

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Pokročilé oxidační a elektrochemické procesy pro technologické úpravy a  
čištění procesních a odpadních vod

Habilitační práce

2022

Ing. Libor Dušek, Ph.D.

## **Prohlašuji:**

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Práce byla vypracována na Ústavu Environmentálního a chemického inženýrství, Fakulty chemicko-technologické, Univerzity Pardubice. Publikace tvořící podklad pro tuto práci byly řešeny za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (MSM 0021627502), Technologické agentury České republiky, (projekt TA01020730 a projekt FW01010395), Grantové agentury České republiky (projekt č. 17-03868S), Studentské grantové soutěže Univerzity Pardubice (SGS\_2015\_006, SGS\_2016\_002, SGS\_2019\_001, SGS\_2021\_003 a SGS\_2022\_001) a Smluvního výzkumu (SD373001/82/30352/2016).

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, 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 jejím použití 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 její skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 15. 12. 2022

Ing. Libor Dušek, Ph.D.

Zde bych rád poděkoval svým milovaným, manželce Háňušce a dětem Márince a Martinovi za to, že mi umožňují prožívat bohatý a smysluplný život, rozpoznávat podstatné od banálního a jsou mými největšími životními učiteli. Dále bych chtěl s uznáním vzpomenout na již zemřelé učitele a kolegy prof. Ing. V. Štěrbu, CSc., doc. Ing. J. Kaválka, CSc., doc. Ing. J. Panchartka, CSc., doc. Ing. J. Cakla, CSc. a doc. Ing. Z. Palatého, CSc. a poděkovat lidem, kteří mě provázeli či provázejí během studia a profesní praxe, jmenovitě: prof. Ing. M. Sedlákovi, DrSc., prof. Ing. O. Pytelovi, DrSc., prof. Ing. O. Söhnelovi, DrSc., prof. Ing. P. Mikuláškoví, CSc., prof. Ing. J. Chýlkové, CSc., prof. Ing. L. Novotnému DrSc., a mnoha dalším kolegům, kteří zde nejsou uvedeni. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat několika desítkám studentek a studentů, u kterých jsem měl to potěšení vést jejich bakalářské, diplomové či disertační práce, za jejich důvěru, pracovní a studijní úsilí a vzájemně obohacující a pro mne krásné okamžiky.

## **Anotace**

V předkládaném souboru jsou uvedeny a komentovány vybrané původní práce zabývající se především oxidačně redukčními procesy vhodnými pro úpravu odpadních a procesních vod. Převažují zde publikace využívající jako činidlo hydroxylový radikál, generovaný chemickým, elektrochemickým či fotochemickým reakčním systémem. V samostatných kapitolách je u několika publikací komentován vliv chloridových anionů a oxidačních činidel na bázi chloru, stejně jako vliv síranů a prekurzorů síranového radikál anionu a jejich oxidační potenciál a možnost synergického účinku s hydroxylovými radikály. Jako doplnění oxidačních procesů jsou v samostatné kapitole uvedeny a komentovány čtyři publikace věnované problematice separace a recyklace kovů v odpadních vodách. Tři z těchto prací se zabývají elektrochemickými procesy s důrazem na katodickou redukci a elektrodepozici zinečnatých ionů. Obsahem čtvrté práce této kapitoly je nanofiltrace, jako vhodný membránový separační proces, doplňující elektrodepozici, pro selektivní separaci zinečnatých ionů jak z modelových, tak i reálných průmyslových vod z výroby viskózního vlákna. V závěrečné části je stručně popsán návrh a průběh realizace kontejnerové modulární automatizované poloprovozní jednotky pro úpravu průmyslových vod a pro jejich následnou recyklaci. Jednotka je navržena jako sekvence technologických modulů čiření, filtrace, sorpce, ultrafiltrace, fotoreaktoru umožňujícího fotolýzu, foto-Fentonovu oxidaci a fotochemickou oxidaci a modulu reverzní osmózy.

## **Klíčová slova**

Pokročilé oxidační procesy, makroporézní BDD anody, elektrodepozice, membránové tlakové procesy, modulární automatizovaná poloprovozní jednotka pro úpravu průmyslových vod

# **Application of advanced oxidation and electrochemical processes in the treatment and purification technologies of process and wastewater**

## **Annotation**

In the presented collection, selected original works dealing primarily with oxidation-reduction processes suitable for the treatment of waste and process waters are listed and commented on. Publications using the hydroxyl radical as a reagent, generated by a chemical, electrochemical or photochemical reaction system, predominate here. In separate chapters, several publications comment on the effect of chloride anions and chlorine-based oxidizing agents, as well as the effect of sulfates and sulfate radical anion precursors, their oxidation potential and the possibility of a synergistic effect with hydroxyl radicals. As a complement to oxidation processes, four publications devoted to the issue of separation and recycling of metals in wastewater are presented and commented on in a separate chapter. Three of these works deal with electrochemical processes with an emphasis on cathodic reduction and electrodeposition of zinc ions. The content of the fourth thesis of this chapter is nanofiltration as a suitable membrane separation process, complementary to electrodeposition, for the selective separation of zinc ions from both model and real industrial waters from viscose fiber production. In the final part, the design and implementation process of the containerized modular automated semi-operational unit for the treatment of industrial waters for their subsequent recycling is briefly described. The unit is designed as a sequence of technological modules of clarification, filtration, sorption, ultrafiltration, a photoreactor enabling photolysis, photo-Fenton oxidation, and photochemical oxidation and reverse osmosis.

## **Keywords**

Advanced oxidation processes, macroporous BDD anodes, electrodeposition, membrane pressure processes, modular automated pilot plant for industrial water treatment

# Obsah

Předmluva.....	7
Úvod.....	8
1 Oxidačně redukční procesy vhodné pro úpravy odpadních a procesních vod.....	9
1.1 Dostupná oxidační činidla a procesy kde se uplatňují.....	9
1.2 Procesy využívající hydroxylový radikál .....	16
1.3 Vliv chloridových ionů a činidel na bázi chloru.....	25
1.4 Vliv síranových ionů a prekurzory síranového radikál anionu.....	32
1.5 Separace a recyklace kovů v odpadních vodách.....	39
2 Návrh a realizace modulární automatizované poloprovozní jednotky pro úpravu průmyslových vod pro jejich následnou recyklaci .....	45
2.1 Popis poloprovozní jednotky .....	46
2.2 Výkon navrhovaných technologických modulů .....	47
2.3 Vizualizace modulární automatizované poloprovozní jednotky .....	48
2.4 Výkresová část poloprovozní modulární jednotky .....	50
2.5 Fotodokumentace modulární automatizované poloprovozní jednotky.....	54
Závěr.....	57
Literatura .....	59
Seznam příloh.....	63

## Předmluva

Současný svět je světem dynamických proměn, světem vyvedeným z rovnováhy, plným skokových změn dotýkajících se přímo životního prostředí, geopolitického uspořádání světa, dostupnosti, využívání i zneužívání moderních technologií. Zdá se, že dlouhodobý trend globalizace představující ekonomický, kulturní a politický proces prohlubující a zrychlující pohyb zboží, lidí, myšlenek i technologický pokrok přes hranice států ba kontinentů se vyčerpá. Stejně tak se vyčerpá i kapitalismus, hnací ekonomický systém globalizace, v němž jsou výrobní prostředky v soukromém vlastnictví a jsou provozovány v prostředí tržní ekonomiky, dnes provozované za účelem maximalizace zisku. S rostoucí a prohlubující se integrací v rámci nadnárodních koncernů, jejichž vliv převyšuje možnosti národních států, se i problémy stávají komplexní celosvětovou záležitostí. Patří sem globální oteplování, úbytek orné půdy, ubývání lesů a pralesů, úbytek a nerovnoměrné rozložení nerostných surovin, rostoucí množství odpadu, znečišťování řek a moří, ozonová díra, přelidnění, chudoba, nemoci, terorismus a hrozba ozbrojených konfliktů a válek...

Ač nedisponuji vytříbeným jazykovým projevem či jeho brilantní harmonickou myslí, mohu ze svého úhlu pohledu souhlasit s R. Guarginim [1], že éra novověku končí. Guargini jako teolog a filozof tento poznatek specifikuje vznikem autonomního světského života, odpoutaného od přímých křesťanských vlivů. Vytváří se „čistě vědecká věda, čistě ekonomické hospodářství a čistě politická politika“, které ovšem ztrácí přímý vztah k reálným životům konkrétních lidí. V mém pojetí je konec novověku spojen s útlumem expanze lidské společnosti až do okamžiku, kdy ji technologický pokrok umožní masové využití kosmu, jako zdroje surovin, energie a životního prostoru. Než však k tomuto dojde, a aby se tak stalo, je nezbytné opětovné nastolení dynamické rovnováhy Země, smysluplné využívání přírodních zdrojů i lidského potenciálu a upevnění výdobytků dnes stále zranitelnější a specializovanější civilizace.

A ačkoliv budoucnost je nejistá, je naprosto jisté, že biogeneze na Zemi byla přímo podmíněná existencí kapalné vody [2]. Dosud nejstarší známé stopy života na Zemi byly objeveny v roce 2017 v grafitové vrstvě staré 3950 milionů let, nalezené v pásu železných rud Isua v kanadském Labradoru, [3-4] ale i v Grónsku. A vodu budeme potřebovat i v budoucnu, bez ohledu na další civilizační trendy. Budeme potřebovat dostatek kvalitní nekontaminované vody pro pití, zavlažování, průmyslové technologie, ale především existenci lidstva podmiňující funkční systém hydrogeochemické rovnováhy mezi kapalnou, plynnou a pevnou fází hydrosféry Země.

## Úvod

Chemie, a zvláště organická syntéza, poskytly lidstvu miliony sloučenin, z nichž desetitisíce našly významnější průmyslové, agrochemické, farmaceutické či kosmetické využití. Moderní analytické metody umožnily detekci těchto často biologicky aktivních látek a z nich vznikajících kontaminantů v půdě, odpadních a průmyslových vodách, a dokonce i ve zdrojích pitné vody. Odhaduje se, že jen v Německu končí ročně asi 16 000 tun vyřazených léčiv [5], produktů osobní péče (PPCP) či agrochemikálií v přírodních vodách, kam se dostávají nezměněny či jako metabolity močí a exkrementy z toalet, vodou z koupelen a prádel, výluhy skládek nebezpečného a komunálního odpadu, či jsou splachovány dešti z polí. Samostatnou kapitolou jsou průmyslové odpadní vody. Současné mechanicko-biologické čistírny odpadních vod (ČOV) často nemohou tyto kontaminanty odstranit s dostatečnou účinností a pokročilé procesy jako je např. membránová nano/ultrafiltrace a reverzní osmóza, iontová výměna či adsorpce, poskytují pouze koncentrát kontaminantů, aniž by došlo k jejich degradaci nebo konečnému odstranění. Klíčem k řešení tohoto problému mohou být pokročilé procesy úpravy (ATP) odpadních komunálních a průmyslově procesních vod.

ATP úpravy vody jsou založeny na vhodné kombinaci polutant koncentrujícího procesu, jako je např. koagulace-flokulace-srážení, stripování, filtrace (všechny typy), iontové výměny, absorpce, elektroflotace, s pokročilým oxidačním procesem. Ten zajistí parciální oxidaci či totální mineralizaci organického polutantu na vodu a oxid uhličitý. Při výskytu nízkých koncentrací problematických polutantů v kombinaci s vysokými průtoky, respektive objemy odpadních vod, je vhodné, aby technologie pokročilého procesu úpravy vody navazovala jako sekundární či terciální stupeň čištění u stávajících ČOV. To umožní snížení spotřeby energií a pomocných chemikálií, neboť většina znečištění je odstraněna levným tradičním mechanicko-biologickým čistícím procesem. V případě vysokých koncentrací biologicky rezistentního znečištění je naopak vhodné ATP proces aplikovat samostatně přímo u zdroje odpadních vod, kdy jejich objem ještě umožňuje dostatečnou časovou prodlevu pro separační a následný oxidačně-dekontaminační proces. Zde hraje rozhodující roli kinetická rychlost dílčích reakcí, které se účastní degradace cílových polutantů. Současně je nezbytné aplikovat vysoce reaktivní oxidační činidla, vykazující minimální selektivitu, která zajistí transformaci kontaminantů v čištěné vodě na jednodušší biologicky odbouratelné znečišťující látky nebo na látky neškodné (vodu, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, zbytkové prvky a iony). Počátek výzkumu a následné aplikace pokročilých oxidačních procesů ve vodárenství a při čištění odpadních vod sahá do 70. let 20. století. Dnes jejich význam s rostoucí populací lidstva a ubytkem vodních zdrojů neustále roste.

# 1 Oxidačně redukční procesy vhodné pro úpravy odpadních a procesních vod

## 1.1 Dostupná oxidační činidla a procesy kde se uplatňují

Charakteristickým rysem současných komunálních i průmyslových odpadních a procesních vod je přítomnost velkého počtu organických kontaminantů, vyskytujících se často v nízkých až stopových koncentracích, které vykazují perzistentní povahu a nízkou biologickou odbouratelnost konvenčními technologiemi čištění odpadních vod. Z tohoto důvodu se výzkum a vývoj technologií úpravy a čištění odpadních a procesních průmyslových vod i vodárenské technologie zaměřují na pokročilé oxidačně redukční procesy, schopné degradovat organické polutanty na látky biologicky odbouratelné nebo je rovnou mineralizovat na anorganické soli, oxid uhličitý a vodu.

V současnosti je dobře známo, že hydroxylový radikál ( $\cdot\text{OH}$ ), síranový radikál anion ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ), superoxidový radikál anion ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), singletový kyslík ( $^1\text{O}_2$ ), elektronová vakance ( $\text{h}^+$ ), nebo ozon jsou primárními oxidačními činidly pokročilých oxidačních procesů.

$\cdot\text{OH}$  je neselektivní radikál, vyskytující se v nízkých koncentracích. Lze na něj pohlížet jako na produkt tříelektronové redukce molekulárního kyslíku. V reakčních systémech existuje v acidobazické rovnováze jako konjugovaná kyselina oxidového radikálu anionu  $\text{O}^{\cdot-}$ , s  $\text{pK}_a=11,8$ . Jde o nejreaktivnější formu kyslíku a velmi silné oxidační činidlo, jehož redukční potenciál je 1,9–2,8 V vs. SHE.

V biologických systémech má poločas rozpadu asi 1 ns, v odpadních vodách se jeho doba života uvádí okolo 20 ns a v přítomnosti organických sloučenin s nimi reaguje rychlostí, která je prakticky limitovaná difuzí. Rychlostní konstanty nabývají pro tyto ataky  $\cdot\text{OH}$  hodnot  $10^9\text{--}10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [6]. Vysoká reaktivita činí  $\cdot\text{OH}$  velmi neselektivní v preferenci organických i anorganických koreaktantů, což má za následek širokou škálu reakčních meziproductů. Na druhou stranu vysoká reakční rychlost a krátká doba života tohoto radikálu je příčinou relativně krátkého dosahu, který se omezuje na ne více než 50 molekulárních průměrů od místa vzniku [6].

Dalším ze zajímavých oxidovadel je síranový radikál anion. Pokročilé oxidační procesy na bázi peroxosíranů, peroxidisíranů a síranového radikál anionu byly již koncem 90. let 20. století studovány jako alternativní oxidační činidla pro sanační technologie určené k dekontaminaci znečištěné půdy a podzemních vod. Měly doplňovat oxidační procesy založené na hydroxylovém radikálu a eliminovat technická omezení plynoucí např. z transportu, manipulace a skladování jeho prekurzoru – peroxidu vodíku. Po určité stagnaci zájem o toto činidlo opět roste, což se projevuje na rostoucím počtu vědeckých publikací

zaměřených především na čištění odpadních vod. Prosté srovnání redoxních potenciálů síranového radikál anionu s hydroxylovým radikálem  $\cdot\text{OH}$ , tedy  $E^\circ(\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{SO}_4^{2-}) = +2,60\text{--}3,10$  SHE  $> E^\circ(\cdot\text{OH}/\text{OH}^-) = +1,90\text{--}2,70$  SHE, může vzbuzovat zdání snadné mineralizace většiny organických polutantů. Výhodou je i vyšší dosažitelný výtěžek vzniklých radikálů, [7-8] menší závislost na pH prostředí [9-10], lepší stabilita  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  a delší poločas (30–40  $\mu\text{s}$ ) vůči  $\cdot\text{OH}$ . V podstatě se dá říci, že se oba radikály doplňují a zatímco  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  dominuje v kyselé oblasti pH, v neutrálním prostředí jsou aktivní oba a v alkalickém prostředí pak přebírá úlohu hlavního reaktivního činidla hydroxylový radikál.

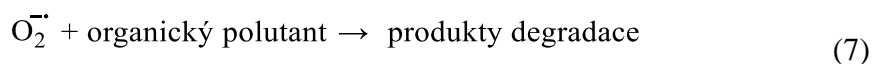
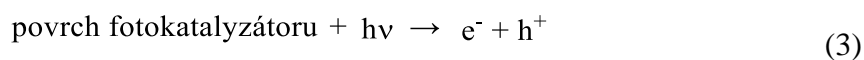
Superoxidové radikály  $\text{O}_2^{\cdot-}$  jsou další reaktivní formou molekulového kyslíku, ze kterého vznikají jedoelektronovou redukcí,  $E^\circ = -0,35 \text{ V} \pm 0,02$ . Běžně vznikají i fyziologicky jako vedlejší produkt metabolismu kyslíku a jsou rovněž produkovány specializovanými enzymy, kdy hrají roli při regulaci buněčných procesů a také jako obrana v boji proti mikrobiálním patogenům. Poměrně jednoduše lze připravit  $\text{O}_2^{\cdot-}$  elektrochemicky redukcí  $\text{O}_2$ , jelikož tímto procesem nevznikají žádné vedlejší produkty. Stabilitu vzniklého radikálu umožňují aprotická rozpouštědla a redukce probíhá při  $E^\circ = \pm (-0,759)$  V oproti SHE za vyloučení vody. Naopak v přítomnosti vody  $\text{O}_2^{\cdot-}$  disproportionuje za vzniku  $\text{O}_2$  a hydroperoxidového anionu  $\text{HO}_2^-$  [11-12]. Pro účely sanačních metod se jeví vhodná chemická metoda *in situ* založená na reakci peroxidu vodíku s vodným hydroxidem sodným či draselným [13]. Alkalické vodné a ethanolové roztoky superoxidových radikálů  $\text{O}_2^{\cdot-}$  lze připravit buď vakuovou UV fotolýzou nebo vysokoenergetickým ionizujícím zářením [14]. Superoxidový iont může mít podstatnou roli v modifikovaných Fentonových systémech. Je široce používán pro sanaci kontaminované půdy a podzemních vod chudých na rozpuštěný kyslík jako produkt reakčního systému nulmocného nanoželeza. V závislosti na jeho obsahu, respektive na možnosti kontaktu  $\text{Fe}^0$  se vzdušným kyslíkem dochází postupně k redukcí kyslíku za vzniku  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\cdot\text{OH}$ , které jsou schopné oxidovat organické kontaminanty [15-17]. Reakční systém současně poskytuje železnaté iony. V oblasti kyselého pH tedy převládá oxidace hydroxylovým radikálem, avšak za podmínek neutrálního pH může  $\text{Fe}^{2+}$  reagovat s  $\text{O}_2$  přímo za vzniku  $\text{O}_2^{\cdot-}$ .

Mezi silná oxidační činidla patří rovněž singletový kyslík  $^1\text{O}_2$ , což je molekula kyslíku v elektronicky excitovaném stavu, v němž jsou všechny elektrony spárovány, čemuž odpovídá multiplicita spinu 1.  $^1\text{O}_2$  má oxidační potenciál  $E^\circ(^1\text{O}_2/\text{O}_2^*) = 0,81 \text{ V vs. SHE}$  a jeho doba života ve vodných roztocích je cca 4  $\mu\text{s}$ . Ačkoliv se nejedná o volný radikál, velmi často iniciuje vznik radikálové reakce. Vysoká reaktivita  $^1\text{O}_2$  s organickými polutanty je podmíněna prostým faktem, že tyto reakce jsou spinově povoleny, na rozdíl od reakcí s tripletovým kyslíkem, kde narážejí na spinový zákaz.  $^1\text{O}_2$  vzniká přirozenou cestou při fotolýze ozonu ve vyšších vrstvách

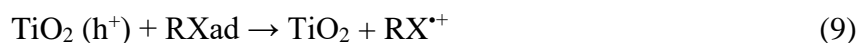
atmosféry. Lze jej připravit také mikrovlnným výbojem v kyslíkové atmosféře i řadou chemických reakcí, ale v rámci sanačních a pokročilých oxidačních procesů se s ním setkáváme většinou při reakci peroxidu vodíku v prostředí chloridových ionů, kdy jejich oxidací vzniká nejprve chlornan, který následně reakcí s peroxidem vodíku poskytuje  $^1\text{O}_2$ , rovnice (1)-(2):



Jako další činidlo vhodné pro pokročilé oxidační procesy jsem uvedl v úvodu kapitoly elektronovou vakanci. Její role je nezastupitelná při fotooxidačních procesech podmíněných aktivním fotokatalyzátorem. Princip fotokatalýzy je založen na teorii pevného energetického pásu. Pokud je energie světelného záření absorbovaná polovodičovým katalyzátorem větší než šířka fotonového zakázaného pásu, vznikají páry elektron–díra v důsledku přechodu valenčních elektronů. Ozářením fotokatalyzátoru se z valenčního pásu excitují elektrony a přecházejí do vodivostního pásu za vytváření děr ve valenčním pásu. Z mnoha prací je patrný trend využívat pro rozvíjející se sanační technologie některý z fotoproců AOP záření s  $\lambda > 300$  nm. Ve mnoha případech jde o fotokatalýzu založenou na systému  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$ . Roli katalyzátoru zde plní oxid kovu zvyšující oxidační účinek kyslíku. Z mnoha testovaných katalyzátorů se jako komerčně nejvýhodnější dosud jeví svou stabilitou a poměrem cena/výkon katalyzátory na bázi  $\text{TiO}_2$ . Katalyzátor tedy produkuje elektrony, které redukují ve vodě rozpuštěné ionty kovů a kyslík, jež se přitom mění na superoxidový radikál  $\text{O}_2^{\cdot-}$ . Povrch katalyzátoru s aktivovanými elektronovými vakancemi adsorbuje  $\text{H}_2\text{O}$  nebo  $\text{OH}^-$  iony a v obou případech vznikají  $\cdot\text{OH}$ . Typický fotokatalytický proces vedoucí k degradaci znečišťujících látek může být popsán vztahy (3)-(8):



Kromě toho může být v některých případech adsorbovaný organický substrát oxidován přímo aktivovaným katalyzátorem ve smyslu rovnice (9):



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

Také ozon je významným oxidačním činidlem používaným jak ve vodárenství, tak i při úpravě a čištění odpadních vod. Jde o oxidační činidlo, jehož standardní elektrochemický potenciál je  $E^\circ = 2,07 \text{ V}$ . Kromě oxidačních účinků je třeba připomenout také toxicitu ozonu. Jeho přípustná objemová koncentrace v ovzduší je 0,1 ppm, cítit lze již koncentrace 0,01 ppm, a při koncentracích nad 5 ppm je smrtelný. Z těchto důvodů musejí být dodržovány přísné bezpečnostní zásady a přebytečný ozon je rozkládán v destruktoech ozonu. Současné velké průmyslové generátory vyrábějí ozon ve vysokonapěťovém elektrickém poli (6-20 kV) pod střídavým korónovým výbojem a za atmosférického tlaku z kyslíku v množstvích až desítek  $\text{kg h}^{-1}$ . Podle frekvence napětí na elektrodách se generátory dělí na nízkofrekvenční (50 nebo 60 Hz), ve vodárenství obvyklé středně frekvenční (60 až 1000 Hz) a méně často využívané vysokofrekvenční generátory (nad 1000 Hz) [18-19].

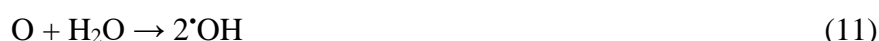
V technologické praxi je patrný odklon od generátorů produkujících ozon ze vzduchu, které přetrvávají u přenosných menších zařízení s kapacitou 1-1000  $\text{g h}^{-1}$ . Důvodem je především spotřeba elektrické energie, která vychází pro vzduchové agregáty mezi 15-20 kWh na 1 kg  $\text{O}_3$  při jeho koncentraci 2-3 % hm., zatímco při zpracovávání kyslíku klesá spotřeba elektriny na 6-12 kWh a koncentrace ozonu na výstupu roste na 10-13 % hm. Po jeho použití se přemění zpět na čistý kyslík a nevznikají vedlejší produkty.

Několik studií ukazuje, že elektrochemie je nadějná alternativa pro přípravu ozonu *in situ*. Elektrochemické generování ozonu *in situ* poskytuje oproti korónové technologii několik podstatných výhod, zahrnující předně nižší investiční náklady a možnost produkovat ozon ve vysokých koncentracích [20]. Elektrolytické ozonizátory postavené na technologii pevného polymerního elektrolytu [21] (SPE), které pracují ve vodě bez disociovaného elektrolytu při okolní teplotě, dovolují aplikaci ozonu přímo do proudu vody pro různé oxidační a dezinfekční procesy.

