

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Aplikace pokročilých oxidačních procesů a membránových
procesů při čištění odpadních a procesních vod

Olga Krupková, Ing.

Prohlašuji:

Práci s názvem Aplikace pokročilých oxidačních procesů a membránových procesů při čištění odpadních a procesních vod jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše. Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Ing. Olga Krupková v. r

PODĚKOVÁNÍ

Mé poděkování patří doc. Ing. Liborovi Duškovi, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování disertační práce věnoval. Kromě toho bych ráda poděkovala Mgr. Gabriele Kuchtové, Ph.D. za pomoc, cenné rady a přátelský dohled během studia, na kterém se podílela společně s Ing. Jiřím Cuhorkou, Ph.D., kterému děkuji za spolupráci a dohled při experimentální části práce věnované nanofiltraci. V neposlední řadě děkuji prof. Ing. Petru Mikuláškoví, CSc. za poskytnutí akademického zázemí a opory u všech důležitých momentů mého studia.

ANOTACE

Teoretická část je zaměřena na odpadní vody z textilního průmyslu a na problematiku jejich čištění. Poté následuje popis separační technologie, konkrétně membránových procesů a tvorba hydroxylových radikálů pomocí pokročilých oxidačních procesů. Dále jsou zde popsány použité modelová organická barviva, která jsou obtížně biologicky odbouratelná. Práce obsahuje i podrobný popis reakční kinetiky, který byl následně i využit pro výpočty. Na teoretickou část navazuje experimentální část, která obsahuje popis zařízení, metodiku a výsledky celé práce. V závěru je shrnuta efektivita použitých procesů na odbourání syntetických barviv a jejich výhody pro aplikaci v průmyslu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Textilní odpadní vody, textilní barviva, pokročilé oxidační procesy, membránové procesy, Fentonova reakce

TITLE

Application of advanced oxidation processes and membrane processes in wastewater and process water treatment

ANNOTATION

The theoretical part is focused on wastewater from the textile industry and on the issue of its treatment. This is followed by a description of the separation technology, specifically membrane processes and the formation of hydroxyl radicals using advanced oxidation processes. Furthermore, the model organic dyes used, which are difficult to biodegrade, are described. The thesis also contains a detailed description of reaction kinetics, which was subsequently used for calculations. The theoretical part is followed by the experimental part, which contains a description of the device, methodology and results of the whole work. The conclusion summarizes the efficiency of the processes used to degrade synthetic dyes and their advantages for application in industry.

KEYWORDS

Textile wastewater, textile dyes, advanced oxidation processes, membrane processes, Fenton reaction

OBSAH

ÚVOD.....	15
TEORETICKÁ ČÁST	16
1 ODPADNÍ VODY Z TEXTILNÍHO PRŮMYSLU	16
1. 1 Řešení problému s odpadními vodami.....	17
2 POPIS ZVOLENÉHO MEMBRÁNOVÉHO PROCESU	20
2. 1 Tlakové membránové procesy obecně	20
2. 2 Základní veličiny pro popis tlakových membránových procesů.....	21
2. 3 Vliv osmotického tlaku	22
2. 4 Donannova rovnováha	23
2. 5 Koncentrační polarizace.....	24
2. 6 Nanofiltrace.....	25
2. 6. 1 Modely transportu látek nanofiltrační membránou	26
2. 7 Provoz membránových zařízení	34
3 TVORBA HYDROXYLOVÉHO RADIKÁLU	36
3. 1 Peroxid vodíku	37
3. 2 Fentonova reakce	37
3. 3 Fotochemické reakce.....	39
3. 3. 1 Absorpce světla	39
3. 3. 2 UV záření a jeho rozdělení	40
3. 3. 3 Systém UV + H ₂ O ₂	40
3. 3. 4 Foto-Fentonův proces	42
Schéma provedení foto-Fentonové reakce pro dezinfekci odpadních vod je uvedeno na obrázku 12 a způsoby tohoto provedení jsou následující:.....	43
4 MODELOVÉ ODPADNÍ LÁTKY	44
2. 1 Acid Blue 80	44
4. 2 Acid Green 25	47
4. 3 Acid Red 118.....	49
4. 4 Reactive Blue 49	50
5 REAKČNÍ KINETIKA.....	52
5. 1 Měření reakční rychlosti	52
5. 2 Určení rychlostní konstanty pro reakce 0. řádu.	52

5. 3 Určení rychlostní konstanty pro reakce 1. řádu.	53
5. 4 Určení rychlostní konstanty pro reakce 2. řádu.	54
5. 5 Určení rychlostní konstanty pro reakce pseudoprvního řádu.....	55
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	57
6 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	57
7 EXPERIMENTÁLNÍ VYBAVENÍ.....	57
7. 1 Zařízení pro nanofiltraci.....	57
7. 1. 1 Použité membrány	58
7. 2 Fotochemické zařízení	59
7. 3 Ostatní přístrojové vybavení	60
8 EXPERIMENTÁLNÍ POSTUPY	62
8. 1 Příprava roztoků modelových odpadních vod.....	62
8. 1. 1 Příprava zásobních roztoků	62
8. 2 Postupy při nanofiltraci	63
8. 2. 1 Intenzita toku demineralizované vody.....	63
8. 2. 2 Měření s nepolární látkou	63
8. 2. 3 Experiment s modelovými odpadními vodami.....	63
8. 2. 4 Vliv přídatku soli	64
8. 3 Postupy při fotochemických experiemntech	64
8. 3. 1 Měření systému UV-C.....	64
8. 3. 2 Měření systému UV-C + H ₂ O ₂	65
8. 3. 3 Foto-Fentonova oxidace	65
9 ANALYTICKÁ STANOVENÍ	66
9. 1 Spektrofotometrická stanovení.....	66
9. 1 Stanovení TOC, TN a CHSK.....	67
9. 2 Příprava vzorků pro LC-MS analýzu a provozní podmínky LC-MS analýzy	67
10 VÝSLEDKY	68
10. 1 Kalibrační závislosti modelových odpadních látek.....	68
10. 2 Nanofiltrace.....	69
10. 2. 1 Intenzita toku demineralizované vody.....	69
10. 2. 2 Experiment s glycerolem	69
10. 2. 3 Vliv koncentrace barviva RB 49	71

10. 2. 4 Vliv koncentrace barviva AB 80	73
10. 2. 5 Vliv koncentrace barviva AG 25	74
10. 2. 6 Vliv přídavku soli	75
10. 2. 7 Zanášení membrán.....	77
10. 3 Fotochemická degradace barviv v roli modelových odpadních látek	77
10. 3. 1 Reactive Blue 49.....	78
10. 3. 2 LC-MS analýza meziproduktů odbourávání barviva RB49	81
10. 3. 3 Acid Blue 80.....	84
10. 3. 4 Acid Green 25.....	86
10. 3. 5 AR 118.....	89
11 DISKUZE	92
11. 1 Aplikace membránových procesů – nanofiltrační separace vybraných organických barviv z modelových odpadních vod	92
11. 2 Aplikace pokročilých oxidačních procesů na bázi hydroxylového radikálu při čištění modelových odpadních vod	97
12 ZÁVĚR	106
13 POUŽITÁ LITERATURA	108
14 PŘÍLOHY	120

Seznam obrázků a tabulek

Obrázek 1: Techniky pro úpravu odpadních vod z textilního průmyslu	19
Obrázek 2: Schéma membránového procesu.....	20
Obrázek 3: Schéma principu osmózy	23
Obrázek 4: V levé části je schematické znázornění distribuce kationtů K a aniontů A mezi roztokem a membránou s fixními iontovými skupinami S. V pravé části se nachází Donnanův vztah a podmínka elektroneutality v roztoku a membráně, kde c je molární koncentrace iontů v rovnováze v roztoku a membráně, v^+ a v^- jsou stechiometrické koeficienty kationtů a aniontů. z_K a z_A jsou nábojová čísla kationtů a aniontů. Symbol X (kladný nebo záporný v závislosti na náboji membrány) označuje hustotu objemového náboje, který je definován jako počet molů pevných nábojů na jednotku objemu pórů.....	24
Obrázek 5: Princip koncentrační polarizace	25
Obrázek 6: Znázornění vrstev nanofiltrační kompozitní membrány [2]	26
Obrázek 7: Schéma kontinuálního membránového procesu [2].....	34
Obrázek 8: Schéma vsádkového membránového procesu [2]	35
Obrázek 9: Schéma semikontinuálního membránového procesu [2]	35
Obrázek 10: Rozložení elektronů ve druhé slupce orbitalů dvouatomových molekul kyslíku	36
Obrázek 11: Molekulární elektronové přechody podílející se na absorpci světla. S singletový spinový stav; T tripletový spinový stav; v.r. vibrační relaxace; v. k. vnitřní konverze; m. k. mezi systémové křížení.	39
Obrázek 12: Schéma provedení foto-Fentonové reakce pro dezinfekci odpadních vod	43
Obrázek 13: Strukturní vzorec barviva Acid Blue 80.....	44
Obrázek 14: Elektrooxidativní odbarvování AB 80 na bórem dopovaných diamantových	46
Obrázek 15: Strukturní vzorec barviva Acid Green 25	47
Obrázek 16: Fotokatalytická degradace AG 25 na imobilizovaných nanočásticích TiO_2 [72].	48
Obrázek 17: Strukturní vzorec barviva Acid Red 118.....	49
Obrázek 18: Strukturní vzorec barviva Reactive Blue 49	50
Obrázek 19: Procentuální odstranění CHSK různými techniky odbourávání RB49, lit [76]..	51
Obrázek 20: Vlevo závislost koncentrace na čase pro reakce nultého řádu. Vpravo – závislost koncentrace na čase pro katalyzované reakce nultého řádu [87]......	53
Obrázek 21: Závislost koncentrace výchozích látek na čase pro reakci I. Řádu [89]	54
Obrázek 22: Lineární vztah pro odvození rovnice rychlostní konstanty 2. řádu [92]	55

Obrázek 23: Exponenciální rozpady reakce 1. a 2. řádu [92].....	55
Obrázek 24: Schéma použité nanofiltrační aparatury.....	58
Obrázek 25: Schéma použité fotochemické aparatury	60
Obrázek 26: UV/VIS spektra a kalibrační závislosti absorbance na koncentraci použitých barviv získaná ve vodném prostředí při 25 °C	68
Obrázek 27: Závislosti intenzity toku permeátu na tlaku pro membrány AFC 30 a AFC 40 ..	69
Obrázek 28: Závislosti toku glycerolu na tlakovém rozdílu pro AFC 30 a AFC 40 membrány	69
Obrázek 29: Závislost pozorované rejekce na intenzitě toku permeátu pro membrány	70
Obrázek 30: Závislosti toku permeátu na tlakovém rozdílu pro AFC 30 a AFC 40 membrány pro jednotlivé koncentrace barviva RB 49	71
Obrázek 31: Závislosti toku permeátu na čase pro AFC 40 pro jednotlivé koncentrace barviva RB49, kde každý “schod“ odpovídá aplikovanému tlaku (5-30 barů).	71
Obrázek 32: Závislosti toku permeátu na čase pro AFC 30 pro jednotlivé koncentrace barviva RB49, kde každý “schod“ odpovídá aplikovanému tlaku (5-30 barů)	72
Obrázek 33: Závislost toku permeátu na tlakovém rozdílu pro AFC 40 pro jednotlivé koncentrace barviva AB80.....	73
Obrázek 34: Závislosti toku permeátu na čase pro AFC 40 pro jednotlivé koncentrace barviva AB80, kde každý “schod“ odpovídá aplikovanému tlaku (5-30 barů).....	73
Obrázek 35: Závislosti toku permeátu na čase pro AFC 40 pro koncentraci barviva AB80 25 g/l při hodnotách pH 5-7, kde každý “schod“ odpovídá aplikovanému tlaku (5-20 barů)	74
Obrázek 36: Závislost toku permeátu na tlakovém rozdílu pro AFC 40 pro jednotlivé koncentrace barviva AG25.	74
Obrázek 37: Závislosti toku permeátu na čase pro AFC 40 pro jednotlivé koncentrace barviva AG25, kde každý “schod“ odpovídá aplikovanému tlaku (5-30 barů).....	75
Obrázek 38: (A) Závislost toku permeátu na tlakovém rozdílu pro AFC 40 při koncentraci NaCl v nástríku s RB49: 0; 2,5; 5 a 10 g/l. (B) Porovnání závislosti rejekce NaCl na tlakovém rozdílu pro testované membrány při koncentraci NaCl 10 g/l. (C) Závislost rejekce soli na tlakovém rozdílu pro membránu AFC 40 a pro koncentraci NaCl 2,5; 5 a 10 g/l.....	76
Obrázek 39: (Levá strana) Závislost toku permeátu na tlakovém rozdílu pro AFC 40 při koncentraci NaCl v nástríku s AG25: 10 g/l. (Pravá strana) Závislost rejekce NaCl na tlakovém rozdílu pro membránu AFC 40 při koncentraci NaCl 10 g/l v nástríku AG25 o koncentraci 5 g/l.	76

Obrázek 40: Závislost odporu fyzikálně odstranitelných nečistot a odporu membrány na tlakovém rozdílu pro membrány AFC 30 a AFC 40	77
Obrázek 41: Závislosti aktuálních koncentrací RB49 na čase během odbarvování modelových roztoků, využívající pokročilé oxidační procesy UV-C, UV-C/H ₂ O ₂ a foto-Fentonovy reakce v závislosti na pH prostředí při 25 °C	78
Obrázek 42: Závislosti účinnosti odbarvování vodných roztoků RB49 na čase při různých hodnotách pH a reakčních systémech při teplotě 25 °C.	79
Obrázek 43: Závislost chemické oxidační účinnosti (vyjádřené jako pokles CHSK) na čase při různých hodnotách pH a reakčních systémech pro vodné roztoky RB49 při 25 °C.....	79
Obrázek 44: Účinnost mineralizace vodných roztoků RB49 při 25 °C, vyjádřená poklesem TOC v závislosti na čase, pH a zvoleném reakčním systému	80
Obrázek 45: Závislost pozorované rychlostní konstanty na pH pomocí pokročilých oxidačních procesů UV-C, UV-C/-H ₂ O ₂ a foto-Fentonové reakce při 25 °C pro: A) odbarvování vodných roztoků barviva RB49, B) chemickou oxidací RB49 vyjádřenou poklesem CHSK, C) mineralizací RB49 vyjádřenou poklesem TOC.	80
Obrázek 46: Rozklad RB49 za podmínek hydrolyzy a oxidace v přítomnosti hydroxylového radikálu	83
Obrázek 47: Závislosti účinnosti odbarvování modelové odpadní vody obsahující Acid Blue 80 v čase pro reakční systémy UV-C, UV-C/H ₂ O ₂ a foto-Fentonovu reakci. Spektrofotometrická kinetická měření byla provedena při t= 25 °C, λ _{anal} = 627 nm a v rozmezí pH mezi 3-11.....	84
Obrázek 48: Závislosti poklesu původní koncentrace (UV-C 5·10 ⁻⁵ mol/, UV-C/H ₂ O ₂ a Foto-Fentonova reakce 1·10 ⁻⁴ mol/l) na čase při odbarvování modelové odpadní vody obsahující Acid Blue 80 pro reakční systémy UV-C, UV-C/H ₂ O ₂ a foto-Fentonova reakce. Spektrofotometrická kinetická měření byla provedena při t= 25 °C, λ _{anal} = 627 nm a v rozmezí pH mezi 3-11.	84
Obrázek 49: Závislosti pozorované rychlostní konstanty prvního řádu na pH pro reakční systémy H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV-C, AB80/UV-C a UV-C/H ₂ O ₂ popisující reakční rychlosti odbarvování AB80 při, λ _{anal} = 627 nm. Účinnost oxidace AB80 při pH= 3 v pro použité reakční systémy, vyjádřená relativním snížením CHSK. Účinnost mineralizace AB80 při pH= 3, vyjádřená relativním snížením TOC. Kinetická měření byla prováděna při t= 25 °C.	85
Obrázek 50: Závislosti poklesu původní koncentrace (UV-C 3·10 ⁻⁵ mol/, UV-C/H ₂ O ₂ a Foto-Fentonova reakce 5·10 ⁻⁵ mol/l) na čase při odbarvování modelové odpadní vody obsahující Acid Green 25 pro reakční systémy UV-C, UV-C/H ₂ O ₂ a foto-Fentonova reakce.	

Spektrofotometrická kinetická měření byla provedena při $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{anal}} = 643\text{ nm}$ a v rozmezí pH mezi 3-11.	86
Obrázek 51: Závislosti účinnosti odbarvování modelové odpadní vody obsahující Acid Green 25 v čase pro reakční systémy UV-C, UV-C/H ₂ O ₂ a foto-Fentonovu reakci. Spektrofotometrická kinetická měření byla provedena při $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{anal}} = 643\text{ nm}$ a v rozmezí pH mezi 3-11.	86
Obrázek 52: Účinnosti mineralizace Acid Green 25, vyjádřená pro reakční systémy UV-C, UV-C/H ₂ O ₂ a foto-Fentonovu oxidaci relativním snížením TOC. Kinetická měření byla prováděna při $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	87
Obrázek 53: Závislosti pozorované rychlostní konstanty prvního řádu na pH pro reakční systémy H ₂ O ₂ /Fe ₂₊ /UV-C, UV-C a UV-C/H ₂ O ₂ popisující reakční rychlosti odbarvování AG25 při, $\lambda_{\text{anal}} = 643\text{ nm}$ a mineralizace AG25 vyjádřenou poklesem TOC	87
Obrázek 54: Závislosti účinnosti odbarvování modelové odpadní vody obsahující Acid Red 118 a závislosti poklesu původní koncentrace na čase pro reakční systémy UV-C, UV-C/H ₂ O ₂ . Spektrofotometrická kinetická měření byla provedena při $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{anal}} = 492\text{ nm}$ a v rozmezí pH mezi 3-11.	89
Obrázek 55: Účinnosti mineralizace Acid Red 118, vyjádřená relativním snížením TOC a závislosti pozorované rychlostní konstanty prvního řádu na pH pro reakční systémy UV-C a UV-C/H ₂ O ₂ popisující reakční rychlosti odbarvování AR118 při, $\lambda_{\text{anal}} = 492\text{ nm}$ a mineralizace AR118. Kinetická měření byla prováděna při $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	90
Obrázek 56: Na levé straně je čistý filtr ze skleněných vláken k záchytu částic nad 0,7 μm . Pravá strana obrázku zobrazuje filtr zanesený po filtrační předúpravě modelové vody, obsahující barvivo AR118 o koncentraci 0,5 g/l.	97
Obrázek 57: Adičně-eliminační mechanismus hydrolyzy RB49.....	100
Obrázek 58: Počáteční transformační produkt AG25 2-[(4-amino-9,10-dihydro-9,10-dioxo-1-antraceny)amino]-5- methylbensulfonová kyselina	103
Obrázek 59: Meziproduct degradace AG25 1-[(4-hydroxyfenyl)amino]-9,10-anthrachinon	103
Obrázek 60: Navazující produkty AG25(na levo) 1,4-diamino-5-hydroxy-9,10-anthrachinon, (na pravo) 1,4-diamino-5,8-dihydroxy-9,10-anthrachhinon.....	104
Obrázek 61: PCI Membranes data pro membrány AFC 30 a AFC 40	120

Tabulka 1: Druhy produkovaných odpadů z textilní výroby	16
Tabulka 2: Zdroje znečištění vod v různých etapách zpracování	17
Tabulka 3: Parametry membránových procesů [2, 12].....	21
Tabulka 4: Chlorované produkty stanovené pomocí LC-MS rozkladu AB 80 vzniklé.....	45
Tabulka 5: Souhrn použitých chemikálií	57
Tabulka 6: Parametry testovaných membrán.....	59
Tabulka 7: Specifikace UV/VIS spektrometru Libra S22	61
Tabulka 8: Navážky modelových odpadních látek pro přípravu roztoků.....	62
Tabulka 9: Hodnoty λ_{\max} pro zvolená modelová barviva	64
Tabulka 10: Přidávky 30% H ₂ O ₂ vůči barvivům vzhledem k 10% molárnímu nadbytku	65
Tabulka 11: Přidávky 0,5 mol/l roztoku FeSO ₄ ·7H ₂ O v molárním poměru H ₂ O ₂ :FeSO ₄ 10:166	
Tabulka 12: Přehled přípravy kalibračních roztoků barviv pro kalibrační závislosti jejich absorbance na koncentraci	66
Tabulka 13: Soubor koeficientů charakterizujících nanofiltrační membrány ACF 30 a ACF 40, vypočteno ze Spiegler-Kedemova a filmového modelu, kde σ je reflexní koeficient, ω je permeabilita, χ^2 je parametr popisující rozdíly mezi experimentálně zjištěnou rejekcí a rejekcí modelu, r_p je poloměr průměrného póru $a\Delta x/A_k$ je poměr mezi tloušťkou membrány a porozitou.	70
Tabulka 14: Přehled použitých procesů AOP a jejich mechanismů generování hydroxylového radikálu	78
Tabulka 15: Souhrn rychlostních konstant prvního řádu pro odbarvování, chemickou oxidaci vyjádřenou parametrem CHSK a mineralizací související s TOC pro barvivo RB49 jako funkce pH pro UV-C, UV-C/H ₂ O ₂ a foto-Fenton při teplotě 25 °C	81
Tabulka 16: Hlavní produkty rozkladu Reactive Blue 49 v přítomnosti síranových iontů stanovené pomocí LC-MS	82
Tabulka 17: Přehled rychlostních konstant prvního řádu pro odbarvování a mineralizaci AB80 v závislosti na pH prostředí pro různé reakční systémy při t= 25 °C	85
Tabulka 18: Souhrn rychlostních konstant pro odbarvování a mineralizací související s TOC pro barvivo AG25 jako funkce pH pro UV-C, UV-C/H ₂ O ₂ a foto-Fenton při teplotě 25 °C. ...	88
Tabulka 19: Závislosti pozorované rychlostní konstanty prvního řádu na pH pro reakční systémy UV-C a UV-C/H ₂ O ₂ popisující reakční rychlosti odbarvování AR118 při, $\lambda_{\text{anal}}= 492$ nm a mineralizace AR118 vyjádřenou poklesem TOC.	91

Seznam zkratek a symbolů

Použité zkratky

AOP	Pokročilé oxidační procesy
UV	Ultrafialové záření
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
TOC	Celkový organický uhlík
TN	Celkový dusík
BSK	Biochemická spotřeba kyslíku
VOC	Těkavé organické látky
AOX	Halogenované organické sloučeniny
MF	Mikrofiltrace
UF	Ultrafiltrace
NF	Nanofiltrace
RO	Reverzní osmóza
AB80	Acid Blue 80
AG25	Acid Green 25
RB49	Reactive Blue 49
AR118	Acid Red 118
LC-MS	Kapalinová chromatografie s hmotnostní spektrometrií

Použité symboly

ΔP	Tlakový rozdíl
P_1, P_2	Tlaky na vstupu a výstupu z membránového modulu
P_0	Tlak na permeátové straně membrány

J	Intenzita toku permeátu
v_p	Objem tekutiny, jež prochází membránou
τ	čas
A	Jednotka plochy
R	Součinitel retence
c_p	Koncentrace látky v permeátu
c_F	Koncentrace látky v nástřiku
u	Střední rychlost proudění nástřiku
Q_F	Objemový průtok nástřiku
S	Plocha
Re	Reynoldsovo kritérium
ρ	Hustota
d_h	Ekvivalentní průměr protékaného kanálu
μ	Dynamická viskozita
Sc	Schmidtovo kritérium
ν	Kinematická viskozita
D	Difuzní koeficient
Pe	Pecletovo kritérium
L	Charakteristická délka
π	Osmotický tlak
$\Delta\pi$	Rozdíl osmotických tlaků
c_i	Látková koncentrace iontu i
R	Molární plynová konstanta
T	Termodynamická teplota

g	Osmotický koeficient
J_c	Konvektivní tok separované složky
J_{CP}	Tok separované složky membránou do permeátu
c_w	Koncentrace složky na povrchu membrány
δ	Tloušťka mezní vrstvy
J_w	Intenzita objemového toku čisté vody
P_w	Permeabilita vody
l	Délka membrány
D_w	Difuzní koeficient vody v membráně
v_w	Parciální molární objem
J_s	Intenzita hmotnostního toku soli
P_s	Permeabilita soli
$D_{s,M}$	Difuzní koeficient soli v membráně
K_s	Rozdělovací koeficient soli mezi roztokem a membránou
R_{real}	Skutečná rejekce
J_i	Intenzita molárního toku iontu
$D_{i,M}$	Difuze i -tého iontu v membráně
$c_{i,M}$	Látková koncentrace i -tého iontu v membráně
x	Délková souřadnice
z_i	Nábojové číslo iontu i
F	Faradayova konstanta
Ψ	Odporové kritérium
$K_{i,c}$	Stérický koeficient pro konvekci i -té složky
$K_{i,d}$	Stérický koeficient pro difuzi i -té složky

$D_{i,0}$	Difuzní koeficient i -tého iontu při nekonečném zředění
X_d	Efektivní hustota náboje
I_c	Hustota elektrického proudu
y_i	Aktivní koeficient složky v roztoku
$y_{i,M}$	Aktivní koeficient složky v membráně
Φ	Stérický člen
$\Delta\psi_D$	Donnanův potenciál
r_i	Poloměr iontů
r_p	Poloměr pórů membrány
d	Průměr
ε_p	Relativní permitivita v póru
ε_F	Relativní permitivita v nástřiku
ΔW_i	Solvatační energetická bariéra
ε_0	Permitivita vakua
ε^*	Relativní permitivita
σ	Reflexní koeficient
P'	Lokální permeabilita rozpuštěné látky
Δx	Lineární rozměr ve směru tloušťky membrány
R_{lim}	Limitní rejekce
K_c	Koeficient pro konvekci
R_S	Rejekce soli
$c_{S,F}$	Koncentrace soli v nástřiku
$c_{B,F}$	Koncentrace barviva v nástřiku
σ_S	Reflexní koeficient soli

c^o	Jednotková koncentrace
z_B	Počet nábojů barviva
M_S	Molární hmotnost soli
M_B	Molární hmotnost barviva
E^o	Elektrochemický potenciál
λ	Vlnová délka
R_{SK}	Rejekce Spiegler-Kedemového modelu
ω	Permeabilita
$\Delta x/A_k$	Poměr mezi tloušťkou membrány a porozitou
X^2	Parametr popisující rozdíly mezi experimentálně zjištěnou rejekcí a rejekcí model

ÚVOD

Pokročilé oxidační procesy (Advanced Oxidation Processes – AOP) jsou procesy využívající silného oxidačního účinku hydroxylových radikálů k odstranění těžce rozložitelných látek. V posledních letech se kombinace UV záření a oxidantů (H_2O_2) nebo i katalyzátorů jako je Fe^{2+} se stala alternativou ke konvenční úpravě vod založené na principu adsorpce. AOP má široké uplatnění při čištění průmyslových odpadních vod, podzemních vod a průsakových vod ze skládek [1].

