10 000 mg/l a TOC v rozmezí 2 500–3 100 mg/l. Tyto hodnoty neumožňují vypouštět odpadní vody do recipientu bez dalšího čištění. V experimentální části bylo pomocí ekonomicky výhodné filtrace odstraněno značné množství organického podílu cca 50 %. To vedlo ke snížení hodnoty CHSK_{Cr} a ve stejné míře klesala i hodnota TOC, která koresponduje s koncentrací organického uhlíku, viz Tabulka 2.

Prozdušňování čištěné vody za účelem jejího míchání se příliš neosvědčilo z důvodu přítomných tenzidů ve vodě. Ačkoliv v laboratorním měřítku pění bylo zvládnutelné, v provozu papírny by toto pění mohlo představovat technologický problém, bránící míchání pomocí tlakového vzduchu. Proto bylo nakonec zvoleno bezproblémové mechanické míchání.

Tato studie prokazuje, že úpravu odpadních vod s obsahem celulózy a hemicelulózy lze provést bez velkých investic a s velkou účinností. Výchozí hodnotu CHSK_{Cr} odpadní vody OV1 7 632 mg/l se pomocí filtrační předúpravy podařilo snížit na 4 121 mg/l, což představuje pokles o 46 %. Současně vlivem mineralizace organického znečištění došlo k poklesu TOC z hodnoty 2 524 mg/l na 1 358 mg/l (redukce o 46 %). V případě OV2 klesla CHSK_{Cr} z výchozí hodnoty 9 369 mg/l na 4 674 mg/l, což představuje redukci CHSK o 50 % a respektive pokles TOC z hodnoty 3 082 mg/l na 1 520 mg/l o 51 %.

Pomocí elektro-Fentonovy oxidace došlo ke snížení CHSK_{Cr} již přefiltrované OV1 po 5 hodinách na 270 mg/l což představuje pokles o 93 % a TOC se snížila na hodnotu 94 mg/l (pokles o 96 %). U OV2 se CHSK_{Cr} snížila na hodnotu 432 mg/l (pokles o 91 %). Důkazem mineralizace je snížení TOC na hodnotu 275 mg/l (pokles o 82 %). Pomocí Fentonovy reakce dochází během 5–7 hodin k významnému snížení hodnot CHSK_{Cr} i TOC. Spojením filtrační předúpravy s Fentonovou oxidací lze snížit CHSK_{Cr} o cca 95 % za současné mineralizace organického znečištění, jak dokládá snížení výchozí TOC o cca 94 %.

LITERATURA

- [1] Zemanová K.: *Možnost zpracování kalu z výroby papíru a celulózy*. Diplomová práce, VUT v Brně, Brno 2008.
- [2] Dušek L.: *Chem. Listy* **104**, 846 (2010).
- [3] Procházková L.: *Dekontaminace fenolických odpadních vod pomocí modifikovaného elektro-Fentonova postupu*. Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, Pardubice 2014.
- [4] Rosales E., Pazos M., Sanromán M.A.: *Chem. Eng.* **35**, 609 (2012).