

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Pokročilé oxidační procesy při čištění odpadních
vod z výroby viskózy
BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2022

Jan Kirsch

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Pokročilé oxidační procesy při čištění odpadních vod z výroby viskózy
Bakalářská práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Jan Kirsch
Osobní číslo: C19156
Studijní program: B0588A130001 Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Téma práce: AOP procesy při čištění odpadních vod z výroby viskózy
Zadávající katedra: Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Zásady pro vypracování

1. Nastudujte technologii výroby vláken z viskózy a zpracujte literární rešerši (od roku 2015 včetně) na oblast AOP procesů a na jejich základní principy. Pozornost zaměřte především na procesy využívané pro čištění odpadních vod z výroby viskózových vláken. Zvažte možné technologické využití AOP procesů pro snížení organického znečištění a možnost recyklace těchto vod.
2. Získané poznatky vyhodnoťte s ohledem na současné environmentální problémy výrobce technických přízí, kordů a tkanin pro gumárenský a kompozitní průmysl fy. Glanzstoff Bohemia s.r.o..
3. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 „Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací“ v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: tištěná

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Libor Dušek, Ph.D.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství
Konzultant bakalářské práce: **Mgr. Petr Herink**
Glanzstoff Bohemia s.r.o. Lovosice
Datum zadání bakalářské práce: **25. února 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
děkan

LS.

prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Pokročilé oxidační procesy při čištění odpadních vod z výroby viskózy jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen 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 22. 5. 2022

Jan Kirsch v. r.

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat panu Ing. Liboru Duškovi Ph.D., panu Mgr. Petru Herinkovi a panu Ing. Dušanu Kovačovi za odborné vedení, podporu, ochotu a poskytnuté materiály ke zpracování bakalářské práce.

ANOTACE

Bakalářská práce se zaměřuje na zpracování literární rešerše na téma pokročilých oxidačních procesů při čištění odpadních vod z výroby viskózy. V práci se klade důraz na základní principy těchto procesů a na jejich možné využití pro čištění průmyslové odpadní vody.

KLÍČOVÁ SLOVA

AOPs, odpadní voda, oxidace, UV záření, Fentonova oxidace, ozonizace, sulfátová radikálová oxidace

TITLE

Use of advanced oxidation processes for wastewater treatment in viscose production

ANNOTATION

The bachelor's thesis is focused on the processing of a literary search on the topic of advanced oxidation processes in the wastewater treatment in viscose production. The work emphasizes the basic principles of these processes and their possible use for industrial wastewater treatment.

KEYWORDS

AOPs, wastewater, oxidation, UV light, Fenton oxidation, ozonation, sulfate radical oxidation

Obsah

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK	8
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	9
ÚVOD	10
1. VÝROBA VISKÓZY	13
1.1. Technologie výroby	13
1.2. Environmentální problémy	14
1.2.1. Síran zinečnatý	14
1.2.2. Sirouhlík	15
1.2.3. Organické látky	17
2. Pokročilé oxidační procesy	19
2.1. Fentonova oxidace	19
2.2. Ozonizace	21
2.3. Sulfátová radikálová oxidace	22
2.4. Fotolýza a Fotokatalytické AOPs	24
2.4.1. Fotolýza	24
2.4.2. Fotokatalýza	25
2.4.3. Fotokatalytická Fentonova oxidace	25
2.4.4. Fotokatalytická ozonizace	26
2.4.5. Fotokatalytická Sulfátová radikálová oxidace	27
3. Odstraňování organického znečištění pomocí AOPs	28
3.1. Odstranění organického znečištění z výroby viskózy	28
3.2. Fentonova oxidace	28
3.3. Ozonizace	29
3.4. Sulfátová radikálová oxidace	29
3.5. Katalytické procesy	30
ZÁVĚR	31
POUŽITÁ LITERATURA	33

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1 – Schéma výroby viskózy	14
Obrázek 2 – Diagram procesu Sulfox	16
Obrázek 3 – Průběh procesu xantace	16
Tabulka 1 - Porovnání vlastností několika umělých vláken	11
Tabulka 2 - Typické hodnoty spotřeby pitné vody, produkce odpadní vody a polutantů z výroby viskózy	11
Tabulka 3 – Shrnutí výhod a nevýhod jednotlivých AOPs	31

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

AOPs	Pokročilý oxidační proces
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
BSK	Biologická spotřeba kyslíku
RAS	Rozpuštěné anorganické soli
NL	Nerozpuštěné látky
TOC	Celkový organický uhlík
ČOV	Čistírna odpadních vod
BČOV	Biologická čistírna odpadních vod
UV	Ultrafialové záření v oblasti vlnových délek 100–400 nm
UVC	Ultrafialové záření v oblasti vlnových délek 100–280 nm

ÚVOD

Celulóza je jedním z nejhojnějších zdrojů polymerů, které má lidstvo k dispozici, je zároveň biologicky rozložitelná, biologicky kompatibilní a obnovitelná. Technologický pokrok nám umožnil využívat přírodní suroviny na výrobu umělých vláken. Výsledkem jsou celulózová vlákna, která se získávají derivatizací celulózy nebo přímým rozpouštěním celulózy. Viskóza je příkladem derivátu regenerované celulózy. Výsledné odpadní vody z výroby viskózy dosahují vysokých hodnot chemické spotřeby kyslíku dichromanovou metodou $CHSK_{Cr}$, biologické spotřeby kyslíku BSK, rozpuštěných anorganických solí RAS a nerozpuštěných látek NL [1].

První umělé viskózní vlákno vyrobil v roce 1891 anglický vědec Charles Frederick Cross, který, společně se svými kolegy, vymyslel i samotný výrobní proces. Tento proces výroby se hojně využívá i dnes [2]. Porovnání vlastností vybraných typů umělých vláken shrnuje Tabulka 1.

Původně se umělým vláknem označovalo jakékoliv vlákno na bázi celulózy, což zahrnovalo také vlákna acetátu celulózy, která se připravují esterifikací hydroxylových skupin celulózy. Vychází se při tom z celulózy, na kterou se působí anhydridem kyseliny octové. Acylaci lze provést do prvního, druhého nebo třetího stupně, podle počtu esterifikovaných hydroxylových skupin. Vznikne tak monoacetát, diacetát nebo triacetát celulózy. V roce 1951 se umělá vlákna přesně definovala a dnes patří mezi textilní vlákna a vlákna z regenerované celulózy. Acetátová vlákna touto redefinicí přestala patřit mezi umělá vlákna. V Evropě se pod pojmem umělých vláken rozumí vlákna viskózová [2].

Na jednu tunu viskózového staplového vlákna je potřeba asi 65 tun vody. Oproti tomu je ale na výrobu stejného množství bavlny třeba 72 tun vody a na stejného množství barvených textilií je zapotřebí až 120 tun pitné vody, viz Tabulka 2. Spotřeba vody není jediným negativem výroby viskózy. Na její výrobu je třeba také velké množství síranu zinečnatého ($ZnSO_4$), sirouhlíku (CS_2), kyseliny sírové (H_2SO_4) a hydroxidu sodného ($NaOH$). Kvůli těmto látkám je třeba odpadní vody z výroben čistit [3].

Tabulka 1 - Porovnání vlastností několika umělých vláken - upraveno z [4]

	Výhody	Limitace	Výroba [t]
Viskózní vlákna	Levná Nízká pevnost v trhu Vysoká tažnost	Vysoká míra znečištění Špatná odolnost	4,5 milionu
Vlákna acetátu celulózy	Splývavost Komfortní vlastnosti Snadná manipulace Dobrá propustnost Dobrá adsorbovatelnost	Špatná odolnost Znečištění acetonem	800–900 tisíc
Cupro vlákna	Pevnost Odolnost proti oděru Měkkost	Spotřeba směsi amoniaku a solí mědi Špatná odolnost proti kyselinám Vysoká cena	20 tisíc

Tabulka 2 - Typické hodnoty spotřeby pitné vody, produkce odpadní vody a polutantů z výroby viskózy - upraveno z [3]

Spotřeba pitné vody; Produkce odpadní vody a polutantů z výroby viskózy									
Výrobní část		Pitná	Odpadní	CHSK	BSK ₅	H ₂ SO ₄	NaOH	CS ₂	Zn ²⁺
		voda	voda						
		[m ³ /t]	[m ³ /t]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Zvláknění	Máčení	40	36,76	8027	350	-	2400	-	-
	Mytí	25	23,95	585	200	-	200	-	-
Předení	Xantace	4	3,48	2300	550	-	450	126,5	55
	Kyselá lázeň	4	3,81	1037	200	12000	-	25,4	338
	Praní	28	25,42	868	150	2480	-	17,47	298

Společnost Glanzstoff – Bohemia s.r.o., sídlící v obci Lovosice, se zaměřuje na výrobu viskóзовých vláken pro gumárenský a textilní průmysl. Denní produkce dosahuje 35 t vláken viskózy [5].

Závod má denní spotřebu vody od 7000 do 17000 m³ a největší množství odpadní vody se produkuje z prací vody po procesu spřádání vláken, konkrétně 220 m³/h. Tato odpadní voda obsahuje zbytky kyseliny sírové a zinečnaté soli, což snižuje pH k oblastem 2–3 a obsah zinečnaté soli se pohybuje v rozmezí 90–130 mg/l. Nejproblematictějším polutantem pro firmu jsou surfaktanty, které navyšují CHSK odpadní vody [5].

Kromě hodnoty CHSK_{Cr} se sleduje koncentrace Zn²⁺ kationtů v odpadní vodě. Ztráty zinku a jeho sloučenin v důsledku emisí v odpadních vodách jsou, podle IRZ, firmou změřeny na 22 t/rok. Odstranění zinku se řeší využitím katexového filtru, pracujícího v Na⁺ cyklu, který se regeneruje roztokem Na₂SO₄ a následně upravuje roztokem NaOH. Tento způsob regenerace chce firma nahradit H⁺ cyklem, během něhož se katex regeneruje kyselinou sírovou [5-6].