Membránové procesy jsou ekonomicky rovnocenná náhrada separačních procesů, kde mezi hlavními přednostmi je jejich vysoká účinnost separace při teplotě okolí, bez použití přídavných chemikálií. Dále membránové procesy vykazují nižší spotřebu energie a prostorovou nenáročnost. Princip membránových procesů spočívá ve využití selektivní, semipermeabilní membrány a zpracováváný roztok (nástrík) je přiváděn tak, aby byl v kontaktu s aktivní vrstvou membrány, kde některé komponenty membránou procházejí (permeát) a některé jsou zadržovány (retentát) [2].

Tato práce je věnována aplikaci již zmíněných procesů při čištění odpadních a procesních vod, konkrétně vod z textilního průmyslu. Roztoky modelových barviv byly podrobeny jejich degradaci za pomoci pokročilých oxidačních procesů a separaci s využitím membránových procesů. Stupeň degradace barviv byl detekován UV/VIS spektrometrií. Při praktických aplikacích je cílem degradace odpadních vod dostat pod limit CHSK_{Cr} 2000 mg/l jež odpovídá požadovaným hodnotám na odtok do veřejné kanalizace, případně pod hodnotu CHSK_{Cr} 120 mg/l pro odtok do vodoteče [3]. Při teoretickém zkoumání je však výhodné využívat modelových odpadních vod z důvodu reprodukovatelnosti měřených závislostí.

Cílem disertační práce je zjistit efektivitu membránových procesů a pokročilých oxidačních procesů při čištění textilních odpadních vod od biologicky obtížně odbouratelných komerčně dostupných barviv.

Modelová barviva použita pro tuto práci jsou Acid Blue 80 ($\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$) a Acid Green 25 ($\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$) jako zástupci kyselých barviv, azobarvivo Acid Red 118 ($\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{NaO}_6\text{S}_2$) a reaktivní barvivo Reactive Blue 49 ($\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{ClN}_7\text{Na}_3\text{O}_{11}\text{S}_3$).

TEORETICKÁ ČÁST

1 ODPADNÍ VODY Z TEXTILNÍHO PRŮMYSLU

Textilní průmysl je jedním z největších a nejsložitějších průmyslových řetězců ve zpracovatelském průmyslu. Textilní výroba vyžaduje několik fází mechanického zpracování jako je předení, pletení, tkaní, a oděvní výroba, které jsou izolované od procesů mokrého zpracování, jako je např. klížení, odšlichtování, praní, bělení, mercerování, barvení, tisk a konečná úprava, ale existuje souvislost mezi suchými procesy a po sobě jdoucími mokkými procesy zpracování. Z textilního průmyslu odchází široká škála znečišťujících látek ze všech stupňů výroby viz, tabulka 1, patří sem odpadní vody, pevné odpady a emise do ovzduší. Hlavními environmentálními problémy v textilním průmyslu jsou množství vypouštěné vody a chemická zátěž, kterou tento průmysl s sebou nese. Textilní průmysl je celkově velmi náročný na vodu. Voda se používá pro čištění surovin a pro mnohé proplachovací kroky během celého výrobního procesu. Na výrobu 1 kg textilu se průměrně spotřebuje cca 200 l vody [4, 5, 6].

Tabulka 1: Druhy produkovaných odpadů z textilní výroby

Proces	Odpadní vody	Pevné odpady	Emise
Příprava vláken	Málo nebo žádné	Zbytky vláken a obalů	Málo nebo žádné
Předení příze	Málo nebo žádné	Odpady z obalů, klížené příze a vláken	Málo nebo žádné
Dimenzování	BSK, CHSK, kovy	Odpadní vlákna, příze a obaly	VOC
Tkaní	Použité oleje	Obaly, příze, tkaniny, škarpy	Málo nebo žádné
Pletení	Málo nebo žádné	Obaly, příze, tkaniny, škarpy	Málo nebo žádné
Všívání	Málo nebo žádné	Obaly, příze, tkaniny, škarpy	Málo nebo žádné
Desizování	BSK od maziv, biocidy, antistatické sloučeniny	Obaly, příze, tkaniny, škarpy a odpady z čištění a údržby	VOC z glykolových esterů
Praní	Dezinfekční prostředky, NaOH, detergenty, oleje, rozpouštědla	Málo nebo žádné	VOC z glykolových esterů a čistících rozpouštědel
Bělení	H ₂ O ₂ , stabilizátory, vysoké pH	Málo nebo žádné	Málo nebo žádné

Požehování	Málo nebo žádné	Málo nebo žádné	Malé množství výfukových plynů z hořáků
Mercerizace	NaOH, vysoké pH	Málo nebo žádné	Málo nebo žádné
Barvení	Kovy, sůl, barvy, povrchově aktivní látky, BSK, CHSK, sulfidy, kyselost/zásaditost, rozpouštědla	Málo nebo žádné	VOC
Tisk	Suspendované pevné látky, rozpouštědla, barvy, kovy, BSK	Málo nebo žádné	Emise ze spalování ze sušící a vytvrzovací pece
Dohotovení	CHSK, nerozpuštěné látky, toxické látky, rozpouštědla	Zbytky látek a obalů	VOC, formaldehydové páry, spalovací plyny

Množství vody spotřebované v jednotlivých fázích se liší v závislosti na procesu barvení a druhu tkaniny. V práci [7] bylo zjištěno, že 38 % vody se spotřebuje během procesu bělení, 16 % při barvení, 8 % na tisk, 14 % v parním kotli a 24 % na ostatní procesy. V důsledku různých procesů je vypouštěno značné množství znečištěné vody a tato voda obsahuje velké množství barviv a dalších chemikálií, které jsou škodlivé pro životní prostředí [4, 5, 6].

1. 1 Řešení problému s odpadními vodami

Identifikace a klasifikace odpadních vod jsou v souladu se stávajícími obecnými předpisy. Obecné předpisy definují nejdůležitější látky, které jsou kontrolovány a navrhnou se soubor činností, který by měl být použit, aby bylo minimalizováno množství uvolněných nebezpečných látek. Vlastnosti textilních odpadních vod se liší a závisí na typu vyráběného textilu a použité chemikálie. Textilní odpadní voda obsahuje velké množství činidel, viz tabulka 2, které způsobují škody na životním prostředí a zdraví člověka [4, 5, 6, 8].

Tabulka 2: Zdroje znečištění vod v různých etapách zpracování

Proces	Možné znečišťující látky	Povaha odpadní vody
Desizování	Škrob, glukóza, tuky	BSK (30-50 % z celkového počtu), PVA
Bělení	Chlornan, chlór, NaOH, H ₂ O ₂ , kyseliny	silně alkalická, nízké BSK (5 % z celkový)
Mercerizace	NaOH	silně alkalická, nízké BSK (méně než 1 % z celkového počtu)

Barvení	Barviva, mořidla, sulfidy, silně kyselina octová	barevná, poměrně vysoké BSK (6 % z celkového počtu)
Tisk	Barviva, škrob, soli kovů, mořidla, olej	olejovitá, poměrně vysoké BSK
Dohotovení	Stopy škrobu, soli	méně alkalická, nízké BSK

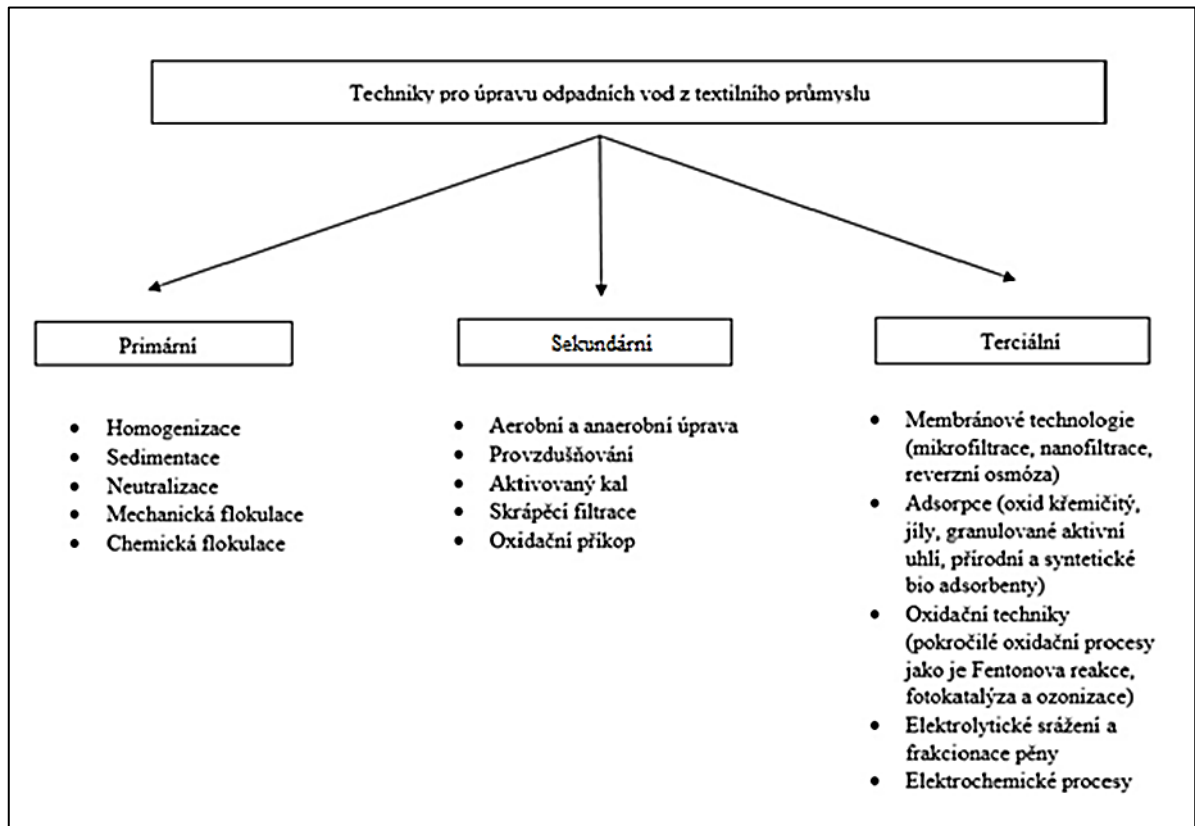
V moderní průmyslové společnosti je problém environmentální bezpečnosti spojený s odpadními vodami obvykle řešen čistírnami odpadních vod. Bohužel však neexistuje jedna univerzální technika pro čištění všech typů odpadních vod. Proto se zpracování odpadního proudu provádí různými metodami, mezi které patří fyzikální, chemické a biologické metody, řazené do vhodné technologické posloupnosti v závislosti na znečištění [4].

Existují dva způsoby čištění odpadních vod, buď přímo v textilní továrně nebo po jejich vypuštění do kanalizace. Výhoda zpracování odpadních vod přímo v textilní továrně je, že poskytuje částečné nebo úplné opětovné využití vody a čistící technologie může být navržena selektivně a na nižší objemy odpadních vod. Produkovaná odpadní voda se musí čistit od tuků, olejů, barviv a další chemikálií [4, 6].

Procesy zpracování odpadních vod lze kategorizovat na primární, sekundární a terciární techniky, viz obrázek 1. Hlavním účelem sekundárních technik je eliminovat organické znečištění, charakterizované parametrem BSK, nad rámec toho, co je dosažitelné jednoduchou sedimentací. Současně se také významně snižují emise olejů a fenolu. Součástí sekundárního čištění je rovněž eliminace či snížení koncentrace rozpuštěných a koloidních organických sloučenin a barviv přítomných v odpadní vodě. Jelikož jsou současné konvenční metody pro plnění současných emisních limitů již nedostatečné, je potřeba zařadit do čistírenských technologií efektivní terciární proces. Běžně používané procesy jsou [4, 6, 7]:

- koagulace nebo flokulace,
- membránové procesy (mikrofiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza),
- adsorpce (oxid křemičitý, jíly, granulované aktivní uhlí, přírodní a syntetické bio adsorbenty),
- oxidace (Fentonovo činidlo, fotokatalýza, pokročilé oxidační procesy, ozonizace),

- biologické čištění (aerobní a anaerobní).

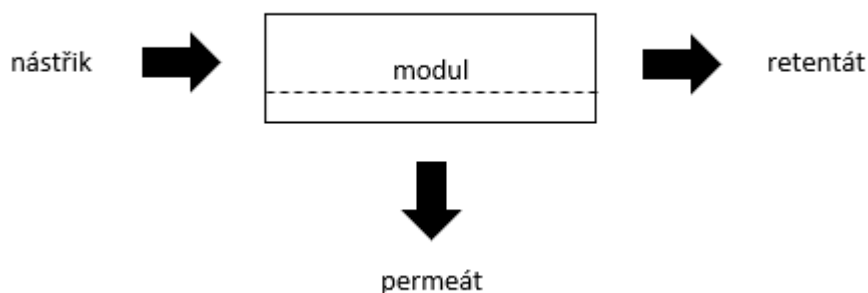


Obrázek 1: Techniky pro úpravu odpadních vod z textilního průmyslu

2 POPIS ZVOLENÉHO MEMBRÁNOVÉHO PROCESU

2. 1 Tlakové membránové procesy obecně

Tlakové membránové procesy slouží ke koncentrování nebo čištění zředěných roztoků a disperzí, kde specifickým rysem těchto procesů je využití semipermeabilní membrány jako separačního elementu, jež vykazuje vysokou selektivitu, vysokou permeabilitu a dlouhou životnost. Vysoká selektivita membrány má za následek vyšší účinnost dělení a vyšší čistotu získaných složek. Nízká selektivita vyžaduje vícestupňové provedení operace a tím se zvyšuje i ekonomická náročnost procesu. Permeabilita membrány má vliv na rychlost procesu a velikost plochy membrány. Nízkou permeabilitu sice můžeme kompenzovat větší plochou membrány, ale tím se současně zvýší i investiční náklady. Životnost membrány závisí na její mechanické, chemické a tepelné odolnosti a tím i na provozních nákladech na její údržbu. Při membránovém procesu se nástřík, přivádí tak, aby byl v kontaktu s aktivní vrstvou membrány. Komponenta, která membránou prochází se nazývá permeát a zadržená komponenta se nazývá retentát, viz. obrázek 2. Míra průniku dané komponenty neboli selektivita procesu je dána rozdílnou velikostí separovaných částic, velikostí pórů v membráně, difuzí či rozpouštěním komponent v materiálu aktivní vrstvy, rozdílnými povrchovými vlastnostmi jako je např. náboj, smáčivost atd. [2, 9, 10, 11].



Obrázek 2: Schéma membránového procesu

Tlakové membránové procesy rozdělujeme na čtyři typy separačních technik: mikrofiltrace (MF), ultrafiltrace (UF), nanofiltrace (NF) a reverzní osmóza (RO). Hnací silou transportu látek všech těchto procesů je tlakový rozdíl nad membránou a pod ní, který se liší u každé techniky. Velikost separovaných částic klesá od MF po RO. V tomto pořadí klesá i velikost pórů membrán a současně se zvyšuje odpor membrány vůči transportu hmoty. Proto

je nutné aplikovat stále vyšší tlak pro dosažení stejné intenzity toku permeátu [2, 9, 10, 11].
Přehled důležitých provozních parametrů přehledně shrnuje tabulka 3.

Tabulka 3: Parametry membránových procesů [2, 12]

Mikrofiltrace	Ultrafiltrace	Nanofiltrace/Reverzní osmóza
Velikost pórů: 0,1 – 10 μm	Velikost pórů: 1–100 nm	Velikost pórů: <2 nm/<1 nm
Osmotický tlak zanedbatelný	Osmotický tlak zanedbatelný	Osmotický tlak vysoký (1-25 · 10 ⁵ Pa)
Nízký rozdíl tlaků (<4 · 10 ⁵ Pa)	Nízký rozdíl tlaků (1-10 · 10 ⁵ Pa)	Vysoký rozdíl tlaků (10-100 · 10 ⁵ Pa)
Separace založená na rozdílné velikosti částic	Separace založená na rozdílné velikosti částic	Separace založená na rozdílné rozpustnosti a difuzivitě
Odstranění bakterií a kvasinek.	Získávání elektroforézních barev z oplachových vod.	Čištění odpadních vod z galvanizoven, textilního a papírenského průmyslu.
Čištění a sterilizace ovocných šťáv. Zahušťování oleje z olejových emulzí.	Zahušťování latexových emulzí. Zahušťování bílkovin a zpracování syrovátky.	Změkčování vod

2. 2 Základní veličiny pro popis tlakových membránových procesů

Jako první základní veličina popisující tlakové membránové procesy je především tlakový rozdíl (ΔP) viz. rovnice (1), kde P_1 a P_2 jsou tlaky na vstupu a výstupu z membránového modulu a P_0 tlak na permeátové straně membrány [2, 13].

$$\Delta P = \frac{P_1 + P_2}{2} - P_0 \quad (1)$$

Výkon či efektivita membrány jsou určeny intenzitou toku permeátu a selektivitou membrány. Intenzita toku permeátu (J) je definována jako objem tekutiny (V_P), jež prochází membránou za jednotku času (τ) vztažený na jednotku plochy (A), viz rovnice (2, lit. [2, 13]:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV_P}{d\tau} \quad (2)$$

Selektivita membrány se charakterizuje pomocí součinitele retence (R) a vyjadřuje poměr koncentrace látky v permeátu (c_P) ke koncentraci látky v nástřiku (c_F), viz rovnice (3) [2, 13].

$$R = \frac{c_F - c_P}{c_F} = 1 - \frac{c_P}{c_F} \quad (3)$$

K popisu tlakových membránových procesů se využívají i jiné veličiny, například střední rychlost proudění nástřiku u uvedený v rovnici (4), Reynoldsovo kritérium Re , jehož vyjádření lze napsat vztahem (5), Schmidtovo kritérium Sc dle vztahu (6) a Pecletovo kritérium Pe uvedené v rovnici (7) [13].

$$u = \frac{Q_F}{S} \quad (4)$$

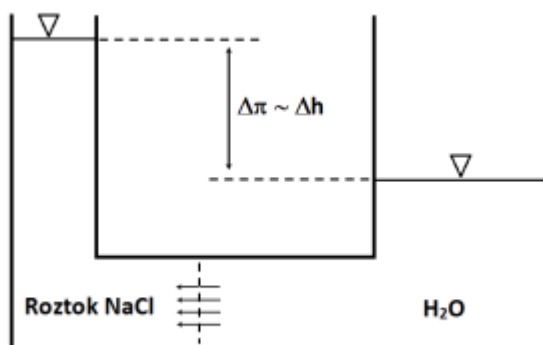
$$Re = \frac{\rho d_h u}{\mu} \quad (5)$$

$$Sc = \frac{v}{D} \quad (6)$$

$$Pe = \frac{Lu}{D} = ReSc \quad (7)$$

2. 3 Vliv osmotického tlaku

Vliv osmotického tlaku π se projevuje při separaci iontů, kdy rozpouštědlo proniká přes polopropustnou membránu z místa s nižší koncentrací (vyšší chemický potenciál) do místa s vyšší koncentrací (nižší chemický potenciál), tj. ve snaze vyrovnat koncentrační gradient se tento jev projeví rozdílem osmotických tlaků $\Delta\pi$, jak je uvedeno na obrázku 3 [13, 14, 15].



Obrázek 3: Schéma principu osmózy [13]

Pro ideální roztok a silný elektrolyt lze použít van't Hoffovu rovnici (8) a pro neideální roztoky se používá tzv. osmotický koeficient g , který je definován rovnicí (9) [13, 16].

$$\pi = \sum_i c_i RT \quad (8)$$

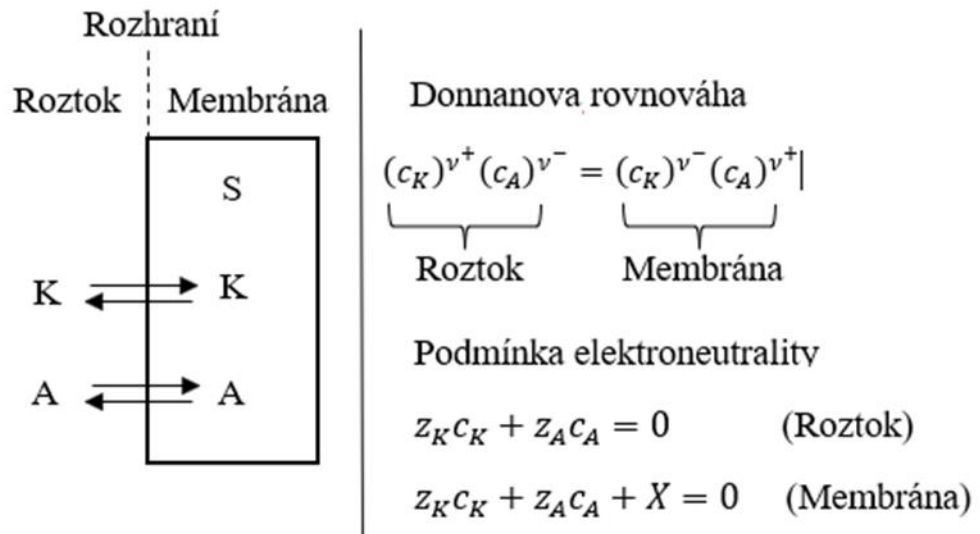
$$g = \frac{\pi_{skut}}{\pi_{teor}} \quad (9)$$

Osmotický tlak pro roztok NaCl se dá vyjádřit rovnicí (10), kde je osmotický koeficient funkcí koncentrace.

$$\pi = 2gc_{NaCl}R \quad (10)$$

2. 4 Donannova rovnováha

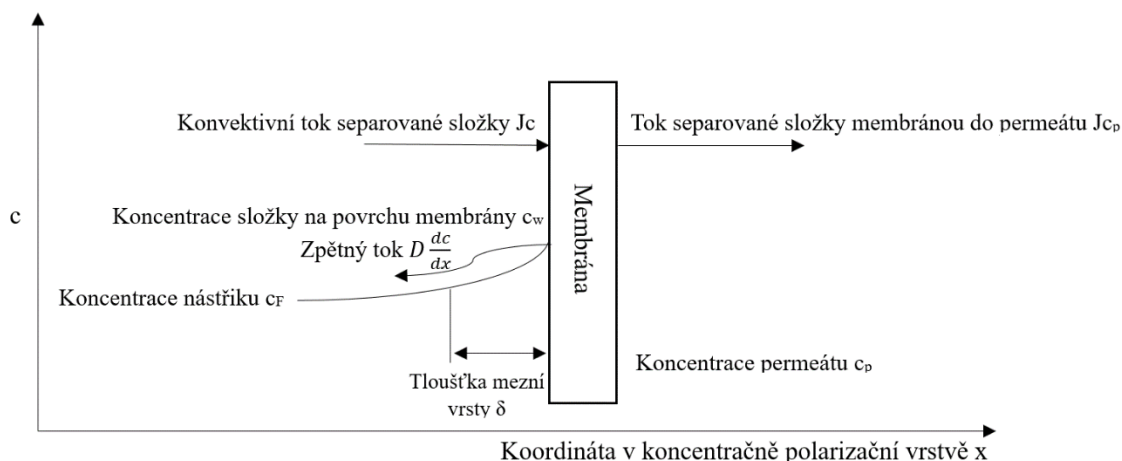
Donnanova rovnováha (která může být také označována jako Gibbs-Donnanova rovnováha) popisuje rovnováhu, která existuje mezi dvěma roztoky, které jsou odděleny membránou. Membrána je konstruována tak, že umožňuje průchod určitých nabitých složek (iontů) roztoků. Membrána však neumožňuje průchod všech iontů přítomných v roztocích a je tak selektivně propustnou membránou. Důsledkem selektivní permeability membránové bariéry je vývoj elektrického potenciálu mezi dvěma stranami membrány. Tento jev se projevuje u nanofiltrace, kde selektivní vrstva na membráně nese záporný náboj. Např. při separaci roztoku soli elektrický efekt způsobí, že ion se stejným nábojem jako membrána bude odpuzován a vzhledem k zákonu elektroneutality, viz obrázek 4 neprojde membránou ani ion opačně nabitý. Membrána je takto schopna zadržet částice s menším průměrem, než je průměr pórů membrány [17, 18, 19].



Obrázek 4: V levé části je schematické znázornění distribuce kationtů K a aniontů A mezi roztokem a membránou s fixními iontovými skupinami S. V pravé části se nachází Donnanův vztah a podmínka elektroneutality v roztoku a membráně, kde c je molární koncentrace iontů v rovnováze v roztoku a membráně, v^+ a v^- jsou stechiometrické koeficienty kationtů a aniontů. z_K a z_A jsou nábojová čísla kationtů a aniontů. Symbol X (kladný nebo záporný v závislosti na náboji membrány) označuje hustotu objemového náboje, který je definován jako počet molů pevných nábojů na jednotku objemu pórů.

2. 5 Koncentrační polarizace

Koncentrační polarizace je jev, kdy dochází ke zvyšování koncentrace separované složky na povrchu membrány, který vyvolává zpětný tok této složky do nástřikového proudu. Za určitou dobu se ustanoví rovnováha mezi konvektivním tokem složky k membráně a difuzním tokem od membrány, jako je to znázorněné na obrázku 5 [2, 20, 21].



Obrázek 5: Princip koncentrační polarizace

Dle rovnice (11) je konvektivní tok je roven součtu toku složky permeátu a zpětného difuzního toku, kde D je difuzní koeficient [2].

$$Jc = Jc_p + D \frac{dc}{dx} \quad (11)$$

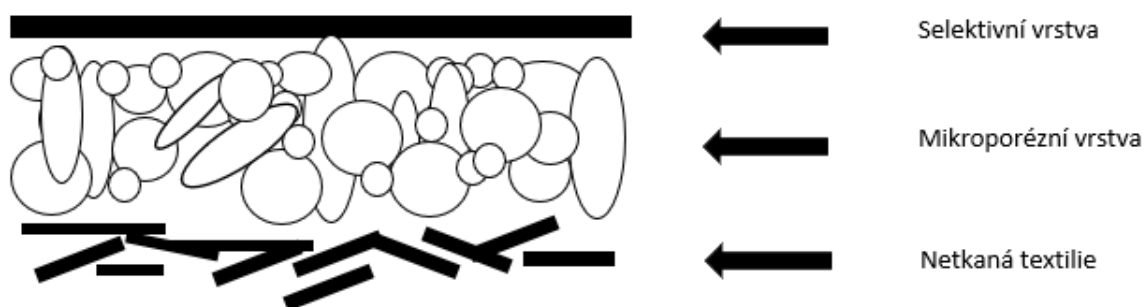
Separací proměnných a následnou integrací v mezích 0 až δ a c_F až c_w lze získat vztah pro intenzitu toku permeátu ve tvaru rovnice (12). Poměr D/δ je koeficient přestupu hmoty.

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{c_w - c_p}{c_F - c_p} \quad (12)$$

2. 6 Nanofiltrace

Při nanofiltraci se oddělují organické látky s nízkou molekulovou hmotností a vícevalentní ionty od jednovalentních. Aplikované tlaky se pohybují od $10-40 \cdot 10^5$ Pa. Na rozdíl od reverzní osmózy lze nanofiltraci provozovat při nižších tlacích s vyšší intenzitou toku permeátu. Tloušťka aktivní vrstvy se pohybuje pod $1 \mu\text{m}$, a je vyžadováno, aby byla co nejmenší. Náboj membrám a pH prostředí ovlivňují separační schopnosti nanofiltračních membrán [22].