Pro vodárenské a čistírenské technologie se využívají především ozonizace v alkalickém prostředí, fotolýza ozonu UV zářením, kombinace ozonu s peroxidem vodíku v technologii Peroxon a kombinace ozonu s peroxidem vodíku a UV zářením. Ozonizace v alkalickém prostředí využívá faktu, že při  $\text{pH} \geq 8$  dochází k urychlenému rozkladu  $\text{O}_3$  a vyšší tvorbě  $\cdot\text{OH}$ . Na mechanismus jejich vzniku dosud nepřevládá jednotný názor, jelikož na základě experimentálních dat se již koncem 80. let 20. století objevuje kinetický model Hoigné,

Staehelin a Bader (model HSB). Jeho tvůrci [22] stanovili, že počáteční krok je přenos atomu kyslíku z ozonu na hydroxylový iont, následovaný reverzibilním přenosem jednoho elektronu. Tomuto modelu oponuje model Gordon, Tomiyasu a Fukutomi (model GTF) [23], jehož autoři předpokládají, že počáteční iniciaci zahajuje pouze přenos atomu kyslíku ozonu. Oba modely zahrnují oblast pH neutrálně-alkalickou, a kromě odlišné iniciace oba obsahují také několik odlišných propagačních kroků, odlišné dominantní reakční kroky i odlišné řetězové přenašeče. Naopak při pH nižším než 7 je rozklad ozonu značně zpomalen, což vede k vyšším koncentracím molekulárního O<sub>3</sub>. Rozpad O<sub>3</sub> ve vodě probíhá reakcemi, které popisuje včetně hodnot příslušných rychlostních konstant práce [24].

Fotolýza ozonu v plynné fázi a v roztoku vychází z absorpce ultrafialového záření s maximem při 254 nm. Ve vodě s rozpuštěným ozonem, probíhá jeho disociace na kyslík a na atom kyslíku ve stavu <sup>1</sup>D, vztah (10). Ten pak reaguje s vodou za vzniku dvou hydroxylových radikálů, rovnice (11):



Ve vodné fázi se radikály kombinují s rozpouštědlem. Současně vzniká peroxid vodíku, který také můžeme získat fotolýzou a kombinací s ozonem, rovnice (12). Peroxid vodíku pak fotolyticky generuje <sup>•</sup>OH, rovnice (13):

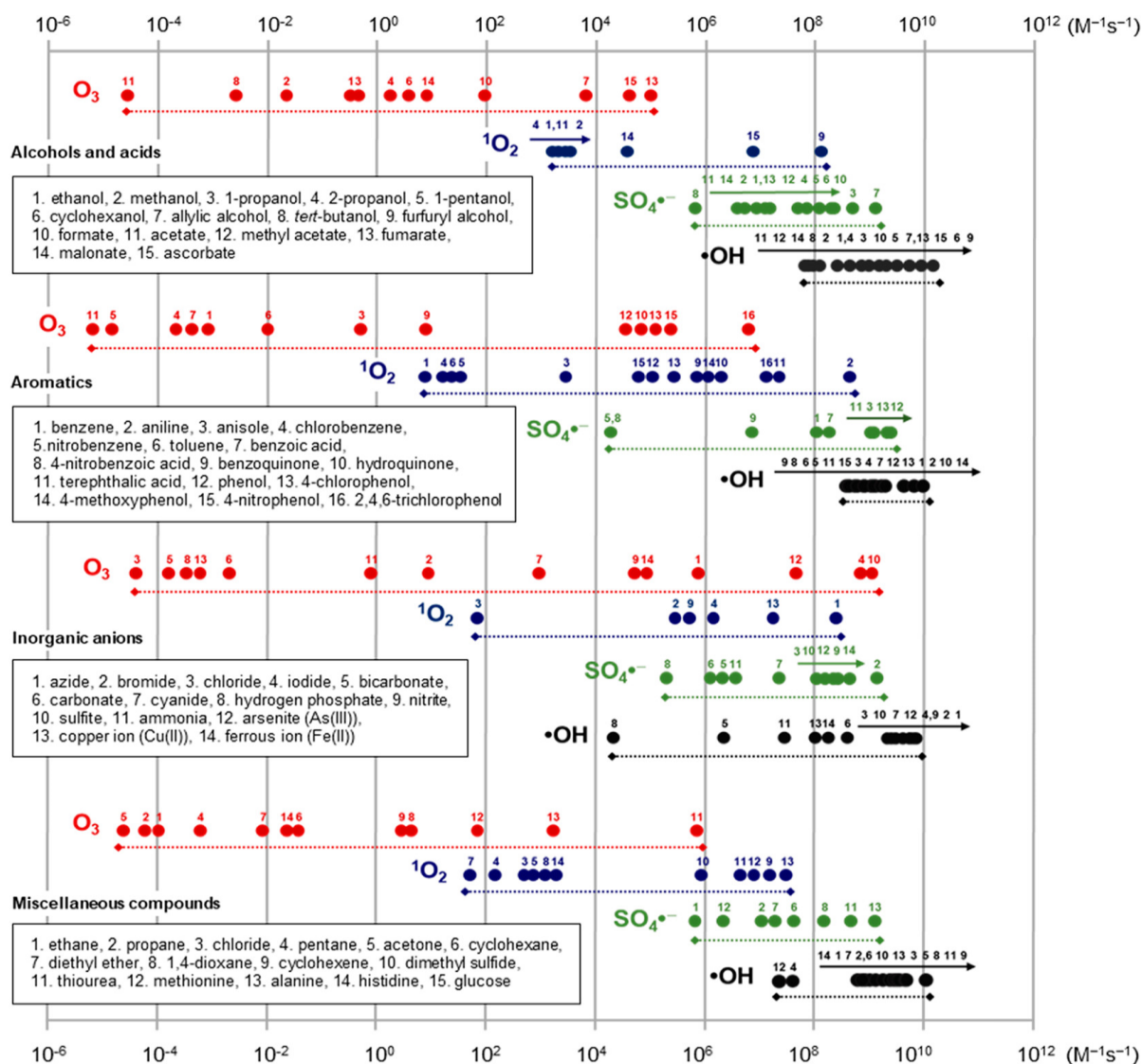


Technologie Peroxon založená na aplikaci ozonu společně s peroxidem vodíku, se běžně využívá k čištění odpadních vod. Kombinace obou činidel podporuje rozklad O<sub>3</sub> a tím i tvorbu hydroxylových radikálů. Proces umožňující získat ze dvou molekul O<sub>3</sub> dva OH<sup>•</sup> lze popsat řadou dílčích reakcí [25], ale zjednodušeně ho popisuje rovnice (14):



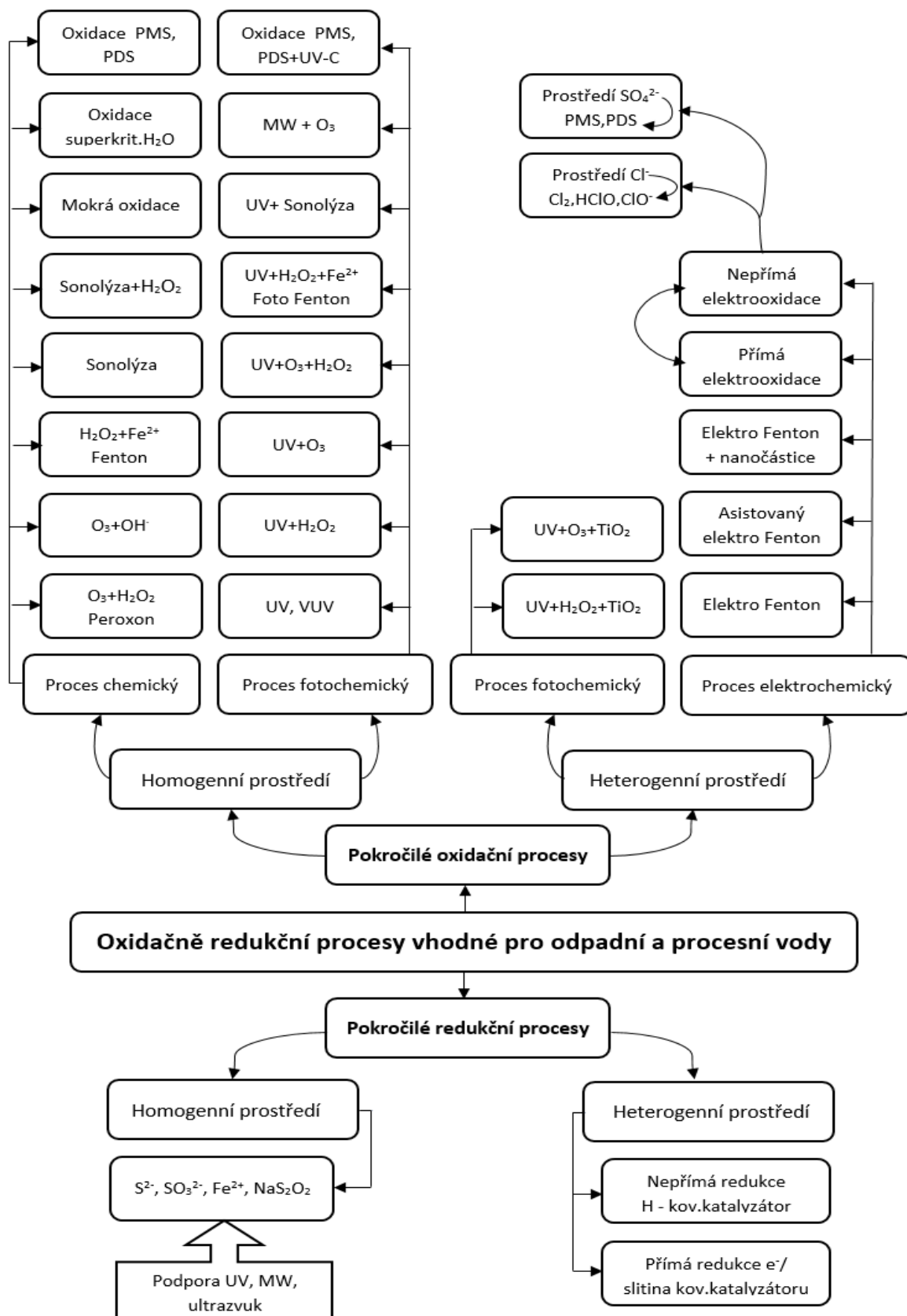
Jak vidno, pro pokročilé oxidační procesy máme k dispozici řadu oxidačních činidel lišících se svým jak elektrochemickým potenciálem, tak i selektivitou. Z pohledu průmyslové praxe je ovšem důležitá také otázka reakční kinetiky a s tím související rychlost reakce oxidačního činidla s organickým polutantem. Následující Obr.1, převzatý a upravený z publikace J. Lee a kol., Environ. Sci. Technol. 2020, 54, 3064–3081, velice přehledně

ilustruje rychlost chemických reakcí v závislosti na substrátu a činidle, pohybující se v širokém rozmezí cca 15 řádů [26].



**Obr.1** Porovnání vybraných oxidantů (tj. ozónu, singletového kyslíku, sulfátového radikál anionu a hydroxylového radikálu) z hlediska jejich zdánlivého druhého řádu rychlostní konstanty ( $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) pro reakce s organickými a anorganickými sloučeninami. Převzato z publikace [26]

Pro zajištění vyhovující kvality zpracovávané vody obsahující biologicky obtížně rozložitelné polutanty nebo značný podíl anorganických solí, iony kovů apod. je výhodné, aby technologické sekvence pokročilých technologických úprav vody obsahovaly vhodný oxidačně redukční proces doplňující předchozí předúpravu a např. membránový tlakový proces. V současnosti existuje celá škála oxidačně redukčních procesů, vhodných pro aplikace jak v homogenním, tak i heterogenním prostředí. Podle principu oxidačně-redukčního děje tyto procesy dále dělíme na chemické, fotochemické či elektrochemické, viz následující Obr.2:



**Obr.2** Přehled oxidačně redukčních procesů vhodných pro čištění odpadních a procesních vod a jejich dělení podle přítomnosti fázového rozhraní a principu oxidačně-redukčního děje

## 1.2 Procesy využívající hydroxylový radikál

Procesy chemické oxidace využívající jako činidlo hydroxylový radikál se zabývá publikace P1, která je věnována Fentonově oxidaci a jejím modifikacím, foto-Fentonově oxidaci, fotokatalytické oxidaci, fotolýze peroxidu vodíku v přítomnosti UV záření a rovněž také oxidačním procesům využívajícím ozon. Publikace P1 kromě výše zmiňovaných reakčních systémů produkujících hydroxylový radikál rovněž popisuje mechanismy ataku  $\cdot\text{OH}$  vůči organickým polutantům, avšak z důvodu zaměření práce je poněkud skoupá na konkrétní příklady.

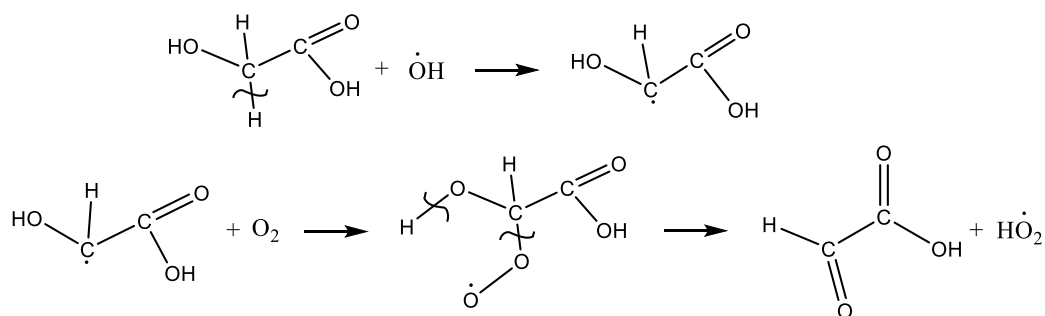
Při prvním z možných ataků  $\cdot\text{OH}$  na organickou sloučeninu dochází k přenosu atomu vodíku a z polutantu se stává organický radikál, rovnice (15):



který dále může reagovat mimo jiné s kyslíkem za vzniku peroxidového radikálu, rovnice (16):

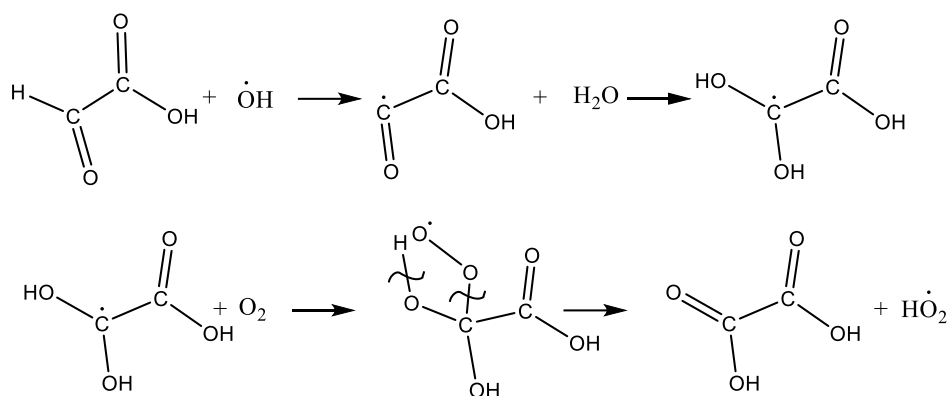


Mechanismus lze demonstrovat např. při ataku  $\cdot\text{OH}$  na kyselinu 2-hydroxyoctovou [27], vyskytující se v odpadních vodách z výroby barvářských, farmaceutických, či kosmetických produktů, Obr.3:



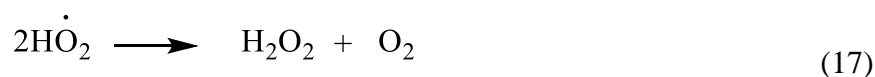
**Obr.3** Atak hydroxylového radikálu na kyselinu 2-hydroxyetanovou vedoucí ke kyselině glyoxalové

Jako meziprodukt vzniká kyselina glyoxalová, která podléhá další oxidaci. Nyní by se hodilo použít hudebního názvosloví *Da capo al Fine*, tedy od začátku do konce, neboť mechanismus ataku  $\cdot\text{OH}$  a následná oxidace kyslíkem se opakuje, Obr.4:

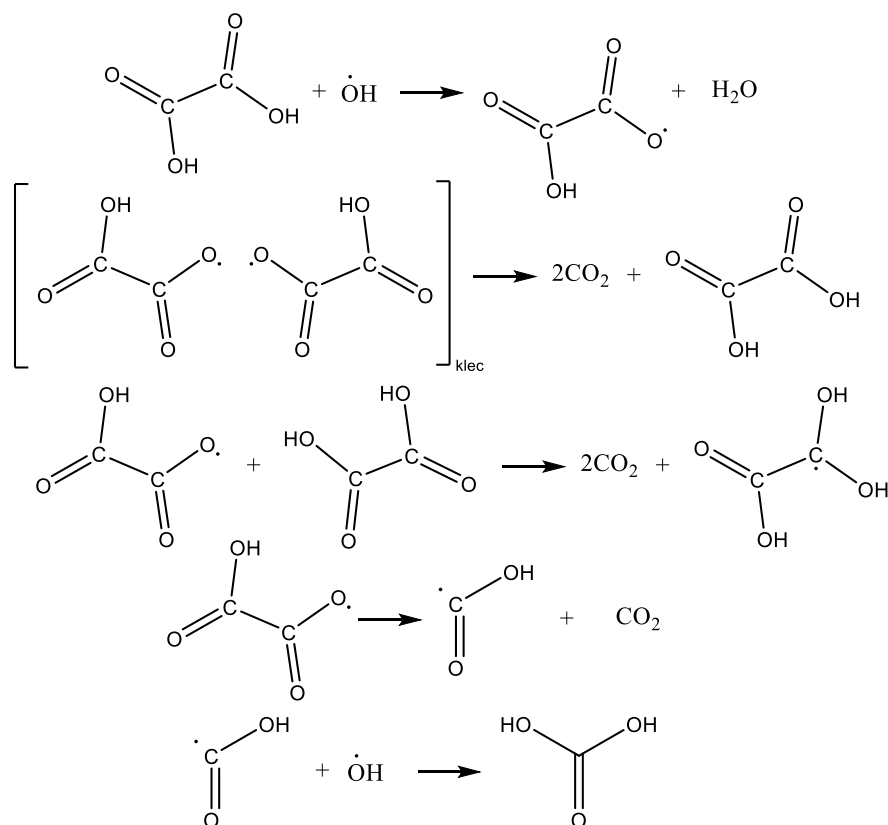


**Obr.4** Oxidace kyseliny glyoxalové hydroxylovým radikálem vedoucí ke kyselině šťavelové

V tomto případě je produktem kyselina šťavelová, přičemž vznikající hydroperoxidový radikál poskytuje rekombinací peroxid vodíku a kyslík, rovnice (17):

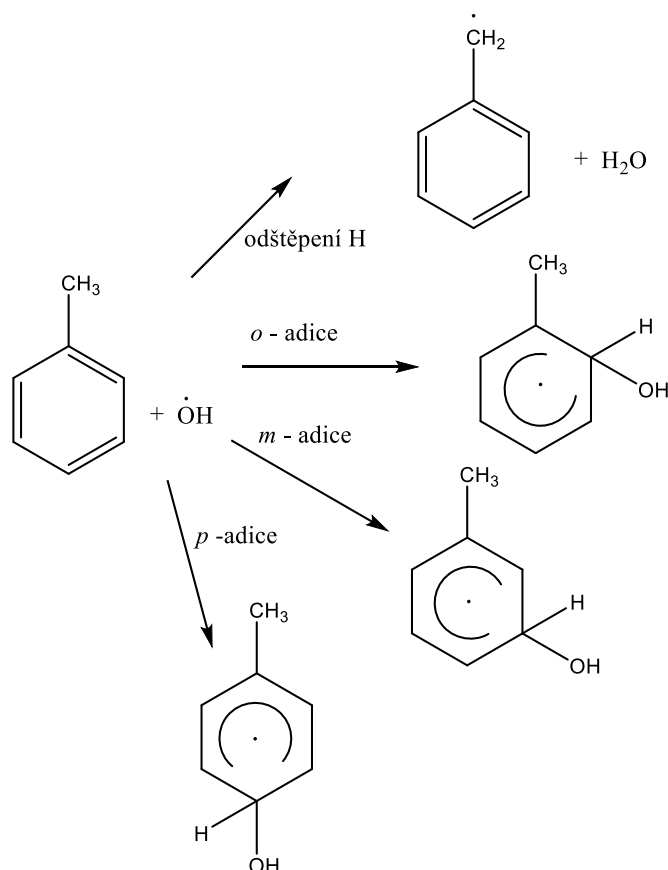


Následující řetězové reakce s radikálovým mechanismem vedou ke vzniku  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  a kyselině uhličitě, respektive v závislosti na pH prostředí k příslušným anorganickým solím, Obr.5:



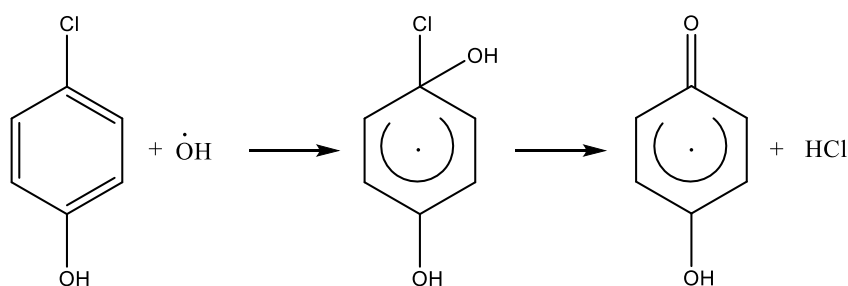
**Obr. 5** Radikálová oxidace kyseliny šťavelové hydroxylovým radikálem vedoucí k mineralizaci

Hydroxylový radikál je velmi reaktivní a má silně elektrofilní charakter. To mu umožňuje atakovat ve smyslu elektrofilní adice aromatické organické sloučeniny. Tímto způsobem jsou např. oxidovány látky ze skupiny benzenu, toluenu, etylbenzenu a izomery xylenu (BTX), [28]. Jako příklad lze uvést oxidaci toluenu, která může probíhat jak atakem  $\cdot\text{OH}$  na methylovou skupinu odtržením atomu vodíku, tak i adicí na aromatický kruh v polohách *o*, *m* a *p*, viz následující Obr. 6:



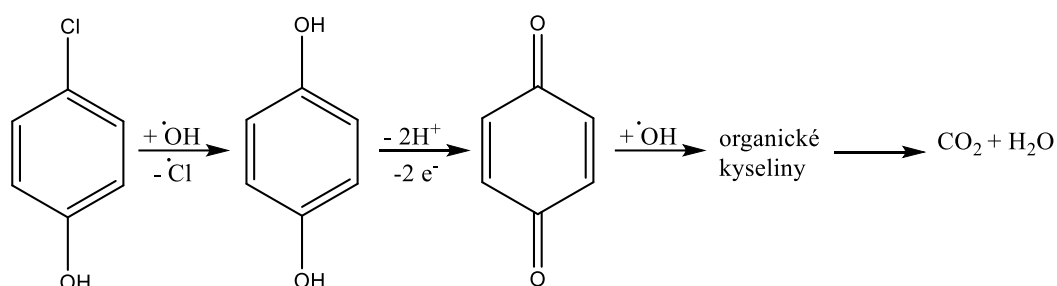
**Obr.6** Možné způsoby reakce toluenu s hydroxylovým radikálem

Atakem  $\cdot\text{OH}$  ve smyslu elektrofilní adice se vysvětluje např. také dechlorací chlorfenolů, viz Obr.7:



**Obr.7** Dechlorace 4-chlorofenolu zahájená elektrofilní adicí hydroxylového radikálu

Chlorfenol s hydroxylovým radikálem po dechloraci reaguje dále a oxidace končí kompletní mineralizací [29], viz zjednodušení následující Obr. 8:



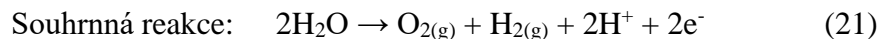
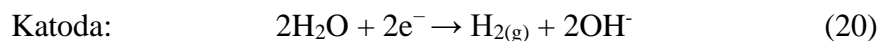
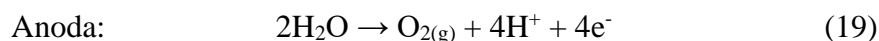
**Obr.8** Reakční schéma dehalogenace a mineralizace 4-chlorfenolu vlivem oxidace hydroxylovým radikálem

Kromě atomu vodíku může hydroxylový radikál z polutantu odtrhnout také elektron za vzniku organického radikál kationu. Tento mechanismus se uplatňuje, pokud organický polutant nemá dvojně vazby a obsahuje ve své struktuře vazby C-X (kde X je halogen) nebo je stericky stíněn, rovnice (18):

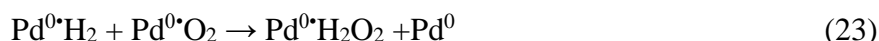


Práce P2 je patentový spis CZ 305477 B6 popisující čištění odpadních vod elektro-Fentonovu reakci, která probíhá v dvoukomorovém elektrolyzáru, tzv. H-cele, s dekontaminační komorou obsahující anodu i katodu (nebo jejich soustavu) a neutralizační komorou. Ta obsahuje pouze pomocnou katodu a slouží pro výrobu neutralizační lázně, přičemž obě komory jsou separovány buď fritou, nebo iontově propustnou membránou, avšak nikoliv solným můstkem, který nepříjemně zvyšuje ohmický odpor elektrolyzáru a pro průmyslové použití je nevhodný. Elektrody obou komor jsou zapojeny sérioparalelně, přičemž je výhodné vyplnit prostor mezi anodou a katodou dekontaminační komory katalyzátorem (např. Pd/C na inertním nosiči), jež vytváří mezi elektrodami 3D elektrodové lože. To na rozdíl od volně loženého katalyzátoru umožňuje jeho snadnější výměnu a přispívá k nižšímu opotřebení jeho aktivního povrchu vlivem vzájemné abraze částic katalyzátoru. Současně toto uložení katalyzátoru přispívá ke snížení ohmických ztrát a možnosti pracovat se sníženými koncentracemi pomocného elektrolytu, či zcela bez něj.