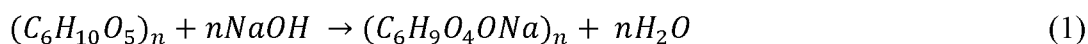
Pokročilé oxidační procesy AOPs (Advanced oxidation processes) jsou chemické čistící procesy, o které se v poslední dekádě projevuje významný zájem z hlediska vědeckého bádání. Základním principem AOPs je produkce převážně hydroxylových, ale i síranových radikálů. Zdrojem pro hydroxylové radikály je H₂O₂, případně O₃, za použití fotokatalyzátoru, železnaté soli, UV záření nebo jejich kombinací. Pro produkci síranových radikálů se využívají peroxosírany a peroxodisírany za katalýzy přechodným kovem, opět železnatou nebo např. kobaltnatou solí. Tyto radikály jsou vysoce reaktivní a dokážou rozkládat i těžko odbouratelné organické polutanty z odpadních vod jako jsou organická barviva, hemicelulózu nebo surfaktanty. Mezi AOPs se řadí Fentonova oxidace, ozonizace, sulfátová radikálová oxidace. Všechny tyto metody lze pak modifikovat za použití fotokatalyzátorů a světelného záření, nejčastěji v UV oblasti, kdy se jedná o fotokatalytické AOPs [5].

1. VÝROBA VISKÓZY

1.1. Technologie výroby

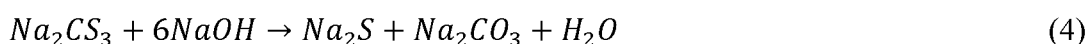
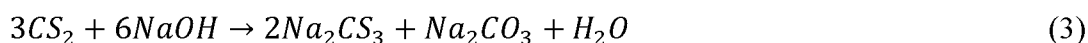
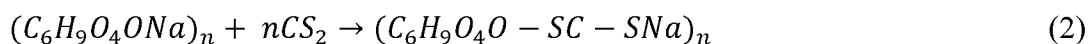
Proces výroby viskózy se skládá ze 4 hlavních součástí. Jsou jimi máčení, zrání, xantace a předení. Celý proces pak graficky popisuje Obrázek 1.

V průběhu máčení dochází k tzv. procesu mercerace. Mercerace celulózy se provádí ve vodném roztoku NaOH (17-19%) při teplotě mezi 20-30 °C podle rovnice (1). Tak vzniká alkalická celulóza, která je následně vytlačena a vypuštěna na regeneraci a znovuvyužití přebytečného NaOH. Aby došlo k lepšímu rozpuštění drtě, přidává se malé množství umělé pryskyřice [7].



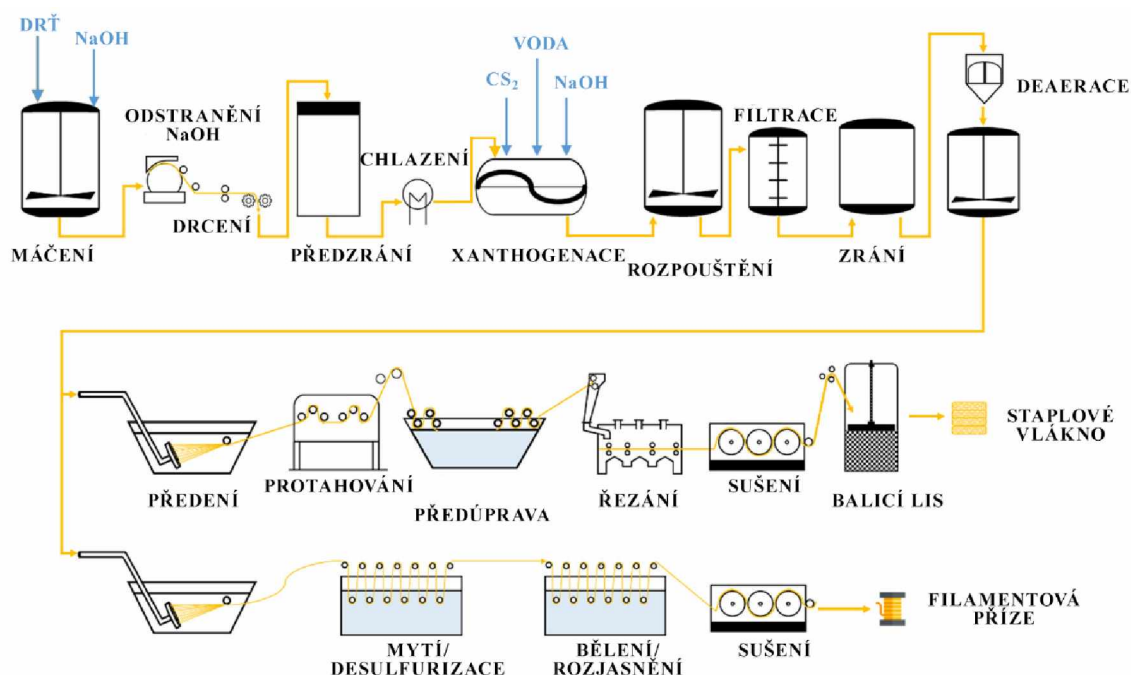
Nadrcená alkalizovaná celulóza se následně uskladní na 4 až 5 hodin při teplotě 40 °C v atmosféře vzduchu. V tento moment dochází k depolymeraci celulózy až do požadovaného stupně polymerace [7].

V další fázi dochází k reakci alkalické celulózy se sirouhlíkem CS₂ za nízké teploty a tlaku za vzniku xantanátu celulózy podle rovnice (2). Výtěžek této reakce podle reakcí (3-4) je, z důvodu rozkladu sirouhlíku hydroxidem během procesu, oproti předpokladům nižší. V tomto kroku je produkt stále ve formě vláken, který ve zředěném roztoku NaOH tvoří viskózní roztok [7].



Výsledný roztok se ponechává zrát asi na 15 hodin. Roztok je pomalu míchán, aby se v celulóze rovnoměrně tvořily xantanátové skupiny. Tento produkt se podrobuje filtraci, aby se odstranily nerozpuštěné částice, které by mohly ucpat zvlákňovací trysky, a deaeraci na odstranění vzduchových bublin [7].

V poslední fázi se roztok viskózy vede zvlákňovací tryskou do koagulační lázně, která obsahuje směs H₂SO₄, Na₂SO₄, ZnSO₄ a H₂O a má teplotu 45-55 °C. Zde dochází k regeneraci celulózy uvolněním xantanátových skupin z hlavního řetězce celulózy. Nakonec se vytvořené vlákno promývá, desulfurizuje a bělí [7].



Obrázek 1 – Schéma výroby viskózy – upraveno z [7]

Viskózová vlákna lze popsat jako silně podélně rýhované s nepravidelnými průřezy. Průřezy jsou zoubkované a obsahují dutiny, díky nimž dokáže vlákno absorbovat vodu. Zoubkované průřezy jsou výsledkem koagulace ve spřádací lázni. Takové zoubkové průřezy vedou k rýhování po celé délce vlákna. Na otupení těchto průřezů se používají matné pigmenty, které se přidávají do rozpouštědla [8].

1.2. Environmentální problémy

1.2.1. Síran zinečnatý

Síran zinečnatý se využívá v průběhu předení vláken v kyselé předací lázni, kde se vyskytuje i kyselina sírová a síran sodný. Zde dojde k regeneraci celulózy reakcí směsi kyseliny a jejích solí s xantanátem celulózy a vytvoří se viskózové vlákno, které se následně promývá, protahuje, suší a balí [7].

Jedním z hlavních problémů výroby viskózy je obsah zinečnatých iontů v odpadní vodě. Svou vysokou rozpustností ve vodě představují riziko bioakumulace, a tím jsou nebezpeční pro vodní ekosystémy. Pro některé druhy ryb, např. pstruh duhový, je smrtelná koncentrace zinku ve vodě v rozmezí 0,1-1,0 mg/l. Dále působí toxicky na prvoky a bakterie [9]. Vysoké dávky zinku pak mohou způsobit pro člověka zdravotní problémy nervové soustavy, jater nebo ledvin. Z těchto důvodů je nutné zinečnaté soli z výroby viskózy odstraňovat. Mezi nejčastější metody

odstraňování zinečnatých iontů patří využití iontoměničů, srážení, koagulace, adsorpce nebo membránové procesy. Nejčastější metodou je, hlavně z ekonomických důvodů, vysrážení oxidem vápenatým [10].