Selektivní vrstva NF membrán je porézní, póry jsou však malé (<2 nm). Materiály vhodné pro nanofiltrační membrány jsou hydrofilní polymery, nejčastěji se používají kompozitní membrány s polyamidovou selektivní vrstvou, jejíž řez je znázorněn na obrázku 6 či s kationtově selektivní vrstvou (obvykle sulfonovaný polysulfon). Selektivní vrstva nese silný záporný náboj [2, 13, 22, 23, 24].



Obrázek 6: Znázornění vrstev nanofiltrační kompozitní membrány [2]

2. 6. Modely transportu látek nanofiltrační membránou

U transportu látek nanofiltračními membránami se pojednává o difuzi látek a difuzních koeficientech. Modely popisující transport látek NF membránou jsou modely rozpouštění-difuze, Donnanův sterický model, dielektrická exkluze a modely založené na nerovnovážné termodynamice. Tyto modely jsou detailně popsány následovně [2, 13, 25, 26]:

Model rozpouštění-difuze

Zde dochází k rozpouštění složek (předpokládejme binární systém NaCl a voda) do povrchu a pak složky difundují membránou na základě gradientů chemických potenciálů, jež jsou výsledkem koncentračních a tlakových rozdílů v membráně. Intenzita toku permeátu pro tento systém lze vyjádřit pomocí rovnic (16-17), kde J_w je intenzita objemového toku čisté vody, P_w je permeabilita vody, l – délka membrány, Δp - rozdíl tlaků, $\Delta\pi$ – je rozdíl osmotických tlaků, D_w - difuzní koeficient vody v membráně, c_w – koncentrace složky na povrchu membrány, v_w – parciální molární objem [2, 13, 27, 28].

$$J_w = \frac{P_w}{l} (\Delta p - \Delta\pi) \quad (13)$$

$$P_w = \frac{D_w c_w v_w}{RT} \quad (14)$$

Intenzita toku soli je pak dána vztahem dle rovnice (15), kde P_S je permeabilita soli, která se dá vyjádřit rovnicí (16) a kde $D_{S,M}$ je difuzní koeficient soli v membráně, K_S - rozdělovací koeficient soli [2].

$$J_S = \frac{P_S}{l}(c_W - c_P) \quad (15)$$

$$P_S = D_{S,M}K_S \quad (16)$$

Pomocí předcházejících rovnic lze získat skutečnou rejekci jako funkci tlaku dle rovnice (17).

$$R_{real} = \left(1 + \frac{P_S}{lJ_W}\right)^{-1} = \left[1 + \left(\frac{P_S}{P_W}\right)\left(\frac{1}{\Delta p - \Delta \pi}\right)\right]^{-1} \quad (17)$$

Donnanův sterický model

Tento model bere v úvahu porézní, homogenní, nabitý povrch membrány, který je charakterizován průměrem pórů membrány r_p , efektivní tloušťkou membrány δ , efektivní hustotou náboje X_d . Transport iontů je zde popsán Nernstovou-Planckovou rovnicí viz rovnice (18). Členy na pravé straně rovnice reprezentují transport způsobený difúzí, elektrickým gradientem a konvektivní tokem, kde J_i - intenzita toku i -tého iontu, $K_{i,c}$ - koeficient vyjadřující sterickou zábranu přestupu iontů membránou (závisí na poměru poloměrů iontů a pórů membrány, λ) [29, 30]

$$J_i = -D_{i,M} \frac{dc_{i,M}}{dx} - \frac{z_i c_{i,M} D_{i,M}}{RT} F \frac{d\psi}{dx} + K_{i,c} c_{i,M} J \quad (18)$$

Pro difuzivitu i -tého iontu v membráně dále platí rovnice (18).

$$D_{i,M} = K_{i,d} D_{i,0} \quad (19)$$

kde $D_{i,M}$ je difuzivita i -tého iontu v membráně, $D_{i,0}$ - difuzivita i -tého iontu v roztoku při nekonečném zředění a $K_{i,d}$ opět koeficient pro stericou zábranu přestupu iontů membránou [13, 29, 30].

Rovnici je možné řešit s podmínkou elektroneutality v roztoku dle rovnice (20), kde c_i je koncentrace i -tého iontu v roztoku a v membráně podle rovnice (2), kde $c_{i,M}$ je koncentrace i -tého iontu v membráně a $-X_d$ je efektivní hustota náboje, a dále s podmínkou nulového elektrického proudu, viz. rovnice (22), literatura [2].

$$\sum_{i=0}^n z_i c_i = 0 \quad (20)$$

$$\sum_{i=0}^0 z_i c_{i,M} = -X_d \quad (21)$$

$$I_c = F \sum_{i=1}^n z_i J_i = 0 \quad (22)$$

Koncentrace v roztoku a v membráně jsou vzájemně svázány Donnanovým rozdělovacím mechanismem podle rovnice (23), kde $\Delta\psi_D$ je Donnanův potenciál, y_i , $y_{i,M}$ jsou aktivní koeficienty složky v membráně, resp. v roztoku a Φ je sterický člen, pro který platí $\phi = \phi(\lambda)$ [2, 18].

$$\left(\frac{y_{i,M} c_{i,M}}{y_i c_i} \right) = \Phi \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \Delta\psi_D\right) \quad (23)$$

Pro sterický člen, který je funkcí $\phi = \phi(\lambda)$, se tato závislost vyjadřuje pomocí poměru velikosti iontu k velikosti póru dle rovnic (24) a (25):

$$\Phi_i = (1 - \lambda_i)^2 \quad (24)$$

$$\lambda_i = \frac{r_i}{r_p} \quad (25)$$

Pro rozmezí $0 < \lambda_i \leq 0,8$ platí rovnice (26) a (27) [2]:

$$K_{i,c} = 1,0 + 0,054\lambda_i - 0,988\lambda_i^2 + 0,441\lambda_i^3 \quad (26)$$

$$K_{i,d} = 1,0 - 2,30\lambda_i + 1,154\lambda_i^2 + 0,224\lambda_i^3 \quad (27)$$

Pro rozmezí $0,8 < \lambda_i \leq 1$ platí rovnice (28) a (29) [2].

$$K_{i,c} = -6,830 + 19,348\lambda_i - 12,518\lambda_i^2 \quad (28)$$

$$K_{i,d} = -0,105 + 0,318\lambda_i - 0,213\lambda_i^2 \quad (29)$$

Pro řešení transportu hmoty dle Nernstovy-Planckovy rovnice se nejdříve musí určit koncentrace na membráně dle rovnice elektroneutality a koncentrace nástríku. Dále se rovnice integruje přes tloušťku membrány. Ze získaných hodnot koncentrací lze vypočítat pomocí rovnic koncentrace složek v permeátu a tuto vypočítanou hodnotu porovnat s první hodnotou, která byla zvolená a výpočet dále opakovat [2, 13].

Pomocí Donnanova stérického modelu byla zkoumána závislost náboje membrány na pH, koncentraci a typu soli. Náboj membrány je určen hlavně hodnotou pH v roztoku kvůli disociaci funkčních skupin materiálu membrány. V práci [22] je uvedeno, že membrána dosáhne nejnižší rejeckce v binární směsi (tzv. izoelektrický bod), kdy je náboj nulový. Jakmile má membrána jakýkoli náboj, brání průchodu stejně nabitého iontu a díky podmínce elektroneutality neprojde membránou ani opačně nabitý ion. Náboj membrány se mění dle koncentrace solí v roztoku, jelikož dochází k adsorpci solí na povrchu membrány,

kde se nejprve adsorbují anionty (nižší hydratační poloměr), jakmile koncentrace soli přesáhne určitou hranici, začnou se adsorbovat i kationty. A tak poklesne absolutní hodnota náboje membrány [29, 30].

Závislost hustoty náboje membrány se popisuje Freudlichovou izotermou podle rovnice (30).

$$X_d = r(c_F)^S \quad (30)$$

Za předpokladu, že roztok v póru má nižší relativní permitivitu, lze Fredlichovu izotermu rozšířit o člen vyjadřující její změnu, jak je uvedeno v rovnici (31) [29, 30].

$$X_d = r(c_F)^d \sqrt{\frac{\varepsilon_P}{\varepsilon_F}} \quad (31)$$

Model dielektrické exkluze

Model dielektrické exkluze je v podstatě rozšířením Donnanova sterického modelu. Rovnici 18 lze za podmínky elektroneutrality a nulového proudu přepsat do tvaru rovnic (32) a (33) pro vyjádření gradientu potenciálu [2].

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{\sum_{i=1}^n z_i \frac{J_W}{D_{i,m}} (K_{i,c} c_{i,M} - c_{i,P})}{\frac{F}{RT} \sum_{i=1}^n z_i^2 c_{i,M}} \quad (32)$$

$$\frac{dc_{i,M}}{dx} = \frac{J_W}{D_{i,M}} (K_{i,c} c_{i,M} - c_{i,P}) - \frac{z_i c_{i,M} F}{RT} \frac{d\psi}{dx} \quad (33)$$

Podle dielektrické exkluze je rejekce iontů způsobena rozdílem dielektrických vlastností na rozdíl od Donnanově sterického modelu. Rozdíl dielektrických vlastností může být například

mezi nástřikem a roztokem uzavřeným v póru membrány. Uskutečnění dielektrické exkluze nastává mezi ionty v pórech membrány a materiálem membrány, nebo z interakce iontů a tzv. imaginárních nábojů. Tato interakce nastává tehdy, když vzniknou elektrostatické interakce mezi náboji iontů a nábojem indukovaným ionty na rozhraní prostředí o různých permitivitách. Relativní permitivita roztoku v póru ϵ_p je větší než v materiálu membrány. Zde je vidět rozdíl oproti Donnanově mechanismu, kde není žádné ovlivnění typem náboje iontů v roztoku [31, 32, 33].

Další způsob uskutečnění dielektrické exkluze nastává změnou relativní permitivity roztoku uvnitř póru vytvořením polarizované vrstvy na povrchu póru.

Rozdělení iontů na rozhraní nástřik/membrána dle rovnice 23 lze pro model dielektrické exkluze upravit na tvar rovnice 34 kde ΔW_i je solvatační energetická bariéra [2, 13, 33]

$$\frac{c_{i,M}}{c_i} = \Phi_i \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \Delta\psi_D\right) \exp\left(-\frac{\Delta W_i}{kT}\right) \quad (34)$$

Solvatační energetická bariéra může být vyjádřena pomocí Bornova modelu, viz rovnice (35). Kde e je elementární náboj, ϵ_0 permitivita vakua a ϵ_F , ϵ_p relativní permitivity v nástřiku (v póru) [2, 13].

$$\Delta W_i = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(\frac{1}{\epsilon_p} - \frac{1}{\epsilon_F}\right) \quad (35)$$

Pokud předpokládáme stěnu póru pokrytou vrstvou orientovaných molekul vody o tloušťce d . relativní permitivitě ϵ^* a vnitřní část póru má relativní permitivitu nástřiku, lze vyjádřit ϵ_p rovnicí (36) [2]

$$\epsilon_p = \epsilon_F - 2(\epsilon_F - \epsilon^*) \left(\frac{d}{r_p}\right) + (\epsilon_F - \epsilon^*) \left(\frac{d}{r_p}\right)^2 \quad (36)$$

Model založený na nerovnovážné termodynamice

V tomto modelu lze vyjádřit transport rozpuštěné látky membránou jako součet difuzního a konvektivního toku. Hnací silou pro difuzní tok je koncentrační gradient a rozdíl tlaků nad membránou a pod ní je hnací silou konvektivního toku. Tok složek lze popsat rovnicemi (37) a (38), kde P_w je permeabilita čisté vody a P je permeabilita rozpuštěné látky [34].

$$J_w = P_w(\Delta p - \sigma \Delta \pi) \quad (37)$$

$$J_s = P(c_w - c_p) + (1 - \sigma)J_w c \quad (38)$$

Pro vysoké koncentrace na obou stranách membrány je uvažována rovnice (38) v diferenciálním tvaru pak rovnice (39). P' v rovnici je lokální permeabilita rozpuštěné látky, kde platí rovnice (40), x v této rovnici je lineární rozměr ve směru tloušťky membrány [34].

$$J_s = P' \left(\frac{dc}{dx} \right) + (1 - \sigma)J_w c \quad (39)$$

$$P' = P \Delta x \quad (40)$$

Po integraci rovnice (39) přes celou tloušťku membrány získáme vztah pro skutečnou rejekci, viz rovnice (41) [2, 13].

$$R_{real} = 1 - \frac{c_p}{c_w} = \frac{\sigma \left(1 - \exp\left(-\frac{1-\sigma}{P} J_w\right) \right)}{1 - \sigma \exp\left(-\frac{1-\sigma}{P} J_w\right)} \quad (41)$$

Difuzní tok lze zanedbat, vzhledem k tomu, že se dosahuje limitní hodnoty σ při nekonečně velkých průtocích permeátu. Rejekce roste s rostoucím průtokem permeátu. Reflexní koeficient σ charakterizuje podíl konvekce, kde maximální hodnota tohoto koeficientu ($\sigma = 1$) udává, že naopak transport hmoty konvektivním tokem je eliminován. Pro limitní rejekce $R_{lim} = \sigma$ při nekonečně velkých průtocích platí rovnice (42), lit. [2, 13, 34].

$$R_{lim} = \sigma = 1 - \Phi K_C \quad (42)$$

Vyhodnocením experimentální závislosti rejekce na intenzitě průtoku permeátu $R = f(J_W)$ získáme parametry pro rovnici (41). Parametr P_W se získá vyhodnocením závislosti $J_W = f(\Delta p)$ pro čistou vodu. Rovnice (37) tak přechází na tvar rovnice (43), lit. [2].

$$J_W = P_W \Delta p \quad (43)$$

Ačkoliv byl tento model odvozen především pro binární směsi nenabitých částic, byl tento model aplikován na systém voda-barvivo-sůl. Rejekce soli pro tento systém lze vyjádřit rovnicí (44), která byla rozšířena o závislost permeability soli na koncentraci a kde z_B je počet nábojů aniontu barviva za předpokladu úplné disociace [13].

Parametry α , β , ω lze získat vyhodnocením experimentální závislosti rejekce NaCl na koncentraci NaCl ($c_{S,F}$) a na intenzitě toku permeátu pro danou koncentraci barviva ($c_{B,F}$). Závislost reflektivního koeficientu σ na koncentraci je pak ve tvaru rovnic (44) a (45), kde ω a θ jsou parametry závislosti a c^0 jednotková koncentrace [2, 35].

$$R_S = 1 - \frac{(1-\sigma_S) \left(1 + \frac{z_B M_S c_{B,F}}{M_B c_{S,F}}\right)^{0,5}}{1 - \sigma_S \exp\left(\frac{(\sigma_S - 1) J_W}{\alpha_S c_{S,F}^\beta c^0 - \beta}\right)} \quad (44)$$

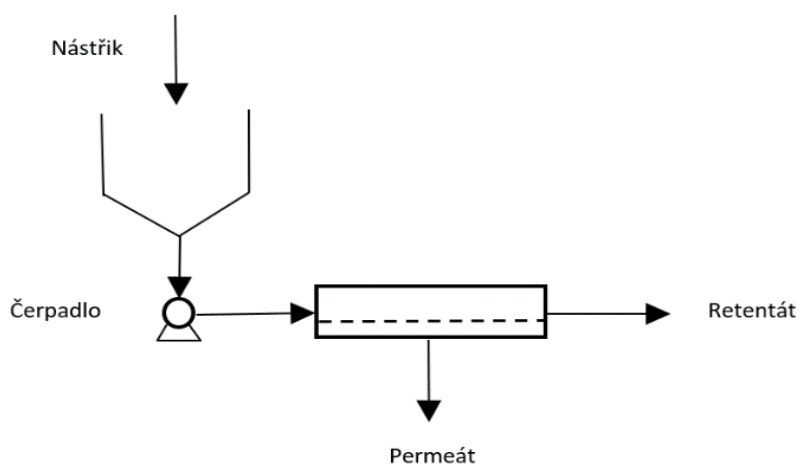
$$\sigma = 1 - \omega \left(\frac{c_{S,F}}{c^0}\right)^\theta \quad (45)$$

2. 7 Provoz membránových zařízení

Membránová zařízení se skládají z membránového modulu, čerpadla, nádrže na nástřik a permeát, výměníku tepla, potrubí, armatur a měřících zařízení jako jsou tlakoměry, teploměry, měřiče průtoku nástřiku a permeátu. Provoz membránových zařízení je prováděn třemi způsoby: kontinuálně, vsádkově a semikontinuálně [2, 36, 37, 38].

- *Kontinuální provoz*

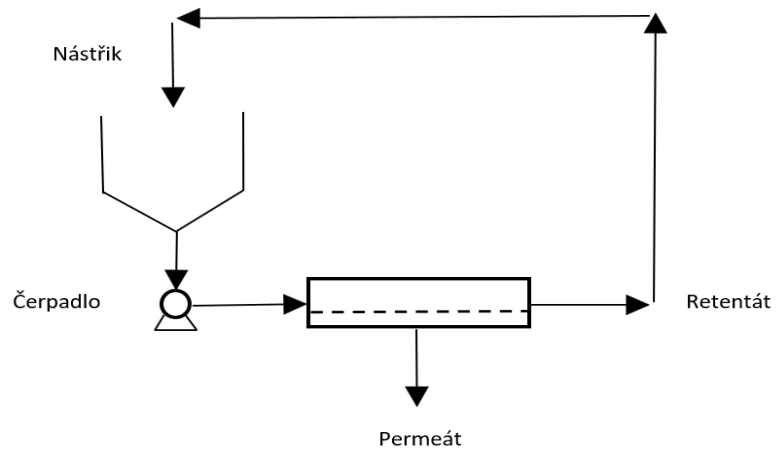
Nástřik proudí podél povrchu membrány a permeát odtéká v kolmém směru na vstupní proud, viz obrázek 7. Při tomto způsobu je omezena tvorba filtračního koláče.



Obrázek 7: Schéma kontinuálního membránového procesu [2]

- *Vsádkový provoz*

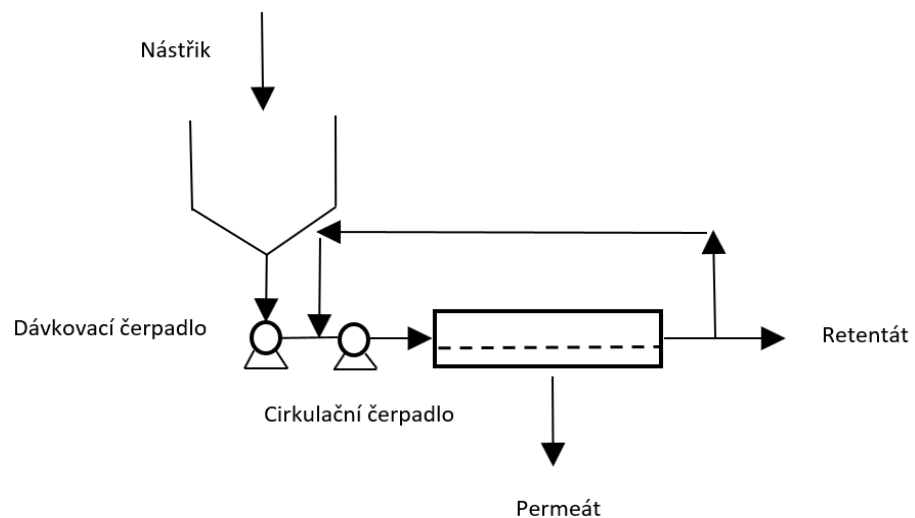
Jednoduchý způsob používaný u laboratorních a poloprovozních zařízení. Dochází zde k rychlému zahuštění výchozího roztoku, viz obrázek 8.



Obrázek 8: Schéma vsádkového membránového procesu [2]

- *Semikontinuální provoz*

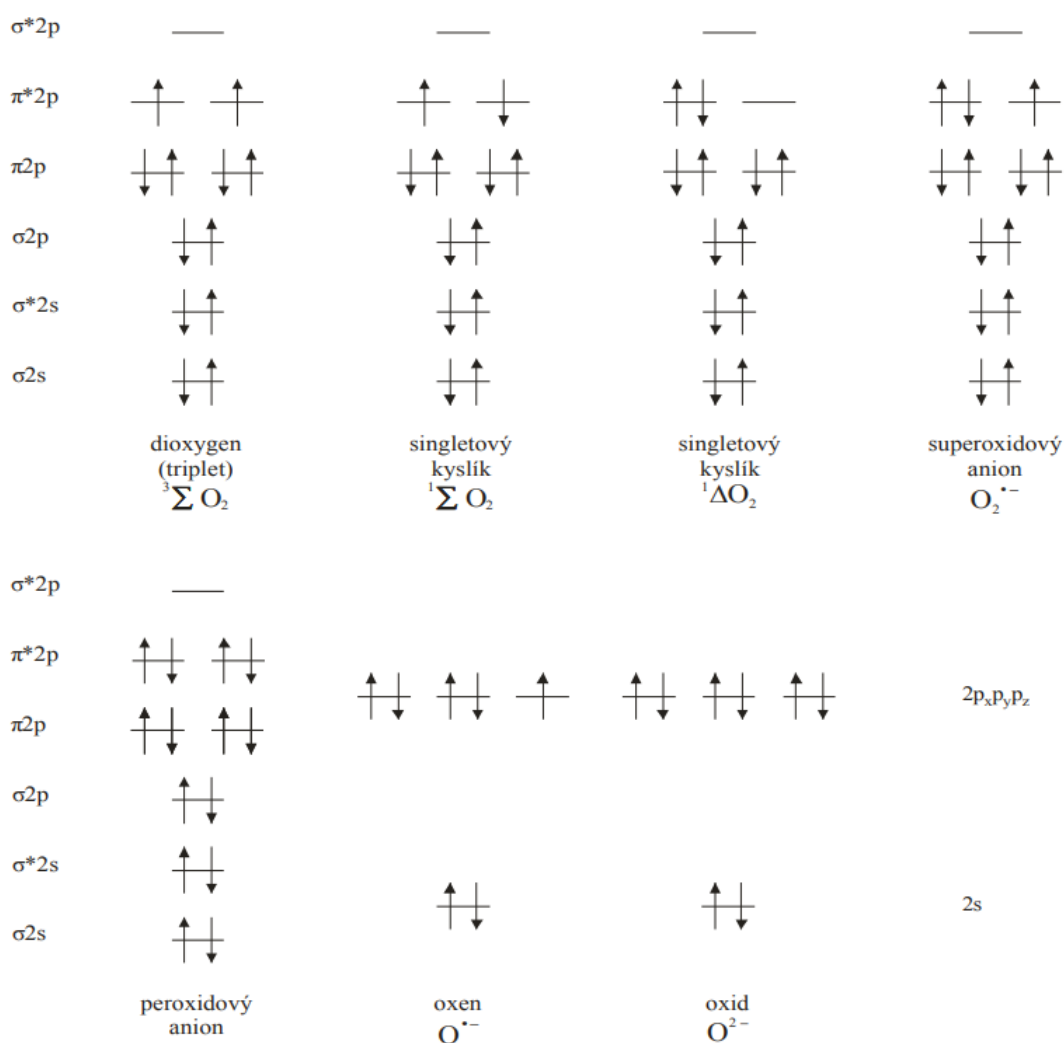
Jedná se o průtokový modul s recirkulací retentátu, viz obrázek 9, kde cílem je zabezpečení dostatečné rychlosti proudění nad membránou. Výtěžek permeátu je možné zvýšit sériovým zapojením modulů a výkon jednotky se zvyšuje paralelním zapojením modulů.



Obrázek 9: Schéma semikontinuálního membránového procesu [2]

3 TVORBA HYDROXYLOVÉHO RADIKÁLU

Hlavním zdrojem volných radikálů obecně je molekulový kyslík, který má vlastnosti radikálu, vzhledem ke dvěma nepárovým valenčním elektronům. Snadno se mění v reaktivní formy kyslíku při dodání energie či odebrání/přidání elektronů. Existují další typy kyslíku, které se zúčastní na tvorbě radikálu, jako jsou singletový a tripletový kyslík, které se od sebe liší směrem spinu, jak je uvedeno na obrázku 10 [39, 40, 41].



Obrázek 10: Rozložení elektronů ve druhé slupce orbitalů dvouatomových molekul kyslíku [41]

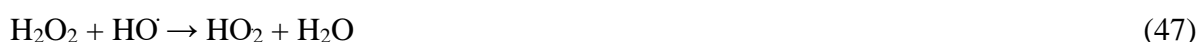
3. 1 Peroxid vodíku

Peroxid vodíku je silným oxidačním činidlem s účinky v kyselém prostředí, kde poskytuje standartní elektrochemický potenciál $E^\circ = 1,78 \text{ V}$. Má schopnosti vystupovat v roli prekurzoru výše zmíněného hydroxylového radikálu HO [42].

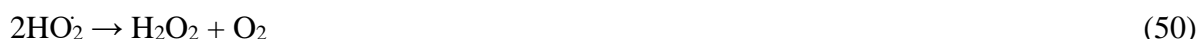
Popis tvorby hydroxylového radikálu jednoelektronovou redukcí je popsán dle rovnice (46):



Tvorba hydroxylových radikálů dále probíhá v propagačním stupni dle rovnic (47–48):



Vedle šíření hydroxylového radikálu nastává rovněž jeho zánik v terminační fázi, kterou popisují rovnice (49-51):



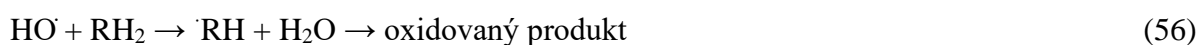
3. 2 Fentonova reakce

Fentonův proces je jeden za zástupců AOP využívající Fe^{2+} jako katalyzátor. Peroxid vodíku se v kyselém prostředí redukuje za pomoci železnatých iontů, a tak vznikají hydroxylové radikály. H_2O_2 se v přítomnosti Fe^{3+} katalyticky rozkládá za současné obnovy Fe^{2+} , který opět reaguje s H_2O_2 dle rovnic (52-54), lit. [43]:



Fe^{2+} se oxiduje v přebytku H_2O_2 na Fe^{3+} během několika sekund. Nevýhodou tohoto procesu je tvorba Fe^{3+} , jež při úpravě odpadních vod vytváří železitý kal, který je nutno dále separovat [43].

Organické substráty jsou oxidovány Fentonovou reakcí po vygenerování $\text{HO}\cdot$, či vznikem organického radikálu, doprovázeného transferem protonu, dle rovnic (55) a (56), lit. [44, 45, 46].



V obou rovnicích jsou organické volné radikály vytvářeny jako přechodné meziproducty. Intermediální radikály jsou dále oxidovány Fe^{3+} ionem, kyslíkem, peroxidem vodíku a $\text{HO}\cdot$ za vzniku konečného, stabilního, oxidovaného produktu, např. dle rovnic (57) a (58), lit. [44, 45, 46].