Po naplnění elektrolyzáru odpadní vodou se v dekontaminační komoře vložím potenciálu vyššího, než je hodnota rozkladného potenciálu vodného elektrolytu na elektrodách elektrochemicky rozkládá voda za vzniku vodíku a kyslíku, rovnice (19)-(21):



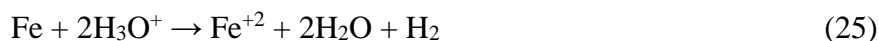
Ty dále reagují v přítomnosti katalyzátoru, uloženého v 3D elektrodovém loži mezi elektrodami, za vzniku peroxidu vodíku, jehož koncentrace v dekontaminační komoře je cca 1 %. Ten je vystaven působení železnatých ionů, které produkuje paralelně připojená obětovaná ocelová anoda. Rozdíl oproti klasické elektro-Fentonově reakci, kde se potřebný peroxid vodíku připravuje *in situ* na povrchu katody (případně v jejím objemu při použití 3D plynových difúzních elektrod) redukcí rozpuštěného kyslíku, tedy spočívá v přímé syntéze peroxidu vodíku na palladiu naneseném na povrchu aktivního uhlí (Pd/C) nebo jiném nosiči (TiO<sub>2</sub>, alumina), rovnice (22)-(23):



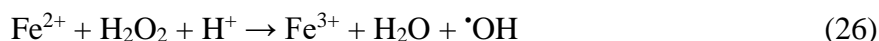
Katalyzující Fe<sup>2+</sup> iony mohou být dodávány externě vhodnou železnatou solí, nebo vložením potenciálu na paralelní obětovanou železnou, ocelovou nebo litinovou anodu (lze využít železný šrot, ocelové nebo litinové třísky), která se oxiduje podle rovnice (24):



A současně vlivem poklesu pH v okolí anody dochází k prosté chemické korozi, viz rovnice (25):



V dekontaminační komoře tedy současně dochází k syntéze peroxidu vodíku, přípravě katalyzátoru Fe<sup>2+</sup> a současně klesá pH prostředí na 2-4, bez přísadků anorganických nebo organických kyselin, zvyšujících po neutralizaci zasolení vody či hodnotu CHSK. Za těchto podmínek probíhá Fentonova oxidace, rovnice (26):



a následná degradace přítomných rozpuštěných organických polutantů. V neutralizační komoře vzniká na pomocné katodě hydroxylový anion, díky čemuž je pH v této části elektrolyzérovi zásadité (pH= 9-11) za současného odvětrávání uvolňovaného vodíku. Po čase dochází také vlivem alkalického prostředí k vylučování usazenin  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  ionů ve formě  $\text{CaCO}_3$  nebo  $\text{Mg(OH)}_2$  a dochází i k odstraňování  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  ve formě  $\text{Fe(OH)}_2$  a  $\text{Fe(OH)}_3$ . Kontinuálním směřováním obsahu dekontaminační a neutralizační komory dochází k neutralizaci čištěné vody bez dodatečného zasolování.

Elektro-Fentonův proces s využitím tohoto zařízení potřebuje pro svůj provoz na rozdíl od současných technologií minimum pomocných chemikálií a je závislý pouze na zdroji stejnosměrného proudu, výměně obětovaných anod a čištění povrchu elektrod a 3D elektrodového lože. Elektrolyzér může pracovat v ostrovním zapojení v širokém potenciálovém rozsahu (podmínkou je dosažení rozkladného potenciálu elektrolytu) a využívat i lokální zdroje elektrické energie (FV panely, větrné elektrárny, TEG články, vodní turbíny apod.). To jej předurčuje pro použití v místech s vysokými nároky na ochranu životního prostředí nebo v lokalitách s nedostupnou veřejnou elektrorozvodnou sítí.

Elektrolyzér byl testován v několika operačních režimech na modelových vodách obsahujících aminoantrachinonová barviva Acid Blue 80, Acid Green 25 a Acid Green 27, kde byl prokázán pokles CHSK po 24 h o 99,1 % (počáteční hodnota CHSK pro AB80 byla  $108 \text{ mg l}^{-1}$ ), 94,6 % (počáteční hodnota CHSK pro AG 25 byla  $111 \text{ mg l}^{-1}$ ) a 96,2 % (počáteční hodnota CHSK pro AG27  $106 \text{ mg l}^{-1}$ ). Dále byla testována modelová splašková voda, kde byl po 24 h provozu evidován pokles CHSK o 97 %, doprovázený současně poklesem TOC o 95 % (výchozí hodnota CHSK činila  $347 \text{ mg l}^{-1}$ , výchozí hodnota TOC byla  $117 \text{ mg l}^{-1}$ ). Testována byla také modelová voda obsahující 9,1 % nemrznoucí kapaliny do automobilových ostříkovačů, kde bylo po 7 dnech provozu dosaženo poklesu CHSK o 98,5 % z výchozí hodnoty  $74\,126 \text{ mg l}^{-1}$ . Zařízení bylo testováno také při čištění procesní odpadní vody z opravárenských provozů, obsahující oplachový odmašťovací přípravek ARVA. V tomto případě počáteční hodnota CHSK =  $3272 \text{ mg l}^{-1}$  klesla po 36 h oxidace na  $170 \text{ mg l}^{-1}$ , což představuje 94,8 % účinnost procesu.

Vedle úspěchů při oxidaci modelových odpadních a procesních vod byly během testů pozorovány také negativa jako tvorba povlaků usazených solí obsahujících  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  iony. V důsledku vyloučených hydroxidů těchto ionů byl pozorován zákal roztoku neutralizační komory, který byl odstranitelný pískovou filtrací. Největší problém pro zařízení při testování představovaly reálné odpadní vody obsahující sirmé sloučeniny (sulfidy, thioly, sirmé aminokyseliny jako serin či methionin) a další měkké báze působící jako katalytické jedy

používaného Pd/C katalyzátoru v kombinaci s jeho postupným zanášením sedimentujícím kalem, parciálně oxidovaným organickými sloučeninami, které se vylučovaly v podobě železnatých solí apod. Je zřejmé, že dlouhodobé průmyslové nasazení elektrolyzéro by vyžadovalo stabilní složení čištěných odpadních vod a jejich důslednou předúpravu.

Také práce P3 publikovaná v roce 2016 v žurnálu Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly se věnuje elektro-Fentonově oxidaci, a to především z pohledu získávání katalyzujícího  $\text{Fe}^{2+}$  ionu z elektrochemicky rozpuštěné oxidované anody. Doplnuje tak experimentální data získaná z předešlé práce P2. Za tématem stojí úsilí omezit zasolování čištěné vody dávkováním pomocných železnatých solí. Druhým důvodem tohoto *in situ* generovaného katalyzátoru je možnost jeho přesného dávkování a automatizace procesu volbou proudové hustoty, respektive proudu vloženého na aktivní plochu obětované ocelové anody. Materiál anody může být jak ušlechtilá nerezová ocel v případě, kdy jsou nároky na koncentraci  $\text{Fe}^{2+}$  velmi nízké, tak levná konstrukční ocel, ocelový či litinový šrot, pokud je třeba průběžně dodávat  $\text{Fe}^{2+}$  ve vysokých koncentracích.

Publikace P3 popisuje rychlost elektrochemické oxidace obětovaných anod vyrobených z oceli 17 240 Cr–Ni (DIN X 5 CrNi 18 10, AISI 304) a ocel 11 373 (DIN USt 37-2) při  $\text{pH} = 4$ , kdy ještě nedochází ke srážení  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  ionů z roztoku, v závislosti na proudové hustotě  $i$ . Ta se pohybovala v rozmezí 7–107  $\text{A m}^{-2}$ . Úbytek anody byl sledován gravimetricky, celková koncentrace rozpuštěného železa pak metodou ICP-OES. Současně byla průběžně s oxidací anody spektrofotometricky sledována koncentrace  $\text{Fe}^{2+}$  ionu pomocí jeho reakce s 1,10-fenantrolinem za vzniku komplexu redoranže při  $\text{pH} 4$ . Nezávisle na elektrochemické oxidaci byly po dobu 505 h provedeny korozní testy materiálu obou obětovaných anod v rozmezí  $\text{pH} 2$ –4, aby byla stanovena rychlost koroze bez průchodu elektrického proudu. Hodnoty korozních úbytků pro nelegovanou uhlíkovou ocel byly 18,36  $\text{kg m}^{-2} \text{rok}^{-1}$  ( $\text{pH} 4$ ); 24,12  $\text{kg m}^{-2} \text{rok}^{-1}$  ( $\text{pH} 3$ ) a 61,04  $\text{kg m}^{-2} \text{rok}^{-1}$  ( $\text{pH} 2$ ). Legovaná ocel Cr–Ni vykazovala korozní ztráty asi 1 420–1 640krát nižší, což odpovídá rychlosti koroze o 1,5  $10^{-3} \text{kg m}^{-2} \text{rok}^{-1}$  při  $\text{pH} 4$ .

Po korozních testech s  $i$  bez účasti elektrického proudu byl studován vliv úpravy  $\text{pH}$  na hodnoty 7 a 10 na izolaci  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  a v případě oceli 17 240 Cr–Ni také  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  ionů. Po odfiltrování vzniklých sraženin byla zbytková koncentrace celkového železa 0,38  $\text{mg l}^{-1}$ , což je pod limitní koncentrací 0,55  $\text{mg l}^{-1}$  pro hodnoty znečištění železem v povrchových a odpadních vodách dle nařízení vlády (č. 61/2003 Sb.). Zbytková koncentrace  $\text{Cr}^{3+}$  ve vodě byla po úpravě  $\text{pH}$  na hodnotu 7 nižší než 0,01  $\text{mg l}^{-1}$ , ale problematické byly hodnoty  $\text{Ni}^{2+}$ . Metodou ICP-OES experimentálně stanovená maximální koncentrace niklu při tomto  $\text{pH}$  byla 10,62  $\text{mg l}^{-1}$  a po zvýšení  $\text{pH}$  na hodnotu 10 klesla na 5,87  $\text{mg l}^{-1}$ . V tomto případě je třeba použít k dočišťování

oxidované vody např. sorpci či iontovou výmětu, aby byly splněny legislativní limity, které jsou podle nařízení vlády (č. 61/2003 Sb.) pro průmyslovou vodu 0,1-0,5 mg l<sup>-1</sup> pro Cr, 0,5-0,8 mg l<sup>-1</sup> pro Ni a 2-8 mg l<sup>-1</sup> pro Fe.

Také práce publikovaná v roce 2020 v Journal of Electroanalytical Chemistry P4 se věnuje problematice chemické oxidace hydroxylovými radikály, jejichž zdrojem byla v tomto případě diamantová, borem dopovaná anoda (BDD). Jako substrát byla v modelových vodách použita kyselina 1-naftalenoctová (NAA), která se používá jako syntetický stimulant růstu např. u ovocných stromů (hrušně, jabloně) či jahod. Ačkoliv práce má především analytický charakter, a cílem bylo vypracování nové metodiky stanovení kyseliny 1-naftalenoctové, přesto byla pozornost zaměřena také na identifikaci meziproductů oxidace pomocí GC-MS a <sup>1</sup>H NMR techniky. Při studiu elektrochemické oxidace stimulantu růstu rostlin na BDD anodě bylo z cyklického voltamogramu zjištěno, že NAA poskytuje v kyselém prostředí dva nevratné anodické signály o hodnotě potenciálu +1450 a +1630 mV. Na katodické křivce nebyl pozorován žádný odpovídající redukční signál, což indikuje nevratný průběh pozorované reakce.

Na základě získaných výsledků byl nejprve navržen mechanismus oxidace studované sloučeniny a následně byla vyvinuta voltametrická metoda pro stanovení NAA s těmito statistickými parametry: LOD= 0,09 µg ml<sup>-1</sup> a RSD11 = 2,1 % (10,8 µg ml<sup>-1</sup>). Při oxidaci NAA v preparativním měřítku za účelem izolace reakčních meziproductů v časech 0; 1; 2; 4; 8; 12; 24; 48; a 60 h při proudové hustotě  $i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$  bylo po 10-12 h pozorováno vylučování pevného sedimentujícího polymerního podílu. Analýza GC-MS kromě 1-naftalenoctové kyseliny prokázala přítomnost naftalen-1-ylmethanolu, naftalen-1-karbaldehydu doprovázeného stopami 1,4-naftochinonu a 1-methylnaftalenu. Prodloužení elektrolýzy vedlo ke vzniku rostoucího množství nerozpustných polymerních produktů.

To naznačuje následnou oxidační posloupnost NAA → naftalen-1-ylmethanol → naftalen-1-karbaldehyd → nerozpustné polymerní produkty. Přitom rychlost oxidace alkoholu na aldehyd je nižší než rychlost oxidace aldehydu na polymerní produkty. První signál voltamogramu při +1450 mV odpovídá oxidaci alkoholu na aldehyd, zatímco potenciál pro oxidaci aldehydu je shodný s potenciálem druhého píku při +1630 mV. Naftalen-1-ylmethanolu může vznikat dekarboxylací NAA nebo se NAA nejprve oxiduje na 2-hydroxy-2-(naftalen-1-yl)octovou kyselinu, která vzápětí dekarboxyluje. První možnost se sice jeví pravděpodobnější, ale ani druhou nelze zcela vyloučit, protože nezávisle syntetizovaný meziproduct vykazuje stejné elektrochemické chování. A třebaže nebyl v reakční směsi na MS nebo <sup>1</sup>H NMR spektrech prokázán, existuje možnost, že vzhledem k vysoké reaktivitě se jej nepodařilo

zachytit. Naše poznatky ukazují, že oxidace probíhala prostřednictvím BDD anody na postranním řetězci NAA a ne na aromatickém skeletu jak publikoval Sioda et al. [30].

Při elektro-oxidaci probíhá vedle přímé oxidace substrátu na elektrodě také jeho nepřímá oxidace v elektrolytu *in situ* generovaným činidlem. Při pokročilých oxidačních procesech zpravidla usilujeme, aby tímto činidlem byl neselektivní, vysoce reaktivní hydroxylový radikál. Výsledkem pak může být vysoký podíl mineralizace organické matrice polutantů na úkor její parciální oxidace v případě, že oxidaci způsobuje slabší činidlo. Ačkoliv oba procesy prakticky od sebe nelze oddělit, volba anody, reakčních podmínek i přítomnost například v odpadních vodách běžně se vyskytujících chloridových či síranových ionů dovede jak průběh, tak i výsledek oxidace zásadně ovlivnit.

V případě práce P5, publikované v roce 2020 v rovněž v Journal of Electroanalytical Chemistry bylo substrátem aminoantrachinonové barvivo Acid Blue 80 (AB80). Primárním cílem práce bylo posoudit vliv aktivní platinové a pasivní BDD anody na průběh a výsledek oxidace barviva. Vedlejším cílem, který je rozveden v následující kapitole, bylo posouzení vlivu přítomnosti chloridových ionů na průběh oxidace a tvorbu adsorbovatelných organických halogenidů. Kromě uvedeného práce studovala vliv proudové hustoty v rozsahu 0-300 mA cm<sup>-2</sup> na hodnotu kinetických konstant pseudoprvního řádu, odpovídající spotřebu elektrické energie vyjádřené v kWh m<sup>-3</sup> a vliv pH prostředí v rozsahu 3-11 u obou typů elektrod. Ukázalo se, že obě elektrody dovedou účinně odbarvit modelovou vodu obsahující AB80, a tedy destruovat jeho chromofor v celém sledovaném rozsahu pH, avšak podíl mineralizovaného barviva je v tomto okamžiku u obou elektrod do cca 5 %. S postupujícím časem a klesající hodnotou pH podíl mineralizovaného barviva roste, avšak při srovnání obou elektrod za stejných podmínek vždy významně převažuje mineralizace na BDD anodě. Při pH 3 bylo po 24 h na BDD anodě dosaženo snížení chemické spotřeby kyslíku chromanovou metodou o 99 % a poklesu organického uhlíku mineralizovaného barviva o 90 %. Aktivní platinová anoda vykázala za stejných podmínek pokles CHSK a TOC o 94 %, respektive o 64 %.

Publikace P6 zveřejněná v tomto roce v žurnálu Catalysts bezprostředně navazuje na práci P5 jak společným reakčním substrátem, kterým byl opět Acid Blue 80, tak i reakčními podmínkami jako jsou počáteční koncentrace AB 80 a rozsah studované oblasti pH. V tomto případě jde o kinetickou studii, která porovnává rychlost odbarvování a následně mineralizace Acid Blue 80 v modelové odpadní vodě simulující vyčerpanou barvicí lázeň. Práce porovnává pokročilé oxidační procesy založené na reakčních systémech UV-C, UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fentonovy a foto-Fentonovy reakce, které probíhají v homogenní fázi s heterogenní fotokatalytickou oxidací, realizovanou za využití komerčních fotokatalyzátorů P25, P90 a AV01 na bázi TiO<sub>2</sub>.

Ukázalo se, že Fentonova a foto-Fentonova oxidace je velice citlivá jak na pH prostředí, tak i koncentraci katalyzujících  $\text{Fe}^{2+}$  iontu, respektive na optimální molární poměr  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  který byl 10:1. Rychlost dekolorizace se u těchto reakčních systémů pohybovala v závislosti na podmínkách v rozmezí více než 2 řádů a při optimálních podmínkách byl poločas odbarvení pod 1 min. Ostatní reakční systémy vykazaly nižší citlivost na změnu reakčních podmínek, kdy oproti ideálnímu  $\text{pH} = 3$  došlo ke cca 2-8 zpomalení rychlosti odbarvení modelové vody. Podobně jako u publikace P5 i v této práci byly pro popis reakční kinetiky, nejvhodnější rychlostní konstanty prvního řádu. Ve všech aplikovaných procesech došlo k degradaci chromoforu AB80, což bylo doprovázeno kvantitativním odbarvením modelové odpadní vody. Následně byla studována mineralizace bezbarvých meziproductů prostřednictvím poklesu CHSK a TOC. Účinnost mineralizace se po 24 h pohybovala v homogenní fázi mezi 18,6 a 97,1 %. V případě heterogenní fotokatalytické oxidace došlo k mineralizaci ze 79,6 až 97,3 %. Účinnost katalyzátorů klesala v pořadí  $\text{P90} > \text{P25} > \text{AV01}$ .

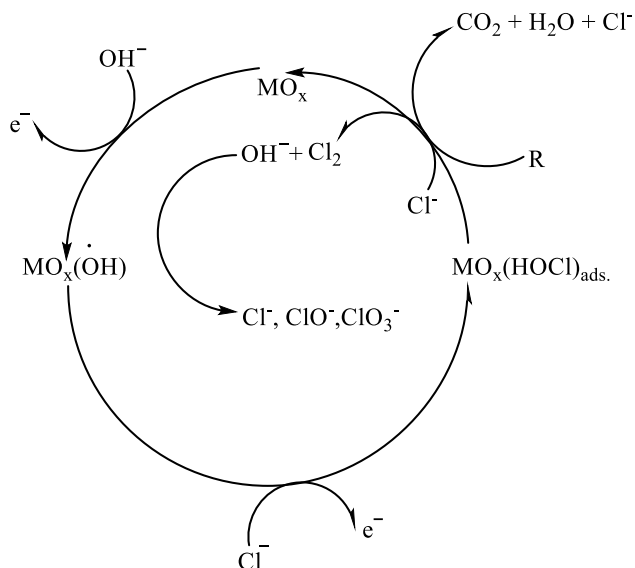
Jsem přesvědčen, že vzájemné porovnávání kinetických dat průmyslově dostupných AOP procesů je efektivní způsob volby vhodného oxidačně-mineralizujícího procesu a jeho optimálních reakčních podmínek pro jeho aplikaci v technologické čistící sekvenci v průmyslovém měřítku. Postup umožňuje také levnější a cílenou lokální předúpravu problematických odpadních vod v menším objemu pomocí AOP procesů a následné velkoobjemové dočištění tradičními mechanicko-biologickými čistírnami.

### 1.3 Vliv chloridových ionů a činidel na bázi chloru

Při aplikaci pokročilých oxidačních procesů se v praxi často stává, že čištěná procesní, odpadní anebo i surová voda upravovaná na pitnou, obsahuje chloridové iony, anebo se během úpravy použije chlorace či desinfekce pomocí činidel například na bázi kyseliny chlorné, chlornanu či oxidu chloričitého. V některých případech je výhodné využít přítomnosti  $\text{Cl}^-$  ionu ve zpracovávané vodě pro generování oxidačního činidla *in situ* například prostřednictvím elektrolýzy, kdy oxidovaný chloridový ion v závislosti na pH prostředí poskytuje chlor, kyselinu chlornou či chlornan a takto vzniklé oxidační činidlo následně atakuje organický polutant nebo sehraje roli při zneškodnění a usmrcení choroboplodných zárodků, jako jsou bakterie a viry, a také k zajištění prevence před jejich výskytem v pitné vodě.

Přítomnost chloridového ionu zpravidla ve formě chloridu sodného či draselného také zvyšuje elektrolytickou konduktivitu prostředí, což se příznivě promítá do spotřeby elektrické energie. Uvažujeme-li neutrální oblast pH, je kyselina chlorná ( $\text{pK}_a = 7,5$ ) kromě

hydroxylového radikálu také nejsilnější oxidační činidlo. S klesajícím pH, které již je mimo vodárenské limity, se zvyšuje role samotného chloru. V alkalické oblasti roli oxidovadla přebírá chlornan, viz následující schéma na Obr. 9:



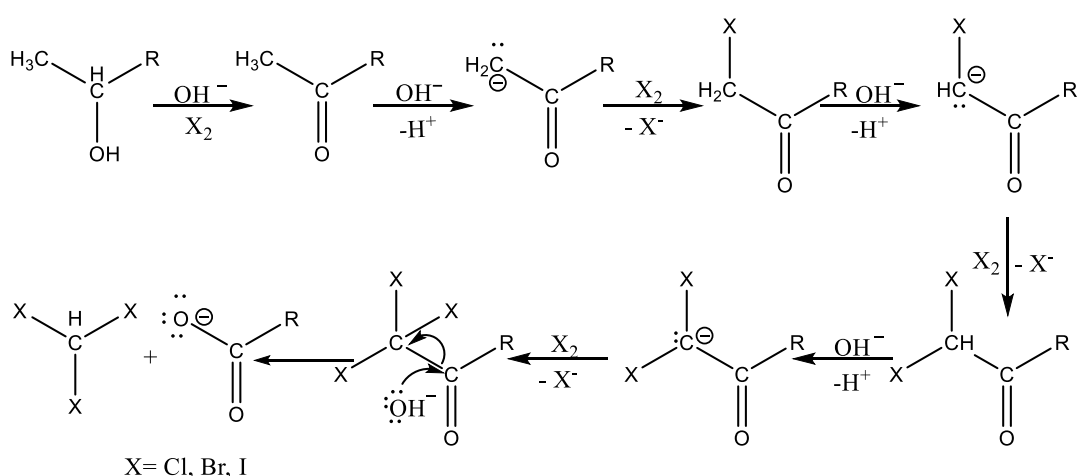
**Obr.9** Elektrochemické generování oxidačních činidel na bázi chloru hydroxylovým radikálem adsorbovaným na povrchu aktivní anody, podmíněné přítomností chloridových ionů ve vodném prostředí, [P7]

V publikaci P7, která je věnována zejména potenciálu využití chloridových ionů, přítomných v odpadních vodách i zdrojích pitné vody, pro nepřímou elektrochemickou oxidaci mezi omezeními konstatují, že současně s oxidací organické matrice polutantů vznikají rovněž nežádoucí toxické halogenované sloučeniny. Tento jev, problematický především ve vodárenství, byl studován již v první polovině sedmdesátých let minulého století [31]. Do osmdesátých let byly chlorované látky považovány výlučně za průmyslové produkty. Mylný předpoklad vyvrátila v roce 1991 práce Asplunda a Grimvalla 1991, [32] dokazující, že v přítomnosti chloridových iontů probíhá v lesní půdě za katalýzy mikrobiálními exoenzymy zejména chloroperoxidázami chlorace organických látek. Následovala řada významných prací studujících chlorované organické látky v lesních ekosystémech a vodotečích, které vypracoval výzkumný tým Öberga z Linköping University [33-35]. Práce indikovaly přítomnost chlorohumusu, chlorovaných fulvokyselin a látek o nízké molekulární hmotnosti jako jsou chloroctové kyseliny, chloroform, chlorfenoly, chloranisoly a další chlorované aromatické sloučeniny. V ČR se touto problematikou zabýval např. kolektiv Ústavu experimentální botaniky AV ČR, který v roce 2010 vypracoval výzkumnou zprávu monitorující zastoupení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů přirozeného původu ve vodárenské nádrži

Hamry [36]. Zpráva ve svém závěru konstatuje, že v některých případech dochází k překročení přípustných hodnot koncentrací AOX pro zdroje pitné vody, tj. 30 µg/l a že tyto sloučeniny jsou přírodního původu. Oproti tomu v povodí vodárenské nádrže Hamry, kde byly kromě jiných parametrů sledovány obsahy AOX, bylo zjištěno, že ačkoliv hodnoty AOX v povodí někdy překračují limit 30 mg/l a jsou antropogenního původu, v samotné nádrži je výskyt AOX řádově nižší.