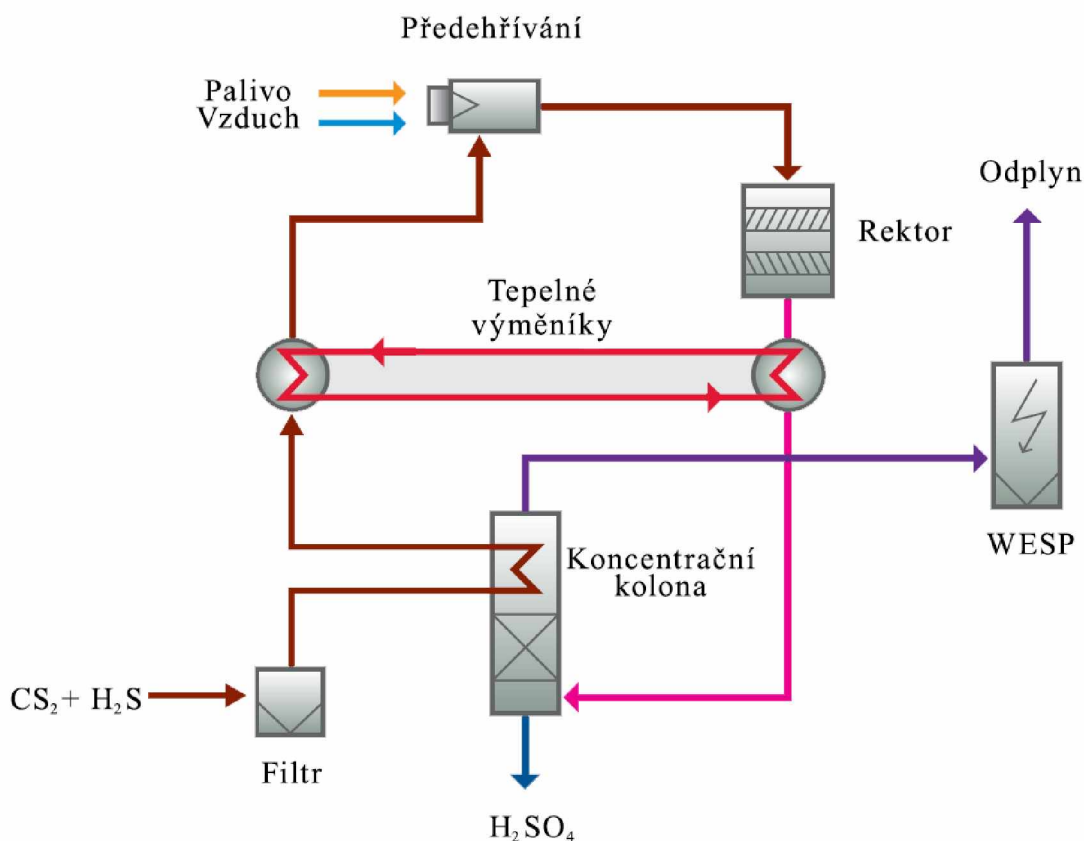
Roztok $ZnSO_4$ se často připravuje již ve výrobě, tudíž se nedováží, a to rozpuštěním pevného zinku v kyselině sírové [1]. Jinou alternativou, kterou aplikuje závod Glanzstoff Bohemia s.r.o., je rozpouštění heptahydrátu síranu zinečnatého [12].

Zinečnaté kationty tvoří v odpadních vodách komplexní sloučeniny, převážně hydrokomplexy a uhličitanové komplexy. Pro výrobu viskózy se ve fázi předení používá koncentrovaný roztok $ZnSO_4$, kterého se spotřebuje ve firmě Glanzstoff-Bohemia s.r.o. každý rok okolo 18 000 t [11]. Odpadní kaly z výroby viskózy se zdají být slibným antropogenním zdrojem zinkového materiálu pro průmyslovou výrobu a zpracování zinku [12].

1.2.2. Sirouhlík

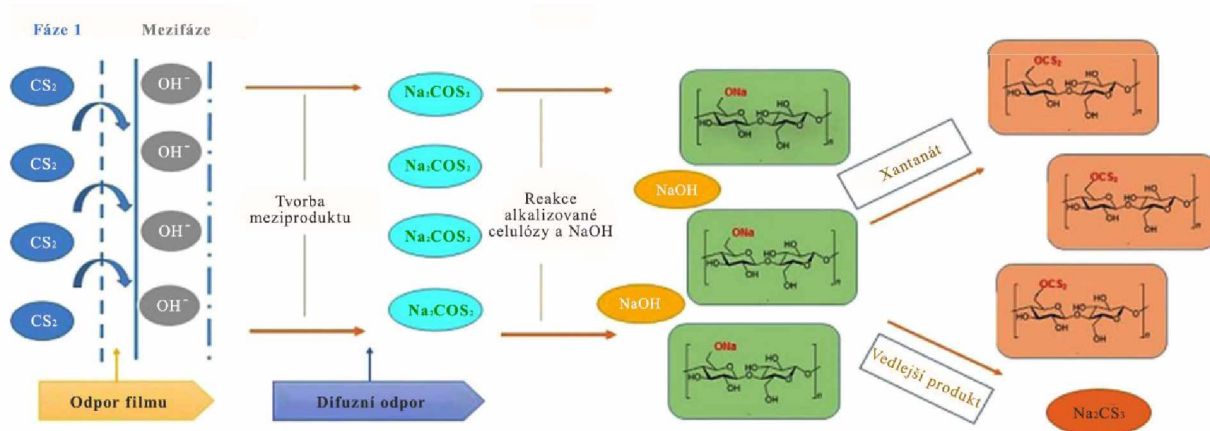
Spotřeba a odstraňování sirouhlíku je důležitým environmentálním problémem při výrobě viskózových vláken. V odpadním plynu sirouhlík doprovází také nezanedbatelné množství sulfanu. V posledních letech se zkoumá několik možností odstraňování sirouhlíku. Například jednou z možností je odstraňovat sirouhlík kontinuálně pomocí prosakujícího biofiltru. Využívanější možností ale je odsiřovat plyny tak, že se převedou až na koncentrovanou kyselinu sírovou [5].

Jednou z používaných metod odstraňování sirouhlíku a sulfanu je metoda Sulfox. Plyn s obsahem CS_2 a H_2S prochází filtrem, následně se přehřívá a vede se do reaktoru, kde dochází k oxidaci až na SO_3 . Vzniklý oxid sírový poté reaguje s vodní parou za vzniku plynné H_2SO_4 . Kyselina sírová se nechá zkondenzovat v koncentrační koloně, na jejímž dně se odebírá. Zakoncentrování kyseliny probíhá vypařováním zkondenzované vody, kdy vzniká až 54% H_2SO_4 . Zbylé páry, které obsahují nezkondenzovaný podíl plynné H_2SO_4 , se následně vysráží v mokřím elektrostatickém srážeci par WESP (Wet electrostatic mist precipitator). Obrázek 2 znázorňuje celý proces Sulfox [13].



Obrázek 2 – Diagram procesu Sulfox – upraveno z [13]

Při výrobě viskózních vláken se sirouhlík využívá při heterogenním procesu xantace za vzniku xantanátu celulózy, kdy reaguje sirouhlík s celulózou po její alkalizaci, jak naznačuje Obrázek 3. Xantace poskytuje i další produkty, což je nutné brát v potaz během dávkování sirouhlíku do reakční směsi. Typicky oranžovou barvu dává viskóze trithiokarbonát (Na_2CS_3), který je produktem vedlejších reakcí sirouhlíku s celulózou [14].



Obrázek 3 – Průběh procesu xantace – upraveno z [14]

Sirouhlík je problematický svou akutní i chronickou toxicitou. Dostává se do lidského organismu přes plíce i kůži. To vede k vysokým nárokům na ochranu zdraví zaměstnanců, kteří mohou být s touto látkou v kontaktu i ve vysokých koncentracích [15]. Například podle výsledků review článku [15] ženy z průmyslové výroby viskózy měly častěji menstruační poruchy, poruchy v neurohormonálním systému a dřívější menopauzu než ženy, které v této výrobě nepracovaly.

1.2.3. Organické látky

Mezi organické polutanty, které způsobují vysoké hodnoty CHSK z výroby viskózových vláken, se řadí surfaktanty. Surfaktanty neboli povrchově aktivní látky či tenzidy, jsou organické látky s hydrofilní a hydrofobní částí, které nachází využití např. v detergitech nebo pesticidech.

Surfaktanty se dostávají do odpadních vod jak z domácností, tak z průmyslových závodů a lze je odstranit biologickou cestou aktivovaného kalu, což je neekonomičtější způsob odstranění. Existují ale i biologicky těžce odbouratelné surfaktanty, a proto je nutné využít jiné metody na jejich biologické odbourávání na mechanicko-biologických ČOV. Jednou z možností odstraňování jsou AOPs – Pokročilé oxidační procesy.

Používané surfaktanty jsou většinou syntetické, tzn. xenobiotika, a mikroorganismy nedíspoují takovými enzymy, které by dokázaly odstranit veškeré surfaktanty. Samotné surfaktanty a produkty po jejich biologickém rozkladu se zdají být potenciálním zdravotním, ekologickým a environmentálním rizikem. Některé surfaktanty mohou narušit hormonální systémy vodních organismů. Mezi perzistentní surfaktanty se obecně řadí lineární alkybenzenové sulfonáty (LASs), alkylfenolové ethoxyláty (APEs) a kvarterní amonné surfaktanty (QASs) [16].

LAS jsou aniontové surfaktanty a získávají se reakcí alkybenzenu s kyselinou sírovou. Obecně působí toxicky na některé vodní, ale i půdní mikroorganismy. Toxicita LASs obecně stoupá s počtem atomů uhlíku v alkylovém řetězci. LASs lze biologicky rozkládat aerobními procesy, ale velice obtížně za anaerobních podmínek. Některé produkty biologického rozkladu jsou sice méně toxické a polárnější, ale o to více perzistentní [16].

APEs jsou neionogenní surfaktanty využívané v detergitech, pesticidech nebo textilním průmyslu. Získávají se reakcí alkylfenolů s ethylenoxidem. APEs s dlouhým řetězcem

jsou polární a relativně málo toxické k vodním organismům, ale čím kratší mají řetězec, tím jsou toxičtější a méně polární [16].

Firma Glanzstoff – Bohemia s.r.o. využívá během výroby viskózy několik druhů surfaktantů, které silně ovlivňují CHSK výsledné odpadní vody.