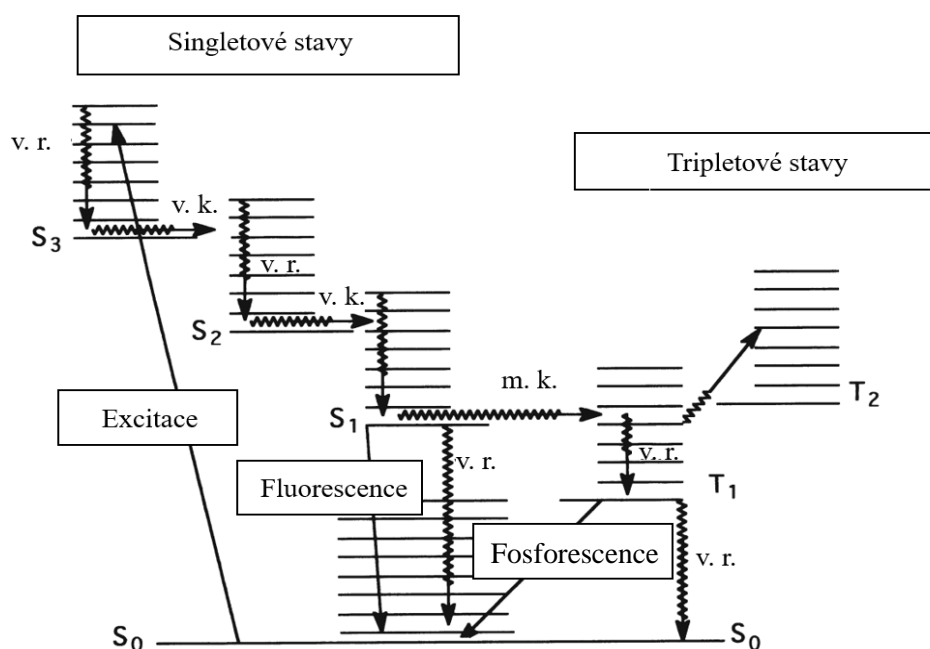
Pokud se přidá stopová množství Fe^{3+} vzhledem k peroxidu vodíku, pak anion peroxidu vodíku působí jako redukční činidlo a nastává regenerace železnatých iontů a tím se zahájí nová reakční sekvence, viz rovnice 53-54). Železnaté ionty vznikají také dle rovnice (57) [46].

3. 3 Fotochemické reakce

3. 3. 1 Absorpce světla

První zákon fotochemie, připisovaný Grotthusovi a Draperovi na počátku 19. století uvádí, že pokud systém neabsorbuje světlo, nedojde k fotochemickým změnám. V důsledku toho je absorpce dopadajícího záření základní událostí za veškerou fotochemii životního prostředí.

I když první zákon fotochemie říká, že světlo musí být absorbováno, aby ovlivnilo fotochemickou změnu, veškeré světlo, které je absorbováno, nepřispívá k fotochemickým reakcím. Když je světelná energie absorbována, dochází k elektronovému přechodu, který zvedne elektron z jednoho orbitalu na další o vyšší energii. Jakmile je molekula "nabita energií", rychle se vrátí do svého základního stavu různými cestami. Obecně platí, že cesty, které jsou k dispozici, aniž by to vedlo k chemické reakci, zahrnují vnitřní přeměnu (ztrátu energie v singletových spinových stavech), mezi systémové křížení (přechod mezi singletovými a tripletovými spinovými stavy) a emisi světelné energie ve fluorescenční formě (přechod z nejnižších vibračních úrovní excitovaného singletu na základní singlet) nebo fosforescence (přechod nejnižších vibračních úrovní excitovaného tripletu do základního stavu tripletu). Schéma těchto intramolekulárních foto fyzikálních procesů je na obrázku 11 [47, 48, 49].



Obrázek 11: Molekulární elektronové přechody podílející se na absorpci světla. S singletový spinový stav; T tripletový spinový stav; v.r. vibrační relaxace; v. k. vnitřní konverze; m. k. mezi systémové křížení.

3. 3. 2 UV záření a jeho rozdělení

Fotochemické změny v molekule nastanou ozářením reakčního systému v průběhu oxidačního procesu elektromagnetickým zářením v oblasti UV-VIS. Viditelné spektrum pokrývá vlnové délky mezi 400 a 800 nm, lit. [50, 51].

UV oblast se obvykle rozděluje do čtyř oblastí:

- UV-A: rozsah vlnových délek od 315 do 400 nm.
- UV-B: rozsah vlnových délek od 280 do 315 nm.
- UV-C: rozsah vlnových délek je kratší než 280 nm.
- VUV: rozsah vlnových délek je než 200 nm, někdy bývá zařazeno pod UV-C

Pro zajištění efektivního průběhu oxidace, by měl UV zdroj mít emisní spektrum vlnových délek pod 260 nm. Pro systém UV+ H₂O₂ se tedy jeví jako vhodný zdroj nízkotlaké rtuťové výbojky a UV-vakuové výbojky [52].

3. 3. 3 Systém UV + H₂O₂

Fotoindukovaný rozklad peroxidu vodíku v čisté vodě probíhá radikálovým mechanismem, kde hydroxylové radikály vzniklé homolytickým štěpením O-O vazby zahajují sérii reakcí charakterizované iniciačním krokem, viz rovnice (59). Následný krok propagace je popsán rovnicemi (60) až (61) a na závěr terminační reakce zahrnují radikální rekombinaci, viz rovnice (62-64) [52, 53, 54].



Fotolýzu je možno provést i ve vodně alkalickém prostředí, kdy rychlost fotolýzy H_2O_2 za přítomnosti OH^- iontů roste, vzhledem k produkci peroxidových aniontů HO_2^- , jejichž ϵ ve vodě je $240 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ při 254 nm, viz rovnice (65-66), lit. [55, 56].



Mechanismy systému UV + H_2O_2 v odpadních vodách jsou popsány následnými třemi kroky [57, 58]:

1. Odtržení atomu vodíku

Radikál vznikne odstraněním atomu vodíku z kontaminantu podrobeného oxidačnímu procesu. V tomto procesu odstraněný vodík reaguje s radikálem $\cdot\text{OH}$, což vede k tvorbě molekuly vody.

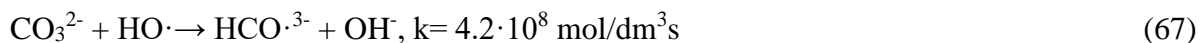
2. Elektrofilní adice

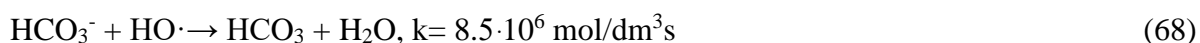
Tento mechanismus se týká ataku hydroxylového radikálu π vazbu kontaminantu. Mechanismus se uplatňuje např. při ataku hydroxylového radikálu na aromatické jádro chlorfenolů, přičemž následuje dechlorace fenolů za vzniku chloridových iontů.

3. Elektronový přenos

Jedná se o základní mechanismus oxidace. Radikál $\cdot\text{OH}$ funguje jako akceptor elektronů a je redukován na hydroxid.

S rostoucím pH současně roste i koncentrace HCO_3^- a CO_3^{2-} iontů a vznikají radikálové produkty $\text{HCO}_3\cdot$ a $\text{CO}_3^{\cdot-}$, dle reakcí (67-68). Jelikož je jejich elektrochemický potenciál $E^\circ = 1,59 \text{ V}$ při pH 12, viz [59, 60, 61], dochází v jejich přítomnosti ke zpomalení a parciální oxidaci kontaminantů:





Z praktického hlediska, se aplikace tohoto procesu při čištění odpadních vod zaměřuje na úplnou mineralizaci kontaminantů, kde jsou finálními produkty vždy oxid uhličitý, voda a anorganické soli [60].

3. 3. 4 Foto-Fentonův proces

Pro Foto-Fentonův proces se používají železnatý či železitý ion (především síran nebo chlorid železnatý (Fe^{2+}) a peroxid vodíku. Účinnost procesu závisí na pH, teplotě a koncentraci obou použitých činidel. Vyšší koncentrace peroxidu vodíku a iontů železa způsobuje vyšší rychlost oxidace, avšak nadbytek iontů železa nebo H_2O_2 inhibuje účinnost procesu. V takovém případě probíhají reakce snižující koncentraci hydroxylových radikálů, viz rovnice (69) a (70), lit. [62, 63].



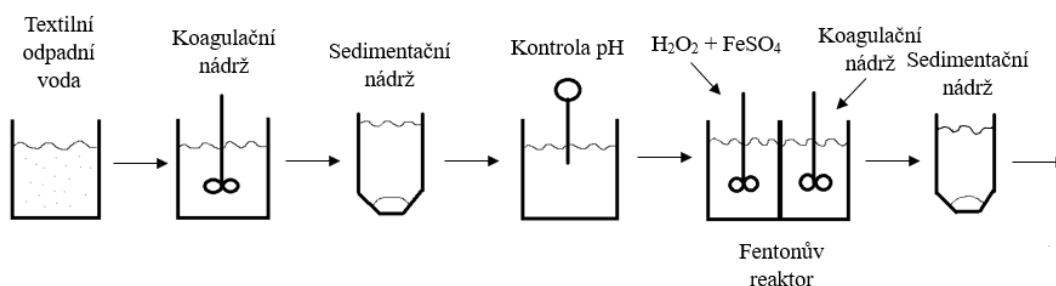
Běžná koncentrace iontů železa používaná pro foto-Fentonovu reakci při dekontaminaci vody je v rozsahu od 0,01 do 1 mmol/l, což zvyšuje rychlost reakce s rostoucí koncentrací iontů železa. V důsledku vlivu pH na rozpustnost Fe^{2+} a Fe^{3+} se většina iontů železa vysráží již při mírně kyselém pH a vyšším. Vysrážením vznikají dispergované nerozpustné agregáty a barevné suspendované pevné látky, které brání průchodu světla, což má za následek snížení účinnosti oxidace [62].

Dalším parametrem účinnosti foto-Fentonové reakce je poměr iontů železa vůči H_2O_2 . Běžně se hodnoty v literatuře uváděných molárních poměrů $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ u Fentonova činidla při oxidaci odpadních vod pohybují v rozmezí 1:2, až 1:18. Práce [64] však zmiňuje, že poměr 1:2 je dostačující pro dosažení dobrých výsledků oxidace.

Schéma provedení foto-Fentonové reakce pro dezinfekci odpadních vod je uvedeno na obrázku 12 a způsoby tohoto provedení jsou následující:

- Přidávání činidel na začátku procesu je běžně užívaný způsob pro dezinfekci vody [65, 66].
- Přidání iontů železa na začátku procesu a dávkování H_2O_2 během procesu je nejpoužívanějším způsobem dekontaminace vod [66].
- H_2O_2 přidaný na začátku procesu zpomalí rychlost dekontaminace s ohledem na jediný přírůstek iontů železa. Spotřeba peroxidu vodíku je tak při průběžném dávkování iontů železa vyšší než v případě jednorázového přírůdku, protože H_2O_2 reaguje s Fe^{2+} , vždy když je přidán čerstvý [67].
- Navolený poměr $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ se udržuje dávkováním dvou roztoků v průběhu procesu [67].

Rozpustnost Fe^{2+} se liší v závislosti na pH a teplotě roztoku. Literatura [68] uvádí zvýšené rychlosti degradace TOC foto-Fentonovou reakcí při teplotách od 20 do 50 °C a v kyselějších oblastech pH prostředí, nejvíce vyhovující se jeví pH = 3. Účinnost procesu se sníží při překročení teploty 50 °C a pH 7, kdy se Fe^{2+} sráží [67, 68].

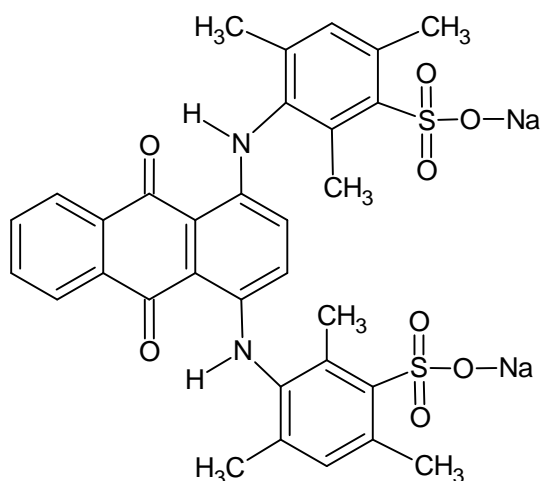


Obrázek 12: Schéma provedení foto-Fentonové reakce pro dezinfekci odpadních vod

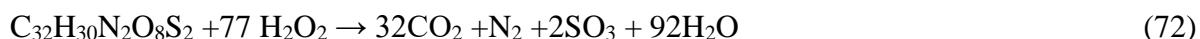
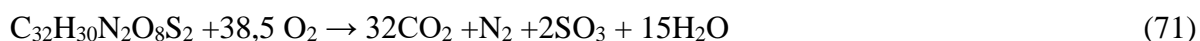
4 MODELOVÉ ODPADNÍ LÁTKY

2. 1 Acid Blue 80

Acid Blue 80 jehož obchodní název je Rybacidová modř R 150, je antrachinonové barvivo, které je vodorozpustné a bylo použito jako modelová znečišťující organická látka pro tuto práci. Průmyslově se AB 80 používá pro barvení vlny a nylonu. Strukturální vzorec barviva uvedený na obrázku 13 udává, že barvivo je přítomno ve formě disodné soli. Tomu odpovídá také sumární molekulový vzorec barviva $C_{32}H_{28}N_2Na_2O_8S_2$ a jeho molekulová hmotnost 678,68 g/mol. AB 80 je značně odolné barvivo vůči biologické degradaci. Rychlost oxidace za přítomnosti ve vodě rozpuštěného kyslíku ve smyslu rovnice 71 je zcela nedostačující a barvivo zůstává i po několika měsících expozice beze změny barevnosti. Teprve přidavek peroxidu vodíku vede k oxidaci až mineralizaci tohoto barviva podle rovnice 72, lit. [69, 70].



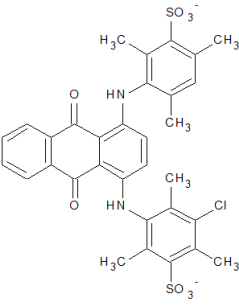
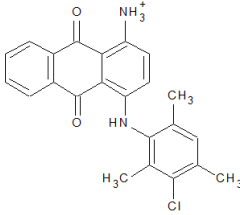
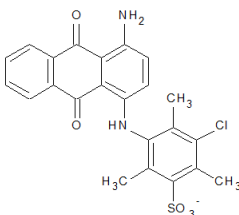
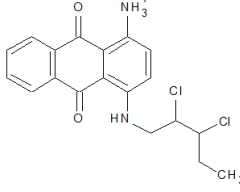
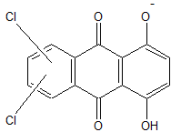
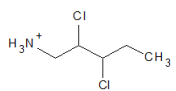
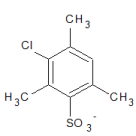
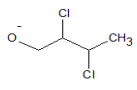
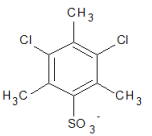
Obrázek 13: Strukturální vzorec barviva Acid Blue 80

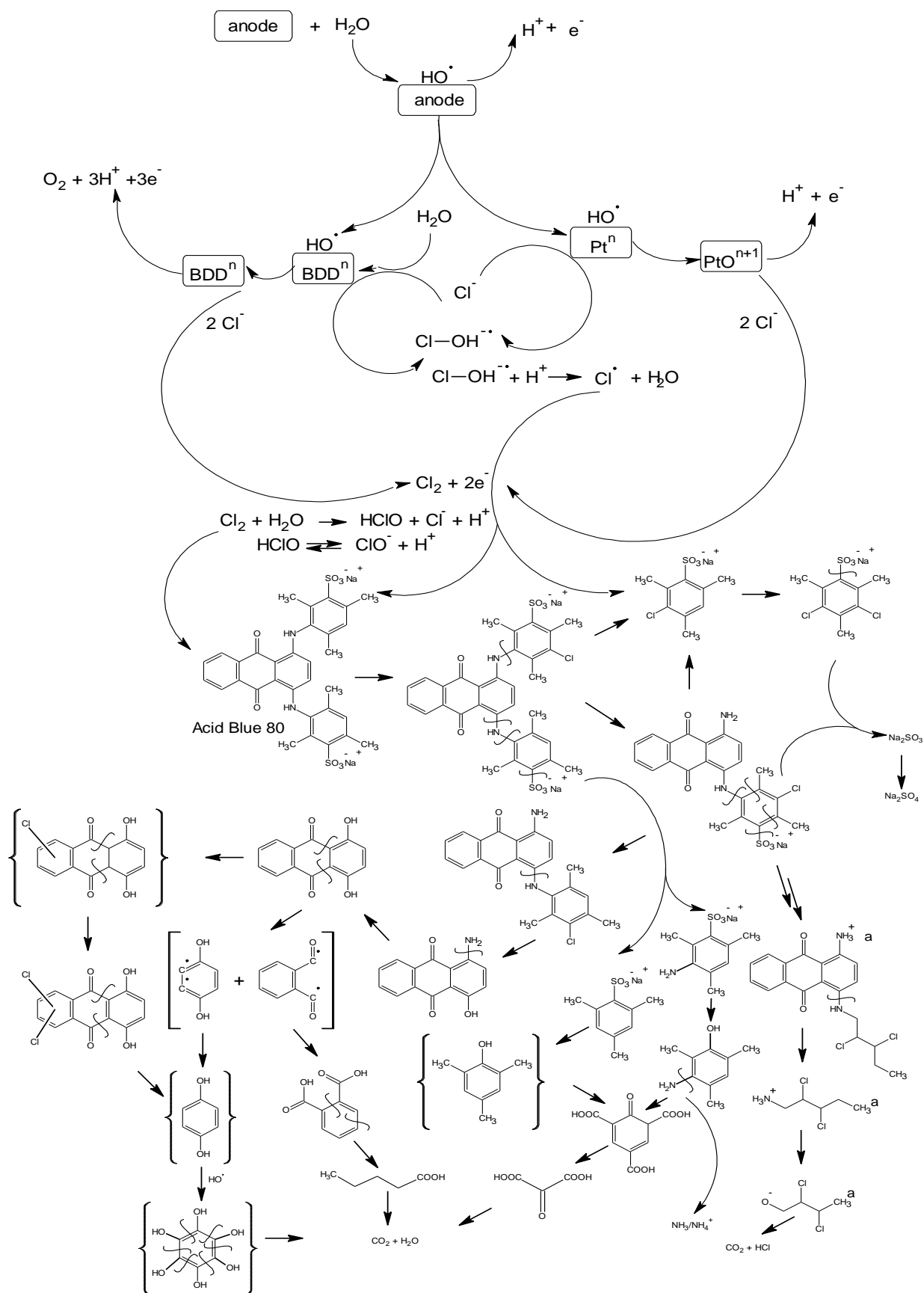


V práci [71] bylo zkoumáno elektrooxidativní odbarvování AB80 na bórem dopovaných diamantových a platinových anodách v přítomnosti chloridových iontů. Tato degradace je znázorněna na obrázku 14. V tabulce jsou uvedeny hlavní chlorované produkty stanovené pomocí LC-MS rozkladu AB80 vzniklé při rozkladu v přítomnosti chloridových iontů. Práce upozorňuje na často pomíjený fakt, že pokud jsou při oxidaci

organického substrátu hydroxylovým radikálem přítomeny v odpadních a procesních vodách obvyklé chloridové ionty, mohou po přechodnou dobu v čištěném médiu vznikat značně toxické chlorované meziprodukty, projevující se i přechodně rostoucím parametrem AOX. Doba oxidace musí být v tomto případě patřičně prodloužena. Způsob generování hydroxylového iontu přítom není rozhodující.

Tabulka 4: Chlorované produkty stanovené pomocí LC-MS rozkladu AB 80 vzniklé při rozkladu v přítomnosti chloridových iontů [71]

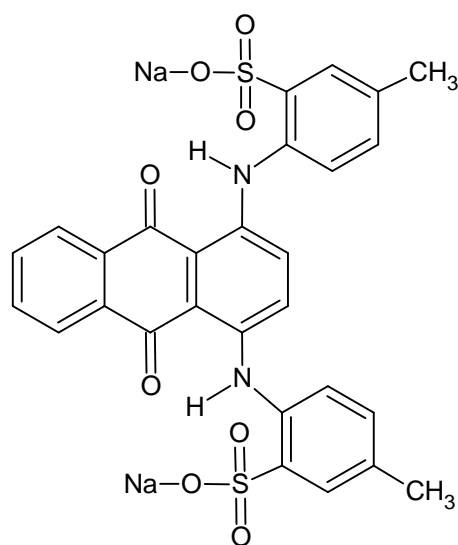
Molekulární pík	t_R	Molekulární vzorec	Struktura produktu	Molekulární pík	t_R	Molekulární vzorec	Struktura produktu
333.17	4.6	$C_{32}H_{27}ClN_2O_8S_2$		391.42	5.2	$C_{23}H_{20}ClN_2O_2$	
468.75	3	$C_{23}H_{18}ClN_2O_5S$		377.08	4.3	$C_{19}H_{19}Cl_2N_2O_2^a$	
309.33	2.6	$C_{14}H_7Cl_2O_4$		156.58	2.3	$C_5H_{12}Cl_2N^a$	
233.25	3	$C_9H_{10}ClO_3S$		141.00	3.5	$C_4H_7Cl_2O^a$	
267.25	7.6	$C_9H_9Cl_2O_3S$					



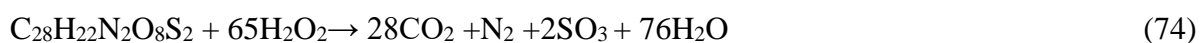
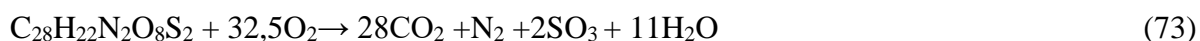
Obrázek 14: Elektrooxidativní odbarvování AB 80 na bórem dopovaných diamantových a platinových anodách v přítomnosti chloridových iontů [71]

4. 2 Acid Green 25

Acid Green 25 je aminoantrachinonové barvivo s obchodním názvem Rybacidová zeleň G a molekulovou hmotností 622,58 g/mol. Vysoká stabilita tohoto barviva je způsobena tvorbou vodíkové vazby mezi aminoskupinou v poloze 1 a karbonylovou skupinou. Acid Green 25 je kationtové barvivo, které se používá k barvení polyakrylonitrilových vláken. Vzorec barviva je uveden na obrázku 15. Rovnice 73 zobrazuje oxidaci barviva AG25 za přítomnosti ve vodě rozpustném kyslíku a rovnice 74 zase za přítomnosti peroxidu vodíku [72, 73].

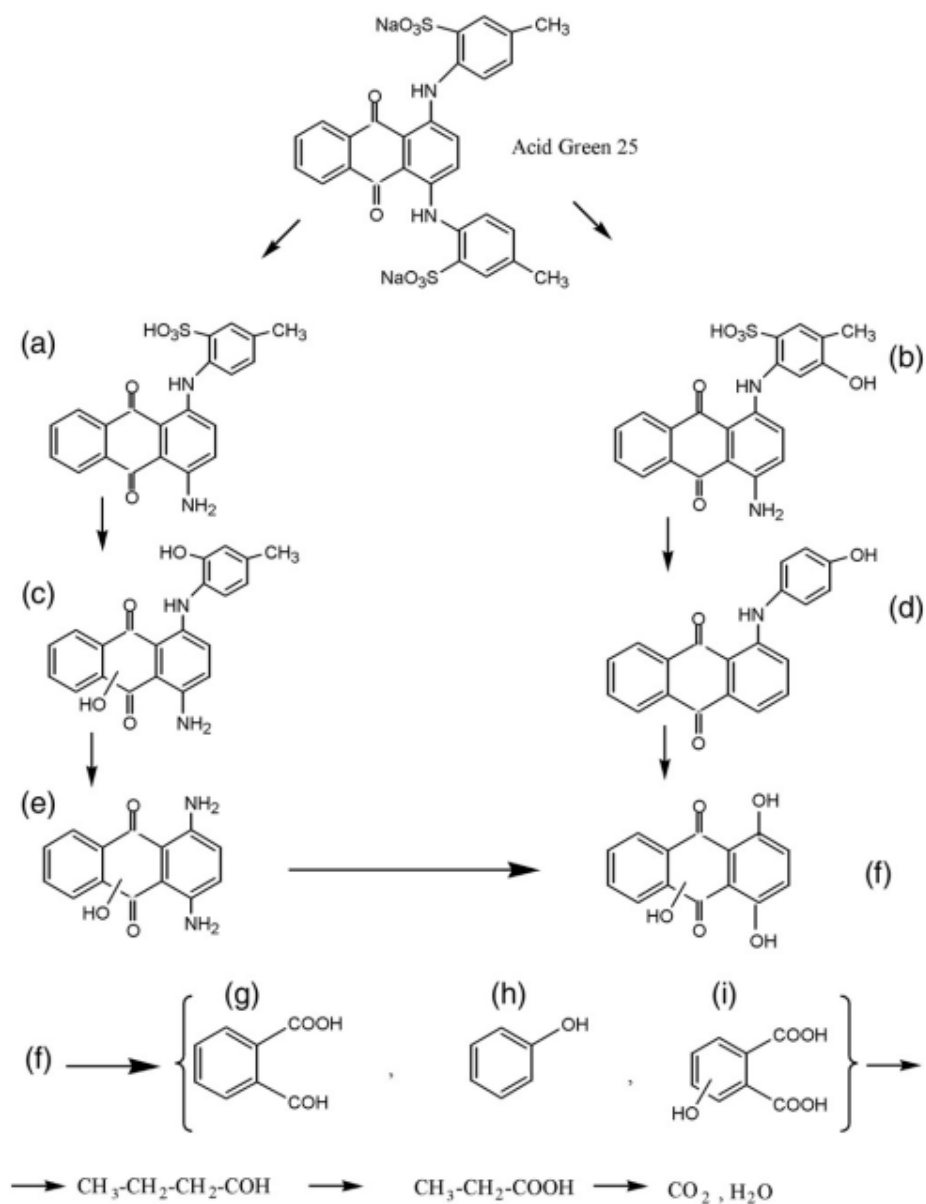


Obrázek 15: Strukturální vzorec barviva Acid Green 25



V práci [72] byla provedena fotokatalytická degradace AG25 na imobilizovaných nanočásticích TiO_2 , kde se uvádí jeho degradační cesta uvedená na obrázku 16. Meziprodukty jsou zde uváděny dle jejich klesající molekulové hmotnosti. Počáteční dva produkty (A, B) vznikají štěpením vazby C–N a oddělí se molekula methylbensulfonové kyseliny a připojí se $\cdot\text{OH}$ skupina. Pro další produkty (C, D) bylo zjištěno, že jejich tvorba by mohla zahrnovat buď oddělení SO_3^- a vložení $\cdot\text{OH}$ skupiny, nebo oddělení SO_3^- a následná demethylace benzenového kruhu a oxidace antrachinonové skupiny. Předpokládáme, že produkty (E, F)

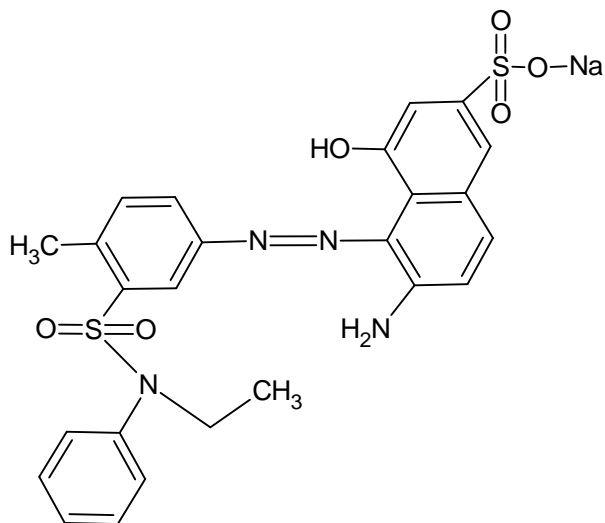
vznikly hydroxylací AG25. Antrachinonová skupina je podrobena $\cdot\text{OH}$ radikálům. Následně jsou odpovídající fenolické sloučeniny, které se spontánně oxidují na kyseliny, jako je benzoová kyselina, butendiová kyselina a další kyseliny s krátkým řetězcem zcela mineralizovány na CO_2 .