Z výše uvedeného je patrné, že v přítomnost zcela běžně se vyskytujících Cl<sup>-</sup> ionů musí být brána v potaz při volbě pokročilého oxidačního procesu, aby tvorba AOX byla buď potlačena, nebo naopak v průběhu oxidace byly přechodně vznikající organické chlorderiváty dehalogenizovány až mineralizovány. Přitom tvorba těchto problematických látek je snadná a maximální koncentrace AOX může být při chloraci pitné vody dosaženo např. během 24–48 h po chloraci, tedy již třeba ve vodojemu. Podmínkou je alespoň minimální kontaminace vody organickými látkami (typické jsou např. huminové kyseliny, ale i řasy či jejich organické metabolity), které v přítomnosti aktivního oxidovadla na bázi chloru poskytují halogen, dihalogen či trihalogenmethany.

Nutno podotknout, že paleta halogenderivátů není omezena pouze na chlor. I stopy Br<sup>-</sup> nebo I<sup>-</sup> se oxidují chlorem či jiným oxidačním činidlem na Br<sub>2</sub> a I<sub>2</sub>, které následně atakují organický polutant či meziprodukt jeho degradace a vyvolávají relativně pomalou haloformovou reakci. Ta probíhá na organickém substrátu obsahujícím methylskupinu a současně hydroxylovou či karbonylovou skupinu, tedy CH<sub>3</sub>CR=O nebo CH<sub>3</sub>CHR-OH, přičemž alkohol může být na karbonylovou skupinu oxidován halogenanem. Voda obsahující halogen tak v alkalickém oxidačním prostředí umožňuje vznik zmiňovaných halogenmethanů, Obr. 10:



**Obr.10** Reakční mechanismus haloformové reakce, vedoucí k tvorbě nežádoucích halogenmethanů

V posledním kroku dochází k rozštěpení trihalogenmethylalkylketonu vlivem ataku hydroxylového ionu za vzniku haloformu a karboxylátu. Tento proces jsem pozoroval i v oblasti neutrálního pH, kdy jsme sumu vzniklých organických halogenderivátů kvantifikovali skupinovým parametrem AOX.

Pokud voda vykazuje kyselou pH reakci, je sice vznik halogenmethanů potlačen, ale zato vznikají nižší alifatické halogenované karboxylové kyseliny, acetonitrily, aldehydy, ketony i fenoly, a pokud chlorace probíhá za účasti amonných ionů, může být vedlejším produktem dokonce chlorkyan. V práci P8 během odbarvování, resp. rozkladu aminoantrachinonového barviva Acid Blue 62 prostřednictvím nepřímé elektrochemické oxidace ve vodném roztoku chloridu sodného byl pomocí GC-MS analýzy detekován chloroform a následně byla prokázána také přítomnost chlor a dichlor karboxylových kyselin, které vznikají chlorací cyklohexanolu. Přítomnost chlorovaných uhlovodíků byla nezávisle potvrzena stanovením adsorbovatelných organicky vázaných halogenů. Tyto sloučeniny vznikaly během elektrochemické oxidace v celém sledovaném rozmezí pH 3-11, které v rozhodující míře ovlivňovalo jejich vzájemný poměr a společně s koncentrací  $\text{Cl}^-$  ionu také jejich celkové množství. Maximálních hodnot AOX 5 až 11  $\text{mg l}^{-1}$ , bylo dosaženo během cca 24 hodin elektrooxidace. Poté koncentrace AOX klesala, jednak v důsledku těkání sloučenin POX (těkavé organicky vázané halogeny, uvolnitelné z vody či vodné suspenze při 60 °C), a dále v důsledku dehalogenace.

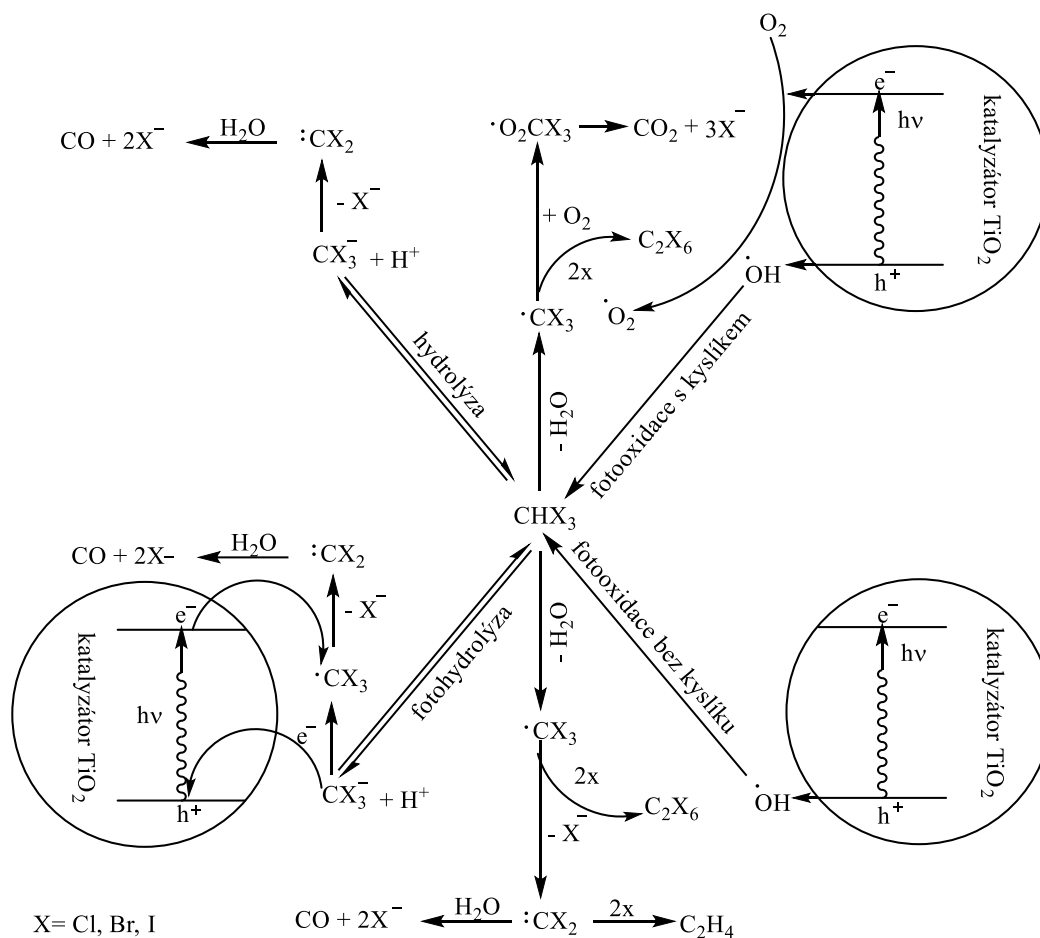
Z tohoto pohledu je zajímavá práce [37], kdy byly oxidačně hydroxylovým radikálem generovaným doutnavým plazmovým výbojem degradovány textilní azobarviva Reactive Yellow 176, Reactive Red 239 a Reactive Black 5. Degradace barviv probíhala v prostředí  $\text{Cl}^-$  ionů o koncentraci 0-0,05  $\text{mol l}^{-1}$ . Kinetika degradace barviv byla závislá na koncentraci  $\text{Cl}^-$  ionů, které v rozsahu 0-0,01  $\text{mol l}^{-1}$  rozklad inhibovaly, nad 0,02  $\text{mol l}^{-1}$  v případě Yellow 176 a Reactive Black 5 urychlovaly a nad 0,03  $\text{mol l}^{-1}$  již nepřispívaly k mineralizaci barviva, nýbrž vedly k tvorbě adsorbovatelných organických halogenů. Maximálních koncentrací AOX bylo dosaženo během 0,5-1 h a po prodloužení doby reakce opět klesly.

V případě již zde zmiňované publikace P5, kdy obsahem práce bylo studium odbarvování a degradace textilního barviva Acid Blue 80 pomocí nepřímé elektrochemické oxidace na platinové a BDD anodě v přítomnosti a s vyloučením chloridových iontů, docházelo v přítomnosti  $\text{Cl}^-$  iontu vedle oxidace také k chloraci substrátu, doprovázené vznikem adsorbovatelných organických chlorderivátů. Jejich koncentrace v tomto případě kulminovala

mezi 6 a 12 h elektrooxidace, a poté následoval pokles hodnot AOX v celém studovaném rozsahu pH 3-11. Svou roli sehrál také materiál anody, kdy v případě BDD anod byl vznik organických chlorderivátů oproti platinové anodě v celém studovaném rozsahu pH potlačen a naopak byl především v kyselé oblasti pH pozorován až 90% pokles celkového organického uhlíku jak vlivem mineralizace Acid Blue 80, tak i mineralizací dočasně vznikajících chlorovaných meziproductů tohoto barviva.

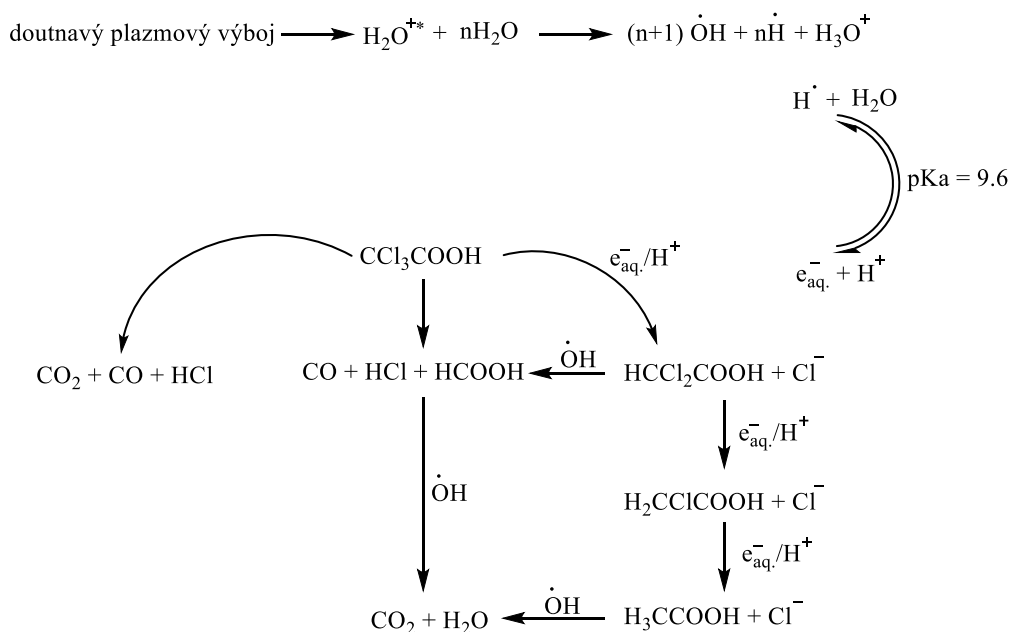
Analýzy reakčních směsí využívající LC-MS techniky prokázaly řadu chlorovaných meziproductů a umožnily návrh mechanismu rozkladu AB80. Dehalogenace může probíhat jak při samotné elektrooxidaci např. za účasti hydroxylového radikálu, tak i dalšími dále uvedenými mechanismy. Představitelem POX je např. právě chloroform, který byl detekovaný v reakční směsi. Maximální množství AOX vzniklo při pH 5, kdy se významně projevuje vliv elektrochemicky generované kyseliny HClO ( $pK_a = 7,5$ ). Také práce [38-40] se zabývají podobnou problematikou, ačkoliv využívají jiný AOP proces.

Jak popisují v pracích P5 a P8, organické halogenderiváty vzniklé v přítomnosti chloridových ionů na počátku oxidace, v jejím dalším průběhu postupně degradují, což je doprovázeno poklesem parametru AOX. Jev lze vysvětlit jednak v čase postupující mineralizací organické matrice polutantů, jednak dechlorací již vzniklých organických halogenderivátů. Na příkladu dehalogenace trihalogenmethanů, lze ukázat, že tento proces probíhá více reakčními mechanismy [41]. Relativně pomalá je prostá hydrolýza, která může být doplněna fotohydrolýzou za účasti fotokatalyzátoru např. na bázi  $TiO_2$  a je-li přítomen i hydroxylový radikál, otevírá se současně možnost radikálové fotooxidace za či bez přítomnosti kyslíku, viz následující schéma dehalogenace trihalogenmethanů, Obr.11:



**Obr.11** Reakční mechanismy hydrolyzy a fotoprocenů: fotohydrolyzy a fotooxidace, s účastí a bez přítomnosti kyslíku vedoucí k dehalogenaci trihalogenmethanů. Fotoproceny jsou podmíněné účastí fotokatalyzátoru – TiO<sub>2</sub>

Jiným příkladem, na kterém lze demonstrovat mechanismus dechlorace až mineralizace halogenovaného organického polutantu může být trichloroctová kyselina reagující elektrochemicky či v prostředí doutnavého plazmového výboje [42], viz následující Obr.12:

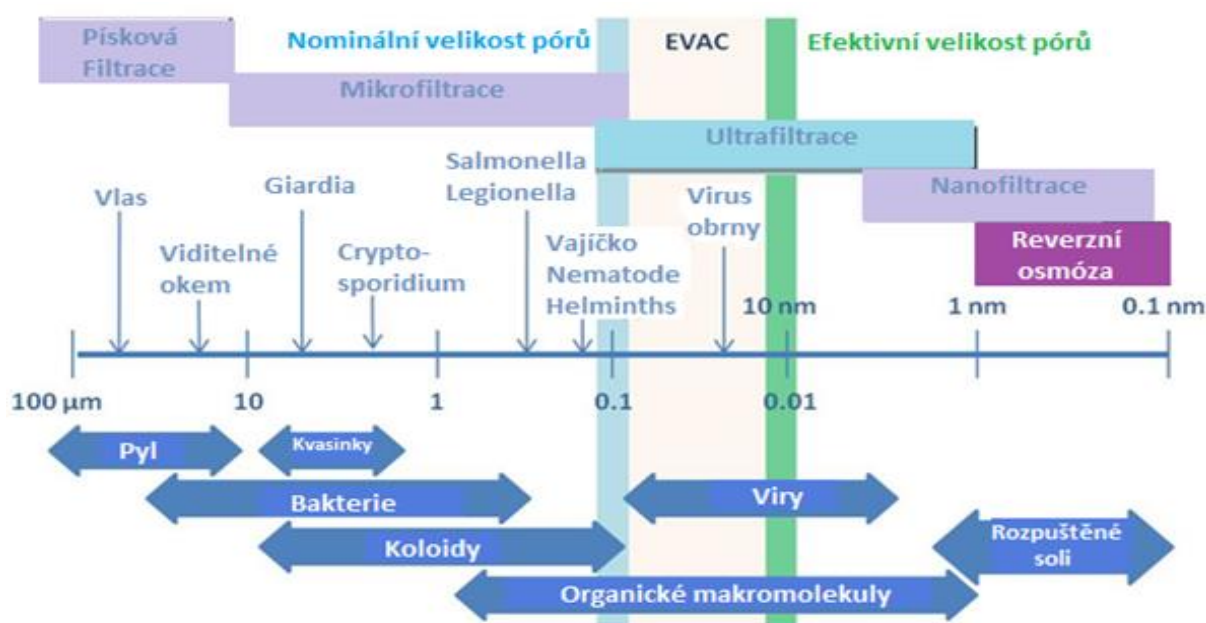


**Obr.12** Reakční mechanismus dehalogemace a následné mineralizace trichloroctové kyseliny

Jak je patrné je zapotřebí při návrhu vodárenských a čistírenských technologií využívajících AOP vzít přítomnost halogenidových ionů v úvahu, zejména je-li současně přítomna organická matrice polutantů. V případě vodárenství může být řešením problému kromě používání jiných oxidovadel, jako je ozon, peroxid vodíku či oxid chloričitý také membránová předúprava surové vody, jež ji zbaví potenciálně chlorovatelných organických látek. Oxid chloričitý na rozdíl od chloru nepůsobí jako chlorační činidlo na přítomné organické látky. Jiným v západní Evropě rozšiřujícím se řešením je aplikace nízkotlakých membránových technologií pro úpravu pitné vody – mikrofiltrace a ultrafiltrace.

Tento trend souvisí se sílícími požadavky na kvalitu pitné vody, nutností zpracovávat v rostoucí míře povrchovou sladkovodní vodu, a tedy eliminovat zákal, vedlejší produkty desinfekce, bakterie, viry a parazity, jako jsou Giardia a Cryptosporidium. Navíc tyto technologie umožňují snížit množství provozních chemikálií při nákladném fyzikálně-chemickém předčištění (koagulace, sedimentace aj.) anebo i tuto operaci v technologické sekvenci vypustit. Výtěžnost membránové filtrace se i se započítáním spotřeby části filtrátu na zpětný proplach, ke kterému se používá část filtrátu někdy ve spojení se vzduchem a chemické čištění (např. kyselina citronová, chlornan sodný) pohybuje mezi 95–99 %. V ČR disponuje touto technologií od března 2016 např. vodárna v Březové u Karlových Varů, která ultrafiltračními moduly z dutých vláken eliminuje kolísavou kvalitu vody z nádrže Stanovice a v případě období sucha může vodu doplňovat přímo z řeky Teplé nebo z Ohře.

Při průmyslové aplikaci AOP je v přítomnosti vysokých koncentrací chloridů, či oxidantů na bázi chloru nezbytné individuální nastavení reakčních podmínek (reakční doba, pH prostředí, volba spíše pasivních anod pro elektrochemickou oxidaci jako jsou např. BDD anody a volit spíše nižší proudové hustoty a delší reakční čas, aby přechodně vznikající organické halogenované meziproducty mohly mineralizovat), popřípadě zařadit za oxidační proces dočišťovací proces např. adsorpce. I nízkomolekulární chlorované organické polutanty lze zkoncentrovat nanofiltrací (NF) nebo lze zpracovávanou vodu současně demineralizovat pomocí reverzní osmózy (RO), viz Obr.13.



**Obr.13** Separace polutantů z vody tradiční pískovou filtrace a tlakovými membránovými procesy mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmózy. Převzato z firemních materiálů fy. ASIO, <https://www.asio.cz/cz/361.aplikace-nanotechnologii-ve-vodnim-hospodarstvi>

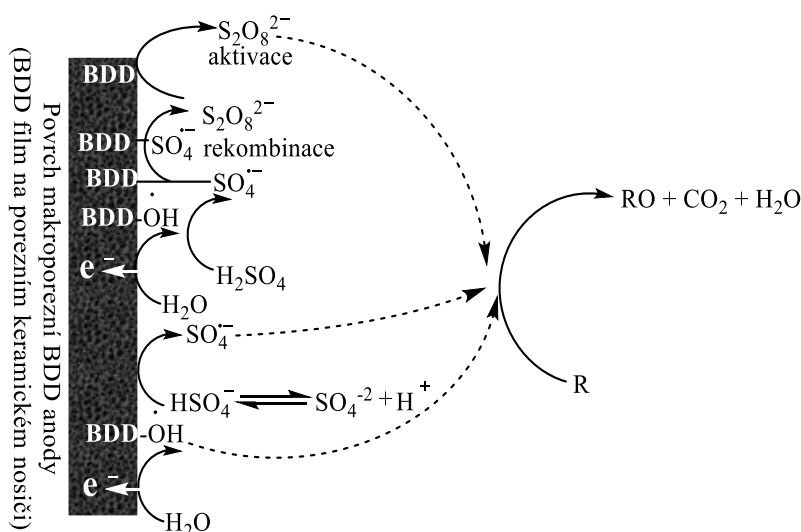
#### 1.4 Vliv síranových ionů a prekurzory síranového radikál anionu

Vedle chloridových ionů se často v odpadních a procesních vodách vyskytují sírany. Zde se nabízí příležitost využít jako oxidační činidlo síranový radikál anion  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ . Jde o velmi silný jednoelektronový oxidant (2,5–3,1 V vs NHE), který může přímo konkurovat  $\cdot\text{OH}$ , jehož elektrochemický potenciál se v závislosti na pH pohybuje v rozmezí 1,8–2,8 V. Z tohoto důvodu v poslední dekádě přibývá každoročně vědeckých prací, které studují a rozvíjejí pokročilé oxidačních procesy (AOPs) založené na  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , jež tvoří základ nových nadějných technologií chemické oxidace pro dekontaminace jak podzemních, tak i procesních a průmyslových odpadních vod [43].

Není pochyb, že  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  umožňuje oxidaci až mineralizaci většiny organických polutantů v širokém rozmezí pH 2-8. Problém je, že většina publikovaných prací používá pro generování tohoto oxidovadla jako prekurzory drahý peroxodisíran draselný ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) nebo peroxosíran draselný ( $\text{KHSO}_5$ ). Navíc oba prekurzory potřebují aktivaci pomocí UV záření, tepla nebo chemicky ionty přechodných kovů [44–46]. V rámci objektivity je třeba dodat, že přechodné kovy a oxidy jako např. Fe, Co nebo Mn byly použity jako nejúčinnější aktivátory nejen v případě peroxosíranu (PMS), peroxodisíranu (PDS) [47], ale také pro peroxid vodíku a ozon k vytvoření hydroxylového radikálu, popřípadě superoxidového radikálu  $\text{O}_2^{\cdot-}$ . Z toho plyne nebezpečí sekundární kontaminace reakčními zbytky těchto aktivátorů, byť v případě např. Fentonovy oxidace iony  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  nepředstavují významný toxikologický problém.

Snaha eliminovat kovové katalyzátory vedla k vývoji uhlíkových heterogenních katalyzátorů na bázi grafenu, uhlíkových nanotrubiček, či nanodiamantů [48-50]. Přesto není pochyb, že nákladné prekurzory a vysoce sofistikované katalyzátory na bázi uhlíku nepředstavují v dohledné době ekonomicky schůdné technologické řešení pokrokových oxidačních procesů, které by mohlo být aplikováno v průmyslovém měřítku na odpadních vodách či při remediaci podzemních vod.