Do změkčovací lázně se přidává aniontový surfaktant Monopolavivage 7307, což je směs částečně sulfatovaných syntetických a přírodních tuků a olejů, alkyl glyceryl sulfát, a dalších nspecifikovaných aditiv. Aniontové surfaktanty patří mezi surfaktanty s tzv. Krafftovým bodem. Krafftův bod pojednává o nejnižší možné teplotě, kdy surfaktanty mohou tvořit micely. Při ochlazení rozpustnost surfaktantů klesá až ke Krafftově bodu. S rostoucí teplotou se zvyšuje rozpustnost surfaktantů spolu s pěnivostí [17].

Stokomin MIZ a Stokomin SAZ se přidávají v daném poměru do spřádací lázně, kde působí jako kationtový surfaktant. Stokominy patří mezi neionogenní surfaktanty, tedy netvoří ionty. Jedná se o polyethoxylovaný aminy kyseliny laurové [17].

Jako aditiva se do viskózních vláken přidávají surfaktanty Leomin a Polyglykol 3000 S. Leomin je derivát ethoxylovaného aminu z kokosového oleje a je neionogenním surfaktantem. Polyglykol, též polyethylen glykol ether, je také neionogenní surfaktant a vyrábí se reakcí oxiranu s ethylenglykolem [17].

Posledním využívaným surfaktantem ve výrobě je Berol VISCO 388, který má využití jako modifikátor celulózových desek. Jedná se též o polyethylen glykol ether jako výše zmíněný Polyglykol [17].

2. Pokročilé oxidační procesy

2.1. Fentonova oxidace

Využívá se reakce H_2O_2 s kationty Fe^{2+} , kdy vznikají silně reaktivní hydroxylové radikály.

Při Fentonově radikálovém mechanismu dochází k těmto reakcím (5-11):



Hydroxylový radikál $OH \cdot$ vzniká, podle rovnice (5), přenosem elektronů. Reakce probíhá nejlépe při kyselém pH. Vznikající Fe^{3+} ionty tvoří odpadní kal, který musí být likvidován, což vede k vyšším provozním nákladům a složitosti celého procesu. Z těchto důvodů se Fentonova oxidace běžně v městských čistírnách odpadních vod nevyužívá [18].

Hydroxylové radikály prakticky okamžitě reagují s organickými látkami radikálovou oxidací na C-H, N-H a O-H vazbách nebo navázání na nenasycené vazby C=C a aromatické řetězce [19].

Proces ovlivňuje několik faktorů, mezi které patří pH, koncentrace Fe^{2+} iontů, koncentrace H_2O_2 , počáteční koncentrace polutantu a teplota během procesu.

Nejlepší hodnota pH při procesu je obecně okolo hodnoty 3. Při zásaditých hodnotách pH dochází k tvorbě sraženiny $Fe(OH)_3$, což způsobí menší koncentraci Fe^{2+} iontů jako katalyzátoru a tudíž se bude tvořit méně hydroxylových radikálů z peroxidu vodíku. Naopak při velmi kyselých hodnotách pH pod hodnotou 2,5 dochází také ke snížení účinnosti procesu z důvodu tvorby komplexu $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, který reaguje mnohem pomaleji s peroxidem vodíku než železnatý kationt samotný [20].

Koncentrace Fe^{2+} iontů ovlivňuje proces přímo úměrně, tedy čím vyšší je koncentrace, tím vyšší je účinnost procesu. Důsledkem vysoké koncentrace Fe^{2+} iontů je ale nevyužití množství železnaté soli v odpadní vodě, což není žádoucí. Koncentrace H_2O_2 taktéž ovlivňuje proces přímo úměrně. Nadměrná množství peroxidu má ale také svá negativa. Například nevyužití množství činidla způsobí vyšší hodnoty CHSK. Takové hodnoty pak vedou k ničení

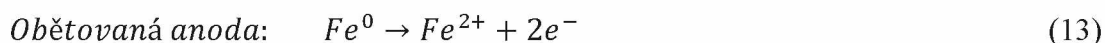
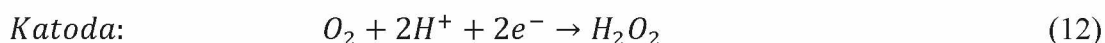
mikroorganismů při biologické oxidaci. Dále pak vysoká koncentrace peroxidu způsobí reakci s hydroxylovými radikály podle rovnice (7):



Vyšší účinnosti Fentonovy reakce lze tedy dosáhnout optimálním poměrem katalyzujícího Fe^{2+} iontu a přítomného peroxidu vodíku. Tento poměr se pohybuje v rozmezí 1:5 až 1:50. Optimální teplota procesu je okolo 30 °C. Pokud reakční teplota stoupne nad 40 °C, je nutné systém chladit [20].

Procesy, které mají základ ve Fentonově oxidaci, se nazývají Fenton-like procesy. Mezi takové procesy se řadí Elektro-Fentonova oxidace.

Principem metody je generování železnatých kationtů in situ pomocí tzv. obětované železné anody a generování peroxidu vodíku na katodě. Existuje několik kombinací elektro-Fentonovy oxidace. V čištěné vodě lze generovat obě složky nebo pouze jednu složku a druhou vsázet do roztoku. Probíhají následující elektroodové reakce (12-13), [19].



Na celkovou efektivitu procesu má vliv koncentrace Fe^{2+} a Fe^{3+} iontů, polutantů, H_2O_2 , složení elektrolytu, pH, teplota, množství kyslíku, proudová hustota, materiál elektrod a jejich vzdálenost od sebe [19].

Efektivita procesu většinou roste s vyšší koncentrací železnatých kationtů, což vede i k vyšší iontové síle roztoku a zvýšení proudové účinnosti. Koncentrace železnatých kationtů se pohybují v rozmezí 0,33 – 1 mmol/l. Při pH vyšším než 2,5 se soli železa začínají srážet a snižují tak proudovou účinnost. Při velmi vysokých koncentracích železa v roztoku dochází již k malé produkci radikálů, zvyšuje se vodivost a v roztoku je vysoká koncentrace suspendovaných částic. Optimální koncentrace iontů železa se musí předem pro danou aplikaci laboratorně testovat, aby se dosáhlo nejvyšší možné účinnosti procesu ještě před zvětšením měřítka během praktického průmyslového využití [19].

Obecně se efektivita procesu zvyšuje i s vyšší koncentrací H_2O_2 , ale samotný peroxid je toxický pro mnoho organismů a komplikuje proces čištění vod v případě, že Fentonův proces využijeme před biologickým čištěním vod [19].

Hodnota pH se volí podle odstraňovaného polutantu, většinou ale v oblastech pH = 2-4. V některých případech se ukázala nejlepší i neutrální hodnota pH. Vyšší efektivita v kyselé oblasti se vysvětluje vyšším množstvím protonů, které mohou reagovat s rozpuštěným kyslíkem za vzniku peroxidu vodíku. Při velmi nízkých hodnotách pH dochází k tvorbě stabilního oxoniového kationtu ($H_3O_2^+$) z H_2O_2 , a proto k nižší reaktivitě s Fe^{2+} soli. V zásaditém prostředí dochází k rozkladu peroxidu hydroxylovými ionty a k vysrážení železnatých iontů po předchozí oxidaci ve formě železité soli, proto se Fentonova reakce v zásaditých oblastech pH nevyužívá. V procesu lze využít pro udržení pH acetátový pufr [19].

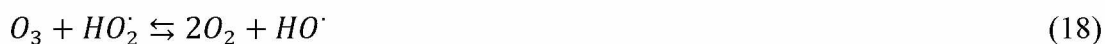
V jakémkoliv systému Fentonovy oxidace se využívá H_2O_2 , který se musí do čištěné vody dávkovat. To zvyšuje náklady na provoz. Cena za tunu peroxidu vodíku se pohybuje kolem 300-500 dolarů. Peroxid vodíku se standardně vyrábí oxidací antrachinonu. Existuje možnost peroxid vodíku nebo samotné radikály vyrábět v samotné odpadní vodě, in-situ. Jednou takovou možností je reakce železa s kyslíkem v kyselém prostředí za vzniku peroxidu vodíku a železnaté soli. Proces lze zefektivnit použitím peroxomethalátu, viz rovnice (14), [21].



Další možností generování činidel pro Fentonovu oxidaci in-situ je využití pyritu, na jehož povrch se za přítomnosti kyslíku adsorbuje voda a dochází k redukce železité soli a tvorbě hydroxylových radikálů [21] nebo řízenou elektrochemickou korozi obětované ocelové anody [22].

2.2. Ozonizace

Ozon je silné oxidační činidlo, které lze využít pro potřeby čištění odpadních vod nepřímo jako činidlo pro generování hydroxylových radikálů. K rozkladu ozonu dochází v řetězci následujících reakcí (15-18), [23].



Rozklad lze podpořit vhodnou teplotou, koncentrací organických a anorganických složek, a hlavně hodnotou pH. Zásadité prostředí podporuje rozklad ozonu nejvýrazněji. Pokud

je hodnota pH menší jak 3, tvořené hydroxylové radikály neovlivňují rozklad ozonu. Vliv ozonizace výrazně ovlivňuje koncentrace některých iontů, které reagují s hydroxylovými radikály. Mezi takové látky patří HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2PO_3^- a HPO_4^{2-} . Proces ozonizace lze aplikovat v několika uspořádání. V homogenním systému bez využití nebo s využitím UV záření. Bez využití UV záření existují systémy $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ a O_3/OH^- . S využitím UV záření pak O_3/UV a $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ systémy. Tyto systémy pak lze modifikovat katalyzátorem, například Fe^{2+} solí [23].