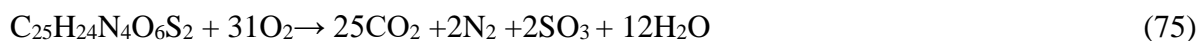
Obrázek 16: Fotokatalytická degradace AG 25 na imobilizovaných nanočásticích TiO_2 [72]

4.3 Acid Red 118

Azobarvivo Acid Red 118 má obchodní název Rybacidová červeň E, patřící do třídy kyselých barviv. Používá se pro barvení vlny, polyamidu a hedvábí. Molekulová hmotnost AR118 činí 562,59 g/mol. Strukturální vzorec barviva je uveden na obrázku 17. Oxidace tohoto barviva v přítomnosti ve vodě rozpustném kyslíku je uvedena v rovnici 75 a jeho oxidace za pomoci peroxidu vodíku v rovnici 76, Degradace barviva AR118 včetně znázornění jeho degradační cesty není zcela v literatuře popsána [74, 75].

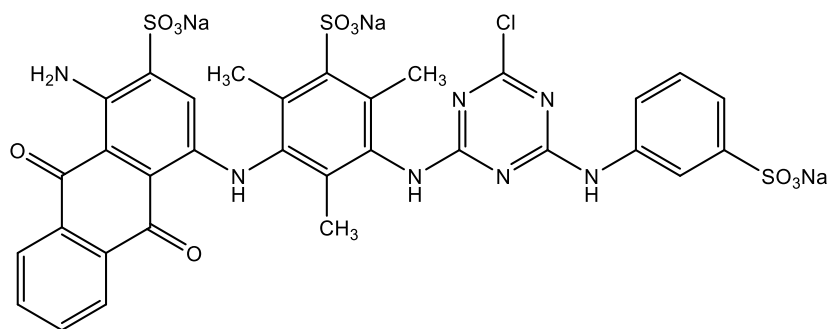


Obrázek 17: Strukturální vzorec barviva Acid Red 118

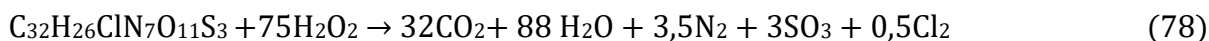
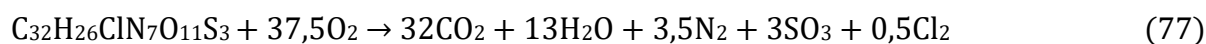


4. 4 Reactive Blue 49

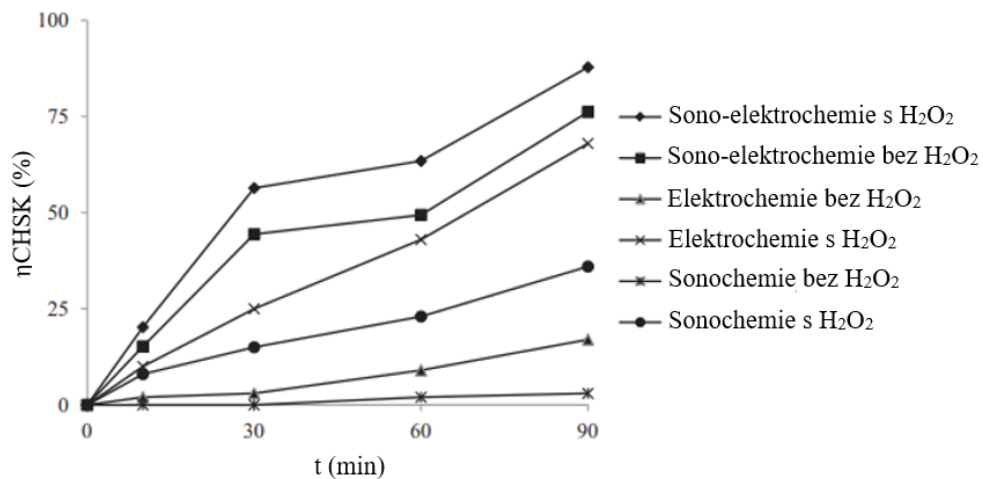
Reaktivní barvivo Reactive Blue 49 s obchodním názvem Ostazinová modř H-3R se používá v textilním průmyslu pro barvení vlny, bavlny, viskózy, polyamidu a hedvábí. RB49 má vysokou molekulovou hmotnost o hodnotě 882,182 g/mol a jeho struktura je uvedena na obrázku 18. Rovnice 77 a 78 zobrazují oxidaci barviva v přítomnosti kyslíku a peroxidu vodíku [76, 77, 78].



Obrázek 18: Strukturální vzorec barviva Reactive Blue 49



V práci [76] srovnávali různé techniky odbourávání RB 49. Mezi techniky, které použili byly sonochemie, elektrochemie a sono-elektrochemie, kde zjistili, že pomocí sono-elektrochemie spolu s peroxidem vodíku se po 90 min. odstraní 99% barviva z roztoku a jeho odstranění CHSK je cca 87 %. S optimalizací parametrů, bez pomoci peroxidu vodíku se dosáhne na 95% odbarvení při 90 min a odstranění CHSK 76,2 %. Na obrázku 19 jsou znázorněny procentuální odstranění CHSK pro každou metodu.



Obrázek 19: Procentuální odstranění CHSK různými techniky odbourávání RB49, lit [76]

5 REAKČNÍ KINETIKA

Studium reakční kinetiky není pouhopouhou akademickou problematikou, ale má i ryze praktické uplatnění pro optimalizaci reakčních podmínek reálných technologií. Provedením změn reakčních podmínek a měřením vlivu změn na rychlost reakce můžeme odvodit, co se děje na molekulární úrovni. Kinetické studie jsou důležité pro pochopení reakcí a mají také praktické důsledky. Například v průmyslu se reakce provádějí v reaktorech, ve kterých se sloučeniny smíchávají dohromady, případně se chvíli zahřívají a míchají a poté se přecházejí do další fáze procesu. Je důležité vědět, jak dlouho držet reakci v jedné fázi, než se bude pokračovat, aby se ujistilo, že reakce skončila, než začnete další [79, 80, 81]

5. 1. Měření reakční rychlosti

Metoda pro stanovení reakční rychlosti je poměrně přímočará. Vzhledem k tomu, že reakční rychlost je založena na změně v čase, musí být stanovena z tabulkových hodnot nebo zjištěna experimentálně. Se získanými daty je možné vypočítat reakční rychlost buď algebraicky, nebo graficky. Stanovení změny koncentrace reaktantů nebo produktů však zahrnuje složitější procesy. Změnu koncentrace v systému lze obecně popsat jakoukoliv fyzikálně měřitelnou veličinou jejíž hodnota odpovídá aktuální koncentraci výchozímu reaktantu či vznikajícímu produktu reakce. Jelikož v této práci byly jako modelové kontaminanty zvoleny organická barviva, nabízelo se sledovat pokles jejich koncentrace v závislosti na míře jejich oxidačního odbourání spektrofotometricky [82, 83].

5. 2 Určení rychlostní konstanty pro reakce 0. řádu.

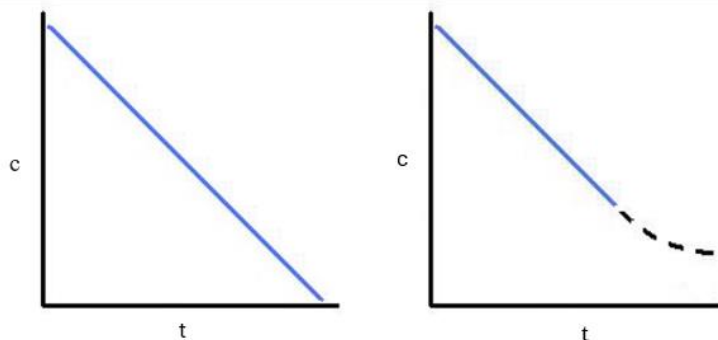
V některých reakcích je rychlost nezávislá na koncentraci výchozí látky. Rychlosti reakcí nultého řádu se nemění se zvyšujícími se ani klesajícími koncentracemi výchozích látek. To znamená, že rychlost reakce se rovná rychlostní konstantě této reakce. Tato vlastnost se liší jak od reakcí prvního řádu, tak od reakcí druhého řádu. Jedná se o reakce typické pro systémy obsahující katalyzátor. Reakce nultého řádu nemůže pokračovat poté, co byla výchozí látka vyčerpána. Těsně před dosažením tohoto bodu se reakce vrátí k jinému reakčnímu zákonu, než, aby hodnota rychlostní konstanty klesla přímo na nulu. Rychlostní konstanta se vypočítá dle rovnice 79, která po integraci přechází na rovnici 80. Čas, kdy poklesne koncentrace výchozí látky na polovinu množství toho, které bylo na počátku se nazývá poločas reakce ($\tau_{1/2}$) a je dán rovnicí 81 [84, 85, 86].

$$k = -\frac{dc}{dt} \quad (79)$$

$$c_A = -k t c_0 \quad (80)$$

$$t_{1/2} = \frac{c_0}{2k} \quad (81)$$

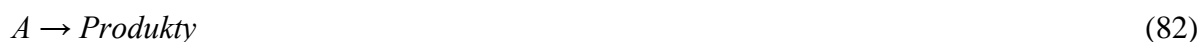
Reakce nultého řádu jsou použitelné pouze pro velmi úzký časový úsek. Proto je níže uvedený lineární graf (obrázek 20) realistický pouze v omezeném čase. Pokud bychom extrapolovali přímkou tohoto grafu směrem dolů, abychom reprezentovali všechny hodnoty času pro danou reakci, řeklo by nám to, že jak čas postupuje, koncentrace našeho reaktantu se stává zápornou. Víme, že koncentrace nemohou být nikdy záporné, a proto je reakční kinetika nultého řádu použitelná pro popis reakce pouze za krátký čas a musí nakonec přejít do kinetiky jiného řádu [86, 87].



Obrázek 20: Vlevo závislost koncentrace na čase pro reakce nultého řádu. Vpravo – závislost koncentrace na čase pro katalyzované reakce nultého řádu [87].

5. 3 Určení rychlostní konstanty pro reakce 1. řádu.

Reakce prvního řádu je reakce, která probíhá rychlostí s lineární závislostí pouze na koncentraci jedné výchozí látky za vzniku produktů dle rovnice 82. Kinetická rovnice pro reakce I. řádu má tvar dle rovnice 83. Řešením dále této rovnice se získá tvar rovnic 84 a 85 [88].



$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A \quad (83)$$

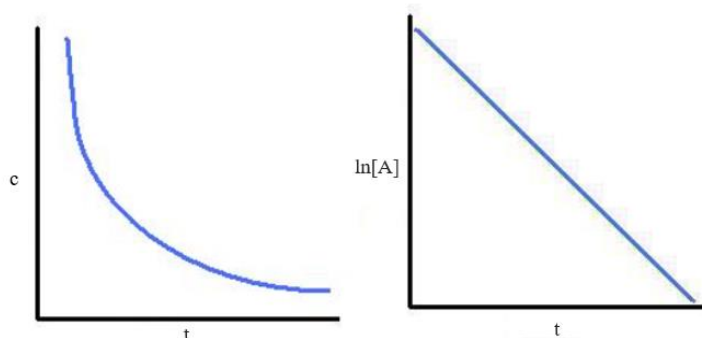
$$\ln c_A - \ln c_{A0} = -k t \quad (84)$$

$$k = -\frac{\ln c_A - \ln c_{A0}}{t} \quad (85)$$

Koncentrace výchozích látek u reakcí I. řádu s časem klesá exponenciálně. Poločas reakce se vypočítá dle rovnice 86.

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (86)$$

Následující grafy na obrázku 21 znázorňují koncentraci výchozích látek v závislosti , na čase pro reakci prvního řádu.



Obrázek 21: Závislost koncentrace výchozích látek na čase pro reakci I. Řádu [89]

5. 4 Určení rychlostní konstanty pro reakce 2. řádu.

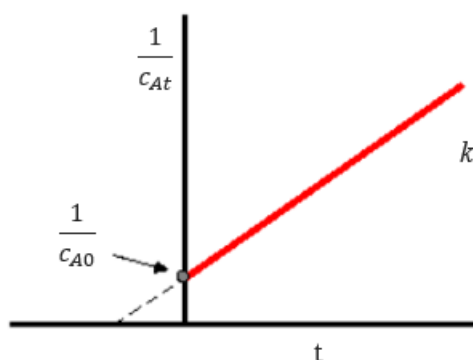
V reakci druhého řádu je součet exponentů v zákoně rychlosti roven dvěma a má tvar rovnice 87. K popisu toho, jak se mění rychlost reakce druhého řádu s koncentrací výchozích látek nebo produktů, se používá integrovaná rovnice 88. Rovnice nám může ukázat, jak se rychlost reakce mění v čase, zatímco rovnice 89 ukazuje, jak se koncentrace výchozích látek mění v čase. Vynesení těchto rovnic nám také může pomoci určit, zda je určitá reakce druhého řádu [90].



$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2 \quad (88)$$

$$\frac{1}{c_{At}} - \frac{1}{c_{A0}} = kt \quad (89)$$

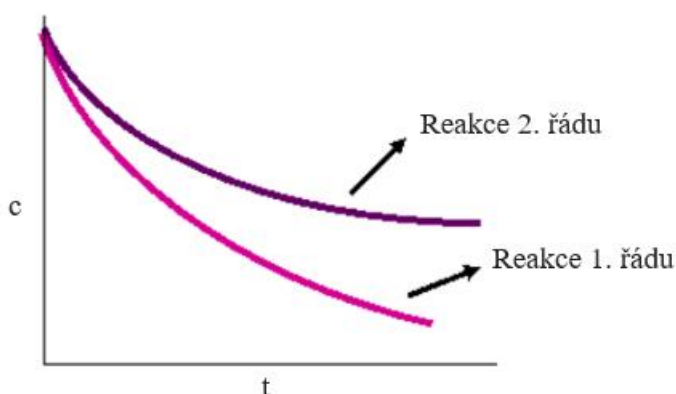
Klíčovou částí tohoto procesu není přesné pochopení toho, jak odvodit rovnici 89 ale spíše je důležité pochopit, jak rovnice 89 přímo souvisí s grafem na obrázku 22, který poskytuje lineární vztah [91].



Obrázek 22: Lineární vztah pro odvození rovnice rychlostní konstanty 2. řádu [92]

Pokud známe pouze koncentrace v konkrétních časech reakce, můžeme se pokusit vytvořit graf podobný tomu výše. Pokud graf dává přímku, pak dotyčná reakce musí být druhého řádu.

Obrázek 23 ukazuje exponenciální rozpady reakce prvního a druhého řádu. Jediným zřejmým rozdílem, je že koncentrace výchozích látek se blíží nule pomaleji v reakci druhého řádu ve srovnání s reakcí prvního řádu [90, 91].



Obrázek 23: Exponenciální rozpady reakce 1. a 2. řádu [92]

Poločas reakce 2. řádu se pak vypočítá dle rovnice 90 [92].

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{2kc_{A0}} \quad (90)$$

5. 5 Určení rychlostní konstanty pro reakce pseudoprvního řádu.

Reakce 2. řádu může být náročná na provedení, hlavně proto, že dvě zúčastněné výchozí látky musí být měřeny současně. Mohou nastat další komplikace, protože k určení reakční rychlosti je například zapotřebí určité množství každé této výchozí látky, což může způsobit,

že náklady na experiment budou vysoké. Aby se vyhnulo složitějším a nákladnějším experimentům a výpočtům, může se použít reakce pseudoprvního řádu, která má tvar rovnice 91. Jedná se totiž o reakce 2. řádu řídicí se kinetickou reakcí 1. řádu. Jedna výchozí látka je v takovém nadbytku nad druhou výchozí látkou, že i když látka A vlivem reakce zmizí, koncentrace nadbytečné látky B se prakticky nezmění, respektive lze tuto změnu zanedbat [93, 94, 95, 96].



Obecně u reakce typu $A + B \rightarrow \text{Produkty}$, kde $c_{A0} \neq c_{B0}$, má tvar kinetické rovnice 92, z této rovnice se získá tvar rovnice 93 a poločas reakce tohoto typu se vypočítá podle rovnice 94 [96].

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B \quad (92)$$

$$\frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} \ln \frac{c_{A0}c_B}{c_{B0}c_A} = kt \quad (93)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{c_{B0}c_{A0}} \ln \left(2 - \frac{c_{A0}}{c_{B0}} \right) \quad (94)$$

Tato forma kinetiky rozpadu je podobná kinetice prvního řádu. Aby se dosáhlo reakce pseudoprvního řádu, může se manipulovat s počátečními koncentracemi výchozích látek. Například jedna z výchozích látek B, by měla výrazně vyšší koncentraci než výchozí látka A, pak koncentrace výchozí látky B během reakce zůstává konstantní, protože její spotřeba je tak malá, že změna koncentrace se stává zanedbatelnou. Díky tomuto předpokladu se může vynásobit reakční rychlost k s předpokládanou konstantní koncentrací výchozí látky B pro vytvoření nové rychlostní konstanty k' dle rovnice 95 [96].

$$k' = kc_{B0} \quad (95)$$

Kinetická rovnice pseudoprvního řádu má potom tvar dle rovnice 96, ze které se získá tvar rovnice 97.

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B = kc_{B0}c_A = k'c_A \quad (96)$$

$$\ln c_A - \ln c_{A0} = -kt \quad (97)$$

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

Souhrn chemikálií použitých v experimentální části k přípravě a úpravě modelových odpadních vod uvádí následující Tabulka 5.

Tabulka 5: Souhrn použitých chemikálií

Název	Molekulový vzorec	CAS	M _m (g/mol)	Původ
Chlorid sodný	NaCl	7647-14-5	58,44	Lach-Ner, s.r.o.
Kyselina sírová (96 %)	H ₂ SO ₄	7664-93-9	98,08	Penta, s.r.o.
Hydroxid sodný	NaOH	1310-73-2	40,00	Penta, s.r.o.
Peroxid vodíku (30 %)	H ₂ O ₂	7722-84-1	34,02	Lach-Ner, s.r.o.
Síran železnatý	FeSO ₄ ·7H ₂ O	7782-63-0	278,05	Lach-Ner, s.r.o.
Glycerol	C ₃ H ₈ O ₃	56-81-5	92,09	Penta, s. r. o.
Ostazinová modř H-3R	C ₃₂ H ₂₃ ClN ₇ O ₁₁ S ₃ Na ₃	12236-92-9	882,18	Sythesia a.s.
Rybacidová modř R 150	C ₃₂ H ₂₈ N ₂ O ₈ S ₂ Na ₂	4474-24-2	678,68	Sythesia a.s.
Rybacidová zeleň G	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O ₈ S ₂ Na ₂	4403-90-1	622,58	Sythesia a.s.
Rybacidová červeň E	C ₂₅ H ₂₃ N ₄ O ₆ S ₂ Na	71278-42-7	562,59	Sythesia a.s.

7 EXPERIMENTÁLNÍ VYBAVENÍ

7. 1 Zařízení pro nanofiltraci

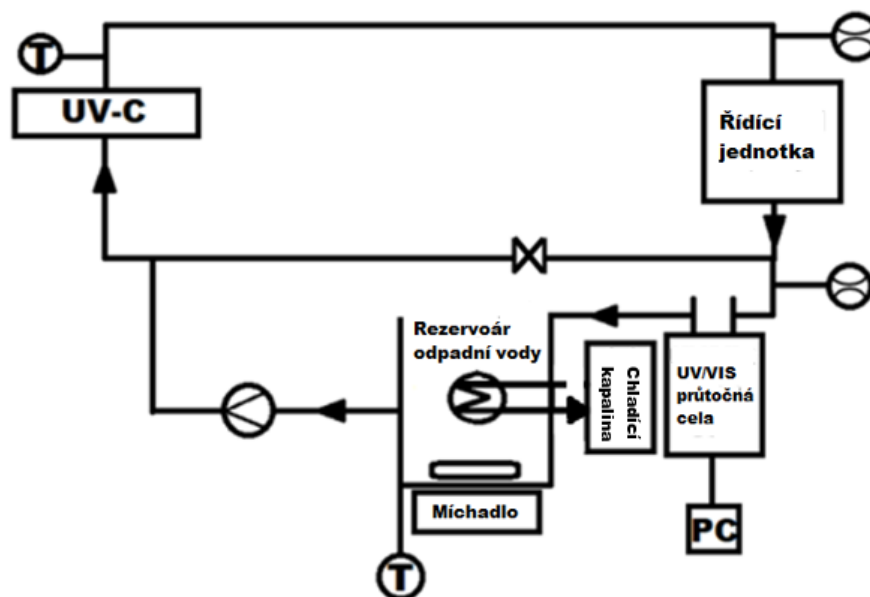
Pro nanofiltrační separaci modelových odpadních látek byla použita Crossflow jednotka FT18-RO/UF Armfield (Velká Británie) obsahující NF membránový modul (FT 18, Armfield, GB), viz obr. 24. Zařízení se skládalo z nerezové zásobní nádrže o objemu cca 12 l, ze které byl nástrík veden přes dvě pístová čerpadla do membránového modulu Micro 240 od výrobce PCI membranes (Velká Británie). V membránovém modulu byly 2 tubulární membrány v sériovém zapojení. Retentát po průchodu modulem procházel regulátorem protitlaku k regulaci nastaveného aplikovaného tlakového rozdílu. Dále bylo použito chladicí zařízení k regulaci teploty chladicí vody (zařízení Tae Evo od MTA S.p.A., Itálie). Vstupní teplota byla udržována vždy v rozmezí 25±0,5 °C. Z membránového modulu byl odváděn permeát do zachytné kádinky, která byla postavena na váze připojené k počítači. Aparatura byla také vybavena manometrem a vstupní teplota byla regulována na hodnotu stanovenou pomocí stolního konduktometru (inoLab cond 7110, WTW, Německo) s konduktometrickou celou umístěnou v nádrži nástríku. Pomocí přenosného konduktometru (pH/cond 340i, WTW, Německo) byla měřena vodivost permeátu. Oba použité konduktometry obsahovaly stejný typ konduktometrické cely Tetracon 325 (WTW, Německo).

Tabulka 6: Parametry testovaných membrán

Strukturní a procesní parametry	AFC 30	AFC 40
Typ membrány	Tubulární	Tubulární
Materiál	Polyethersulfonový nosič/PA vrstva	Polyethersulfon/PA vrstva
Max. provozní teplota (°C)	60	60
Max. provozní tlak (bar)	60	60
Max. pH rozmezí	1.5–9.5	1.5–9.5
Povrchový náboj membrány (pH = 7)	Negativní	Negativní
MWCO (Da)	100–150	200–400
CaCl ₂ retence (%)	75	60

7. 2 Fotochemické zařízení

Zařízení pro kinetické odbarvovací a mineralizační experimenty s využitím reakčního systému UV-C, UV-C/H₂O₂ nebo UV-C/H₂O₂/Fe²⁺ v homogenním bylo složeno z elektromagnetického míchadla, zásobní nádrže o objemu 5 l, temperované na 25±0.5 °C termostatem Julabo EH-5 a zdroji UV-C záření, viz obr. 25. Jednalo se o nízkotlakou rtuťovou výbojku EB-G45105 (dodavatel: AQUA, Česká republika) se spotřebou energie 48 W (celkový světelný výkon zdroje byl 13 W, plošná hustota světelného toku pro 185 nm byla 0,256 W/m², plošná hustota světelného toku pro 254 nm byla 1,20 W/m²). Zdroj UV-C byl připojen k zásobní nádrži v uzavřeném okruhu s membránovým čerpadlem s bypassem umožňujícím regulovat průtok v rozsahu 0–1,3 l/min. Všechny kinetické experimenty byly prováděny při konstantním průtoku modelového roztoku V = 0,33 l/min UV-C zdrojem. Aktuální koncentrace modelových roztoků byla měřena spektrofotometricky pomocí průtokové cely zásobované peristaltickým čerpadlem přes spektrofotometr Libra S22 s vyhodnocením na PC.



Obrázek 25: Schéma použité fotochemické aparatury

7. 3 Ostatní přístrojové vybavení

Pro stanovení CHSK byl použit spektrofotometr DR 3900 (Hach Lange s.r.o., Česká republika) a termostat LT 200 (Hach Lange s.r.o., Česká republika). Celkový organický uhlík a celkový dusík byly měřeny analyzátozem Formacs TOC/TN Analyzer (Skalar Analytical B.V., Nederland). MS analýza byla provedena na hmotnostním spektrometru LCQ fleet (Thermo Fisher Scientific, USA) vybaveném zdrojem elektrosprejové ionizace (ESI) pracujícím v negativním nebo pozitivním režimu. Automatický titrátor TitraLab 856 pH-Stat (Radiometer Analytical SAS, Francie) byl použit k úpravě pH reakční směsi s přesností $0,01 \pm 0,005$. Hodnoty pH byly zaznamenány přenosným pH/ORP metrem HI8424 (Hanna Instruments, Itálie). Během fotolýzy, fotochemické oxidace a foto-Fentonovy oxidace byly použito topné oběhové čerpadlo EH-5 s otevřenou lázní (JULABO GmbH, Německo), magnetické míchadlo Heidolph MR Hei-Tec (Heidolph Instruments GmbH & CO. KG, Německo), peristaltické čerpadlo PP1B-05 (Zalimp, Polsko) a UV–VIS spektrofotometr Libra S22 (Biochrom Ltd., Velká Británie) jehož specifikace jsou uvedeny v následující tabulce 7.