Z tohoto důvodu roste zájem o nízkonákladový, ekologický a vysoce účinný způsob generování  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  a od něho odvozených pokrokových oxidačních procesů. Domnívám se, že v mnoha případech, kdy jsou součástí čištěných vod rozpuštěné síranové iony, lze pro přípravu  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  *in situ* využít elektrochemickou oxidaci síranových a hydrogensíranových anionů na povrchu BDD anody, viz následující Obr. 14, který vychází z práce [51]:

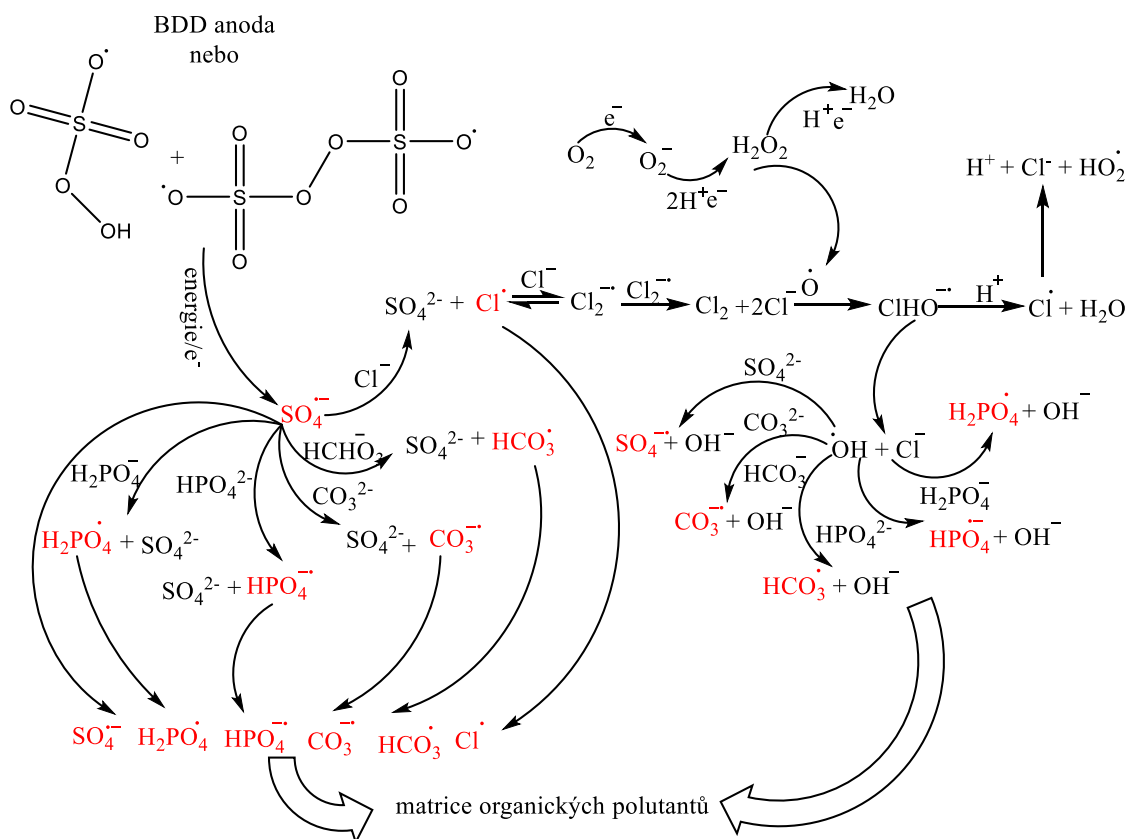


**Obr.14** Využití síranových ionů v čištěné vodě pro *in situ* elektrochemické generování oxidovadel  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  a  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  na povrchu BDD anody

Vliv síranových ionů na rychlost oxidačního odbourávání organických barviv jsme mimo jiné sledovali v publikaci P9. Cílem práce bylo zhodnotit možnost odbarvení odpadních vod, která obsahovala strukturně odlišná azo a aminoantrachinonová barviva. Rychlost oxidace – dekolorizace pomocí nepřímé elektrochemické oxidace v galvanostatickém režimu probíhala v pořadí: Direct Blue 71 >> Direct Red 80 > Direct Orange 102 > Acid Blue 80 > Direct Yellow 44 > Acid Green 25 > Acid Red 118. Rostoucí koncentrace síranů měla vliv na růst hodnot kinetických konstant do cca 7–9 g dm<sup>-3</sup>, ale poté rychlost dekolorizace mírně klesala. Jako u práce P5 jsme použili platinovou a BDD anodu a na modelových roztocích barviv stanovili rychlostní konstanty pseudo-prvního řádu jejich dekolorizace v závislosti na pH=3-11 za přítomnosti síranu nebo chloridu sodného. Po odbarvení roztoků byla pomocí stanovení TOC sledována mineralizace barviv. Ačkoliv pro dekolorizaci byla výhodná ve všech případech přítomnost chloridových ionů, pro mineralizaci se ukázala lepší variantou kombinace BDD anody a síranových ionů. Kombinace platinové anody a síranových ionů byla nevhodná. Platinová aktivní anoda neprodukovala primárně volné hydroxylové radikály, což se projevovalo pouze parciální oxidací barviv. Jejich chromofor byl sice degradován a dekolorizace proběhla kvantitativně, avšak mineralizace proběhla pouze v malé míře z cca 12 %. O poznání lepší byly výsledky v přítomnosti chloridů, kdy nepřímá elektrooxidace proběhla v přítomnosti kyseliny chlorné z cca 62 %.

Je třeba poznamenat, že aktivní anody obecně nepreferují tvorbu radikálů odvozených od síranů na rozdíl od radikálů odvozených od chloridů [P5, 52]. Mírný pokles parametru TOC tedy odpovídal oxidaci způsobené přímým přenosem elektronů z povrchu elektrody a/nebo neradikálovou oxidací barviva. Oproti tomu mineralizaci podporovala pasivní BDD anoda, kdy Acid Blue 80 v přítomnosti chloridů mineralizovala během 24 h z 65 % a v případě síranů z 80 %. Neselektivní charakter anodické oxidace hydroxylovými radikály na BDD anodě byl zde podpořen synergickým efektem sulfátových radikálů, který byl pozorován v celém sledovaném rozsahu pH.

V souvislosti se synergickým působením hydroxylových a síranových radikálů je třeba připomenout často přehlíženou skutečnost, že reálné odpadní a procesní průmyslové vody obsahují řadu anorganických solí, jejichž anionty se rovněž mohou účastnit radikálových reakcí a společně působit na matici organických polutantů, viz následující Obr.15, čerpající z práce [53], popisující radikálové přeměny SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, a H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> anionů:



**Obr.15** Synergické působení hydroxylového a síranového radikálu v přítomnosti chloridových, uhličitanových, hydrogenuhličitanových, hydrogenfosforečnanových a dihydrogenfosforečnanových ionů

Přítomnost síranů v koncentracích přesahujících  $1 \text{ g l}^{-1}$  je naprosto běžná u procesních vod vznikajících při výrobě viskózných vláken. V publikaci P10 bylo cílem snížit v laboratorním měřítku CHSK a TOC v odpadních vodách vznikajících při praní pískových filtrů. Kromě  $\text{Zn}^{2+}$  ionů jejichž koncentrace se u dodaných vzorků pohybovala v rozmezí  $8\text{--}30 \text{ mg l}^{-1}$  a zbytků kyseliny sírové ze sprádací lázně, kdy pH vod se pohybovalo v rozmezí  $2\text{--}3$ , tyto vody také vykazovaly vysoké hodnoty CHSK v rozmezí  $7\text{--}10 \text{ g l}^{-1}$  a tomu odpovídající hodnoty TOC  $2,5\text{--}3,1 \text{ g l}^{-1}$ . Příčinou organického znečištění byly zejména hemicelulóza, zbytky viskózných vláken a neionogenní povrchově aktivní látky. Organická matrice se skládala jak z pevné fáze, tak i rozpuštěného podílu, a proto byla k předúpravě použita filtrace, která samotná snížila organické znečištění o cca  $40\text{--}50 \%$  v závislosti na poréznosti použitého filtru.

Předupravená odpadní voda byla dále oxidována Fentonovou oxidací za použití  $30 \%$  peroxidu vodíku a elektrochemicky generovaného  $\text{Fe}^{2+}$  ionu, který byl vůči peroxidu vodíku zastoupen v molárních poměrech  $1:10$  a  $1:100$ . Fentonová oxidace probíhající po dobu  $5\text{--}7 \text{ h}$  se pro snížení CHSK i TOC osvědčila. Došlo k poklesu CHSK až o  $95 \%$  a současně došlo ke snížení vstupních hodnot TOC o  $83\text{--}91 \%$ , což nasvědčovalo vysoké míře mineralizace

rozpuštěné organické hmoty. Následná neutralizace vody po Fentonově oxidaci na pH = 7,25–7,5 vedla k současnému vysrážení ionů železa i ionů Zn<sup>2+</sup>. Po filtraci sraženiny klesla koncentrace zinku, stanovená metodou ICP-OES na spektrální linii 213,856 nm při citlivosti cca 2 µg l<sup>-1</sup> pod 1 mg l<sup>-1</sup>. Spotřeba elektrické energie potřebné ke generování Fe<sup>2+</sup> ionu elektrochemickou oxidací obětované ocelové anody dosahovala při proudové hustotě 15 A m<sup>-2</sup> 0,1–0,15 kWh kg<sup>-1</sup> redukované CHSK.

Současně s Fentonovou oxidací byla zkoušena i ozonolýza, ale výkon dostupného ozonizéru OZONSTAR 100 s hodinovou produkcí 1 g O<sub>3</sub> byl při současně nezbytném minimálním 25 l objemu vzorku příliš nízký a mineralizace polutantů by vyžadovala více než týden reakčního času. Nicméně oba klíčové skupinové parametry CHSK a TOC s časem proporcionálně klesaly. Ozonolýza pro oxidaci oplachových vod tedy nebyla principiálně vyloučena, pouze se ukázala jako ekonomicky neúnosné řešení. Požadovaný výkon ozonizátoru pro daný typ odpadní vody je minimálně 0,1–0,2 kg h<sup>-1</sup> O<sub>3</sub> na 1 m<sup>3</sup>. Vzhledem k faktu, že během 4 h pracovního cyklu vzniká okolo 100–110 m<sup>3</sup> této vody, kterou nelze dlouhodobě skladovat by výkon ozonolyzátoru musel přesahovat 10 kg O<sub>3</sub> za hodinu. Takto výkonné ozonolyzátory již pracují s kapalným kyslíkem, což zvyšuje počáteční investice.

Synergický efekt síranových radikálů byl využit také v připravované publikaci P11 zaměřené na čištění tří typů reálných odpadních technologických vod pocházející z výroby viskózového vlákna fy. Glanzstoff Bohemia s.r.o. Práce volně navazuje na publikaci P10, ale je rozsáhlejší a kombinuje více technologických procesů. Během ročního monitoringu výrobního závodu zaměřeného na hmotnostní bilanci těchto problémových zdrojů odpadních vod jsme opakovaně provedli jejich analýzu. Prvním zdrojem, dále označovaným jako WWW1, byla odpadní technologická voda z oplachu vyrobeného viskózového vlákna. Tato voda obsahovala zředěnou kyselinu sírovou (pH= 2–2,5), síran sodný a síran zinečnatý. Ten byl příčinou emisí Zn<sup>2+</sup> ionu v koncentracích mezi 90–190 mg l<sup>-1</sup>. Dále voda WWW1 obsahovala organické znečištění, vyjádřené hodnotou CHSK<sub>cr</sub> či TOC ve stovkách, respektive desítkách mg l<sup>-1</sup>. Průtok činí cca 190–220 m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>, tedy 4560–5280 m<sup>3</sup>den<sup>-1</sup>. Roční produkce těchto vod představuje v závislosti na objemu výroby cca 1,796 milionů m<sup>3</sup>.

Druhým zdrojem odpadních vod, dále označovaným jako WWW2, byla proplachová voda z regeneračního vymývání pískových filtrů, kterými prochází technologická voda WWW1. WWW2 byla znečištěna síranem zinečnatým, kyselinou sírovou, zbytky celulózy, hemicelulózy a povrchově aktivních látek. Z technologické podstaty zdroje těchto vod je zřejmé, že vznikaly diskontinuálně v periodicky navazujících 4 h cyklech během protiproudního praní pískových filtrů. To následovalo po cca po 80 h kontinuálního procesu

filtrace WW1. Roční objem vod WW2 byl cca 40000 m<sup>3</sup>, CHSK<sub>cr</sub> se pohybovala v rozmezí 5-10 000 mg l<sup>-1</sup>, čemuž odpovídala i koncentrace organického uhlíku (TOC) v rozmezí 1-3 500 mg l<sup>-1</sup>. Poměr BSK<sub>5</sub>/CHSK=0,29, vypovídal o obtížnější biologické odbouratelnosti. Emise Zn<sup>2+</sup> se vyskytovaly v koncentracích 100-200 mg l<sup>-1</sup>.

Třetím významným zdrojem odpadních technologických vod byly silně alkalické promývací vody WW3 z nápravné regenerace střídavě pracujících katexových filtrů. Ty byly naplněné silně kyselým katexem Lewatit MonoPlus S108, pracujícím v Na<sup>+</sup>-cyklu. Objem WW3 během regeneračního cyklu byl cca 20 m<sup>3</sup>, roční objem těchto vod dosahoval cca 500 m<sup>3</sup>. Pro WW3 byly charakteristické hodnoty CHSK v rozmezí 12 000-30 000 mg l<sup>-1</sup>, těmto hodnotám odpovídala také koncentrace organického uhlíku TOC pohybující se v rozmezí 2 500-6 000 mg l<sup>-1</sup>. Zjištěný poměr BSK<sub>5</sub>/CHSK= 0,21, opět vypovídal o obtížné biologické odbouratelnosti. Emise Zn<sup>2+</sup> dosahují v WW3 koncentrací 100-500 mg l<sup>-1</sup>. Společným problémem těchto vod byly vysoké hodnoty COD= 400-30 000 mg l<sup>-1</sup>, TOC= 90-7 100 mg l<sup>-1</sup> a koncentrace Zn<sup>2+</sup> 90-500 mg l<sup>-1</sup>, které jak v minulosti, tak i dnes představující při celkovém objemu 1,84 milionů m<sup>3</sup> významný zdroj znečištění řeky Labe.

V laboratorním měřítku jsme testovali kombinaci filtrace, mikrofiltrace, oxidace pomocí Fentonovy, elektro-Fentonovy a nepřímé elektrochemické oxidace na deskových a nově vyvinutých makroporézních BDD elektrodách na keramickém podkladu v kombinaci s finální sorpcí emisí Zn<sup>2+</sup> na silně kyselém katexu Lewatit Mono plus S108. Ten byl testován jak v Na<sup>+</sup>, tak i H<sup>+</sup> cyklu. Optimalizovanou technologickou sekvencí bylo dosaženo snížení COD až o 98 %, TOC o 85 % g l<sup>-1</sup>. Emise Zn<sup>2+</sup> byly převedeny v rámci regenerace katexu H<sup>+</sup> cyklem kyselinou sírovou na síran zinečnatý, který lze recyklovat ve sprádací lázně výrobního procesu. Postup byl ověřen v poloprovozním měřítku a v současnosti usilují o zavedení takto modifikované technologie po etapách do reálné výroby.

Pokud se zaměříme pouze na oxidaci organické matrice, testovala se Fentonova a elektro-Fentonova reakce v přítomnosti síranových ionů, obsažených ve zpracovávané vodě. Tento proces jsme vyzkoušeli jak v laboratorním, tak poloprovozním měřítku. Fentonova oxidace se ukázala jako účinný způsob eliminace organického znečištění u všech tří testovaných vzorků vod. Přihlédneme-li k počáteční hodnotě TOC, respektive poměru COD<sub>Cr</sub>/TOC ze kterého lze určit hodnotu průměrného oxidačního čísla OXČ ze vztahu (27):

$$OXČ = 4 - 1,5 \frac{CHSK_{Cr}}{TOC} \quad (27)$$

byl poměr  $COD_{Cr}/TOC$  a hodnota OXČ u WW1-F15 5,07, respektive -3,60. Jde o hodnotu blížíci se maximálním teoretickým hodnotám nasycených uhlovodíků (maximální hodnota poměru  $COD_{Cr}/TOC$  je u methanu 5,34). To se projevilo na 60-74 % ní účinnosti chemické oxidace u těchto vod  $\eta_{COD}$ , respektive účinnosti mineralizace  $\eta_{TOC}$ , vypočtené z hodnot chemické spotřeby kyslíku nebo koncentrací organického uhlíku podle vzorců (28)-(29):

$$\eta_{CODCr} = \frac{CHSK_0 - CHSK_t}{CHSK_0} \times 100\% \quad (28)$$

$$\eta_{TOC} = \frac{TOC_0 - TOC_t}{TOC_0} \times 100\% \quad (29)$$

Pro WW2-F15 byl výchozí poměr  $CHSK/TOC = 3,69$  a hodnota OXČ = -1,54. Účinnost  $\eta_{CHSK}$  Fentonovy oxidace byla u těchto vod 94-97 % a hodnoty  $\eta_{TOC}$  vypovídaly o 88-95 % mineralizaci organické matrice. Vzorek WW3-F15 byl charakterizován výchozím poměrem  $CHSK_{Cr}/TOC = 4,16$  a hodnotou OXČ = -2,23. Zde je třeba připomenout, že čím je poměr  $CHSK/TOC$  vyšší, tím více chemického oxidovadla je zapotřebí na kompletní mineralizaci přítomných organických polutantů. V tomto případě dosahovala  $\eta_{CHSK}$  95-96 % a  $\eta_{TOC}$  90-92,8 %. Reprodukovatelnost laboratorních výsledků v poloprovozním měřítku byla u všech vod WW1-WWW3 vynikající.

Současně jsme v laboratorním měřítku experimentovali s mineralizací organického znečištění pomocí dvou typů BDD anod, které jsou schopny v přítomnosti síranových ionů generovat jak  $\cdot OH$ , tak  $SO_4^{\cdot -}$  radikál. V tomto směru práce navazuje na publikaci P9, ač jsem si vědom, že aktivní plocha našich BDD anod a výkon aparatury dosud neumožňuje převést laboratorní experimenty do poloprovozního měřítka. Přesto mohu s potěšením konstatovat, že nově testované průtokové makroporézní BDD elektrody na keramickém podkladu se osvědčily oproti tradičně používaným deskovým jak v životnosti, tak v cca 32-41 % úspoře elektrické energie.

Příčinou je při stejných rozměrech ve srovnání s deskovými BDD elektrodami cca stonásobné navýšení aktivní plochy BDD anody a s tím související možné snížení proudové hustoty až k hodnotám  $i = 7,5 \times 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$ , kdy spotřeba elektrické energie potřebné k oxidaci 1  $\text{m}^3$  filtrované WW3 klesala pod  $10 \text{ kWhm}^{-3}$  (většina experimentů vykazovala spotřebu okolo  $6 \text{ kWhm}^{-3}$ ). Experimenty probíhající při zvyšující se proudové zatížení elektrod ukázaly, že cca. 17násobný nárůst proudové hustoty vedl ke 40-50% zvýšení rychlosti degradace organických polutantů. S rostoucí proudovou hustotou však exponenciálně roste spotřeba elektřiny a při hodnotě  $i = 1,3 \times 10^{-5} \text{ Acm}^{-2}$  již dosahuje hodnoty cca  $1000 \text{ kWhm}^{-3}$ . K průmyslovému využití je tedy nezbytné zvětšit aktivní plochu makroporézních BDD anod

alespoň na stovky m<sup>2</sup>, respektive zapojit současné makroporézní BDD anody do cca 20-40 kusové série poskytující aktivní plochu cca 100-200 m<sup>2</sup> a z takto uspořádaných modulů sestavit sérioparalelní uspořádání anod oxidačního elektrolyzéro s celkovou aktivní plochou cca 500-1000 m<sup>2</sup>, která by již umožňovala poloprovozní testy v dokončované modulární poloprovozní čistírně procesních a odpadních vod.

## 1.5 Separace a recyklace kovů v odpadních vodách

Vedle oxidace organických polutantů v procesních a odpadních vodách mě problematika čištění odpadních vod fy. Glanzstoff Bohemia a smluvní výzkum pro fy. BOT s.r.o. přivedly k problematice separace a recyklace kovů v odpadních vodách. V případě závodu Glanzstoff Bohemia činí emise Zn<sup>2+</sup> v odpadních vodách cca 35-46 t/rok, což představuje vedle ekonomické ztráty i značné environmentální zatížení řeky Labe. Při přípravě a řešení této problematiky jsem s kolektivem spoluautorů publikoval 4 práce P12-P15.

První publikace P12 porovnávající tradiční a elektrochemické technologie separace mědi, olova, zinku a kadmia měla charakter přehledného článku. Zabývala se hlavními průmyslovými zdroji v ČR na základě dat Integrovaného registru znečišťování a brala v potaz také formy zastoupení uvedených kovů a limity přípustných koncentrací pro pitnou vodu dle Vyhl. č. 252/2004, limity pro povrchové vody a kanalizace dle Nařízení vlády č. 61/2003 Sb., doporučené maximální koncentrace pro závlahovou vodu dle závlahu ČSN 75 7143, maximální koncentrace ve vodotečích určených pro chov lososovitých ryb dle ČSN 75 7221 a pro chov ryb obecně podle stejné ČSN normy.

Publikace na příkladech porovnávala tradiční a moderní separační procesy k odstranění Cu, Pb, Zn a Cd z odpadních vod jako je chemické srážení, flotace, iontová výměna, adsorpce, membránová filtrace a fotokatalýza. Vedle vhodného koncentračního rozsahu použití uvedených procesů uváděla také jejich přednosti a komplikace, spojené s jejich provozem.

Podobným přístupem publikace porovnávala separační elektrochemické technologie zahrnující elektrodialýzu, elektrokoagulaci, elektroflotaci, redoxní elektrochemické procesy, elektrodepozici a elektrodeionizaci. Výhodou těchto procesů je jejich dobrá regulace a nenáročnost na spotřebu pomocných chemikálií, které následně zatěžují čištěnou vodu, a rovněž nízká produkce odpadních kalů ve spojení s relativně vysokou výtěžností kovu. Navíc v případě vysokých koncentrací ionů různých kovů lze využít separační elektrodialýzou a přes vhodnou katexovou membránu v elektrickém poli tyto kovy separovat a následně recyklovat. Nespornou

nevýhodou jsou u těchto procesů vysoké investiční náklady a značná spotřeba elektrické energie.

V navazujících pracích P13 a P14 jsem se se spoluautory věnoval elektrodepozici zinku. Proces byl zvolen jako tzv. environmentálně „čistý“, jelikož netvoří odpadní kaly a jeví se jako optimální pro separaci zinku z oplachových vod fy. Glanzstoff Bohemia s.r.o., kde by po depozici na vhodné inertní kovové katodě mohl být rozpouštěn odpadní kyselinou sírovou odpadající v cca 54 % koncentraci z technologie Sulfox, kterou podnik provozuje jako součást ekologického řešení emisí sulfidů a sirouhliku. Ve formě roztoku kyseliny sírové a síranu zinečnatého by pak mohl být přímo recyklován ve spřádací lázni při výrobě viskózního vlákna, čímž by se uzavřel jeho výrobní cyklus. Navíc by při volbě např. BDD anody mohla probíhat i oxidační degradace přítomných organických látek.

Práce P13, publikovaná v roce 2020 v Journal of Electroanalytical Chemistry, představuje studii elektrodepozice zinku v laboratorním měřítku za galvanostatických podmínek pomocí měděné katody. Měď byla zvolena jako vhodný a komerčně dostupný katodový materiál. Vykazuje nízký ohmický odpor, je nerozpustná ve zředěné kyselině sírové a současně vyloučené povlaky deponovaného zinku vykazující k měděnému povrchu katody dobrou adhezi. Chemická odolnost katody tak umožnila selektivní elektrochemické nebo chemické rozpouštění zinku zředěnou kyselinou sírovou a následnou regeneraci zinku v podobě síranu zinečnatého. Ten nachází uplatnění při zvláknování xantogenátu celulózy. Jako aktivní anodový materiál byla zvolena rovněž chemicky rezistentní platina, a to i s ohledem na předpokládaný elektrochemický rozklad elektrolytu, vývoj vodíku a okyselení čištěné vody.

Studie byla provedena nejprve na modelových odpadních vodách s výchozí koncentrací  $Zn^{2+}$  cca  $100 \text{ mg l}^{-1}$   $ZnSO_4$  s přídavkem síranu sodného modifikujícího elektrickou vodivost  $\kappa$  v rozmezí  $0,5$  až  $5 \text{ mS cm}^{-1}$ . V závislosti na čase bylo v rozmezí  $0-5$  h gravimetricky a metodou ICP-OES kontrolováno množství vyloučeného zinku na povrchu měděné katody, respektive jeho úbytek v elektrolytu. Rychlost depozice zinku byla sledována v závislosti na pH v rozmezí  $2-6,5$ , elektrické vodivosti  $\kappa$  v rozmezí  $0,5$  až  $5 \text{ mS cm}^{-1}$ , a to vše při vybraných proudových hustotách i nabývajících hodnot od  $1$  do  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  tak, aby mohla být zjištěna potenciální interference mezi aplikovanou proudovou hustotou, časem a pH prostředí. Na základě vyhodnocení experimentálních dat byly optimalizovány technologické podmínky.

Kromě modelových roztoků byla ověřena účinnost elektrodepozice zinku také na reálném vzorku průmyslové vody obsahující na cca  $92 \text{ mg l}^{-1}$  zinku ve formě  $ZnSO_4$ , při pH asi  $2,4$ . Jak u modelové, tak reálné vody docházelo k hyperbolické závislosti zvyšování hmotnosti deponovaného zinku na čase, která ještě v rozmezí  $8$  a  $25 \text{ mA cm}^{-2}$  závisela na aplikované

proudové hustotě  $i$ . Rychlost depozičního procesu Zn s postupujícím časem klesala, a cca po  $t = 5$  h se množství  $m_{Zn}$  přiblížilo meznímu stavu. Účinnost separace  $Zn^{2+}$  byla nejvyšší při proudové hustotě  $i = 25,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , kdy po 5 h elektrodepozice v případě modelových roztoků dosahovala 90-95 %. Pro příznivou spotřebu elektrické energie je výhodné, aby proces probíhal při vodivosti roztoků mezi 4 a 5  $\text{mS cm}^{-1}$ . V případě minimální vodivosti elektrolytu a současně aplikaci vysokých proudových hustot může spotřeba elektřiny přesáhnout i 450  $\text{kWh m}^{-3}$ . Naopak pokud probíhala elektrodepozice při minimální proudové hustotě  $i = 1 \text{ mA cm}^{-2}$  účinnost separace  $Zn^{2+}$  dosahovala po 5 h stále solidních 73,5 % při přivětivé spotřebě elektrické energie 3,8  $\text{kWh m}^{-3}$ . Účinnost separace zinku byla u reálné odpadní vody ve srovnání s modelovými roztoky za stejných podmínek o cca 25-30 % nižší. Během elektrodepozice docházelo vlivem rozkladu elektrolytu k očekávanému poklesu pH. Nejvyšší změny pH vykazovaly modelové roztoky během 1 h elektrodepozice. Oproti tomu u vzorků reálné vody byly změny v průběhu procesu minimální.