Pro vyšší výtěžek hydroxylových radikálů se využívá systému $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Tento systém se souhrnně nazývá Peroxon. Hydroxylové radikály nevznikají přímo reakcí ozonu s peroxidem, ale disociací H_2O_2 ve vodě na HO_2^- , který následně reaguje s ozonem. Průběh procesu naznačují následující reakce (19-20), [18]:



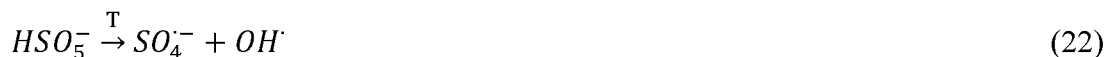
Ozonizace také probíhá přímou cestou, tedy reakcí ozonu s organickým polutantem. Jedná se o reakci selektivní s nízkou reakční rychlostní konstantou. Ozon s organickými látkami může reagovat jako nukleofil, elektrofil nebo procesem ozonolýzy, tedy 1,3-dipolární cykloadicí. Ozonizaci lze tedy využívat na nenasycené aromatické a alifatické uhlovodíky a některé funkční skupiny. Využívá se hlavně nepřímá ozonizace. Přímá ozonizace výrazněji probíhá až za zvyšující se koncentrace inhibitorů hydroxylových radikálů. Je proto nutné sledovat množství anorganického a organického uhlíku pro správný průběh ozonizace [24].

2.3.Sulfátová radikálová oxidace

Metoda využívá reaktivity síranového radikálu SO_4^- , který se generuje z peroxosíranu nebo peroxidisíranu za působení zvýšené teploty, UV záření nebo přechodným kationtem kovu. Nejlépe se osvědčily kationty kovů Ag^+ , Cu^+ , Co^{2+} , Fe^{2+} a Fe^{3+} [18, 25].

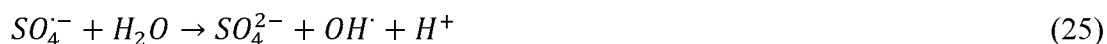
Hodnota standardního redox potenciálu E^0 síranového radikálu je srovnatelná nebo i vyšší (2,5 – 3,1 V) než radikálu hydroxylového (2,8 V). Této vlastnosti proto lze využít při odstranění těžce odbouratelných polutantů v odpadní vodě. Tyto radikály mají dokonce až dvojnásobnou životnost oproti hydroxylovým radikálům [26]. To je dáno vlastností síranového radikálu, který reaguje s polutantem přenosem elektronů, zatímco hydroxylový radikál reaguje na principu roztržení vazby C-H. Nevýhodou procesu je skutečnost, že pro vyšší účinnost

procesu je nutné použít velké množství oxidovadel, tedy peroxosíranu a peroxidiríranu [27]. Při použití zvýšené teploty pro rozklad peroxodisíranu nebo přechodného kovu probíhají následující reakce (21-24).



Při použití zvýšené teploty pro rozklad peroxodisíranu je patrné, že vznikají 2 moly síranových radikálů z 1 molu peroxodisíranu. Pokud použijeme přechodný kov k zahájení reakce, vznikne nám pouze 1 mol síranových radikálů. Použití přechodného kovu pro zahájení reakce se tedy zdá být teoreticky méně účinné [18].

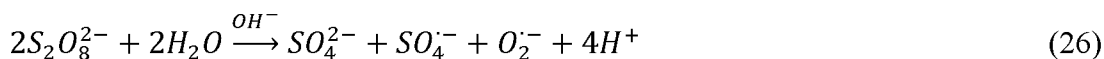
Pokud zvolíme termické zahájení reakce, volíme teplotu v rozsahu 35 až 130° C. Principem tvorby radikálů je štěpení O-O vazby v molekulách, kdy potřebná energie se pohybuje v rozmezí 140 – 213,3 kJ/mol. Vzniklé síranové radikály mohou dále reagovat s vodou za vzniku hydroxylových radikálů, a tím snížení hodnoty pH, podle reakce (25):



Účinnost oxidace polutantů při tepelném štěpení peroxodisíranu se zdá být vyšší oproti štěpení peroxosíranu, což se vysvětluje vyšší energií O-O vazby u peroxodisíranu [28-29].

Ohledně otázky využití pH u rozkladu peroxodisíranu se zdá být výhodnější cesta zásaditého prostředí, protože v prostředí NaOH vzniká jak síranový, tak superoxidový radikál. V kyselém prostředí vzniká pouze síranový radikál. Peroxosíran pak v kyselém prostředí

poskytuje pouze síranový aniont a za pouhého využití NaOH prostředí se nerozkládá na radikály, ale jen na peroxid vodíku, viz. rovnice (26-29), [27].



Pokud zvolíme tvorbu síranových radikálů cestou využití přechodných kovů, tak pro peroxosíran je vhodné využít Co^{2+} kationt a pro peroxodisíran Ag^+ kationt. Negativem využití kobaltu je, při vyšších dávkách, jeho biologická toxicita. Pro zmírnění této vlastnosti se používá např. grafen, Al_2O_3 nebo MgO [30-31].

Vhodnou netoxickou, eco-friendly a levnou alternativou je Fe^{2+} kationt, jehož dávkování je ale nutné správně vyvážit vzhledem k množství čištěné odpadní vody, jelikož za vysoké koncentrace Fe^{2+} v systému reagují kationty kovu s vygenerovanými síranovými radikály a tím snižují účinnost oxidačního procesu, viz rovnice (30), [32].



2.4. Fotolýza a Fotokatalytické AOPs

2.4.1. Fotolýza

Jedná se o přirozený rozkladný proces organického znečištění v odpadních vodách. Aby se látka mohla fotolyzovat, musí absorbovat záření o vlnové délce, která se emituje ze zdroje. V takovém případě se jedná o přímou fotolýzu. Pokud se ale látka vyskytuje v prostředí dalších látek, které jsou daným zářením fotoexcitovány a následně poskytují radikály, jedná se o nepřímou fotolýzu. Fotolýza začíná probíhat při využití slunečního záření při vlnových délkách vyšších jak 295 nm. Sluneční záření obsahuje ale pouze 5 % záření z UVC oblasti [33].

Na krajích valenčního a vodivostního pásma fotokatalyzátoru se absorpcí fotonů tvoří vysoce reaktivní elektronové vakance a elektrony. Excitované elektrony se podílí na redukci ve vodivostním pásmu a elektronové vakance na oxidační reakci ve valenčním pásmu. Toho se využívá pro generování hydroxylových radikálů z rozpuštěného kyslíku a peroxidu vodíku. Hlavní surovinou pro tvorbu hydroxylových radikálů je opět H_2O_2 , který se rozkládá za

využití UV záření. Základem procesu fotolýzy jsou rovnice (31-33), kde zdrojem hydroxylových radikálů je ve vodě rozpuštěný kyslík [7, 34].



2.4.2. Fotokatalýza

Jako fotokatalyzátor se používá nejčastěji TiO_2 v krystalické formě anatasu, který na svém povrchu absorbuje UV záření o vlnové délce pod 380 nm. Dojde tak k excitaci elektronů ve vodivostním pásmu a elektronovým vakancím ve valenčním pásmu. Vakance poskytují oxidaci a elektrony naopak redukci. Při reakci s vodou či kyslíkem tak mohou tvořit radikály. Procesy shrnují rovnice (34-36), [35].



Polutanty se adsorbují na povrchu TiO_2 (nebo jiného fotokatalyzátoru), kde reagují s vakancemi h^+ , případně hydroxylovými radikály [21,36].

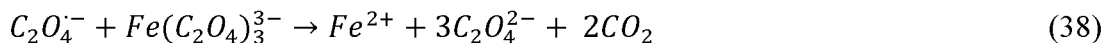
2.4.3. Fotokatalytická Fentonova oxidace

Podstata spočívá v nanesení imobilizovaného železného katalyzátoru do pórů fotokatalyzátoru. Fotokatalyzátor si i přes rozklad peroxidu vodíku udrží stabilní strukturu a zamezuje vysrážení železité soli. To vede k menší spotřebě železnatých iontů a ušetření provozních nákladů. Oxidaci lze provádět i za vyšších hodnot pH, a to až do neutrálního prostředí. Uvolněné elektrony z fotokatalyzátoru pak redukují železitou sůl a snižují tak spotřebu peroxidu vodíku, který by jinak byl spotřebován i na redukci železité soli [34].

Oproti klasické Fentonově oxidaci a fotolýze je fotokatalytická Fentonova oxidace účinnější pro tvorbu hydroxylových radikálů. To má za následek rychlejší rozklad polutantů. Při tomto procesu navíc dochází k rychlejší regeneraci katalyzátoru z komplexu $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$, [37].

Tento komplex lze do systému přidat pro zvýšení rychlosti regenerace železnaté soli. Tímto způsobem lze snížit celkové množství přidávaného katalyzátoru Fe^{2+} a snížit tak jeho

množství v odpadním kalu, ale za cenu vyšších nákladů pro UV záření. Rovnice (37-38) představují proces regenerace Fe^{2+} z $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ komplexu [37].



Za zmínku také stojí uvést další možnost sestavení Fentonova procesu, a to pouze s využitím UV záření a železnaté soli neboli Foto-Fentonova oxidace. V takovém systému se využívá reakce železitého kationtu s UV zářením za vzniku železnatého kationtu a dalšího hydroxylového radikálu. Tento proces probíhá dle rovnice (39), [38]:



2.4.4. Fotokatalytická ozonizace

Za použití fotokatalyzátoru se proces ozonizace výrazně zefektivní. Základem je opět reakce (15) a v případě ozonizace se molekuly ozonu adsorbují na povrch katalyzátoru buď fyzikální adsorpcí nebo vytvořením slabé vodíkové vazby. Každá možnost produkuje radikál kyslíku, který následně reaguje s vodou za vzniku hydroxylového radikálu, viz rovnice (40).