Tabulka 7: Specifikace UV/VIS spektrometru Libra S22

Zdroj světla	Xenonová lampa
Šířka vlnového pásma	3 nm nebo lepší
Rozpětí vlnových délek pro měření	190 až 1100 nm
Přesnost nastavení na vlnovou délku	± 1 nm
Možný rozsah absorbancí	± 3 A
Přesnost	$\pm 0,5$ % nebo $\pm 0,003$ A do 3,000 A při 546 nm
Monochromátor	1200 čar/mm (aberrace korigována konkávní mřížkou)
Maximální rychlost skenování	$3000 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$
Reprodukovatelnost vlnové délky	$\pm 0,5$ nm
Detektor	Dvě křemenné fotodiody
Stabilita	$\pm 0,001$ A/hod (při 340 nm a 0 A)
Displej	Grafický LCD
Úroveň šumu	± 0.001 A při 0 A, ± 0.002 A při 2 A (oboje při 600 nm)

8 EXPERIMENTÁLNÍ POSTUPY

8. 1 Příprava roztoků modelových odpadních vod

Navážky modelových odpadních látek pro přípravu roztoků jsou uvedeny v tabulce 8. Roztoky byly připraveny navážením vypočteného množství barviv (přepočteno na 100 % čistotu), a jeho kvantitativním převedením do zásobních nádrží doplněných destilovanou vodou po rysku.

Tabulka 8: Navážky modelových odpadních látek pro přípravu roztoků

Nanofiltrace						
Objem (l)	10					
c (g/l)	0,05	0,1	0,5	1	5	25
RB 49 (g)	-	1,3819	6,9098	13,819	-	-
AB 80 (g)	0,5	1	5	10	50	250
AG 25 (g)	-	-	5,319	10,638	53,191	-

Fotolýza			
Objem (l)	5		
c (10^{-5} mol/l)	3	5	10
RB 49 (g)	-	0,3047	0,6095
AB 80 (g)	-	0,1697	0,3394
AG 25 (g)	0,1694	0,2824	-
AR 118 (g)	-	0,2304	0,4608

8. 1. 1 Příprava zásobních roztoků

Jako katalyzátor byl ve všech fotochemických experimentech použit $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci 0,5 mol/l v odměrné baňce o objemu 25 ml. Pro úpravu pH roztoků byla použita 1 mol/l H_2SO_4 . Na úpravu pH, kde bylo nutné pracovat s vyššími hodnotami pH, byl použit 0,1 mol/l roztok NaOH.

8. 2 Postupy při nanofiltraci

8. 2. 1 *Intenzita toku demineralizované vody*

Měření intenzity toku permeátu demineralizovanou vodou se provádí pro zamezení změn struktury membrány během dalších experimentů. Po převedení 10 l demineralizované vody do nádrže nástřiku následovalo kompaktnění membrán, které spočívá v proplachování membrán při tlakovém rozdílu 30 barů po dobu 2 hodin. Samotné měření intenzity toku permeátu na demineralizovanou vodu bylo prováděno v rozmezí tlaků od 5 do 30 barů, vždy o rozdíl 5 barů. Průtoku nástřiku byl nastaven na 15 l/min. a při každém nastavení příslušného tlakového rozdílu se čekalo do ustálení intenzity toku permeátu.

8. 2. 2 *Měření s nepolární látkou*

Pro charakterizaci testovaných membrán byl použit glycerol jako nepolární látka. Tento experiment umožnil ve spojení s matematickým modelem Spieglera a Kedemové odhadnout velikost pórů. Nejprve bylo připraveno 10 l roztoku glycerolu o koncentraci 0,5 g/l a převedeno do nádrže nástřiku. Experiment probíhal obdobně jako v kapitole 8. 2. 1. Tlakové rozdíly činily 5-30 barů, kde u nižších tlaků trvalo zhruba 1 h do ustálení rovnováhy a u vyšších hodnot tlaků se doba potřebná k ustálení rovnováhy snížila na cca 30 minut. Průtok nástřiku činil 15 l/min.

8. 2. 3 *Experiment s modelovými odpadními vodami*

Příprava 10 l nástřiku o požadované koncentraci modelových látek viz. Tabulka 8 se uskutečňovala vždy o den dříve. Připraveným nástřikem po dobu 1 h a při tlakovém rozdílu 5 barů probíhal proplach aparatury, který sloužil k případné adsorpci na povrchu membrány, aby nedocházelo k ovlivnění výsledků touto sorpcí při samotném experimentu. Během měření experimentů byla vždy měřena vodivost a teplota nástřiku pomocí stolního konduktometru. Aktuální koncentrace modelových odpadních látek v nástřiku byla zjištěna spektrofotometricky ze vzorků odebraných vždy na začátku experimentu a na jeho konci. Experimenty probíhaly za stejných hodnot tlakového rozdílu, jako tomu bylo u experimentu s nepolární látkou a u experimentu s intenzitou toku permeátu na demineralizovanou vodu, tj. 5-30 barů a průtokem nástřiku 15 l/min. Při všech tlakových rozdílech opět měření probíhalo do ustálení intenzity toku permeátu a jeho vodivosti. Po ustálení rovnováhy

při každém tlakovém rozdílu byl odebrán vzorek permeátu pro zjištění aktuální koncentrace odpadních látek.

8. 2. 4 Vliv přídavku soli

U membrány AFC 40 byla sledována závislost toku permeátu a rejekce soli pro různé koncentrace soli (2,5, 5 a 10 g/l) v nástřiku s barvivem RB 49 o koncentraci 1 g/l a 10 g/l NaCl v nástřiku s barvivem AG 25 o koncentraci 10 g/l na tlakovém rozdílu. U membrány AFC 30 byl poměřen experiment s přídavkem 10 g/l NaCl do nástřiku s barvivem RB 49 o koncentraci 1 g/l pro porovnání. Postup byl obdobný jako v předešlých experimentech s rozdílem přípravy nástřiku, kde se pouze přidalo potřebné množství NaCl k již připraveným roztokům barviv.

8. 3 Postupy při fotochemických experimentech

8. 3. 1 Měření systému UV-C

Degradace odpadních látek v modelových odpadních vodách s počáteční koncentrací $c_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l pro barviva Reactive Blue 49, Acid Blue 80, Acid Red 118 a $c_0 = 3 \cdot 10^{-5}$ pro barvivo Acid Green 25 o objemu 5 l pomocí UV-C probíhala na průtokové aparatuře s bypassem a nízkotlakou rtuťovou výbojkou při konstantě nastaveném průtoku $\dot{V} = 0,33$ l/min. Počáteční pH modelových odpadních vod se pohybovalo v rozmezí 3-11. Po homogenizaci roztoku byla zjištěna počáteční absorbance a zapnuta UV lampa a dále byl pomocí spektrofotometru DR 3900 (pro Acid Blue 80 a Acid Green 25) a Libra S22 (pro Acid Red 118 a Reactive Blue 49) s uzavřeným okruhem vytvořeným peristaltickým čerpadlem a průtokovou kyvetou (průtok kyvetou činil $\dot{V} = 0,005$ l/min) sledován pokles aktuální koncentrace barviv prostřednictvím jejich absorbance při absorpčních maximech, charakterizovaných λ_{anal} dle tabulky 9 v závislosti na čase až do ustálení.

Tabulka 9: Hodnoty λ_{max} pro zvolená modelová barviva

Barvivo	λ_{anal} (nm)
Reactive blue 49	587
Acid Blue 80	627
Acid Green 25	643
Acid Red 118	492

8. 3. 2 Měření systému UV-C + H₂O₂

Uspořádání experimentů bylo až na přídavek peroxidu vodíku shodné jako v kapitole 8. 3. 1. Degradace odpadních vod s přítomností barviv RB 49, AB 80 a AR 118 s počáteční koncentrací $c_0 \approx 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l a AG 25 $c_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l pomocí systému UV+H₂O₂ probíhala při pH 3-11. Jakmile byl roztok dostatečně homogenizován a upraven na požadované pH, byl zahájen samotný experiment. Po zjištění počáteční absorbance byl přidán 10 % molární nadbytek 30% roztoku H₂O₂ vůči každému barvivu, viz tabulka 10. Po promíchání přídavku H₂O₂ v roztoku barviv a zjištění absorbance byla v jeho přítomnosti zapnuta UV lampa a dále byl pomocí spektrofotometru sledován pokles absorbance v závislosti na čase, jak je uvedeno v kapitole 8. 3. 1.

Tabulka 10: Přídavky 30% H₂O₂ vůči barvivům vzhledem k 10% molárnímu nadbytku

Barvivo	Přídavek 30% H ₂ O ₂ (ml)
Reactive Blue 49	4,5
Acid Blue 80	4,35
Acid Green 25	1,83
Acid Red 118	3,48

8. 3. 3 Foto-Fentonova oxidace

Degradace modelových odpadních vod o počáteční koncentraci $c_0 \approx 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l pro RB 49, AB 80, AR 118 a $c_0 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l pro AG 25 pomocí foto-Fentonové reakce probíhala při nižším rozsahu pH, než tomu bylo u předešlých experimentů, tedy 3, 5 a 7. Na 5 l roztoku bylo vždy naváženo potřebné množství barviva pro danou koncentraci dle tabulky 8. Po dostatečném promíchání a upravení roztoku na požadované pH, byla zahájena samotná degradace modelové odpadní vody. Po zjištění počáteční absorbance bylo nejprve přidáno potřebné množství 30% roztoku H₂O₂ dle tabulky 10. Po promíchání peroxidu vodíku s roztokem barviva a zjištění počáteční absorbance v jeho přítomnosti bylo přidáno potřebné množství 0,5 mol/l FeSO₄·7H₂O v poměru H₂O₂:FeSO₄ 10:1 dle tabulky 11 Další kroky experimentu jsou totožné jako v předešlých kapitolách.

Tabulka 11: Přidávky 0,5 mol/l roztoku $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ v molárním poměru $\text{H}_2\text{O}_2:\text{FeSO}_4$ 10:1

Barvivo	Přídavek $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ml)
Reactive Blue 49	8,5
Acid Blue 80	8,5
Acid Green 25	3,5
Acid Red 118	6,82

9 ANALYTICKÁ STANOVENÍ

9. 1 Spektrofotometrická stanovení

Spektrofotometrické stanovení bylo využito pro stanovení koncentrací barviv metodou kalibrační křivky pro každé zvolené barvivo v oblasti vlnových délek viditelného spektra. Za tímto účelem byl připraven vždy zásobní roztok pro každé barvivo o koncentraci $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l a postupným ředěním tohoto roztoku byly připraveny roztoky s nižší koncentrací do 25 ml odměrných baněk, doplněné demineralizovanou vodou po rysku a promíchány. Takto byla sestavena kalibrační řada roztoků. Následně byla na UV/VIS spektrofotometru Libra S22 pro kalibrační roztoky proměřena UV-VIS spektra a vyhledána absorpční maxima. Kalibrační závislost byla získána vynesemím hodnot absorbance ředěných roztoků při $\lambda_{\text{anal.}}$ pro každé barvivo viz tabulka 9 proti aktuální koncentraci. Přehled přípravy kalibračních roztoků barviv ze zásobních roztoků (V_{zr}) pro kalibrační závislosti jejich absorbance na koncentraci je uveden v tabulce 12.

Tabulka 12: Přehled přípravy kalibračních roztoků barviv pro kalibrační závislosti jejich absorbance na koncentraci

Reactive Blue 49		Acid Blue 80		Acid Green 25		Acid Red 118	
c	V_{zr}	c	V_{zr}	c	V_{zr}	c	V_{zr}
(mol·l ⁻¹)	(ml)	(mol·l ⁻¹)	(ml)	(mol·l ⁻¹)	(ml)	(mol·l ⁻¹)	(ml)
$1 \cdot 10^{-5}$	0,83	$1,5 \cdot 10^{-5}$	1,25	$1 \cdot 10^{-5}$	0,83	$1 \cdot 10^{-5}$	0,83
$2,5 \cdot 10^{-5}$	2	$2 \cdot 10^{-5}$	1,6	$3 \cdot 10^{-5}$	2,5	$3 \cdot 10^{-5}$	2,5
$5 \cdot 10^{-5}$	4,1	$5 \cdot 10^{-5}$	4,16	$5 \cdot 10^{-5}$	4,1	$5 \cdot 10^{-5}$	4,1
$7,5 \cdot 10^{-5}$	6,25	$8 \cdot 10^{-5}$	7	$7,5 \cdot 10^{-5}$	6,25	$7,5 \cdot 10^{-5}$	6,25
$10 \cdot 10^{-5}$	8,3	$10 \cdot 10^{-5}$	8,3	$10 \cdot 10^{-5}$	8,3	$10 \cdot 10^{-5}$	8,3
$15 \cdot 10^{-5}$	12,5	$1 \cdot 10^{-5}$	12,5	$15 \cdot 10^{-5}$	12,5	$15 \cdot 10^{-5}$	12,5

9. 1 Stanovení TOC, TN a CHSK

Stanovení TOC a CHSK bylo provedeno standardními analytickými metodami dle norem ČSN EN ISO 15705 (75 7521) a ČSN EN ISO 20236 (75 7524). Vzorky byly odebírány během experimentů v časových intervalech každých 30 minut u experimentů s UV-C+H₂O₂ a foto-Fentonové reakce během 8 hodin a každou hodinu u systému UV-C po dobu 12 hodin. U nanofiltračních experimentů s nepolární látkou probíhal odběr vzorků vždy po ustálení rovnováhy při každému aplikovanému tlakovému rozdílu. Pro stanovení CHSK byly použity kyvetové testy LCK 314 (Hach Lange sro, Česká republika). Stanovení TOC/TN proběhlo ve spolupráci s prof. Ing. Jaromírou Chýlkovou, CSc formou servisního měření.

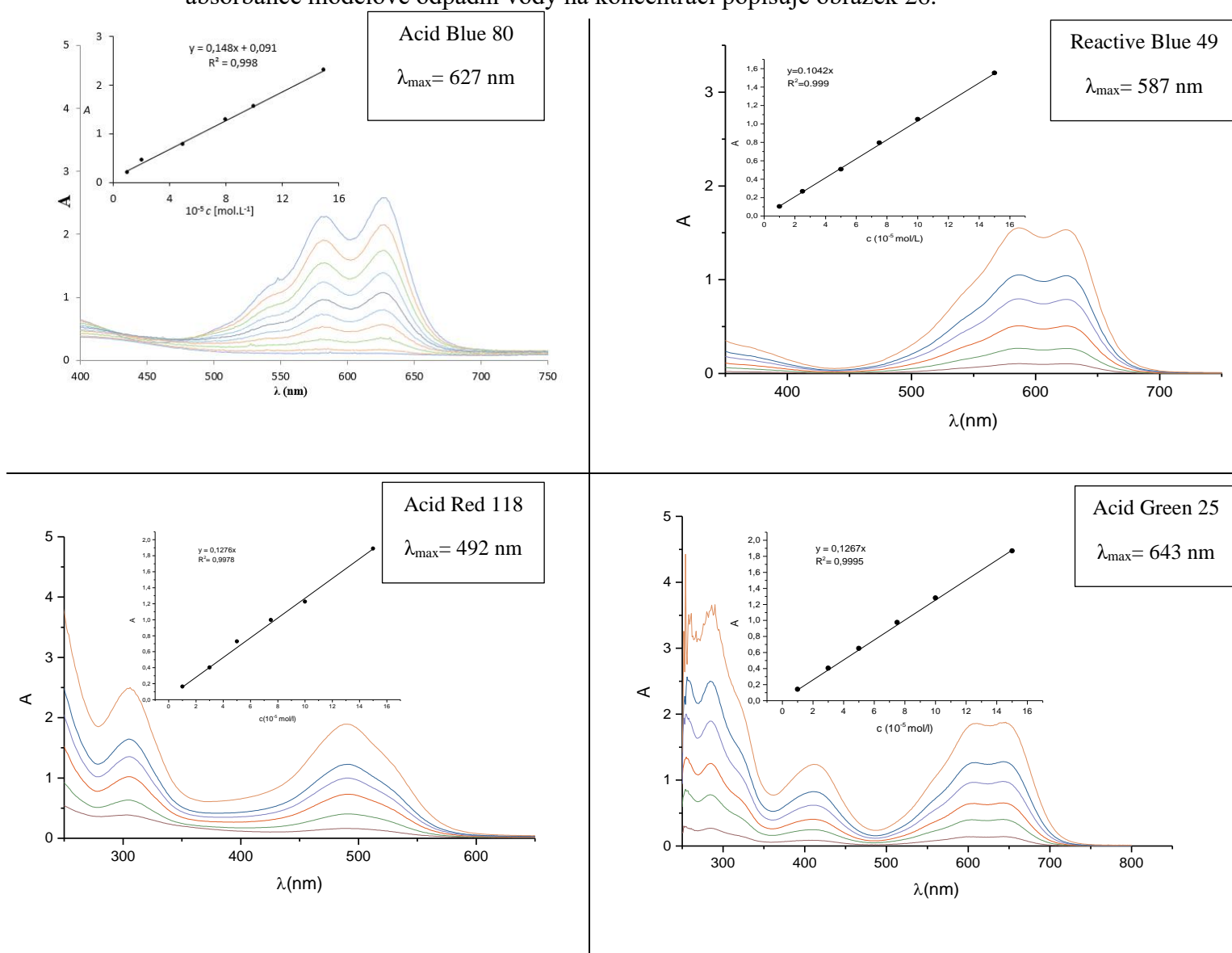
9. 2 Příprava vzorků pro LC-MS analýzu a provozní podmínky LC-MS analýzy

LC-MS analýza byla provedena za účelem identifikace degradačních produktů, které vznikají během odbarvování a oxidace. Pro hmotnostní spektrometrii byly vzorky rozpuštěny v acetonitrilu na konečný objem přibližně 2 ml. Pro vysokoúčinnou kapalinovou chromatografii byla vybrána kolona WATREX 250×4 mm Nucleosil 120-5 C18 s obrácenými fázemi. Jako mobilní fáze byla použita voda s acetonitrilem (poměr 70:30) s celkovým průtokem 0,5 ml/min. Tlak v koloně byl 12,5 MPa a doba separace byla 15 minut. Vzorky byly následně zavedeny do zdroje ESI. Zdroj ESI pracoval v kladném ionizačním režimu s rozprašovacím napětím 4,5 kV, kapilárním napětím 36 V, trubicovou čočkou 120 V, teplotou ohříváče zdroje 40 °C a teplotou vyhřívání kapiláry 275 °C. Všechna hmotnostní spektra byla zaznamenána od m/z 50 do m/z 2000. Pro identifikaci produktů byl použit software Thermo Scientific™ Xcalibur™.

10 VÝSLEDKY

10. 1 Kalibrační závislosti modelových odpadních látek

V průběhu kinetických experimentů bylo zapotřebí sledovat klesající koncentraci vybraných organických barviv v odpadní vodě v závislosti na čase. Pro tento účel byla zvolena UV/VIS spektroskopie, která umožnila sledovat vždy aktuální koncentraci barviv. Aby mohla být tato analytická metoda použita, bylo nejprve nutné proměřit UV-VIS spektrum všech modelových odpadních látek a vybrat tím vhodnou vlnovou délku a provést ověření platnosti Lamber-Beerova zákona v rozsahu aplikovaných koncentrací. Kalibrace pro Acid Blue 80 byla převzata z lit. [71] a byla ověřena její platnost. Získaná UV-VIS spektra a kalibrační závislost absorbance modelové odpadní vody na koncentraci popisuje obrázek 26.



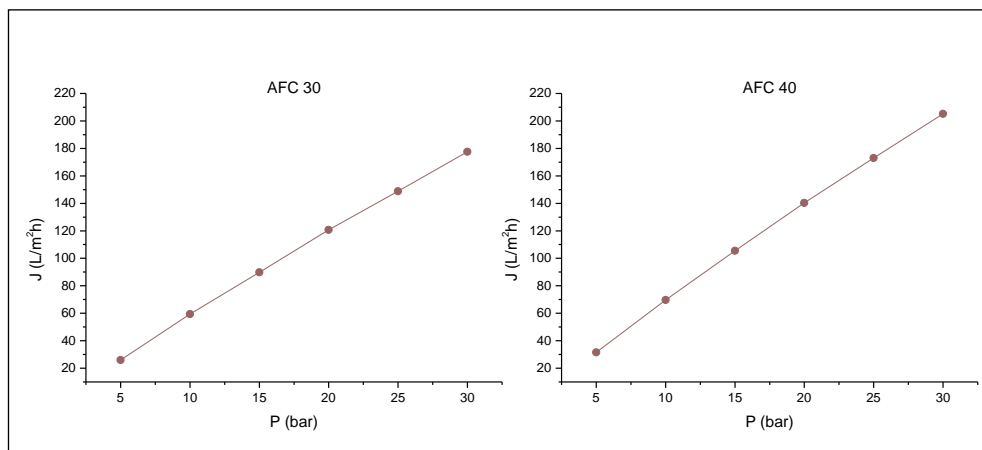
Obrázek 26: UV/VIS spektra a kalibrační závislosti absorbance na koncentraci použitých barviv

získaná ve vodném prostředí při 25 °C

10. 2 Nanofiltrace

10. 2. 1 Intenzita toku demineralizované vody

Intenzita toku demineralizované vody v závislosti na aplikovaném tlaku pro membrány AFC 30 a AFC 40 je uvedena na obrázku 27.



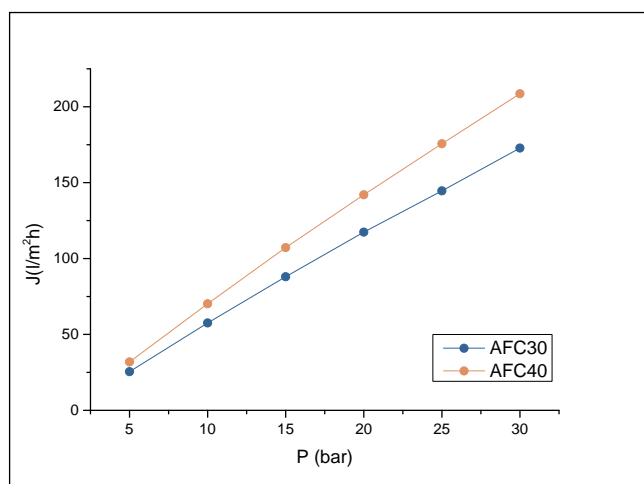
Obrázek 27: Závislosti intenzity toku permeátu na tlaku pro membrány AFC 30 a AFC 40

10. 2.

2

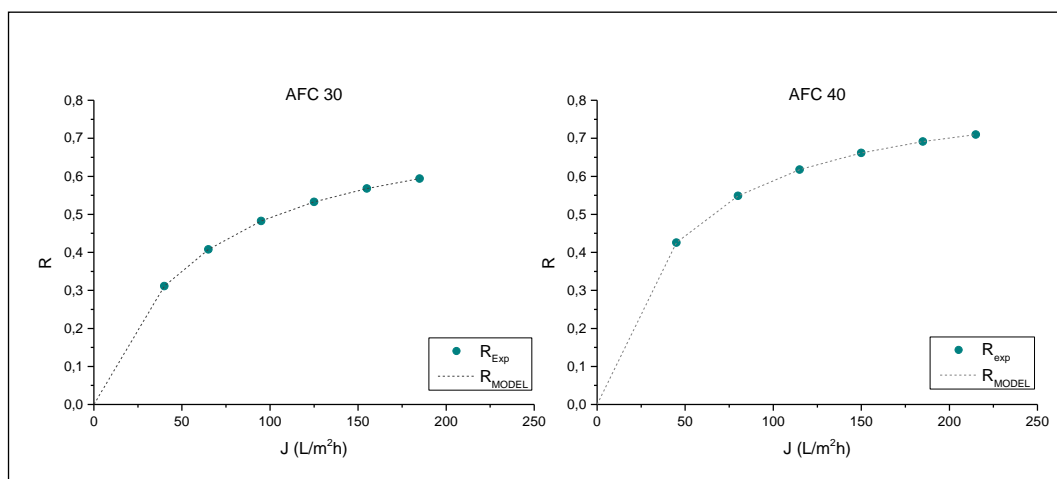
Experiment s glycerolem

Závislosti toku permeátu na tlakovém rozdílu pro experimenty s glycerolem pro obě použité membrány jsou znázorněny na obrázku 28.



Obrázek 28: Závislosti toku glycerolu na tlakovém rozdílu pro AFC 30 a AFC 40 membrány

Obrázek 29 ukazuje závislost rejekce glycerolu na intenzitě toku permeátu pro obě testované membrány.



Obrázek 29: Závislost pozorované rejekce na intenzitě toku permeátu pro membrány

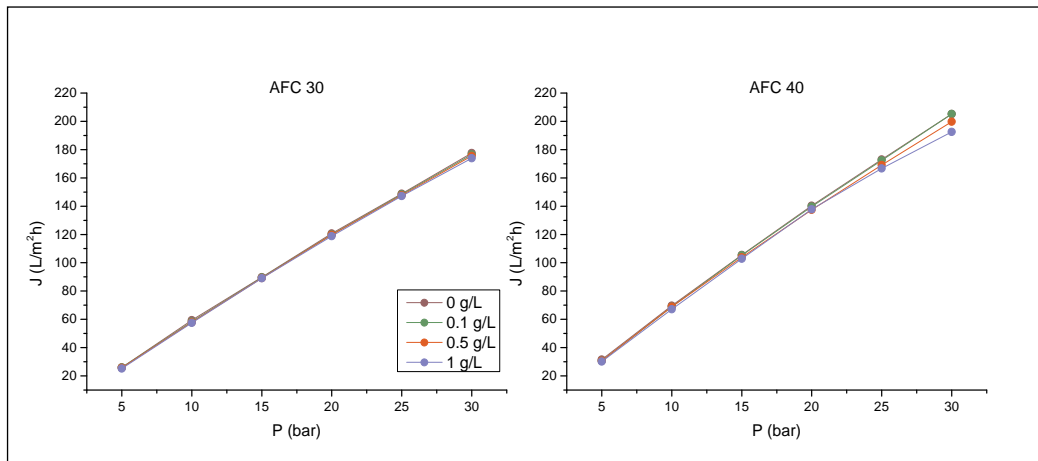
Pro získání velikosti pórů testovaných membrán byla měřena závislost pozorované rejekce, která není ovlivněná koncentrační polarizací na intenzitě toku permeátu, která byla následně proložena Spiegler-Kedemovým modelem, viz obrázek 29. Ze získané hodnoty reflexního koeficientu σ , byla získána průměrná velikost pórů pomocí modelu stérických pórů [97] Výsledky jsou uvedeny v tabulce 13. Způsob stanovení je blíže uveden v diskuzní části práce.

Tabulka 13: Soubor koeficientů charakterizujících nanofiltrační membrány AFC 30 a AFC 40, vypočteno ze Spiegler-Kedemova a filmového modelu, kde σ je reflexní koeficient, ω je permeabilita, χ^2 je parametr popisující rozdíly mezi experimentálně zjištěnou rejekcí a rejekcí modelu, r_p je poloměr průměrného póru a $\Delta x/A_k$ je poměr mezi tloušťkou membrány a porozitou.