Navazující publikace P14, publikovaná v roce 2022 v Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly, poskytuje doplňující informace o spotřebě energie  $E_c$  během stejnosměrné galvanostatické separací zinku z roztoku  $ZnSO_4$  za použití jednoduchého dvouelektrodeového uspořádání neděleného elektrolyzéro za podmínek blízkých elektrolytickému vylučování zinku z odpadních vod z výroby viskózy fy. Glanstoff Bohemia s.r.o. Materiálem katody byly v tomto případě kromě mědi také titan a ocel. Anoda byla opět platinová. Cílem bylo shromáždit informativní data v závislosti na proudové hustotě, elektrické vodivosti roztoků a katodovém materiálu pro 3D model.

Získané 3D diagramy popisující spotřebu  $E_c$  v závislosti na odpovídajících hodnotách proudových hustot  $i$  a elektrických vodivosti roztoků  $\kappa$ . Spotřeba  $E_c$  významně rostla s rostoucím  $i$ , s významným vlivem  $\kappa$ . Hodnoty  $E_c$  byly zobrazeny v závislosti na odpovídajících hodnotách proudových hustot  $i$  a elektrických vodivosti roztoků  $\kappa$  v ve formě 3D diagramů.

Během elektrodepozice zinku v studovaném dvouelektrodeovém obvodu, se dodávaná energie spotřebovává hlavně v katodovém rozhraní, dále uvnitř elektrolytu a také na anodickém rozhraní. Vzhledem k omezenému času, který je k dispozici pro realizaci depozice kovu, je nutné operovat při takových proudových hustotách, kdy většina procesů probíhá za nerovnovážných podmínek. To s sebou přináší výrazně vyšší spotřebu energie nežli procesy probíhající za rovnovážných podmínek. Spotřebu energie lze popsat rovnicí jako přenos katodového náboje v exponenciálním vyjádření pro proud, rovnice (30):

$$i = \frac{I}{A} = nFk_c c_{ox} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ac} + \alpha n F E_c}{RT}\right) \quad (30)$$

kde  $c_{ox}$  je koncentrace oxidované formy,  $\alpha$  je tzv. koeficient přenosu náboje (nabývá hodnot mezi 0 a 1),  $E_c$  potenciál katody,  $k_c$  je katodická rychlostní konstanta redukce,  $\Delta G_{ac}$  představuje aktivační energii katody,  $n$  počet je elektronů a  $T$ ,  $R$ ,  $F$  jsou absolutní teplota, univerzální plynová a Faradayova konstanta. Za předpokladu rovnovážného potenciálu, kdy platí, že  $i = i_0$  lze polarizační odpor vyjádřit vztahem (31):

$$R_p = \frac{RT}{nFi_0} \quad (31)$$

Analogicky pro přenos anodového náboje napsat rovnici (32):

$$i = \frac{I}{A} = nFk_a c_{red} \exp\left(-\frac{\Delta G_{aa} - (1-\alpha)nFE_a}{RT}\right) \quad (32)$$

kde  $c_{red}$  je koncentrace redukované formy,  $\Delta G_{aa}$  je aktivační energii anody a  $E_a$  její potenciál. V přítomnosti více katodicky nebo anodicky aktivní složky nebo složitějšího přenosu náboje, parametry výrazů mají charakter průměrných hodnot.

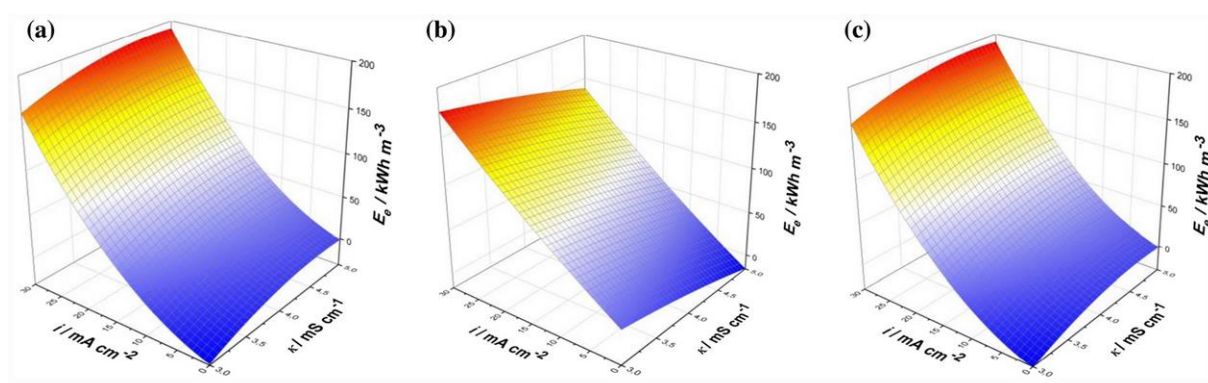
Ačkoliv na katodě dominuje depolarizace iontů  $Zn^{2+}$ , může být doprovázena v případě potřeby paralelní redukcí dalších minoritních složek roztoku. Faktory související s použitým materiálem katody (specifický katodický polarizační odpor  $R_{pc}$ , katodické přepětí  $\eta_c$  tj.  $E_c$  proti reverzibilnímu potenciálu redoxní reakce  $E_r$ , kinetika elektrokrystalizace atd.) a mechanismus redukce  $Zn^{2+}$  a dalších složek a také mechanismus jejich transportu hrají roli na povrchu katody. U povrchu anody je tomu obdobně s tím, že se zde obvykle uplatňuje anodový polarizační odpor  $R_{pa}$ , anodické přepětí  $\eta_a = E_a - E_r$  a elektrooxidační a transportní procesy spojené se složkami roztoku podléhajícími anodické oxidaci. Ve vodných roztocích k nim patří také rozklad vody, doprovázený vznikem kyslíku. Kromě toho mohou mít významný vliv i změny tzv. „ $\phi_2$ -potenciálů“ na povrchu elektrod, zejména za přítomnosti adsorpčních látek v roztoku. Důležitou roli hraje také difúze a iontová vodivost roztoku. Jeho odpor  $R_s$  způsobuje jeho ohřev a s tím spojené tepelné a tím tedy i energetické ztráty. V těchto případech je omezená rychlost difúzního transportu a pohyblivost iontů v roztoku mezi elektrodami spojena s přítomností koncentračních (grad  $c_i$ ) a potenciálových (grad  $E_{dif}$ ) gradientů, pro které např. za podmínek jednorozměrného nábojový toku  $j$ , platí vztahy (33)-(35):

$$j = -\left(\sum_{i=1}^m z_i F D_i \text{grad} c_i\right) - \kappa \text{grad} E_{dif} \quad (33)$$

$$\text{grad}\phi = -\frac{j}{\kappa} - \left(\sum_{i=1}^m z_i F D_i \text{grad}c_i / \kappa\right) \quad (34)$$

$$\text{grad}E_{\text{tot}} = \text{grad}E_{\text{ohm}} + \text{grad}E_{\text{dif}} \quad (35)$$

kde  $z_i$ ,  $D_i$  a  $c_i$  označují počet nábojů, difúzní koeficienty a koncentraci  $i$ -té složky všech takových  $m$ -složek roztoku,  $\kappa$  elektrickou vodivost roztoku a  $E_{\text{ohm}}$ ,  $E_{\text{dif}}$  nebo  $E_{\text{tot}}$  ohmický, difúzní, nebo celkový potenciálový gradient v roztoku. Celkově se tedy ukázaly jako vhodné pro informativní znázornění spotřeby energie v jednotlivých případech 3D diagramy dodané energie  $E_c$  v závislosti na proudové hustotě  $i$  a elektrolytické vodivosti  $\kappa$ , viz Obr.16



**Obr.16** Závislost  $E_c$  na  $i$ ,  $\kappa$  při depozici Zn po 2 h v reálných oplachových vodách pro: a) Cu-katoda/Pt-anoda, b) Ti-katoda/Pt-anoda a c) ocelová katoda/Pt-anoda

Energii dodanou během 2 h či 5 h elektrolýzy během níž docházelo k redukcí a depozici  $\text{Zn}^{2+}$  ve formě mikrokrytalického kovového povlaku katody lze vypočítat z rovnice (36):

$$E_c = A i \int_0^t U dt = A i \bar{U} \quad (36)$$

kde  $A$  označuje plochu elektrod,  $i$  proudovou hustotu,  $U$  nebo  $\bar{U}$  odpovídající napětí nebo průměrné hodnoty a  $t$  dobu elektrolýzy. Experimentální podmínky elektrodopozice odpovídaly potřebám zadavatele Glanzstoff-Bohemia s.r.o. Současně se ukázalo se, že jakékoli stopové koncentrace jiných těžkých kovů než zinku (např. Cr, Ni, Fe z nerezových armatur) v elektrolyzovaných roztocích neměly významný vliv na získané výsledky. Technologické koncentrace  $\text{ZnSO}_4$  se běžně pohybovaly v rozmezí desítek až stovek  $\text{mg l}^{-1}$ , zatímco kontaminující kovy šlo o koncentrace v desetinách až jednotkách  $\mu\text{g l}^{-1}$ .

Poslední ze série prací, využívající pro separaci zinku z modelových a reálných odpadních vod membránový tlakový proces, je práce P15. V laboratorním měřítku tak

byla testována možnost kombinace elektrodepozice zinku a následného zkoncentrování  $Zn^{2+}$  ionu ve zpracovávané vodě. Další možností využití byla aplikace nanofiltrace pouze na filtraci předupravené vodě, kde by byl následně zinek izolován chemickým srážením. Toto řešení, vynechávající z technologické sekvence oxidační proces, by však řešilo snížení parametru CHSK a TOC dílčím způsobem.

Cílem studie P9 bylo otestovat komerčně dostupnou tubulární nanofiltrační membránu AFC 40 vyrobenou z polyamidové fólie pro separaci síranu zinečnatého z vodného prostředí. Zpočátku bylo hlavním cílem prozkoumat vliv koncentrace  $Zn^{2+}$  (byla použita škála 25, 50, 100 a 150  $mg\ l^{-1}$ ), transmembránového tlaku (pohyboval se ve škále 5, 10, 15, 20, 25 a 30 barů), vliv pH roztoků (testovány roztoky o pH 3, 5 a 6,5) a vliv rychlosti nástřiku (volen průtok 3, 6, a 9  $l\ min^{-1}$ ) na selektivitu separace  $Zn^{2+}$  ionu. K tomuto účelu byly použity modelové roztoky síranu zinečnatého v demineralizované vodě. Ukázalo se, že zvolená membrána AFC 40 je vhodná pro separaci zinku z vodných roztoků. Jejím charakteristickým rysem je vysoký průtok permeátu a vysoká rejeckce. Ta se u všech experimentů s modelovými binárními roztoky pohybovala v úzkém rozmezí 98,0-98,6 % s výjimkou kombinace nejnižšího tlaku a nejnižší koncentrace (tedy tlak 5 bar a 25  $mg\ l^{-1}$ ), kdy rejeckce klesla na 97,5 %.

Poté byla nanofiltrační membrána AFC 40 použita pro experimenty na reálných vzorcích průmyslových odpadních vod fy. Glanzstoff Bohemia s.r.o. obsahujících  $Zn^{2+}$  v koncentraci 61,9-64,9  $mg\ l^{-1}$ . Tyto vody byly předupraveny filtrací přes 0,7  $\mu m$  průtokový filtr, aby byly odstraněny nerozpuštěné látky, zbytky viskózních vláken apod. Během těchto testů, které trvaly cca 55 h nedošlo ani k chemickému či mechanickému poškození nanofiltrační membrány ani k jejímu zanešení. Dosažené výsledky byly analogické s daty získanými na binárních modelových roztocích. Rejeckce se pro reálné vody pohybovala ve všech případech nad 98 % a mírně klesala s poklesem koncentrace  $Zn^{2+}$ . Optimálních podmínek pro separaci  $Zn^{2+}$  bylo dosaženo při pH=6,5 při průtoku nástřiku 9  $l\ min^{-1}$  a tlaku 10 bar, kdy rejeckce dosahovala 98,6 %. Nejvyšší rejeckce 99,3 % bylo dosaženo za těchto podmínek při pH= 3.

## **2 Návrh a realizace modulární automatizované poloprovozní jednotky pro úpravu průmyslových vod pro jejich následnou recyklaci**

Již od roku 2016 jsem uvažoval o možnosti sestavit vhodnou technologii pro úpravu a následné čištění odpadních a procesních průmyslových vod pomocí volně připojitelných modulů, optimalizovaných vůči sobě svou kapacitou, které by bylo možné vhodně kombinovat. S tímto úmyslem jsem podal dva návrhy projektu v soutěžích Technologické agentury České republiky, které neuspěly. Uvědomil jsem si potřebu silnějšího technologického zázemí a širšího kolektivu spolupracovníků a postupně jsem navázal spolupráci s Technickou fakultou České zemědělské univerzity v Praze, s Fakultou elektrotechniky a informatiky STU v Bratislavě, a firmami MICO engineering s.r.o. a Simple Engineering s. r. o. Zatímco s pracovištěm STU v Bratislavě spolupracujeme na vývoji a testování BDD anod vhodných jak pro analytické, tak i pro průmyslové aplikace, se zbývajících partnery se účastním řešení projektu TAČR s číslem FW01010395, rozpočtem cca 19,4 mil. Kč a dobou řešení únor 2020 až září 2023.

Má role v tomto projektu spočívá v jeho odborném vedení, administrativní činnosti – psaní dílčích a závěrečné výzkumné zprávy, svolávání kontrolních dnů, jednáních s příjemcem, koordinátorem a aplikačním garantem. Dále vedu laboratorní výzkum, navrhuji experimenty zaměřené na odstraňování CHSK z odpadních vod pomocí pokročilých oxidačních procesů včetně elektrochemických a prezentuji dosažené výsledky na konferencích a v odborných periodikách. Téma projektu se přímo promítá do témat dvou disertačních prací a také jako dílčí témata několika diplomových prací, které vedu jako školitel nebo školitel specialista v rámci výuky studentů magisterského a doktorského studia.

Cílem tohoto společného projektu je průmyslový výzkum a experimentální vývoj technologických modulů vhodných pro předúpravu odpadních vod, jejich čištění od organických polutantů a částečné či celkové odsolení za účelem jejich recyklace v uzavřených technologických okruzích. Výsledkem projektu bude komerčně zajímavá, ověřená modulární technologie pro čištění odpadních a procesních vod z papírenského, celulózového, barvírenského a viskózového průmyslu. Modularita technologické sekvence umožní jak pružné přizpůsobení potřebné kapacity čištění odpadních vod, tak i možnost zpracovávat širší škálu odpadních a procesních vod.

I přes obtížné okamžiky v období pandemie Covid-19 a následnou insolvenční řízení fy. MICO engineering s.r.o., která je nyní v likvidaci, se podařilo udržet kompletní realizační tým a

projekt převzala fy. Simple Engineering s. r. o. Díky značnému úsilí a výborné spolupráci realizačního týmu projekt pokračuje bez prodlení a s nekráceným rozpočtem. V červnu 2022 byla dle kontroly Technologické agentury České republiky úspěšně ukončena třetí etapa projektu. Byly sestaveny vyprojektované technologické moduly a provedeny poloprovozní zkoušky za účelem jejich optimalizace a zefektivnění provozu. V současnosti je modulární automatizovaná poloprovozní jednotka pro úpravu průmyslových vod pro jejich následnou recyklaci již kompletně sestavena až na separátně testovaný fotoreaktor, na kterém probíhají nezávislé poloprovozní testy. Nicméně v případě potřeby může být během 3 dnů vmontován a jednotka tak může být opět kompletní.

Od července 2022 do září 2023 probíhá závěrečná etapa projektu nazvaná optimalizace technologie pro vybrané typy procesních a odpadních vod. Její náplní bude testování různých variant uspořádání modulů za účelem optimalizace technologické sekvence pro konkrétní typy procesních vod. Výsledkem této etapy řešení by měla být v poloprovozním měřítku ověřená technologie úpravy procesních vod pro jejich následnou recyklaci.

## 2.1 Popis poloprovozní jednotky

Navrhovaná poloprovozní jednotka byla koncipovaná jako sekvence technologických modulů čiření, filtrace, sorpce, ultrafiltrace, fotokatalytické oxidace pomocí UVC záření a reverzní osmózy (nanofiltrace). Podle potřeby konkrétního průmyslového provozu, respektive dle požadované kvality výstupní vody, bude možné jak využití dílčích technologických operací konkrétních modulů, tak i jejich vzájemná simultánní součinnost. V případě potřeby lze i potřebnou kapacitu dané technologické operace navýšit počtem modulů.

Modulární filtrační jednotka sestává z následujících hlavních částí:

- Vstupní voda je do jednotky přiváděna buď ponorným čerpadlem, nebo z externího zdroje.
- Čiření – slouží k redukci množství nerozpuštěných látek z vod, pokud tyto vody obsahují jejich velmi vysoké koncentrace. Dále je možno touto technologií výrazně snížit obsah organických látek, vysrážet některé další látky (těžké kovy, vápník apod.) a upravit pH hodnotu. Čiřená voda je akumulována v zásobní nádrži odkud je čerpána pro další technologie.
- Následnou technologií je písková filtrace, která snižuje obsah nerozpuštěných látek na minimum. Dále může redukovat obsah železa, manganu a dalších látek.

- Další technologií je sorpční filtr, který může odstraňovat látky na speciálních filtračních hmotách (např. odstranění arzenu na speciální sorpční hmotě, odstranění boru na selektivní ionexové hmotě, odstranění dalších těžkých kovů na selektivních ionexech). V našem případě již byl využit pro testování záchytu  $Zn^{2+}$  z odpadních vod WW1 až WW3 aplikačního garanta fy. Glanzstoff Bohemia spol. s r. o. Tuto technologii je možno zařadit i za ultrafiltraci.
- Dalším stupněm je modul ultrafiltrace, který je z vody schopen odstranit nerozpuštěné látky o velikosti nad 0,01-0,04  $\mu m$ , viry a bakterie. Dokáže rovněž částečně redukovat organické látky.
- Pro účinnější redukci rozpuštěných organických látek na minimální hodnoty byl instalován reaktor fotokatalytické oxidace pomocí UVC. Lze v něm rovněž provést Fentonovu oxidaci podporovanou UVC zářením, která dokáže mineralizovat organické látky až na  $CO_2$  a  $H_2O$ .
- Voda zbavená organických látek je následně akumulována v zásobní nádrži, z níž je čerpána na jednotku odsolované vody. Dle typu membrán může být instalována reverzní osmóza (radikální snížení rozpuštěných solí) nebo nanofiltrace v případě potřeby např. změkčení vody formou separace ionů  $Ca^{2+}$  a  $Mg^{2+}$ .
- Každý stupeň umožňuje dávkování pomocných chemikálií.
- Celá technologie je řízena a monitorována z řídicího systému a osazena čidly měření a regulace. Proces čištění a recyklace je možné dálkově sledovat a do velké míry (dokud jsou zásobníky pomocných chemikálií doplněné a jednotka je připojena na zdroj elektrické energie) i ovládat (například protiproudění propírání pískového filtru, nebo UF membrán).

Dle kvality vstupní vody a dle požadavků na kvalitu recyklované vody je možno jednotlivé technologické moduly provozovat jako ucelenou technologickou sekvenci, nebo každý modul konkrétní technologie samostatně, popřípadě lze vybírat a řetězit jednotlivé technologie podle potřeby.

## **2.2 Výkon navrhovaných technologických modulů**

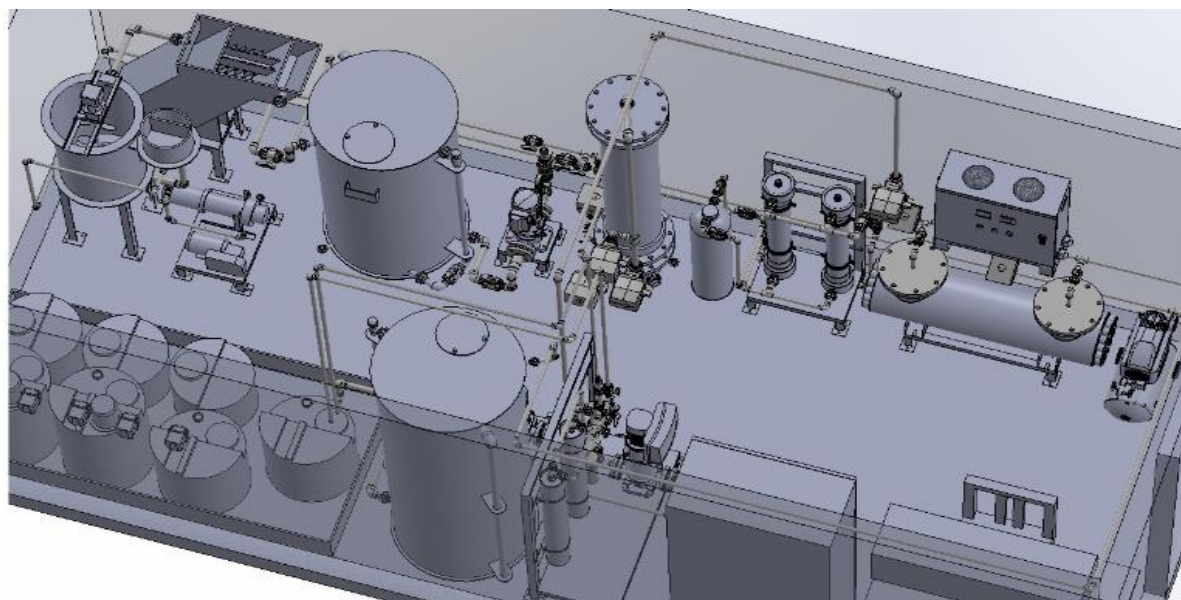
Maximální výkony navrhovaných modulů automatizované poloprovozní jednotky pro úpravu, čištění a následnou recyklaci odpadních a procesních průmyslových vod přehledně shrnuje Tabulka 1:

**Tabulka 1** Maximální výkon navrhovaných modulů technologických operací pro poloprovozní jednotku

moduly	výkon [l h <sup>-1</sup> ]
číření	1000
filtrace	700
sorpční filtr	700
fotokatalytické oxidace	700
ultrafiltrace	500
reverzní osmóza/nanofiltrace	250

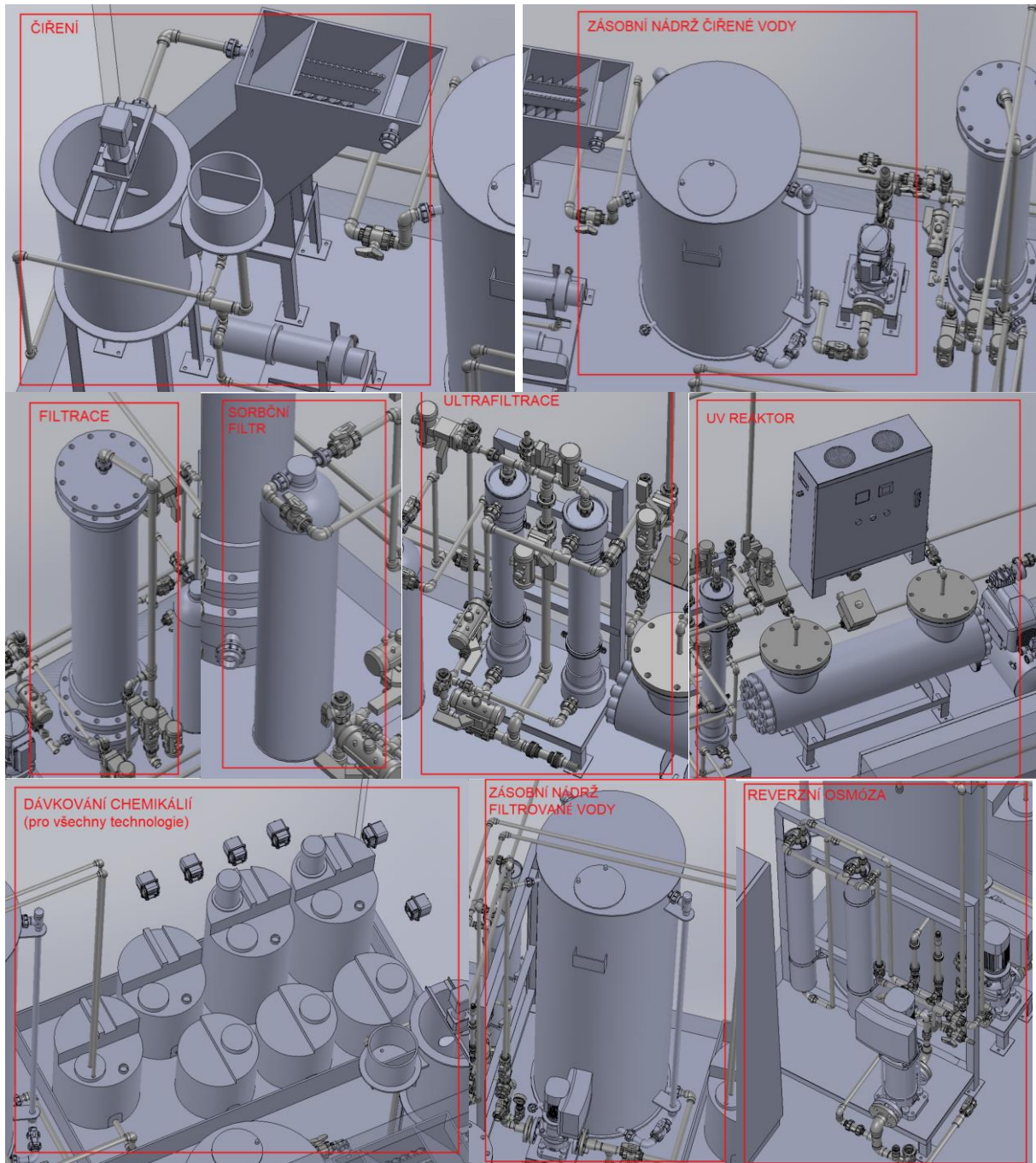
### 2.3 Vizualizace modulární automatizované poloprovozní jednotky

Pro účely celkového nastavení a dispozic poloprovozní jednotky fy. MICO Engineering s.r.o. na základě předem zpracovaného PID schématu navrhla systém zapojení jednotlivých technologických uzlů, dle logické návaznosti. A na základě laboratorních testů a analýz navrhla velikost a celkovou kapacitu technologických modulů. Následující Obr. 17 zachycuje v měřítku celou technologii modulární automatizované poloprovozní jednotky včetně všech klíčových uzlů.