Během oxidačních radikálových procesů dochází také k tvorbě peroxidu vodíku. Dojde k reakci mezi ozonem a hydroxylovým radikálem za vzniku hydroperoxylového radikálu, ze kterého pak vzniká peroxid vodíku podle reakcí (41-42), [39].



Struktura, vlastnosti a koncentrace katalyzátoru jsou hlavním kritériem pro vysokou účinnost procesu. Nižší vlnové délky a vysoká intenzita záření obecně vede k vyšší oxidaci polutantů. Za použití katalyzátoru, který absorbuje vlnové délky ve viditelném spektru, by došlo k výraznému snížení nákladů na provoz takového systému. Při aplikaci vlnových délek nižších než 300 nm ozon a peroxid vodíku absorbují tyto vlnové délky a rozkládají se na radikál kyslíku a hydroxylový radikál. Lze vytvořit systém jak jednoduché, tak fotokatalyzované ozonizace.

Takový systém povede k vyšší oxidaci polutantů vlivem vyšší produkce hydroxylových radikálů, ale za cenu vyšší ceny při realizaci systému [39].

2.4.5. Fotokatalytická Sulfátová radikálová oxidace

Vyšší produkce sulfátových radikálů lze dosáhnout pomocí reakce peroxosíranu a peroxodisíranu s UV zářením. Proces naznačují následující reakce (43-44).



Reakce (43) nám též ukazuje, že při použití UV záření na peroxosíran se generují i OH^{\cdot} radikály, což je způsobeno rozštěpením peroxy vazby v molekule peroxosíranu [40].

Aby se tvořily OH^{\cdot} radikály, musí se nastavit vlnová délka UV záření na 248 nm a pH prostředí musí být alkalické. V alkalické oblasti pH dochází k reakcím mezi OH^{\cdot} radikály a peroxosíranem za vzniku $SO_5^{\cdot-}$, který se dále rozkládá na $SO_4^{\cdot-}$. Tyto následné reakce ale výrazně neovlivňují průběh oxidace [40].

Vhodným fotokatalyzátorem může být TiO_2 v systému Co- TiO_2 /Zeolit. Peroxosíran pak fungují jako akceptoři elektronu a následně reakce poskytne síranový radikál. Jako fotokatalyzátor lze také použít fotoanodu z WO_3 , který dokáže nepřímě převést síranové anionty na radikály, viz rovnice (45-46), [41].



3. Odstraňování organického znečištění pomocí AOPs

3.1. Odstranění organického znečištění z výroby viskózy

Jako výhodné metody pro odstranění organického znečištění, respektive snížení hodnoty chemické spotřeby kyslíku (CHSK) a celkového organického uhlíku (TOC), odpadní vody z výroby viskózy se zdají být právě pokročilé oxidační procesy.

Firma Glanzstoff-Bohemia s.r.o. testovala využití AOPs pro čištění své odpadní vody. Koncentrace Zn^{2+} solí dosahovala 8-30 mg/l, CHSK 7-10 g/l a TOC 2,5-3,1 g/l. Vysoká koncentrace Zn^{2+} solí je způsobena využíváním roztoku $ZnSO_4$ ve výrobní fázi předení vláken. Hodnoty TOC a CHSK jsou takto vysoké v odpadní vodě z důvodu vysokého obsahu organických látek, převážně pak hemicelulózy a neionogenních surfaktantů [42].

Před samotným využitím AOPs byla odpadní voda podrobena filtraci na pískových filtrech, čímž se odstranilo okolo 45 % organické hmoty. Po filtraci byla využita elektro Fentonova oxidace s 30% H_2O_2 a elektrochemicky generovanými Fe^{2+} ionty. Po 7 hodinách oxidace došlo ke snížení CHSK o 95 % a hodnoty TOC o 83-91 % [42].

Čištěná voda byla poté neutralizována na pH 7,25 – 7,50 a došlo k vysrážení Fe^{2+} a Zn^{2+} iontů. Po přefiltrování byla koncentrace Zn^{2+} pod 1 mg/l. Poté byla vyzkoušena metoda ozonizace, která se ale z důvodu nízké produkce O_3 (1 g/h) nebyla dostatečná. Optimální produkce na 1 m³ by měla dosahovat až 200krát vyšších hodnot, tedy až 200 g/h. Pokud se za hodinu při výrobě vláken vytvoří 220 m³ odpadní vody, bylo by za potřebí vyprodukovat 44 kg O_3 /h. Ale i při takto nízkém výkonu přístroje došlo ke snížení hodnot CHSK a TOC [42].

Aby bylo možné dosáhnout takové produkce O_3 , bylo by nutné investovat do sestavy ozonizátorů. Firma ProMinent nabízí ozonizátor DULCOZON® OZLa, který dokáže produkovat až 6 kg O_3 /h, čili teoreticky pro čištění odpadní vody by bylo potřeba 8 takovýchto ozonizátorů [43].

3.2. Fentonova oxidace

Podle článku [44] k nejlepším výsledkům Fentonovy oxidace je hmotnostní poměr $CHSK/[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 1/2/2$, kdy dochází k redukci organických látek, neboli CHSK, o 66 %. Při tomto poměru byl využit téměř veškerý peroxid, a to jak za použití, tak nepoužití UV záření. Takový systém v tom případě nepotřebuje zdroj UV záření a dojde tak k úspoře finančních prostředků. Jednalo se o čištění odpadní vody z výroby textilií a jejich barvení. Takové výroby jsou charakteristické vysokými hodnotami CHSK dosahujícími až 60 000 mg/l. Vyčištěnou

vodu lze následně recyklovat a využít opět ve výrobním procesu. Samotný poměr oxidovadla a katalyzátoru je ale nutné vždy laboratorně otestovat na danou odpadní vodu.

Při využití metody Elektro-Fentonovy oxidace lze zvolit například grafitovou katodu a železnou anodu. Tento proces je závislý na několika faktorech: pH, koncentrace H_2O_2 , elektrického proudu a poměru koncentrací Fe^{2+} a H_2O_2 . Studie [10] zjišťovala právě tyto faktory.

Redukce organického znečištění nerostla lineárně při zvyšujících dávkách H_2O_2 . Nejlepší výsledek vykazovala koncentrace $1530 \text{ mg } H_2O_2/l$ při stálém proudu $0,90 \text{ A/dm}^2$ (88 %). Nižší účinnost při vyšších dávkách oxidovadla se vysvětluje vyšší tvorbou hydroperoxyradikálů $HO_2\cdot$, vznikajících dle rovnice (47), které jsou méně reaktivní jak hydroxylové, a zabraňují účinnější oxidaci [10].



Počáteční pH bylo 3 a v průběhu reakci se zvyšovalo až na hodnotu $pH = 6$ z důvodu tvorby OH^- iontů. V alkalickém prostředí začíná vznikat sraženina $Fe(OH)_3$. Z hlediska elektrického proudu se opět musí najít nejlepší poměr síly elektrického proudu, ceny a nežádoucích reakcí při vyšších hodnotách proudu, zejména vyvíjení kyslíku na anodě a vodíku na katodě. Nejlepších výsledků bylo dosahováno při proudu $0,2 \text{ A}$ (proudové hustotě $0,90 \text{ A/dm}^2$) a to účinnosti 88 % [10].

3.3. Ozonizace

Článek [45] peroxonový systém doporučuje pro čištění vod s obsahem surfaktantů. Konkrétně článek studoval LAS surfaktanty (C_{10} ; C_{11} ; C_{13}) v detergitech a jejich oxidovatelnost ozonizací s peroxidem a také fotokatalytickou ozonizací. Peroxonový systém dosáhl nejlepšího výsledku při $pH 9,3$ a k výraznému rozkladu surfaktantů došlo za méně než 20 minut probíhajícího procesu. Hodnota TOC se snížila o 84 % po 3 hodinách oxidace. V případě komerčních surfaktantů, které obsahovaly i různá aditiva, došlo ke snížení TOC pouze o 60 %. To autoři vysvětlují výše zmíněným obsahem aditiv a zároveň faktem, že ve vyšších koncentracích nebyl detergent zcela rozpuštěn.

3.4. Sulfátová radikálová oxidace

Sulfátová radikálová oxidace poskytuje dobrou alternativu pro čištění odpadních vod. Výhodou tohoto procesu je schopnost generovat oba druhy radikálů za využití UV záření, tedy hydroxylové a síranové. To umožňuje širší a efektivnější uplatnění při čištění odpadní vody.

Hlavní nevýhodou je ale cena peroxosíranu a peroxodisíranu, která se pohybuje kolem 2500 Kč/Kg. Pro srovnání generování ozonu stojí asi 40 Kč/Kg v závislosti na ceně využívané elektřiny pro generování [46-47].

Proces se zdá být nejefektivnější při použití vyšších koncentrací oxidovadla a za neutrálního pH. Za takových podmínek může vykazovat lepší výsledky odstraňování organického znečištění než tvorba hydroxylových radikálů za využití fotolytického rozkladu peroxidu vodíku [46].

3.5. Katalytické procesy

Fotokatalyzovaná Fentonova oxidace dosahuje výborných výsledků při odstraňování barviv jako methylooranž, kongo červeně, methylenová modř a antibiotika tetracyklinu, které zkoumal Článek [48]. Po hodině oxidačního procesu došlo k redukci barviv a antibiotika o 97 %, 93 %, 95 % a 74 %. V porovnání s klasickou Fentonovou oxidací, která dosahovala výsledků okolo 40 %, je fotokatalyzovaná oxidace mnohem účinnější [48].

Fotokatalyzovaná sulfátová radikálová oxidace zatím není příliš testovaná na odpadní vody z výroby viskózy nebo vod s obsahem surfaktantů. Větší pozornost se ubírá k využití UV záření k rozkladu peroxosíranů za využití přechodných kovů. Fotokatalyzátor TiO_2 se využil například k rozkladu antibiotika sulfamerazínu, kde metoda dosahovala snížení obsahu látky o 98 % [49-50].