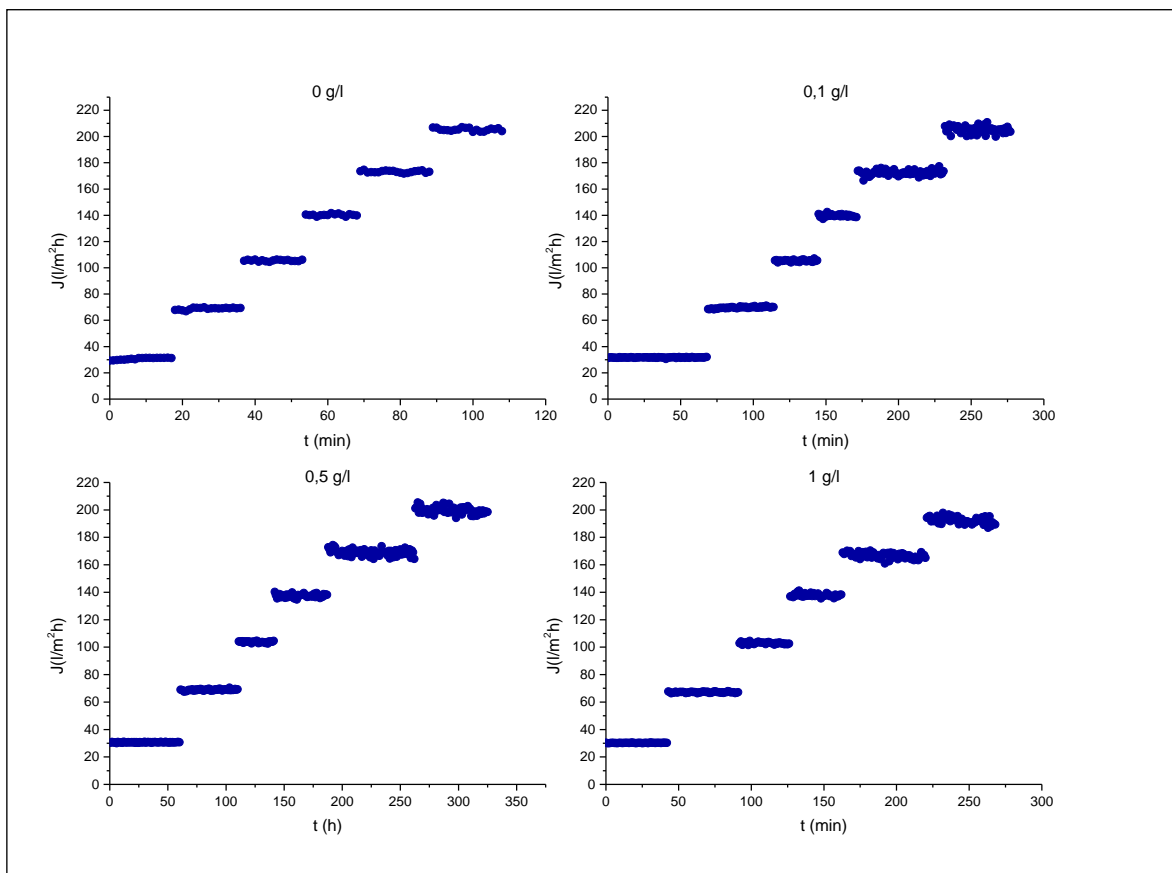
Membrána	σ	ω (m/s)	χ^2	r_p (nm)	$\Delta x/A_k$ (μm)
AFC 30	0,697	$1,54 \times 10^{-5}$	$5,4 \times 10^{-3}$	0,363	5,14
AFC 40	0,791	$1,20 \times 10^{-5}$	$5,55 \times 10^{-3}$	0,334	4,13

10. 2. 3 Vliv koncentrace barviva RB 49

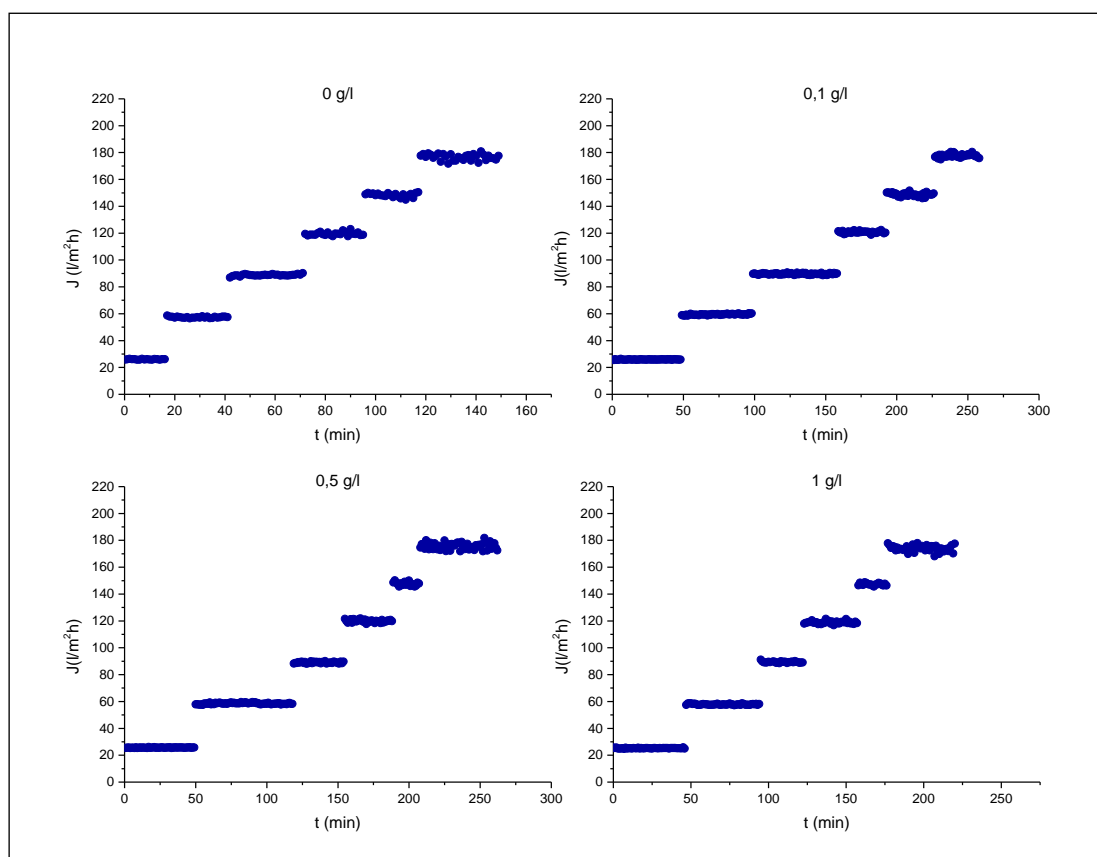
Obrázky 30-32 zobrazují získané výsledky v grafické podobě spolu se závislostí získanou v experimentu s demineralizovanou vodou. Obrázek 30 popisuje závislosti toku permeátu na tlakovém rozdílu a obrázky 31 a 32 popisují tok permeátu na čase.



Obrázek 30: Závislosti toku permeátu na tlakovém rozdílu pro AFC 30 a AFC 40 membrány pro jednotlivé koncentrace barviva RB 49



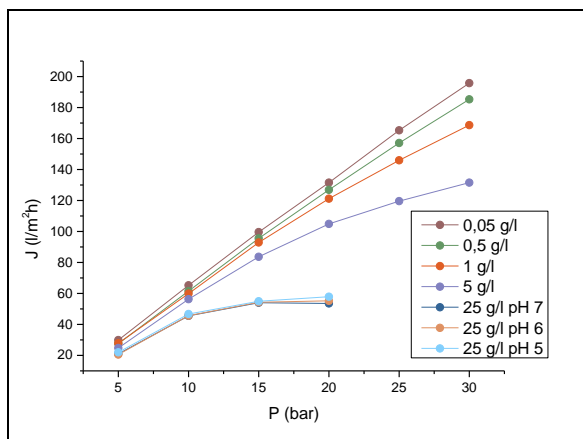
Obrázek 31: Závislosti toku permeátu na čase pro AFC 40 pro jednotlivé koncentrace barviva RB49, kde každý “schod“ odpovídá aplikovanému tlaku (5-30 barů).



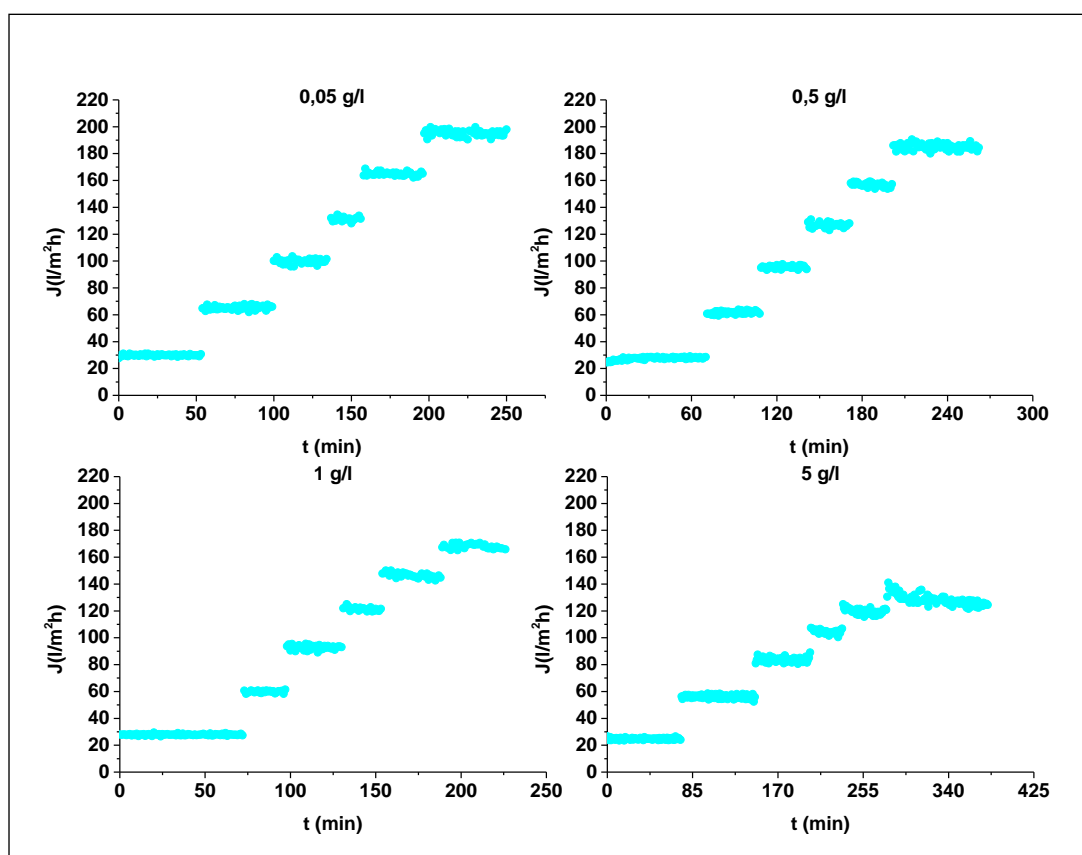
Obrázek 32: Závislosti toku permeátu na čase pro AFC 30 pro jednotlivé koncentrace barviva RB49, kde každý “schod“ odpovídá aplikovanému tlaku (5-30 barů)

10. 2. 4 Vliv koncentrace barviva AB 80

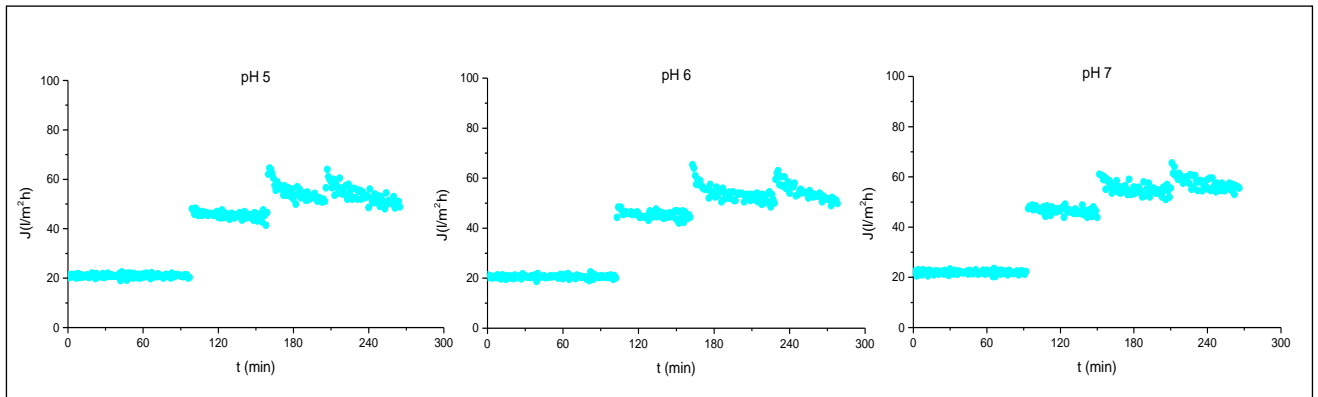
Obrázky 33-35 rovněž zobrazují získané výsledky vlivu koncentrace barviva Acid Blue 80 v grafické podobě.



Obrázek 33: Závislost toku permeátu na tlakovém rozdílu pro AFC 40 pro jednotlivé koncentrace barviva AB80



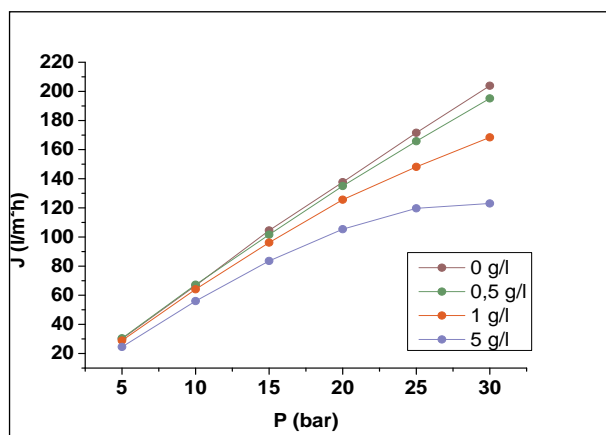
Obrázek 34: Závislosti toku permeátu na čase pro AFC 40 pro jednotlivé koncentrace barviva AB80, kde každý “schod“ odpovídá aplikovanému tlaku (5-30 barů)



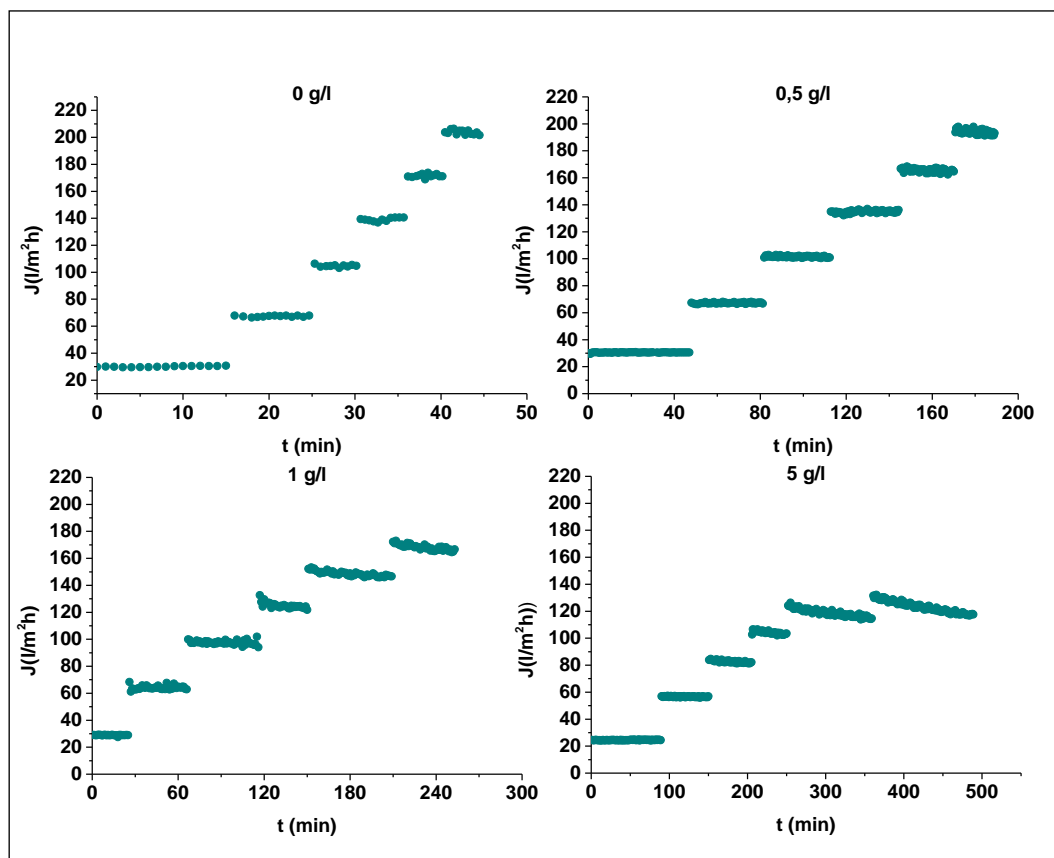
Obrázek 35: Závislosti toku permeátu na čase pro AFC 40 pro koncentraci barviva AB80 25 g/l při hodnotách pH 5-7, kde každý “schod“ odpovídá aplikovanému tlaku (5-20 barů)

10. 2. 5 Vliv koncentrace barviva AG 25

Obrázky 36 a 37 zobrazují graficky získané výsledky závislost toku permeátu na tlakovém rozdílu a na koncentraci barviva AG25 spolu se závislostí získanou v experimentu s demineralizovanou vodou.



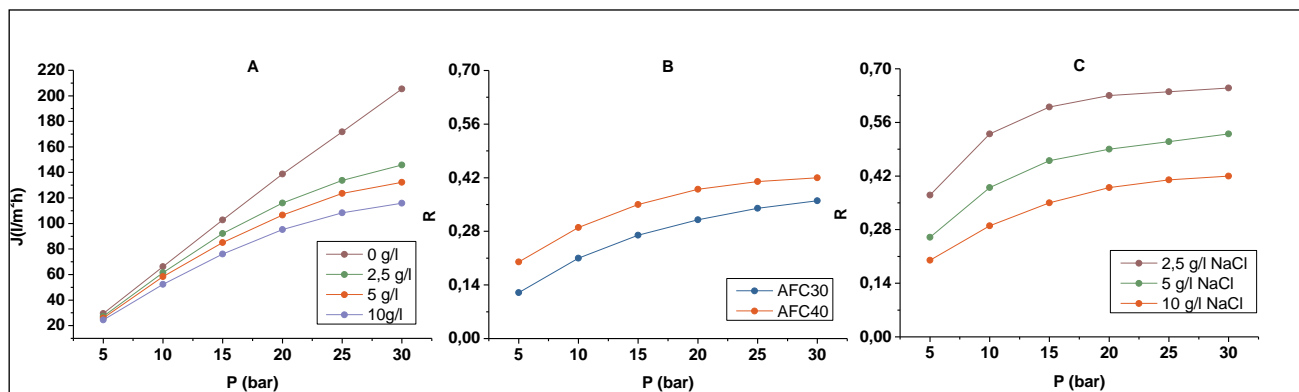
Obrázek 36: Závislost toku permeátu na tlakovém rozdílu pro AFC 40 pro jednotlivé koncentrace barviva AG25.



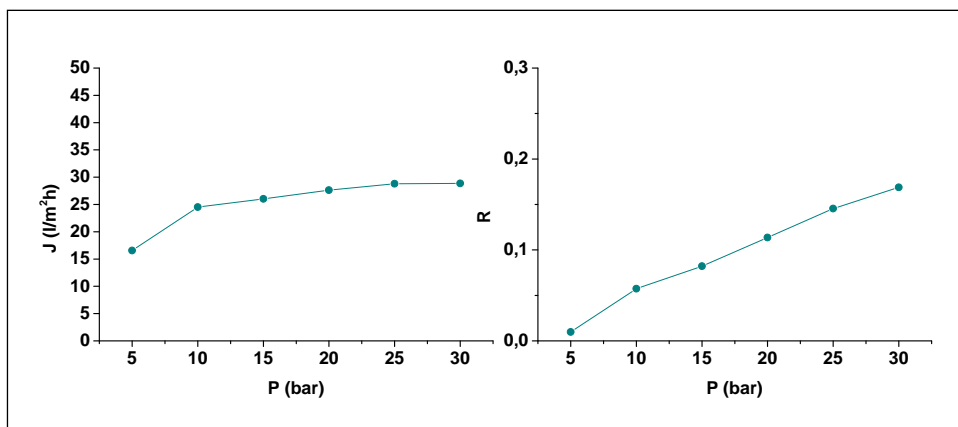
Obrázek 37: Závislosti toku permeátu na čase pro AFC 40 pro jednotlivé koncentrace barviva AG25, kde každý “schod“ odpovídá aplikovanému tlaku (5-30 barů)

10. 2. 6 Vliv přídavku soli

Pro testované membrány byla v případě barviv RB49 a AG25 sledována závislost intenzity toku permeátu pro různé koncentrace chloridu sodného v nástřiku. Tato sůl je běžnou nečistotou komerčních barviv již z výroby, pokud jsou z reakční směsi izolovány vysolováním, a nikoliv membránovým procesem. Často je také přidávána při nastavování koloristické síly barviva či úpravě iontové síly barvicí lázně, zvyšující vytažlivost barviva na vlákno. Výsledky tohoto měření jsou na obrázcích 38 a 39. Přítomnost soli způsobuje pokles intenzity toku permeátu z důvodu zvýšeného osmotického tlaku působícího na membránu [98].



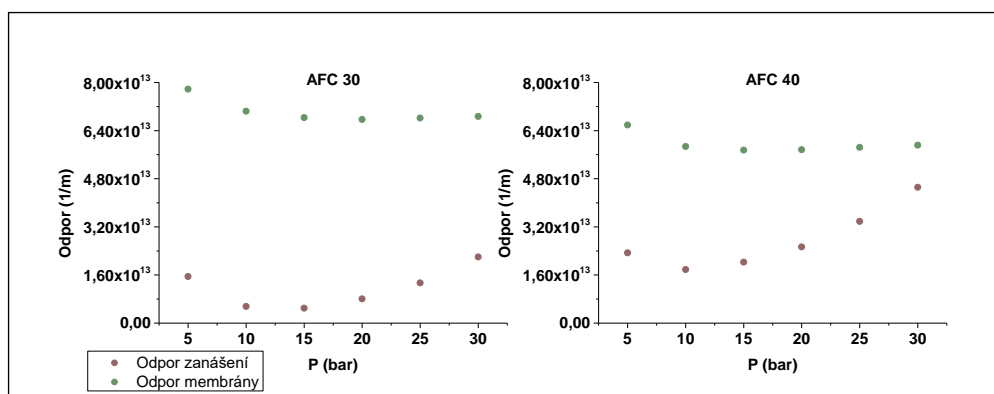
Obrázek 38: (A) Závislost toku permeátu na tlakovém rozdílu pro AFC 40 při koncentraci NaCl v nástřiku s RB49: 0; 2,5; 5 a 10 g/l. (B) Porovnání závislosti rejeckce NaCl na tlakovém rozdílu pro testované membrány při koncentraci NaCl 10 g/l. (C) Závislost rejeckce soli na tlakovém rozdílu pro membránu AFC 40 a pro koncentraci NaCl 2,5; 5 a 10 g/l.



Obrázek 39: (Levá strana) Závislost toku permeátu na tlakovém rozdílu pro AFC 40 při koncentraci NaCl v nástřiku s AG25: 10 g/l. (Pravá strana) Závislost rejeckce NaCl na tlakovém rozdílu pro membránu AFC 40 při koncentraci NaCl 10 g/l v nástřiku AG25 o koncentraci 5 g/l.

10. 2. 7 Zanášení membrán

Nežádoucím jevem při aplikaci membránových procesů je zanášení membrán. Tento jev, doprovázený nárůstem odporu rostoucího povlaku nečistot přispívá společně s odporem membrány k celkovému odporu membránového modulu vůči toku permeátu. Vliv zanášení membrán je graficky znázorněn na následujícím obrázku 40 [98].



Obrázek 40: Závislost odporu fyzikálně odstranitelných nečistot a odporu membrány na tlakovém rozdílu pro membrány AFC 30 a AFC 40

10. 3 Fotochemická degradace barviv v roli modelových odpadních látek

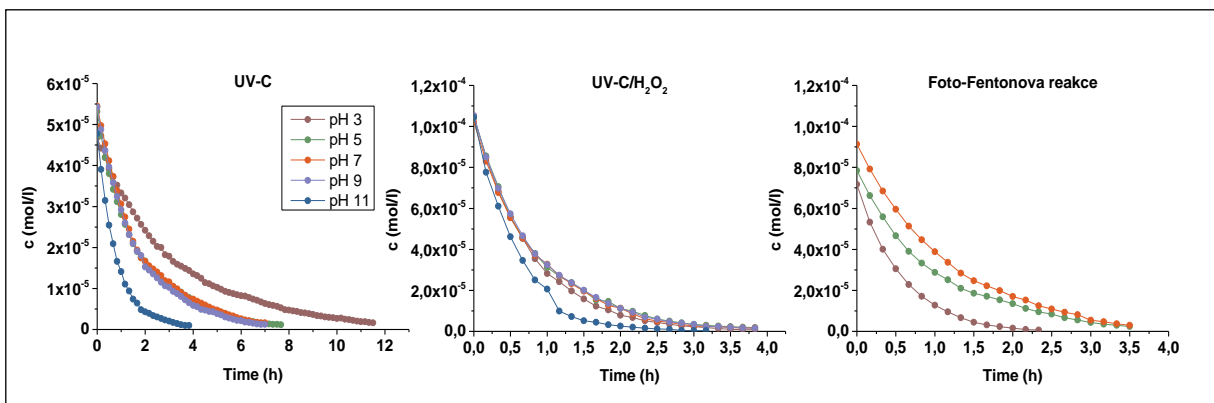
V praxi se k fotochemické degradaci organických kontaminantů využívá více reakčních systémů. Jejich společným rysem je přítomnost neselektivního reakčního oxidantu, disponujícího vysokým elektrochemickým potenciálem, který je schopen mineralizovat organickou matici a tím eliminovat environmentální rizika. Ve své disertační práci jsem využívala fotochemické pokročilé oxidační procesy jako je foto-Fentonova oxidace, fotolýza a fotochemická oxidace za přítomnosti peroxidu vodíku, jež jsou založené na generování hydroxylového radikálu. Jejich přehled, včetně reakčního mechanismu generujícího hydroxylový radikál včetně literárních odkazů přehledně uvádí tabulka 14.