**Obr.17** Celkový pohled na navrhovanou modulární poloprovozní jednotku

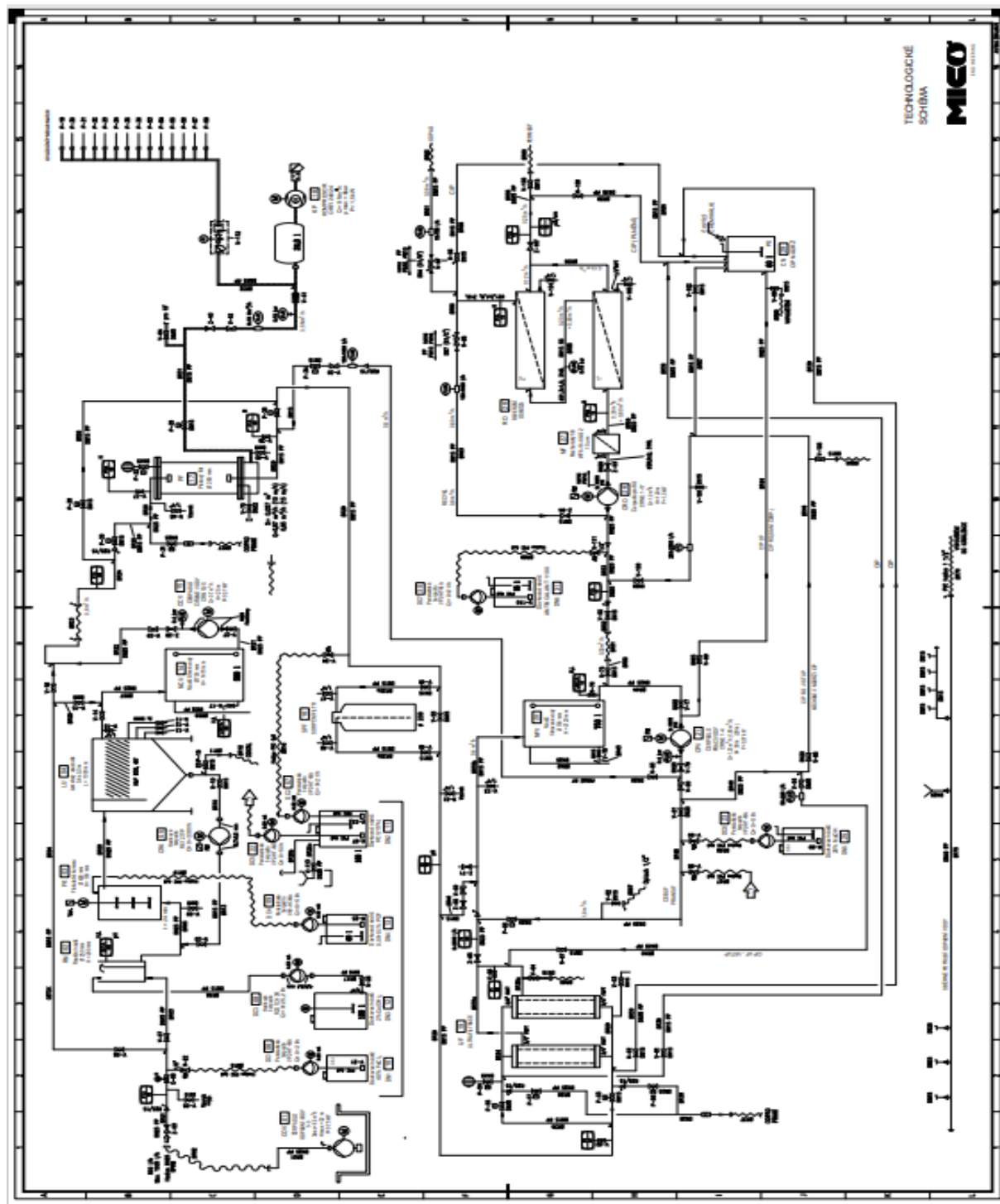
Následující Obr.18 zachycuje klíčové technologické moduly automatické poloprovozní jednotky.



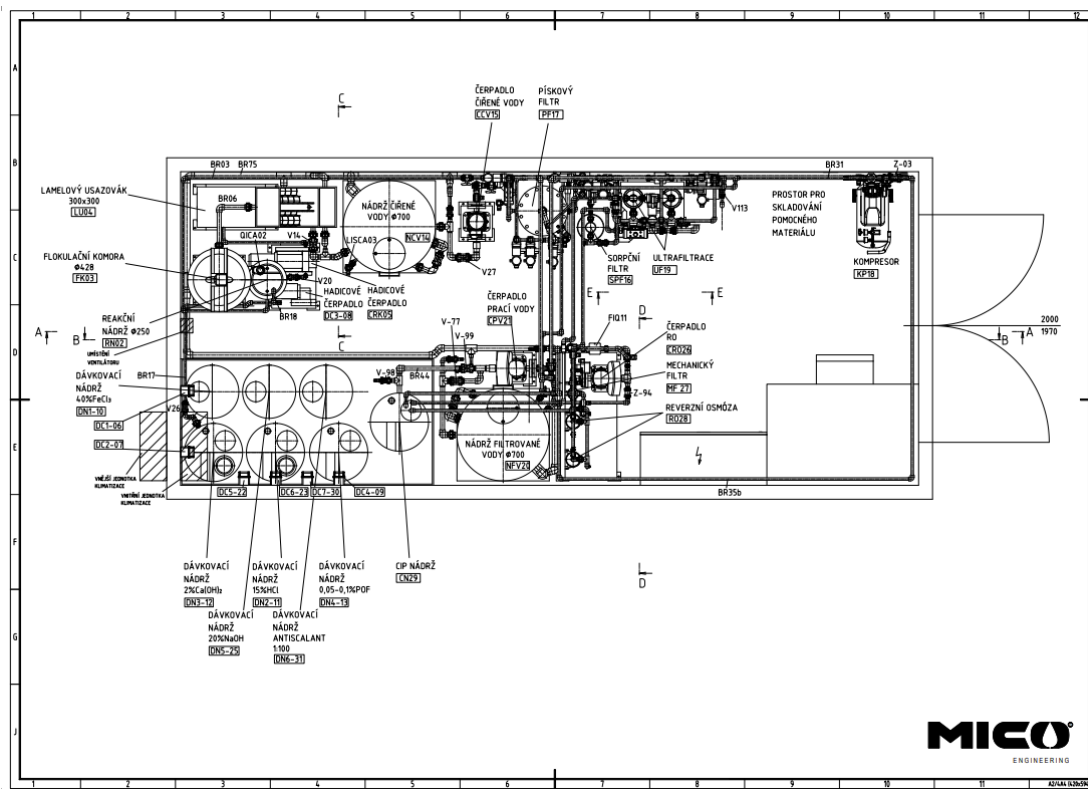
**Obr.18** Vizualizace a popis navrhovaných klíčových modulů čiření, filtrace, sorpce, ultrafiltrace, fotoreaktoru, reverzní osmózy a zásobníků chemikálií s příslušnými čerpadly

## 2.4 Výkresová část poloprovozní modulární jednotky

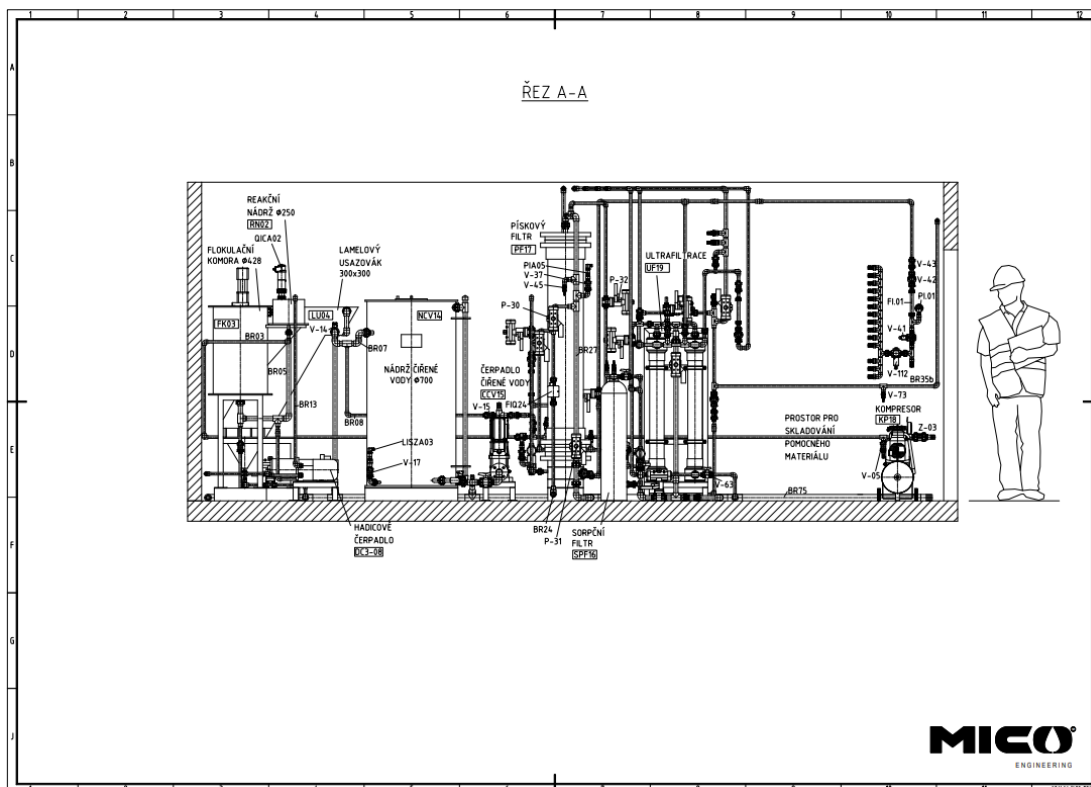
Následující kapitola obsahuje technologické schéma zapojení modulární automatizované ČOV průmyslových vod, Obr.19 a nekotované, avšak v měřítku rozkreslené výkresy jejího půdorysu a stěžejních řezů, Obr.20 až Obr.25.



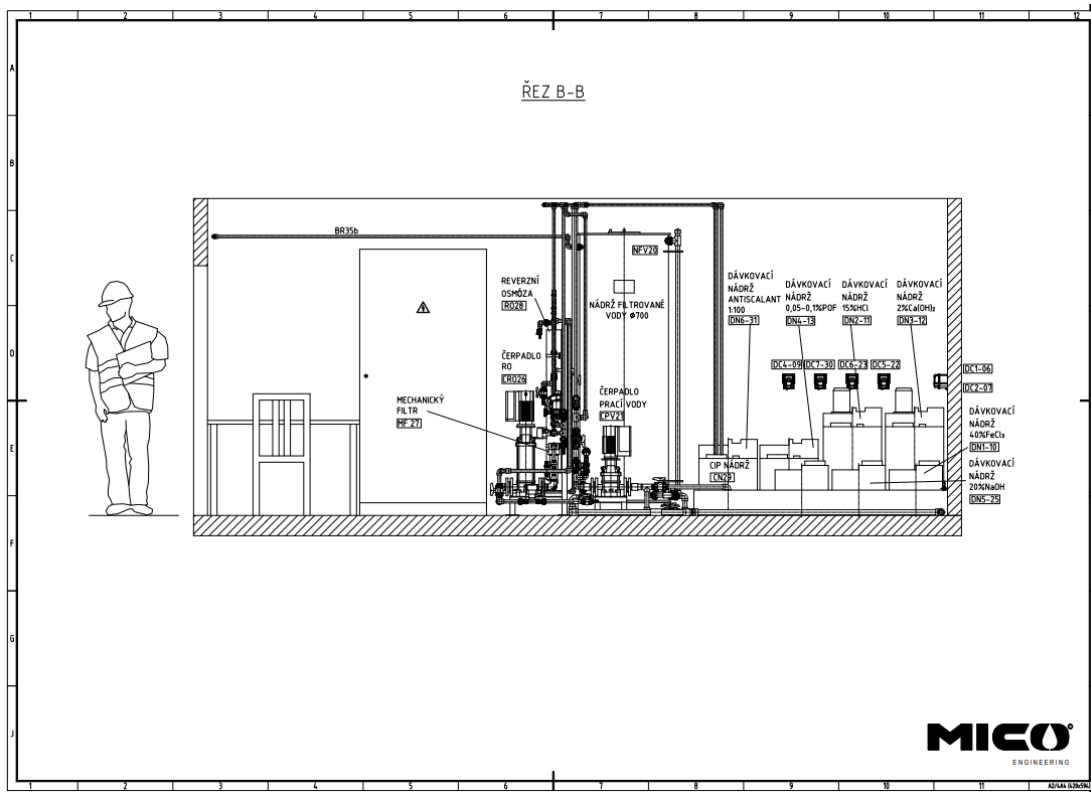
**Obr.19** Technologické schéma zapojení modulární automatizované ČOV průmyslových vod pro jejich následnou recyklaci



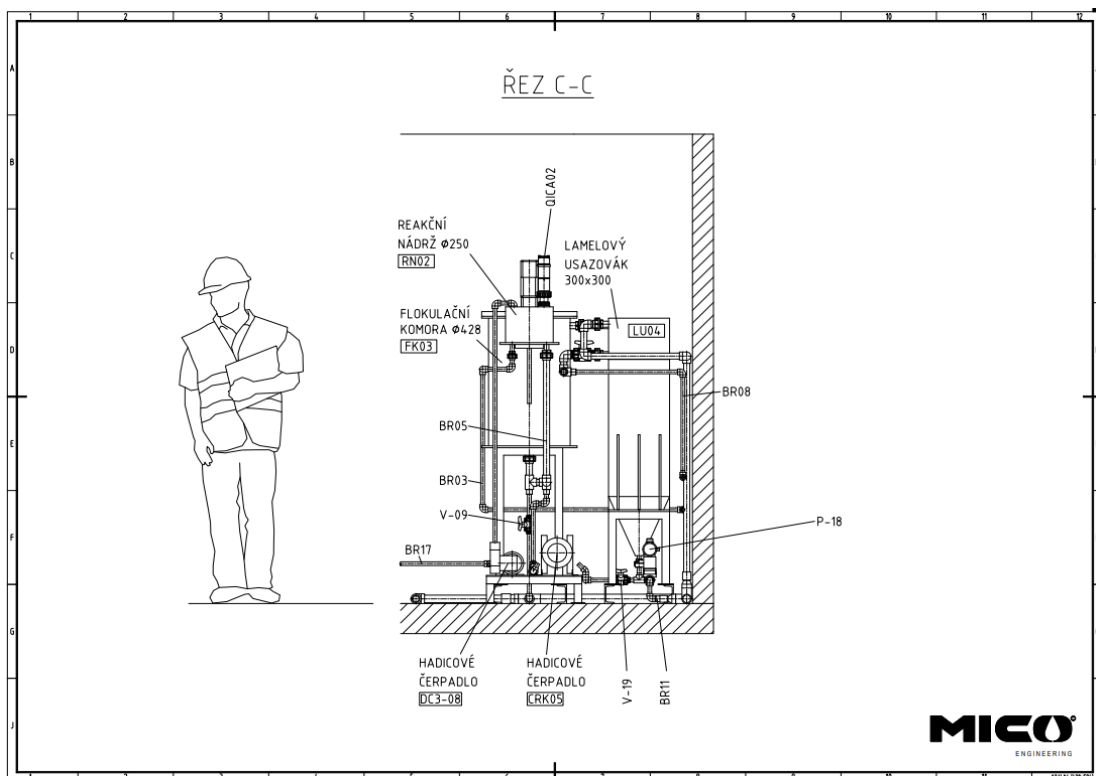
Obr. 20 Půdorys modulární poloprovozní jednotky – rozmístění aparátů a technologie dle řezů



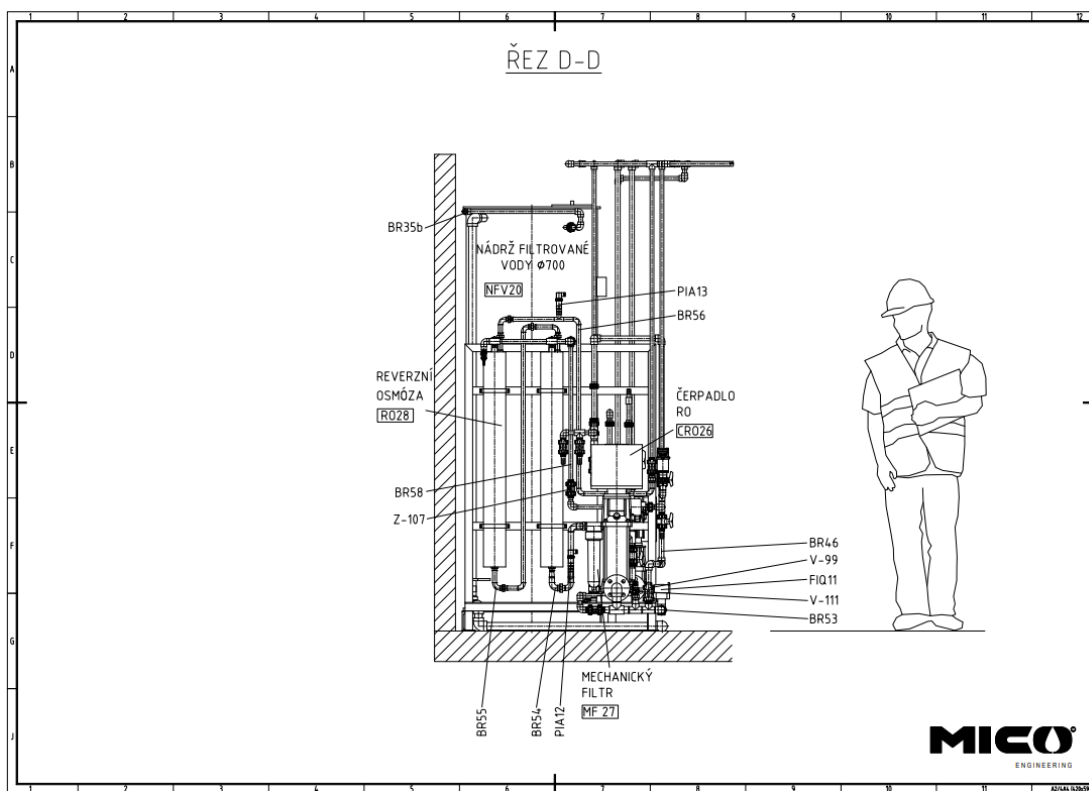
Obr. 21 Modulární poloprovozní jednotky – rozkres aparátů a technologie dle řezu A-A



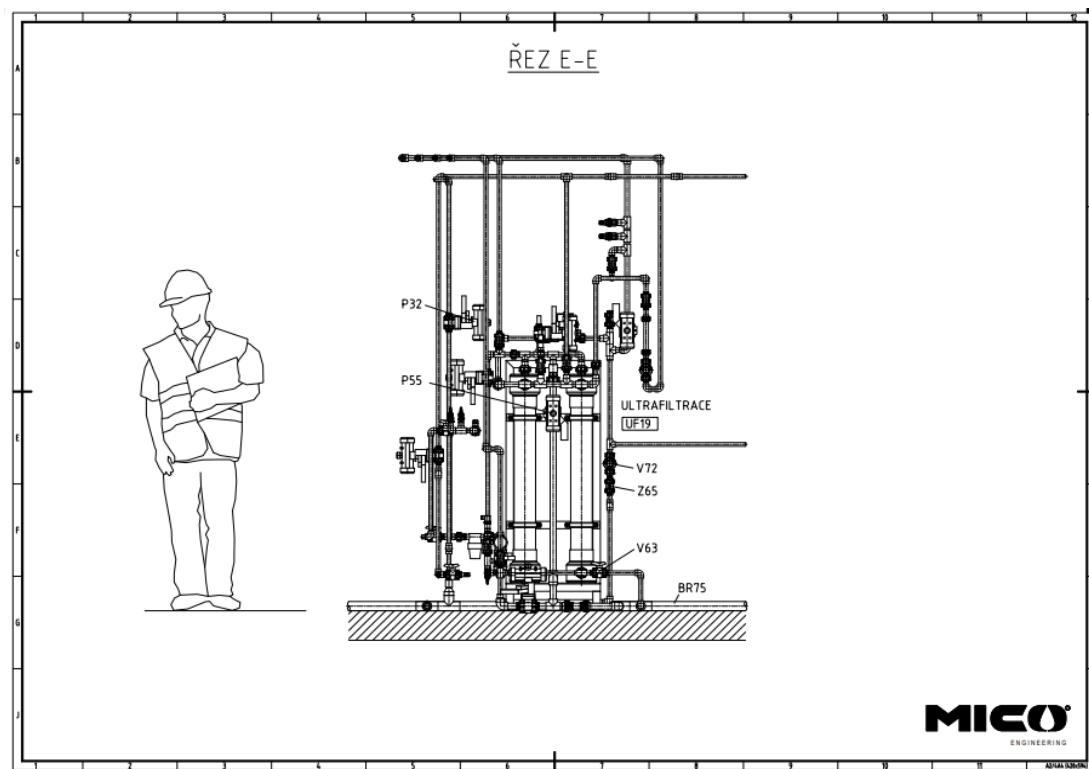
Obr. 22 Modulární poloprovozní jednotky – rozkres aparátů a technologie dle řezu B-B



Obr. 23 Modulární poloprovozní jednotky – rozkres aparátů a technologie dle řezu C-C



**Obr. 24** Modulární poloprovodní jednotky – rozkres aparátů a technologie dle řezu D-D



**Obr. 25** Modulární poloprovodní jednotky – rozkres aparátů a technologie dle řezu E-E

## 2.5 Fotodokumentace modulární automatizované poloprovozní jednotky



a) Montáž čířícího modulu

b) Postup montáže ultrafiltračního modulu



c) Modul RO před dokončením

d) Realizace montážních prací k 20. 12. 2021

**Obr.26** Postup montážních prací modulární automatizované poloprovozní jednotky



a) *Kontrola potrubní trasy modulu RO*



b) *Odběr vzorku ze zásobníku čířené vody*

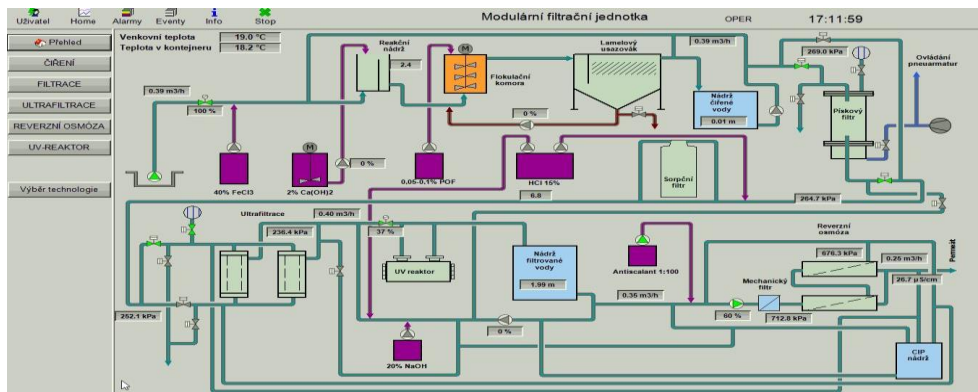


c) *Kontrola konektorů UV lamp fotoreaktoru*



d) *Nastavení tlaku vzduchu před distributorem*

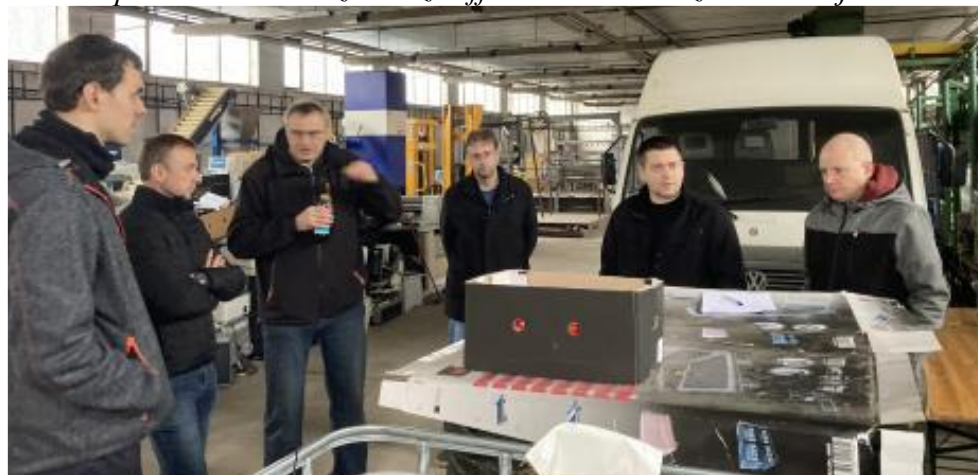
**Obr.27** *Kontrola a příprava modulární automatizované poloprovozní jednotky*



a) Úvodní obrazovka řídicího systému pro nastavení procesních parametrů



b) Příprava k čerpání OV WWW3 z Glanzstoff Bohemia s.r.o. z IBC kontejnerů



c) Realizační tým po poloprovodní zkoušce předúpravy OV WWW3, koordinace dalšího postupu



d) Vzorky OV WWW3 z poloprovodní zkoušky. Zleva: původní OV, po úpravě pH pro čiření, po čiření, po usazení, po pískové filtraci, po ultrafiltraci-voda připravená pro vstup do fotoreaktoru