Z většiny článků o fotokatalyzované ozonizaci plyne, že k vyšší účinnosti procesu dojde při vyšších koncentracích jak polutantů, tak ozonu. K dosažení optimální spotřeby ozonu a k synergii mezi fotokatalýzou a ozonizací však musí být aplikována optimální koncentrace ozonu, aby došlo k jeho rozpuštění v roztoku. Vyšších účinností bylo dosahováno převážně v kyselém prostředí a za předpokladu, že byl fotokatalyzátor rozptýlen v čištěné vodě. Rozptýlení fotokatalyzátoru ve vodě ale vede k nutné filtraci a recyklaci fotokatalyzátoru, což s sebou nese další náklady spojené s čistícím procesem. Doporučuje se tedy kompromisu využívat fotokatalyzátor na inertním nosiči [39].

ZÁVĚR

Pokročilé oxidační procesy zažívají veliký vzestup v počtu vydávaných článků díky zvyšujícím se nárokům na kvalitu čištěné vody a recyklaci ve výrobních procesech. AOPs se stávají výhodnější díky novým, těžce rozložitelným organickým polutantům a s technologickým pokrokem i cenově dostupnější.

Největší výhodou AOPs je vysoká účinnost oxidace látek, které nedokáží biologické čistírny odpadních vod dostatečně rychle z čištěné vody odstranit jako zbytky léčiv, textilní barviva nebo surfaktanty. Nevýhodami jsou počáteční investice do zařízení a případně následná filtrace vzniklých sraženin nebo katalyzátoru. Výhody a nevýhody konkrétních zkoumaných AOPs shrnuje následující Tabulka 3.

Tabulka 3 – Shrnutí výhod a nevýhod jednotlivých AOPs

AOP	Výhody	Nevýhody
Fentonova oxidace	Možnosti uspořádání Levný katalyzátor	Vysrážení železité soli Nutnost filtrace katalyzátoru Náročnost na podmínky
Ozonizace	Levný provoz Ozon lze vyrábět na místě Možnost dezinfekce vod	Investice do ozonizátorů
Sulfátová radikálová oxidace	Delší životnost radikálů Využití v širších hodnotách pH Lze generovat oba druhy radikálů	Cena peroxosíranů Množství potřebných peroxosíranů
Fotokatalytické procesy	Největší oxidovatelnost látek Možnosti uspořádání	Pořízení fotokatalyzátoru Optimalizace podmínek Náklady na UV záření

Důležitou otázkou je, zda využívat AOPs jako předčišťovací metodu před BČOV nebo až za samotnou čistírnou. Pokud se využije možnosti před BČOV, nesmí takto předčištěná voda obsahovat látky, které iniciují tvorbu radikálů, tedy peroxid vodíku a peroxosíranu. Tyto látky mohou narušit kultury bakterií na BČOV a celý proces biologického čištění zpomalit nebo až zastavit. Další nevýhodou je fakt, že radikály nejsou selektivní částice a reagují téměř okamžitě. To znamená, že dojde k oxidaci i látek lehce oxidovatelných na BČOV, což by vedlo ke zbytečnému využití oxidovadel a k jejich vysoké spotřebě. Zařazení AOPs za BČOV by tyto

nevýhody eliminovalo, ale i za tohoto řešení by bylo nutné monitorovat obsah přidávaných látek pro oxidaci, aby nedošlo k vypouštění oxidovadel a katalyzátorů do vodních toků. Využívat AOPs pro průmyslové ČOV v současné době nemá z ekonomických důvodů velký význam.

Zkoumané pokročilé oxidační procesy lze využívat při čištění odpadních vod z výroby viskózních vláken, které obsahují vysoký obsah surfaktantů a hemicelulózy, které způsobují vysoké hodnoty CHSK. Konkrétní metoda čištění odpadní vody se musí zvolit po důkladném zhodnocení všech faktorů, které jsou pro efektivní oxidaci látek nutné jako pH, teplota, množství katalyzátoru a oxidovadla a v neposlední řadě povaha polutantů a jejich oxidovatelnost danými metodami AOPs.

Firma Glanzstoff-Bohemia s.r.o. svou odpadní vodu zkoušela čistit Fentonovou oxidací, konkrétně elektrochemicky generovanými železnatými kationty, a dosáhli snížení hodnoty CHSK o 95 %. Ozonizace z důvodu nízké produkce ozonu nebyla dostatečně účinná pro oxidaci polutantů z výroby. Využití AOPs tak má svůj význam pro čištění a recyklaci takových odpadních vod a je možné tyto metody dále rozvíjet a zkoušet další možné metody AOPs pro dokonalejší čištění odpadní vody.

Všechny tyto metody potřebují ještě důkladné zkoumání, a to jak v obecných principech metod, tak v konkrétních případech povahy odpadních vod. Jedná se ale o účinné alternativy k čištění průmyslových odpadních vod, které jsou charakteristické vysokým obsahem organických látek a vysokými hodnotami CHSK a TOC, které z vysokého obsahu organických látek vychází.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] SAYYED, Anwar J, Niteen A DESHMUKH a Dipak V PINJARI. A critical review of manufacturing processes used in regenerated cellulosic fibres: viscose, cellulose acetate, cuprammonium, LiCl/DMAc, ionic liquids, and NMMO based lyocell. *Cellulose* [online]. 2019, **26**(5), 2913–2940. ISSN 1572-882X. Dostupné z: doi:10.1007/s10570-019-02318-y
- [2] WOODINGS, Calvin. *Regenerated Cellulose Fibres* [online]. B.m.: Woodhead Publishing. ISBN 978-1-85573-459-3. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpRCF00002/regenerated-cellulose/regenerated-cellulose>
- [3] ZHU, Juxiang, Yiduo YANG, Yi LI, Pinghua XU a Laili WANG. Water footprint calculation and assessment of viscose textile. *Industria Textila*. 2020, **71**(1), 33–40. ISSN 1222-5347.
- [4] X. JIANG, Y. Bai and X. Chen et al. A review on raw materials, commercial production and properties of lyocell fiber. *Journal of Bioresources and Bioproducts* [online]. 2020, **5**, 16–25. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.03.002>
- [5] HERINK, Petr. *Reduction of COD content in industrial waters*. 2021.
- [6] IRZ. *IRZ* [online]. 2022. Dostupné z: <https://www.irz.cz/>
- [7] MENDES, Inês S F, António PRATES a Dmitry V EVTUGUIN. Production of rayon fibres from cellulosic pulps: State of the art and current developments. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2021, **273**, 118466. ISSN 0144-8617. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118466>
- [8] MARKOVA, Ivana. Viscose Rayon - Regenerated Cellulosic and Protein Fibers. In: [online]. B.m.: John Wiley & Sons, nedatováno, s. 101–121. ISBN 978-1-11932-0-050. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0125P041/textile-fiber-microscopy/viscose-rayon> BT - Textile Fiber Microscopy - A Practical Approach
- [9] MANIVASAKAM, N. 37.1.2 Production. In: [online]. B.m.: Chemical Publishing Company, nedatováno, s. 41–54. ISBN 978-08206-0414-5. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010XBHU2/industrial-effluents/production> BT - Industrial Effluents - Origin, Characteristics, Effects, Analysis & Treatment

- [10] GHOSH, Prabir, Amar Nath SAMANTA a Subhabrata RAY. Reduction of COD and removal of Zn²⁺ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. *Desalination* [online]. 2011, **266**(1), 213–217. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.029>
- [11] KOČANOVÁ, Veronika a Libor DUŠEK. *TRADIČNÍ A ELEKTROCHEMICKÉ TECHNOLOGIE SEPARACE Cu, Pb, Zn A Cd Z ODPADNÍCH VOD*. 2016.
- [12] MAMYACHENKOV, S., ANISIMOVA, O., & EGOROV, V. Investigation of Viscose Rayon Manufacturing Sludges, Considered as a Raw Material for Zinc Production. *KnE Materials Science* [online]. 2017, **2**(2), 182–187. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.18502/kms.v2i2.967>
- [13] MECS. *MECS® SULFOXTM FOR GAS DESULFURIZATION AND SULFUROUS WASTE REGENERATION* [online]. 2012. Dostupné z: https://dsd-chemtech.com/?page_id=817&lang=en
- [14] GONDHALEKAR, Sachin C, Pravin J PAWAR, Sunil S DHUMAL a Shirish S THAKRE. Mechanism of xanthation reaction in viscose process. *Cellulose* [online]. 2019, **26**(3), 1595–1604. ISSN 1572-882X. Dostupné z: doi:[10.1007/s10570-018-2213-5](https://doi.org/10.1007/s10570-018-2213-5)
- [15] SIEJA, Krzysztof, Jarosław VON MACH-SZCZYPIŃSKI a Joanna VON MACH-SZCZYPIŃSKI. Health effect of chronic exposure to carbon disulfide (CS₂) on women employed in viscose industry. *Medycyna Pracy* [online]. 2018, **69**(3), 329–335. ISSN 0465-5893. Dostupné z: doi:[10.13075/mp.5893.00600](https://doi.org/10.13075/mp.5893.00600)
- [16] IKEHATA, Keisuke a Mohamed Gamal EL-DIN. Degradation of Recalcitrant Surfactants in Wastewater by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science & Engineering* [online]. 2004, **26**(4), 327–343. ISSN 0191-9512. Dostupné z: doi:[10.1080/01919510490482160](https://doi.org/10.1080/01919510490482160)
- [17] HERINK, Petr a Dušan KOVAČ. *Composition of Surfactants in Glanzstoff – Bohemia s.r.o.*
- [18] DENG, Yang a Renzun ZHAO. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports* [online]. 2015, **1**(3), 167–176. ISSN 2198-6592. Dostupné z: doi:[10.1007/s40726-015-0015-z](https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z)