**Obr.28** Poloprovodní zkouška předúpravy alkalické OV WWW3 z Glanzstoff Bohemia s.r.o.

## Závěr

Aplikace pokročilých oxidačních a elektrochemických procesů do technologií úpravy a čištění procesních a odpadních vod je od svých počátků spadajících do 70. let minulého století aktuální dodnes. Tak jako mnoho jiných vědních oborů lze i zde pozorovat jisté trendy, z nich některé se časem prosadí a jiné zaniknou. Objevují se nová moderní činidla, jako např. železany nebo v poslední době populární vědecké práce využívající peroxosíranů a peroxodisíranů jako prekurzorů síranového radikál anionu. O tom, zda se nová činidla prosadí v průmyslové praxi rozhoduje ve velké míře jejich dostupnost, účinnost, jednoduchá a bezpečná manipulace a především cena. Z tohoto pohledu se domnívám, že oxidační procesy využívající hydroxylový radikál se budou ještě dlouho uplatňovat v technologické praxi právě pro příznivý poměr ceny prekurzorů k účinku  $\cdot\text{OH}$ , viz tabulka 2:

**Tabulka 2** Přehled, základní vlastnosti a cena činidel používaných pro oxidaci organických polutantů v odpadních vodách a při remediačních pracích

Oxidant	Disociační energie O-O vazby	Rozpustnost ve vodě při 25 °C g l <sup>-1</sup>	doba přetrvávání ve spodní vodě	Cena* CZK 1 kg <sup>-1</sup>	Cena* CZK 1 mol <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	213	rozpustný	hodiny-dny	34,80	1,16
O <sub>3</sub>	364	0,1	≤ 1 h	53,36	2,55
K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	-	0,7-3	stabilní při pH≈9	46400,00	9187,20
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	92	730	> 5 měsíců	17,17	4,18
KHSO <sub>5</sub>	377	298	hodiny až dny	51,04	31,55

\*Převzato a upraveno z publikace WACŁAWEK, S., a kol. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. Chemical Engineering Journal. 2017, **330**, 44-62, [43]. pro přepočítání brán v úvahu kurz USD/CZK 23,2.

Nicméně současný trend je minimalizovat dopady na životní prostředí, a tedy i množství pomocných chemikálií při úpravě odpadních a procesních vod. Zde se nabízí elektrochemické procesy pro generování potřebných činidel *in situ*. Za vysoce perspektivní považují v tomto ohledu borem dopované elektrody, které vykazují vysokou mechanickou i chemickou stabilitu a díky sp<sup>3</sup> hybridizaci uhlíku i nízký sklon k ireverzibilní adsorpci ve vodě rozpustných polárních látek. To společně s cca 3,5 V širokým potenciálovým oknem umožňuje efektivní oxidaci – mineralizaci většiny organických polutantů.

V této souvislosti spatřuji perspektivu a jeden z dílčích cílů, kterému bych se chtěl ve spolupráci s Fakultou elektrotechniky a informatiky STU v Bratislavě i nadále věnovat v testování makroporézních velkoplošných BDD elektrod pro dekontaminaci odpadních vod, pracujících při nízkých proudových hustotách. Cílem tohoto úsilí je dokončit poloprovodní elektrolyzér disponující aktivní plochou anod 500-1000 m<sup>2</sup>, který by již mohl být společně s vhodně dimenzovaným ozonizátorem alternativou fotoreaktoru, jež je součástí modulární automatizované poloprovodní jednotky pro úpravu průmyslových vod pro jejich následnou recyklaci.

Paleta dostupných pokročilých oxidačních procesů by se tím rozšířila a v kombinaci se stávajícími technologickými moduly čiření, filtrace, sorpce, ultrafiltrace, fotoreaktoru (umožňuje proces UVC fotolýzy, foto-Fentonovy oxidace, a fotochemické oxidace) a reverzní osmózy by mohla být ve spolupráci se stávajícím projektovým týmem postavena inovovaná ucelená automatizovaná poloprovodní jednotka pro Univerzitu Pardubice, vhodná jak pro výuku studentů environmentálního a chemického inženýrství, tak pro návrhy průmyslových technologií v rámci smluvního výzkumu. Fakultě chemicko-technologické by se tak v tomto směru významně zlepšilo výukové a výzkumně-vývojové zázemí. To považuji pro další rozvoj Ústavu environmentálního a chemického inženýrství při přechodu z měřítka laboratorních experimentů do měřítka poloprovodního a realizace průmyslově využitelných technologií za nezbytnost a výuka studentů by se tak přiblížila reálné provozní praxi.

## Literatura

1. GUARGINI, Romano. *Konec novověku: pokus o orientaci*. Praha: Vyšehrad, 1992. Váhy (Mladá fronta). ISBN 80-702-1055-9.
2. TASHIRO, Takayuki, Akizumi ISHIDA, Masako HORI, et al. Early trace of life from 3.95 Ga sedimentary rocks in Labrador, Canada. *Nature*. 2017, **549**(7673), 516-518. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/nature24019
3. PAPINEAU, Dominic, Bradley T. DE GREGORIO, James SAGAR, et al. Fossil biomass preserved as graphitic carbon in a late Paleoproterozoic banded iron formation metamorphosed at more than 550°C. *Journal of the Geological Society*. 2019, **176**(4), 651-668. ISSN 0016-7649. Dostupné z: doi:10.1144/jgs2018-097
4. DODD, Matthew S., Dominic PAPINEAU, Zhen-Bing SHE, et al. Widespread occurrences of variably crystalline <sup>13</sup>C-depleted graphitic carbon in banded iron formations. *Earth and Planetary Science Letters*. 2019, **512**, 163-174. ISSN 0012821X. Dostupné z: doi:10.1016/j.epsl.2019.01.054
5. CAPODAGLIO, Andrea G. Critical Perspective on Advanced Treatment Processes for Water and Wastewater: AOPs, ARPs, and AORPs. *Applied Sciences*. 2020, **10**(13), 1-27. ISSN 2076-3417. Dostupné z: doi:10.3390/app10134549
6. KEHRER, J.P., J.D. ROBERTSON a C.V. SMITH. Free Radicals and Reactive Oxygen Species. In: *Comprehensive Toxicology* [online]. Elsevier, 2010, 2010, s. 277-307 [cit. 2022-11-28]. ISBN 9780080468846. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-046884-6.00114-7
7. LING, Sie King, Shaobin WANG a Yuelian PENG. Oxidative degradation of dyes in water using Co<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Co<sub>2</sub>/peroxymonosulfate. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, **178**(1-3), 385-389. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2010.01.091
8. ZHIYONG, Yu, Wang WENHUA, Song LIN, Lu LIQIN, Wang ZHIYIN, Jiang XUANFENG, Dong CHAONAN a Qiu RUIYING. Acceleration comparison between Fe<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Co<sub>2</sub>/oxone for decolouration of azo dyes in homogeneous systems. *Chemical Engineering Journal*. 2013, **234**, 475-483. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2013.08.013
9. ZHANG, Yiqing, Jiefeng ZHANG, Yongjun XIAO, Victor W.C. CHANG a Teik-Thye LIM. Kinetic and mechanistic investigation of azathioprine degradation in water by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate. *Chemical Engineering Journal*. 2016, **302**, 526-534. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2016.05.085
10. LUO, Congwei, Jun MA, Jin JIANG, Yongze LIU, Yang SONG, Yi YANG, Yinghong GUAN a Daoji WU. Simulation and comparative study on the oxidation kinetics of atrazine by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> and UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. *Water Research*. 2015, **80**, 99-108. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2015.05.019
11. COSTENTIN, Cyrille, Marc ROBERT a Jean-Michel SAVÉANT. Concerted Proton–Electron Transfers: Electrochemical and Related Approaches. *Accounts of Chemical Research*. 2010, **43**(7), 1019-1029. ISSN 0001-4842. Dostupné z: doi:10.1021/ar9002812
12. ALNASHEF, Inas M., Matthew L. LEONARD, Matthew C. KITTLE, Michael A. MATTHEWS a John. W. WEIDNER. Electrochemical Generation of Superoxide in Room-Temperature Ionic Liquids. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2001, **4**(11). ISSN 10990062. Dostupné z: doi:10.1149/1.1406997
13. STOIN, Uri, Alexander I. SHAMES, Itamar MALKA, Ilana BAR a Yoel SASSON. In situ Generation of Superoxide Anion Radical in Aqueous Medium under Ambient Conditions. *ChemPhysChem*. 2013, **14**(18), 4158-4164. ISSN 14394235. Dostupné z: doi:10.1002/cphc.201300707

14. HAYYAN, Maan, Mohd Ali HASHIM a Inas M. ALNASHEF. Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications. *Chemical Reviews*. 2016, **116**(5), 3029-3085. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.5b00407
15. AI, Zhihui, Zhiting GAO, Lizhi ZHANG, Weiwei HE a Jun Jie YIN. Core–Shell Structure Dependent Reactivity of Fe and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowires on Aerobic Degradation of 4-Chlorophenol. 2013, **47**(10), 5344-5352. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es4005202
16. CAO, Menghua, Linling WANG, Li WANG, Jing CHEN a Xiaohua LU. Remediation of DDTs contaminated soil in a novel Fenton-like system with zero-valent iron. *Chemosphere*. 2013, **90**(8), 2303-2308. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2012.09.098
17. CAO, Menghua, Li WANG, Zhihui AI a Lizhi ZHANG. Efficient remediation of pentachlorophenol contaminated soil with tetrapolyphosphate washing and subsequent ZVI/Air treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2015, **292**, 27-33. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2015.03.019
18. RAKNESS, Kerwin. *Ozone in Drinking Water Treatment: Process Design, Operation, and Optimization*. 2. USA: American Water Works Association, 2015, 305 s. ISBN 978-1625760746.
19. ERIKSSON, M. *Ozone decomposition and stabilization*. Stockholm, 2005. Licentiate thesis. Department of Chemistry Royal Institute of Technology Stockholm. Dostupné z: www.diva-portal.org/diva/getDocument?urn\_nbn\_se\_kth\_diva-303-1\_\_fulltext.pdf
20. ZHANG, Chen, Yingfeng XU, Ping LU, Xiaohua ZHANG, Fangfang XU a Jianlin SHI. Capillary Effect-Enabled Water Electrolysis for Enhanced Electrochemical Ozone Production by Using Bulk Porous Electrode. *Journal of the American Chemical Society*. 2017, **139**(46), 16620-16629. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.7b07705
21. KRAFT, A, M STADELMANN, M WUNSCHKE a M BLASCHKE. Electrochemical ozone production using diamond anodes and a solid polymer electrolyte. *Electrochemistry Communications*. 2006, **8**(5), 883-886. ISSN 13882481. Dostupné z: doi:10.1016/j.elecom.2006.02.013
22. EPELLE, Emmanuel I., Andrew MACFARLANE, Michael CUSACK, et al. Stabilisation of Ozone in Water for Microbial Disinfection. *Environments*. 2022, **9**(4). ISSN 2076-3298. Dostupné z: doi:10.3390/environments9040045
23. POZNYAK, Tatyana I., Isaac CHAIREZ ORIA a Alexander S. POZNYAK. Modeling of ozonation. *Ozonation and Biodegradation in Environmental Engineering*. Elsevier, 2019, 2019, 25-56. ISBN 9780128128473. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-812847-3.00011-1
24. FÁBIÁN, István. Reactive intermediates in aqueous ozone decomposition: A mechanistic approach. *Pure and Applied Chemistry*. 2006, **78**(8), 1559-1570. ISSN 1365-3075. Dostupné z: doi:10.1351/pac200678081559
25. ESFAHANI, Mehrshad Parchei, Ian D. GATES a Alex DE VISSCHER. Kinetic Modeling of Ozone Decomposition and Peroxone Oxidation of Toluene in an Aqueous Phase Using *ab Initio* Calculations. 2019, **58**(51), 22934-22941. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.9b04960
26. LEE, Jaesang, Urs VON GUNTEN a Jae-Hong KIM. Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks. *Environ. Sci. Technol.* 2020, **54**(6), 3064-3081. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.9b07082
27. VEL LEITNER, Nathalie Karpel a Marcel DORÉ. Mécanisme d'action des radicaux OH sur les acides glycolique, glyoxylique, acétique et oxalique en solution aqueuse: Incidence sur la consommation de peroxyde d'hydrogène dans les systèmes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>UV et O<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

- Water Research*. 1997, **31**(6), 1383-1397. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/S0043-1354(96)00122-4
28. ARANDA, Elisabet, Ernest MARCO-URREA, Gloria CAMINAL, María E. ARIAS, Inmaculada GARCÍA-ROMERA a Francisco GUILLÉN. Advanced oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers (BTEX) by *Trametes versicolor*. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, **181**(1-3), 181-186. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2010.04.114
29. LIN, Shijing, Wutong DU, Laga TONG, Tao JI a Xinxin JIAO. Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol by Gd-Doped  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Under Visible Light Irradiation. *Chemical Research in Chinese Universities*. 2019, **35**(1), 120-124. ISSN 1005-9040. Dostupné z: doi:10.1007/s40242-018-8170-6
30. SIODA, Roman Edmund a Barbara FRANKOWSKA. Voltammetric oxidation of naphthalene derivatives. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2008, **612**(1), 147-150. ISSN 15726657. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2007.07.016
31. ROOK, J. J. Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters. *Water Treatment Examination*. 1974, **23**, 234-243.
32. ASPLUND, G. a A. GRIMVALL. Organohalogens in nature, more widespread than previously assumed. *Environ. Sci. Technol.* 1991, **25**, 1346-1350.
33. ÖBERG, G. The natural chlorine cycle - fitting the scattered pieces. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2002, **58**(5), 565-581. ISSN 0175-7598. Dostupné z: doi:10.1007/s00253-001-0895-2
34. JOHANSSON, Emma, Per SANDÉN a Gunilla ÖBERG. Organic Chlorine in Deciduous and Coniferous Forest Soils in Southern Sweden. *Soil Science*. 2003, **168**(5), 347-355. ISSN 0038-075X. Dostupné z: doi:10.1097/01.ss.0000070909.55992.91
35. ÖBERG, G. a P. SANDÉN. Retention of chloride in soil and cycling of organic matter-bound chlorine. *Hydrological Processes*. 2005, **19**(11), 2123-2136. ISSN 0885-6087. Dostupné z: doi:10.1002/hyp.5680
36. HOLÍK, Josef, Miroslav MATUCHA, Sándor FORCZEK a Jana HOLAKOVSKÁ. *Zastoupení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX) přirozeného původu ve vodárenské nádrži Hamry*. [online]. 1. Praha: Ústav experimentální botaniky AV ČR, 2010 [cit. 2022-12-05]
37. RAMJAUN, Sadiqua N., Ruixia YUAN, Zhaohui WANG a Jianshe LIU. Degradation of reactive dyes by contact glow discharge electrolysis in the presence of Cl<sup>-</sup> ions: Kinetics and AOX formation. *Electrochimica Acta*. 2011, **58**(11), 364-371. ISSN 00134686. Dostupné z: doi: 10.1016/j.electacta.2011.09.052
38. BAYCAN, Neval, Erwin THOMANETZ a Füsün SENGÜL. Influence of chloride concentration on the formation of AOX in UV oxidative system. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, **143**(1-2), 171-176. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2006.09.010
39. WANG, Ding, James R. BOLTON, Susan A. ANDREWS a Ron HOFMANN. Formation of disinfection by-products in the ultraviolet/chlorine advanced oxidation process. *Science of The Total Environment*. 2015, **518-519**, 49-57. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2015.02.094
40. JUUTI, S., T. VARTAINEN a J. RUUSKANEN. Formation of organochlorine compounds in kraft pulp bleaching processes. *Chemosphere*. 1996, **33**(12), 2431-2440. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/S0045-6535(96)00337-2
41. CHOI, Wonyong a Michael R. HOFFMANN. *Novel Photocatalytic Mechanisms for CHCl<sub>3</sub>, CHBr<sub>3</sub>, and CCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> - Degradation and the Fate of Photogenerated Trihalomethyl Radicals on TiO<sub>2</sub>*. 1997, **31**(1), 89-95. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es960157k

42. LEI, Wang, Zeng HUIFEN a Yu XIN. Dechlorination and decomposition of trichloroacetic acid by glow discharge plasma in aqueous solution. *Electrochimica Acta*. 2014, **115**, 332-336. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2013.10.160
43. WACŁAWEK, Stanisław, Holger V. LUTZE, Klaudiusz GRÜBEL, Vinod V.T. PADIL, Miroslav ČERNÍK a Dionysios.D. DIONYSIOU. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2017, **330**, 44-62. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2017.07.132
44. XU, Bentuo, Mohammad Boshir AHMED, John L. ZHOU a Ali ALTAEE. Visible and UV photocatalysis of aqueous perfluorooctanoic acid by TiO<sub>2</sub> and peroxymonosulfate: Process kinetics and mechanistic insights. *Chemosphere*. 2020, **243**. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2019.125366
45. CHEN, Fei, Gui-Xiang HUANG, Fu-Bing YAO, Qi YANG, Yu-Ming ZHENG, Quan-Bao ZHAO a Han-Qing YU. Catalytic degradation of ciprofloxacin by a visible-light-assisted peroxymonosulfate activation system: Performance and mechanism. *Water Research*. 2020, **173**. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2020.115559
46. JOHNSON, Richard L., Paul G. TRATNYEK a Reid O'Brien JOHNSON. *Persulfate Persistence under Thermal Activation Conditions*. 2008, **42**(24), 9350-9356. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es8019462
47. OH, Wen-Da, Zhili DONG a Teik-Thye LIM. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016, **194**, 169-201. ISSN 09263373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2016.04.003
48. DUAN, Xiaoguang, Hongqi SUN a Shaobin WANG. Metal-Free Carbocatalysis in Advanced Oxidation Reactions. *Accounts of Chemical Research*. 2018, **51**(3), 678-687. ISSN 0001-4842. Dostupné z: doi:10.1021/acs.accounts.7b00535
49. REN, Wei, Liangliang XIONG, Xuehong YUAN, Ziwei YU, Hui ZHANG, Xiaoguang DUAN a Shaobin WANG. *Activation of Peroxydisulfate on Carbon Nanotubes: Electron-Transfer Mechanism*. 2019, **53**(24), 14595-14603. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.9b05475
50. REN, Wei, Gang NIE, Peng ZHOU, Hui ZHANG, Xiaoguang DUAN a Shaobin WANG. *The Intrinsic Nature of Persulfate Activation and N-Doping in Carbocatalysis*. 2020, **54**(10), 6438-6447. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.0c01161
51. DIVYAPRIYA, G. a P.V. NIDHEESH. Electrochemically generated sulfate radicals by boron doped diamond and its environmental applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2021, **25**(3). ISSN 13590286. Dostupné z: doi:10.1016/j.cossms.2021.100921
52. SONG, Haoran, Linxia YAN, Jun MA, et al. Nonradical oxidation from electrochemical activation of peroxydisulfate at Ti/Pt anode: Efficiency, mechanism and influencing factors. *Water Research*. 2017, **116**, 182-193. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2017.03.035
53. WANG, Lingli, Xu LAN, Wenya PENG a Zhaohui WANG. Uncertainty and misinterpretation over identification, quantification and transformation of reactive species generated in catalytic oxidation processes: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2021, **408**. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2020.124436

## Seznam příloh

- P1 DUŠEK, L. *Purification of wastewater using chemical oxidation based on hydroxyl radicals*. Chemické listy **2010**, 104, (9), 846-854.
- P2 DUŠEK, L., B. HORŇÁKOVÁ a L. BALCAR. *Zařízení pro čištění odpadních vod, jeho použití a způsob čištění odpadních vod*. Česká republika. CZ 305477 B6 Patent. Uděleno 09.09.2015. Zapsáno 21.10.2015.
- P3 KOČANOVÁ, V., DUŠEK, L. *Electrochemical dissolution of steel as a typical catalyst for electro-Fenton oxidation*. Monatshefte für Chemie, **2016**, roč. 147, 5, s. 935-941.
- P4 JANÍKOVÁ, L., CHÝLKOVÁ, J., ŠELEŠOVSKÁ, R., SEDLÁK, M., VÁŇA, J., DUŠEK, L., BARTÁČEK, J. *Electrochemical behavior of plant growth stimulator 1-naphthaleneacetic acid and its voltammetric determination using boron doped diamond electrode*. Journal of Electroanalytical Chemistry, **2020**, vol. 859, s. 113855-113863.
- P5 KUČTOVÁ, G., CHÝLKOVÁ, J., VÁŇA, J., VOJS, M., DUŠEK, L. *Electro-oxidative decolorization and treatment of model wastewater containing Acid Blue 80 on boron doped diamond and platinum anodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, **2020**, vol. 863, s. 114036-114046.
- P6 PALARČÍK, J., KRUPKOVÁ, O., PEROUTKOVÁ, P., MALAŤÁK, J., VELEBIL, J., CHÝLKOVÁ, J., DUŠEK, L. *Decolorization and Oxidation of Acid Blue 80 in Homogeneous and Heterogeneous Phases by Selected AOP Processes*. Catalysts. **2022**, 12(6). ISSN 2073-4344.
- P7 DUŠEK, L., HORŇÁKOVÁ, B.; NOVOTNÝ, L. *Oxidovadla na bázi chloru při úpravě odpadních vod nepřímou elektrooxidací*. Chemické listy **2012**, 106 (11), 1054-1060.
- P8 DUŠEK, L., KOČANOVÁ, V. *Decolourization of wastewater from the production and application of Acid Blue 62*. Vlákná a textil, **2016**, 23, (3), 51-55.
- P9 KUČTOVÁ, G., MIKULÁŠEK, P., DUŠEK, L. *The role of dye's structure on the degradation rate during indirect anodic oxidation*. Monatshefte für Chemie, **2022**, 153 (3), 237-243
- P10 DUŠEK, L., KREJČOVÁ, A., HERINK, P., KOVAČ, D. *The reduction of COD in wash wastewater from regeneration of sand filters*. Waste Forum, **2018**, 11 (2), 98-107.
- P11 KUČTOVÁ, G., HERINK, P., HERINK, T., CHÝLKOVÁ, J., MIKULÁŠEK, P., DUŠEK, L. *From Lab-scale to Pilot-scale Treatment of Real Wastewater from the Production of Rayon Fiber, Process Safety and Environmental Protection*–říjen **2022** odeslaný rukopis v recenzním řízení-PSEP-D-22-03494.
- P12 KOČANOVÁ, V., DUŠEK, L. *Tradiční a elektrochemické technologie separace Cu, Pb, Zn a Cd z odpadních vod*. Chemické listy, **2016**, 110 (8), 554-562.
- P13 DUŠEK, L., KARÁSKOVÁ, A., KOČANOVÁ, V., NOVOTNÝ, L., MIKULÁŠEK, P. *Galvanostatic removal of zinc using copper cathode from waste waters of a viscose production*. Journal of Electroanalytical Chemistry, **2020**, 864, 114069-114075.
- P14 NOVOTNÝ, L., KARÁSKOVÁ, A., KUČTOVÁ, G., MIKULÁŠEK, P., DUŠEK L. *Energy consumption of direct current galvanostatic zinc removal from viscose production wastewater*. Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly **2022**, 153, 1111-1117.
- P15 KOČANOVÁ, V., CUHORKA, J., DUŠEK, L., MIKULÁŠEK, P. *Application of nanofiltration for removal of zinc from industrial wastewater*. Desalin. Water Treat., **2017**, 75, 342–347.