- [19] HE, Huanqi a Zhi ZHOU. Electro-Fenton process for water and wastewater treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. 2017, **47**(21), 2100–2131. ISSN 1064-3389. Dostupné z: doi:10.1080/10643389.2017.1405673
- [20] BABUPONNUSAMI, Arjunan a Karuppan MUTHUKUMAR. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2014, **2**(1), 557–572. ISSN 2213-3437. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011
- [21] ASGHAR, Anam, Abdul Aziz Abdul RAMAN a Wan Mohd Ashri Wan DAUD. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2015, **87**, 826–838. Dostupné z: doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.010
- [22] KOČANOVÁ, Veronika a Libor DUŠEK. Electrochemical dissolution of steel as a typical catalyst for electro-Fenton oxidation. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* [online]. 2016, **147**(5), 935–941. ISSN 1434-4475. Dostupné z: doi:10.1007/s00706-016-1688-8
- [23] KASPRZYK-HORDERN, Barbara, Maria ZIÓŁEK a Jacek NAWROCKI. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2003, **46**(4), 639–669. ISSN 0926-3373. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00326-6
- [24] GUO, Yifei, Li YANG a Xiangtao WANG. The Application and Reaction Mechanism of Catalytic Ozonation in Water Treatment. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology* [online]. 2012, **02**. Dostupné z: doi:10.4172/2161-0525.1000150
- [25] YUAN, Ruixia, Sadiqua N RAMJAUN, Zhaohui WANG a Jianshe LIU. Effects of chloride ion on degradation of Acid Orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process: Implications for formation of chlorinated aromatic compounds. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2011, **196**, 173–179. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.007
- [26] XIONG, Zhaokun, Yanni JIANG, Zelin WU, Gang YAO a Bo LAI. Synthesis strategies and emerging mechanisms of metal-organic frameworks for sulfate radical-based advanced oxidation process: A review. *Chemical Engineering Journal* [online].

2021, **421**, 127863. ISSN 1385-8947. Dostupné
z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127863>

- [27] BOCZKAJ, Grzegorz a André FERNANDES. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2017, **320**, 608–633.
- [28] YANG, Shiyong, Ping WANG, Xin YANG, Liang SHAN, Wenyi ZHANG, Xueting SHAO a Rui NIU. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2010, **179**(1), 552–558. ISSN 0304-3894. Dostupné
z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.039>
- [29] XIA, Xinhui, Fengyi ZHU, Jianju LI, Haizhou YANG, Liangliang WEI, Qiaoyang LI, Junqiu JIANG, Guangshan ZHANG a Qingliang ZHAO. A review study on sulfate-radical-based advanced oxidation processes for domestic/industrial wastewater treatment: degradation, efficiency, and mechanism. *Frontiers in Chemistry*. 2020, **8**.
- [30] YUN, Wan-Chu, Kun-Yi Andrew LIN, Wai-Chi TONG, Yi-Feng LIN a Yunchen DU. Enhanced degradation of paracetamol in water using sulfate radical-based advanced oxidation processes catalyzed by 3-dimensional Co₃O₄ nanoflower. *Chemical Engineering Journal*. 2019, **373**, 1329–1337. ISSN 1385-8947.
- [31] ZHOU, Danna, Long CHEN, Jinjun LI a Feng WU. Transition metal catalyzed sulfite auto-oxidation systems for oxidative decontamination in waters: A state-of-the-art minireview. *Chemical Engineering Journal*. 2018, **346**, 726–738. ISSN 1385-8947.
- [32] WEI, Liangliang, Xinhui XIA, Fengyi ZHU, Qiaoyang LI, Mao XUE, Jianju LI, Bo SUN, Junqiu JIANG a Qingliang ZHAO. Dewatering efficiency of sewage sludge during Fe²⁺-activated persulfate oxidation: Effect of hydrophobic/hydrophilic properties of sludge EPS. *Water Research*. 2020, **181**, 115903. ISSN 0043-1354.
- [33] HISKIA, Anastasia E, Theodoros M TRIANTIS, Maria G ANTONIOU, Triantafyllos KALOUDIS a Dionysios D DIONYSIOU. Transformation Products (TPs) of Cyanobacterial Metabolites During Treatment. In: [online]. B.m.: John Wiley & Sons, nedatováno, s. 233–235. ISBN 978-1-118-92861-5. Dostupné
z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012JOHI1/water-treatment->

purification/effect-ph-temperature BT - Water Treatment for Purification from Cyanobacteria and Cyanotoxins

- [34] LIU, Hang, Chengyin WANG a Guoxiu WANG. Photocatalytic Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Recent Advances and Perspective. *Chemistry – An Asian Journal* [online]. 2020, **15**(20), 3239–3253. ISSN 1861-4728. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/asia.202000895>
- [35] PALARČÍK, Jiří, Olga KRUPKOVÁ, Petra PEROUTKOVÁ, Jan MALAŤÁK, Jan VELEBIL, Jaromíra CHÝLKOVÁ a Libor DUŠEK. Decolorization and oxidation of Acid Blue 80 in a homogeneous and heterogeneous phase by selected AOP processes. 2022.
- [36] ECKENFELDER JR., W Wesley. *Wastewater Treatment* [online]. 15. září 2006. Major Reference Works. ISBN 9780471238966. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/0471238961.19052301.a01.pub2>
- [37] RIBEIRO, Ana R, Olga C NUNES, Manuel F R PEREIRA a Adrián M T SILVA. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International* [online]. 2015, **75**, 33–51. ISSN 0160-4120. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>
- [38] HERMOSILLA, Daphne, Noemí MERAYO, Antonio GASCÓ a Ángeles BLANCO. The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2015, **22**(1), 168–191. ISSN 1614-7499. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-014-3516-1
- [39] MEHRJOUEI, Mohammad, Siegfried MÜLLER a Detlev MÖLLER. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2015, **263**, 209–219.
- [40] GUAN, Ying-Hong, Jun MA, Xu-Chun LI, Jing-Yun FANG a Li-Wei CHEN. Influence of pH on the Formation of Sulfate and Hydroxyl Radicals in the UV/Peroxymonosulfate System. *Environmental Science & Technology* [online]. 2011, **45**(21), 9308–9314. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es2017363
- [41] GIANNAKIS, Stefanos, Kun-Yi Andrew LIN a Farshid GHANBARI. A review of the

- recent advances on the treatment of industrial wastewaters by Sulfate Radical-based Advanced Oxidation Processes (SR-AOPs). *Chemical Engineering Journal* [online]. 2021, **406**, 127083. ISSN 1385-8947. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127083](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127083)
- [42] DUŠEK, Libor, Anna KREJČOVÁ, Petr HERINK a Dušan KOVAČ. The reduction of COD in wash wastewater from regeneration of sand filters. *Waste Forum* [online]. 2018, (2), 97–107. Dostupné z: https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-85048975794&origin=resultslist&featureToggles=FEATURE_NEW_DOC_DETAILS_EXPORT:1
- [43] THE_PROMINENT. *Ozone system DULCOZON OZLa* [online]. 2022. Dostupné z: <https://www.prominent.com/en/Products/Products/Disinfection-Systems-and-Oxidation-Systems/Ozone-Systems/p-ozonfilt-ozla.html>
- [44] RIBEIRO, MARÍLIA CLETO MEIRELLES, et al. Textile wastewater reuse after additional treatment by Fenton's reagent. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2017, **24**(7), 6165–6175. Dostupné z: [doi:10.1007/s11356-016-6921-9](https://doi.org/10.1007/s11356-016-6921-9)
- [45] JOSEPH, Collin G, Yan Yan FARM, Yun Hin TAUFIQ-YAP, Chuan Kian PANG, Janice L H NGA a Gianluca LI PUMA. Ozonation treatment processes for the remediation of detergent wastewater: A comprehensive review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2021, **9**(5), 106099. ISSN 2213-3437. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106099](https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106099)
- [46] MÉNDEZ-DÍAZ, J, M SÁNCHEZ-POLO, J RIVERA-UTRILLA, S CANONICA a U VON GUNTEN. Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulphate radicals. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2010, **163**(3), 300–306. ISSN 1385-8947. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.002](https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.002)
- [47] SIGMA_ALDRICH. Potassium peroxodisulfate. *Sigma Aldrich* [online]. 2022. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sigma/60489>
- [48] ZHAO, Kai, Qingyi ZENG, Jing BAI, Jinhua LI, Ligang XIA, Shuai CHEN a Baoxue ZHOU. Enhanced organic pollutants degradation and electricity production simultaneously via strengthening the radicals reaction in a novel Fenton-photocatalytic fuel cell system. *Water Research* [online]. 2017, **108**, 293–300. ISSN 0043-1354.

Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.002>

- [49] LI, Jia-qi, Zhi-wei ZHOU, Xing LI, Yan-ling YANG, Jing-feng GAO, Rui YU, Hui-ping WANG a Nan WANG. Synergistically boosting sulfamerazine degradation via activation of peroxydisulfate by photocatalysis of Bi₂O₃-TiO₂/PAC under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2022, **428**, 132613. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132613>
- [50] AMOR, Carlos, Jorge RODRÍGUEZ-CHUECA, Joana L FERNANDES, Joaquín R DOMÍNGUEZ, Marco S LUCAS a José A PERES. Winery wastewater treatment by sulphate radical based-advanced oxidation processes (SR-AOP): Thermally vs UV-assisted persulphate activation. *Process Safety and Environmental Protection* [online]. 2019, **122**, 94–101. ISSN 0957-5820. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.11.016>