Tabulka 14: Přehled použitých procesů AOP a jejich mechanismů generování hydroxylového radikálu [70]

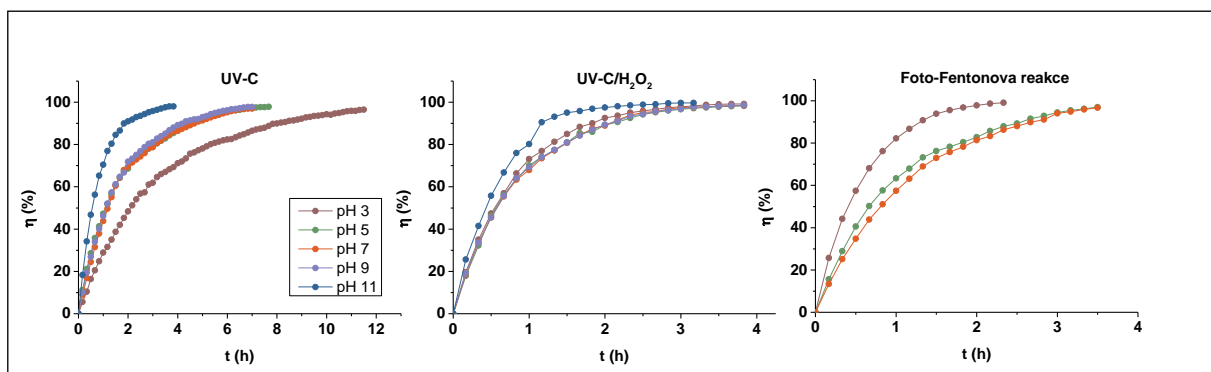
AOP proces	Reakční systém	Reakční mechanismus
Foto-Fentonova oxidace	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$ $\text{H}_2\text{O}_2/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}/\text{UV}$	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$ $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^\bullet$ $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$ $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + h\nu \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{\bullet -}$ $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet -} + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{CO}_2$ $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet -} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet -} + 2\text{CO}_2$ $\text{barvivo} + h\nu \rightarrow \text{barvivo}^{+\bullet} + \text{e}^-_{\text{aq}}$ $\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet -} \quad k = 2 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $2\text{O}_2^{\bullet -} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^\bullet + \text{OH}^- + \text{O}_2$
Fotolýza	barvivo/UVC	
Fotochemická oxidace	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}^\bullet$ $2\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$ $2\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

10. 3. 1 Reactive Blue 49

Vlivem fotochemické degradace barviv dochází zpravidla nejprve k rozpadu jejich chromoforu, což je doprovázeno odbarvováním modelových odpadních vod a současně i poklesem aktuální koncentrace barviv v závislosti na délce působení a rovněž i typu vybraného fotochemického reakčního systému a pH prostředí. Obrázek 41 znázorňuje pokles koncentrace RB49 v závislosti na čase, pH prostředí a aplikovaném reakčním systému (UV-C, UV-C/H₂O₂ a foto-Fenton) [98]. Účinnost odbarvení RB49 ve vodných roztocích je uvedena na následujícím obrázku 42.

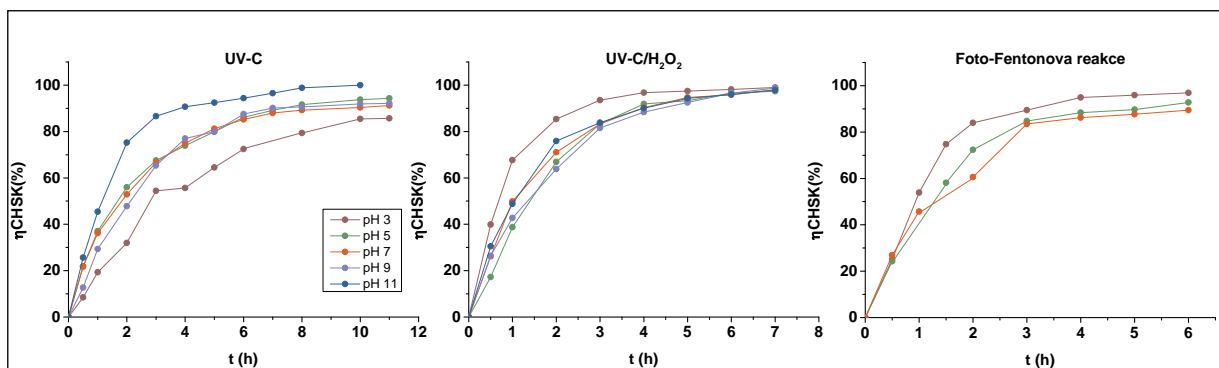


Obrázek 41: Závislosti aktuálních koncentrací RB49 na čase během odbarvování modelových roztoků, využívající pokročilé oxidační procesy UV-C, UV-C/H₂O₂ a foto-Fentonovy reakce v závislosti na pH prostředí při 25 °C

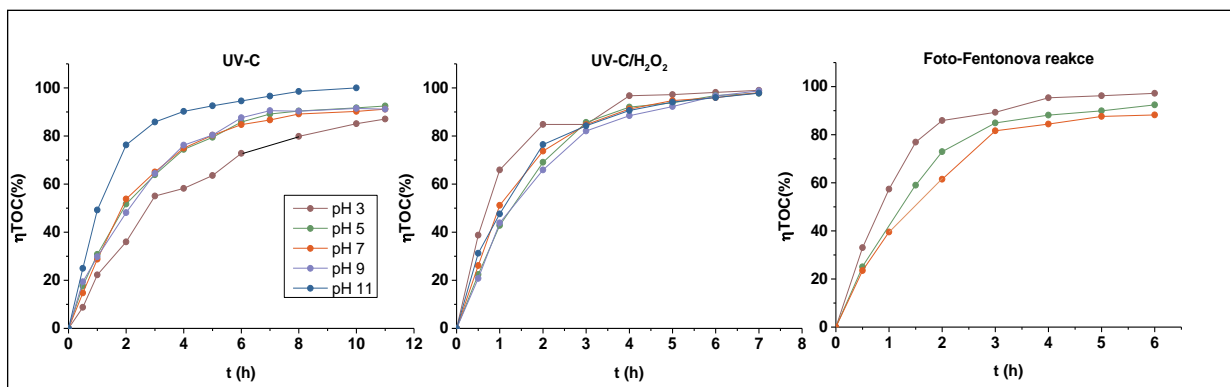


Obrázek 42: Závislosti účinnosti odbarvení vodných roztoků RB49 na čase při různých hodnotách pH a reakčních systémech při teplotě 25 °C.

Samotný rozpad chromoforu barviva neznamená, že organický uhlík byl alespoň parciálně oxidován či dokonce mineralizován. Pro sledování oxidace organického uhlíku bylo třeba využít časovou změnu skupinových parametrů CHSK a TOC. Obrázky 43 a 44 vyobrazují účinnosti poklesu chemické spotřeby kyslíku (CHSK) a celkového organického uhlíku (TOC) pro všechny použité reakční systémy na odbourání RB49.

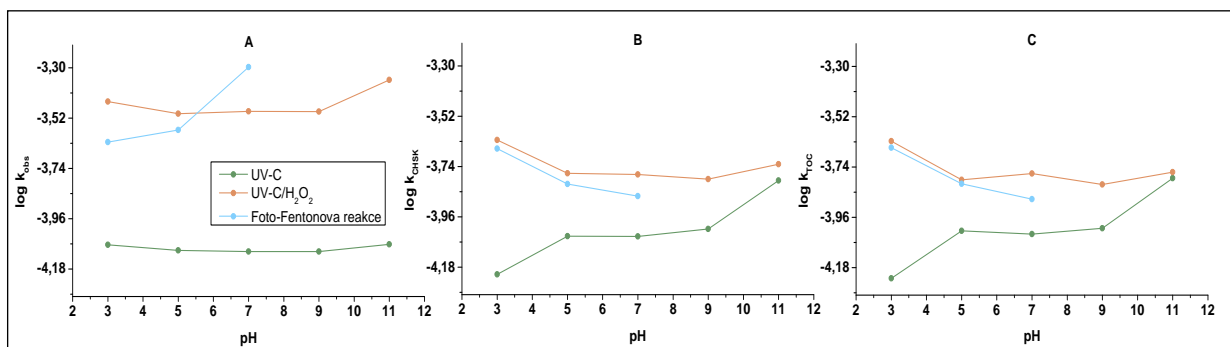


Obrázek 43: Závislost chemické oxidační účinnosti (vyjádřené jako pokles CHSK) na čase při různých hodnotách pH a reakčních systémech pro vodné roztoky RB49 při 25 °C.



Obrázek 44: Účinnost mineralizace vodných roztoků RB49 při 25 °C, vyjádřená poklesem TOC v závislosti na čase, pH a zvoleném reakčním systému

Bez ohledu na způsob sledování kinetiky rozpadu modelového polutantu – organického barviva, je tento děj vždy ovlivněn pH prostředí. S ohledem na tuto skutečnost je vhodné brát v úvahu i tento faktor a sledovat trend změny hodnot pozorovaných rychlostních konstant v závislosti na pH. pH profily sestavené z rychlostních konstant prvního řádu pro oblasti pH, při kterých probíhal rozpad chromoforu doprovázený dekolorizací modelové vody s RB49 jsou uvedeny na obrázku 45 společně s pH profily pro parciální chemickou oxidaci a mineralizaci vyjádřenou rychlostními konstantami vypočtenými z časové změny CHSK a TOC. Tabulární data rychlostních konstant shrnuje tabulka 15.



Obrázek 45: Závislost pozorované rychlostní konstanty na pH pomocí pokročilých oxidačních procesů UV-C, UV-C/-H₂O₂ a foto-Fentonové reakce při 25 °C pro: A) odbarvování vodných roztoků barviva RB49, B) chemickou oxidací RB49 vyjádřenou poklesem CHSK, C) mineralizací RB49 vyjádřenou poklesem TOC.

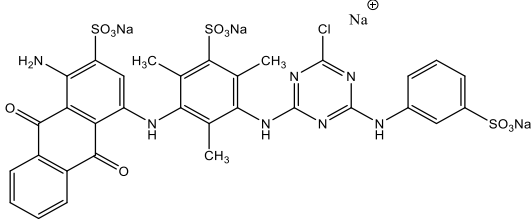
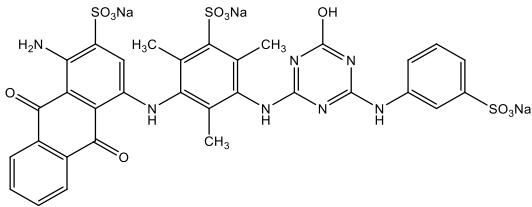
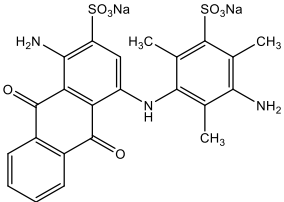
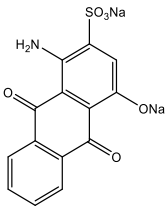
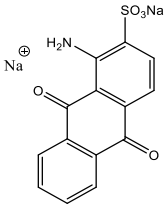
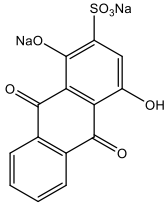
Tabulka 15: Souhrn rychlostních konstant prvního řádu pro odbarvování, chemickou oxidací vyjádřenou parametrem CHSK a mineralizací související s TOC pro barvivo RB49 jako funkce pH pro UV-C, UV-C/H₂O₂ a foto-Fenton při teplotě 25 °C

Reakční systém	UV-C	UV-C/H ₂ O ₂	Foto-Fenton
pH	pozorované rychlostní konstanty související s odbarvováním RB49		
	$k_{\text{obs}} \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{obs}} \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{obs}} \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
3	0,842 ± 0,058	3,570 ± 0,056	5,050 ± 0,278
5	1,530 ± 0,171	3,160 ± 0,140	2,680 ± 0,146
7	1,480 ± 0,110	3,231 ± 0,130	2,370 ± 0,036
9	1,590 ± 0,106	3,223 ± 0,125	
11	3,221 ± 0,237	4,440 ± 0,185	
pH	pozorované rychlostní konstanty související s oxidací RB 49 (CHSK)		
	$k_{\text{obs}} \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{obs}} \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{obs}} \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
3	0,689 ± 0,200	2,453 ± 0,481	2,245 ± 0,369
5	0,891 ± 0,047	1,595 ± 0,145	1,701 ± 0,344
7	0,835 ± 0,129	1,677 ± 0,169	1,384 ± 0,211
9	0,914 ± 0,071	1,540 ± 0,151	
11	1,725 ± 0,293	1,577 ± 0,175	
pH	pozorované rychlostní konstanty související s mineralizací RB 49 vyjádřenou jako časový úbytek TOC		
	$k_{\text{obs}} \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{obs}} \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{obs}} \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
3	0,593 ± 0,073	2,363 ± 0,407	2,213 ± 0,381
5	0,981 ± 0,067	1,599 ± 0,120	1,538 ± 0,235
7	0,926 ± 0,076	1,706 ± 0,148	1,317 ± 0,196
9	0,982 ± 0,087	1,527 ± 0,126	
11	1,628 ± 0,232	1,727 ± 0,205	

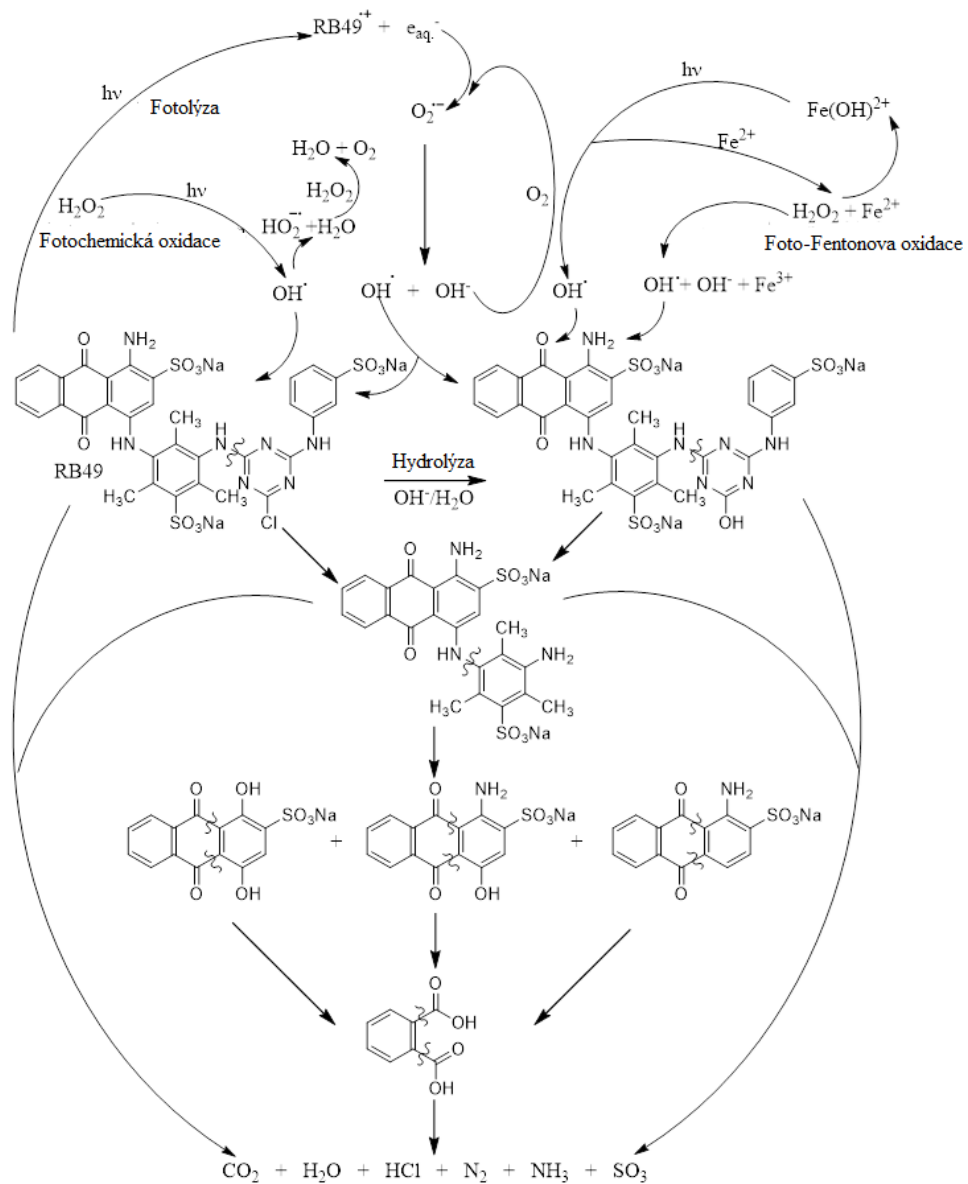
10. 3. 2 LC-MS analýza meziproductů odbourávání barviva RB49

Přehled meziproductů rozkladu RB49, které se podařilo prokázat LC-MS analýzou a následným rozborem spekter, je obsažen v tabulce 16. Po určení struktury hlavních meziproductů bylo, s přihlédnutím k aplikovaným reakčním systémům, navrženo schéma mechanismu rozpadu RB49 v prostředí podporujícím hydrolyzu a oxidaci barviva vlivem hydroxylových radikálů, viz obrázek 46. Výsledky účinnosti mineralizace RB49, viz obrázek 44, opravňují tvrzení, že oxidace barviva je za vhodných podmínek prakticky kvantitativní [98].

Tabulka 16: Hlavní produkty rozkladu Reactive Blue 49 v přítomnosti síranových iontů stanoveno pomocí LC-MS

Molekulární pík	Náboj	t_R	Molekulový vzorec	Struktura produktu
903,67	+1	1,34	$C_{32}H_{23}ClN_7Na_4O_{11}S_3$	
443,17	+2	7,04	$C_{32}H_{25}N_7Na_4O_{12}S_3$	
284,08	+2	2,17	$C_{23}H_{21}N_3Na_3O_8S_2$	
363,92	+1	1,56	$C_{14}H_7NNa_2O_6S$	
347,76	+1	1,33	$C_{14}H_8NNa_2O_5S$	
364,00	+1	1,56	$C_{14}H_6Na_2O_7S$	

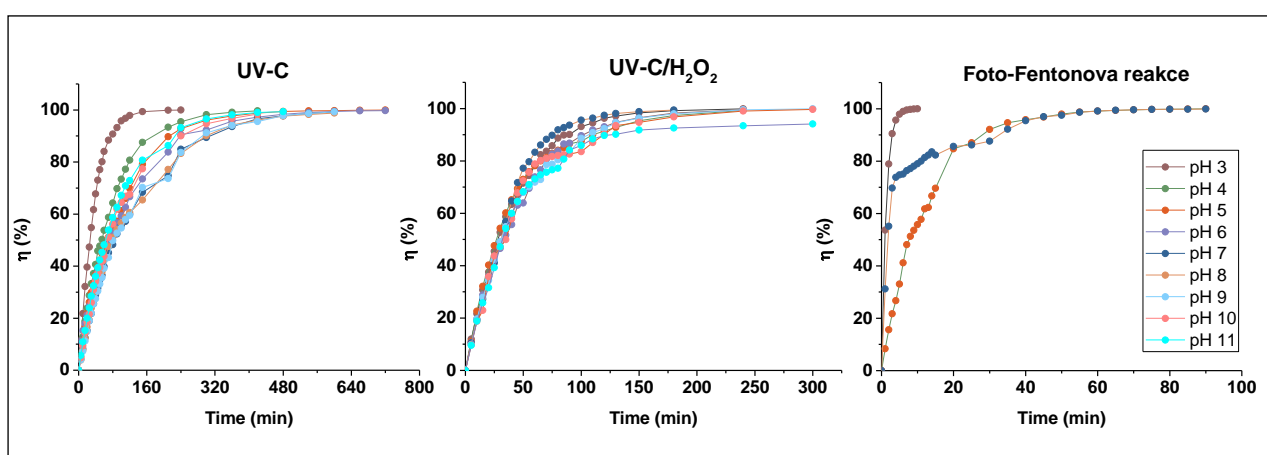
Molekulární pík	Náboj	t_R	Molekulový vzorec	Struktura produktu
164,75	+1	1,43	$C_8H_5O_4$	



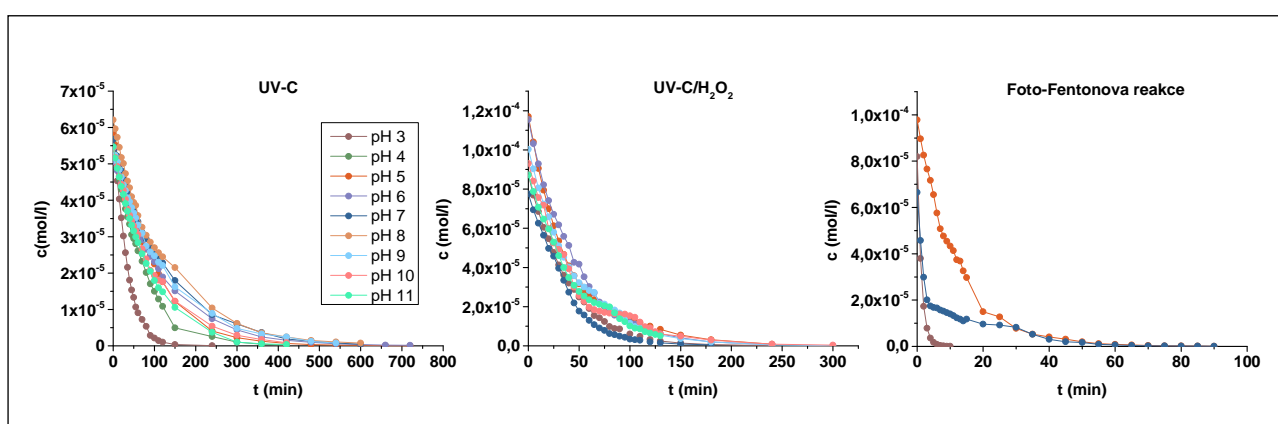
Obrázek 46: Rozklad RB49 za podmínek hydrolyzy a oxidace v přítomnosti hydroxylového radikálu

10. 3. 3 Acid Blue 80

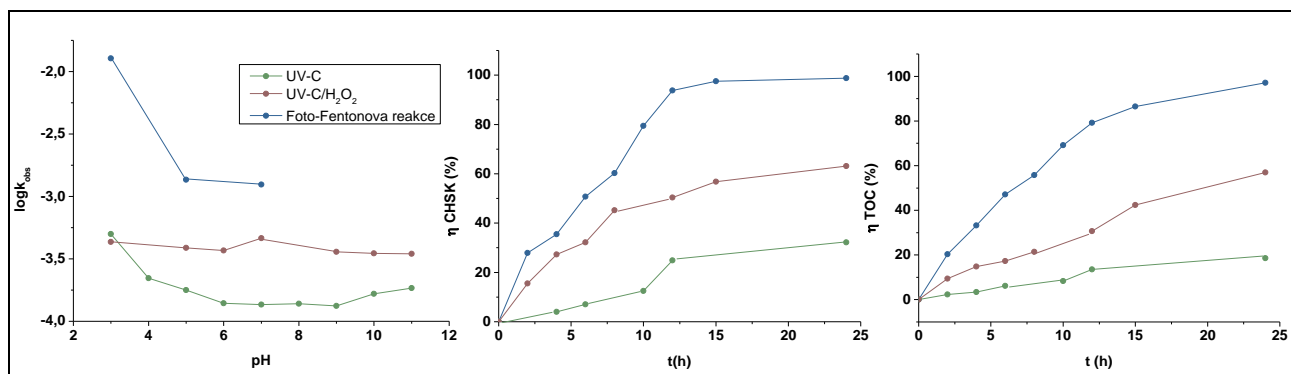
Následující obrázky 47 a 48 popisují účinnost odbarvování a pokles koncentrace AB80 na čase pro reakční systémy foto-Fentonovy oxidace, jednoduché fotolýzy a také fotochemické oxidace v přítomnosti peroxidu vodíku. Na obrázku 49 jsou uvedeny závislosti pozorované rychlostní konstanty prvního řádu na pH pro všechny reakční systémy popisující reakční rychlosti odbarvování AB80 [69]. Dále je na tomto obrázku uvedena účinnost oxidace AB80 při pH= 3, vyjádřená relativním snížením CHSK a účinnost mineralizace AB80 při pH= 3, vyjádřená relativním snížením TOC [70]. Na obrázek 49 navazuje tabulka 17, kde se nachází přehled těchto rychlostních konstant prvního řádu v závislosti na pH prostředí.



Obrázek 47: Závislosti účinnosti odbarvování modelové odpadní vody obsahující Acid Blue 80 v čase pro reakční systémy UV-C, UV-C/H₂O₂ a foto-Fentonovu reakci. Spektrofotometrická kinetická měření byla provedena při $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{anal}} = 627\text{ nm}$ a v rozmezí pH mezi 3-11.



Obrázek 48: Závislosti poklesu původní koncentrace (UV-C $5 \cdot 10^{-5}\text{ mol/l}$, UV-C/H₂O₂ a Foto-Fentonova reakce $1 \cdot 10^{-4}\text{ mol/l}$) na čase při odbarvování modelové odpadní vody obsahující Acid Blue 80 pro reakční systémy UV-C, UV-C/H₂O₂ a foto-Fentonova reakce. Spektrofotometrická kinetická měření byla provedena při $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{anal}} = 627\text{ nm}$ a v rozmezí pH mezi 3-11.



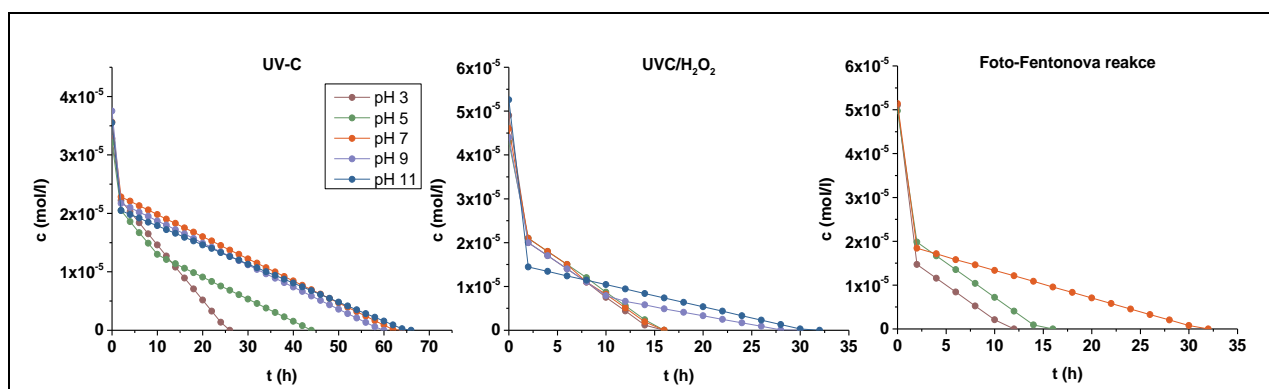
Obrázek 49: Závislosti pozorované rychlostní konstanty prvního řádu na pH pro reakční systémy H₂O₂/Fe²⁺/UV-C, AB80/UV-C a UV-C/H₂O₂ popisující reakční rychlosti odbarvování AB80 při, $\lambda_{anal} = 627$ nm. Účinnost oxidace AB80 při pH= 3 v pro použité reakční systémy, vyjádřená relativním snížením CHSK. Účinnost mineralizace AB80 při pH= 3, vyjádřená relativním snížením TOC. Kinetická měření byla prováděna při $t = 25^\circ\text{C}$.

Tabulka 17: Přehled rychlostních konstant prvního řádu pro odbarvování a mineralizaci AB80 v závislosti na pH prostředí pro různé reakční systémy při $t = 25^\circ\text{C}$

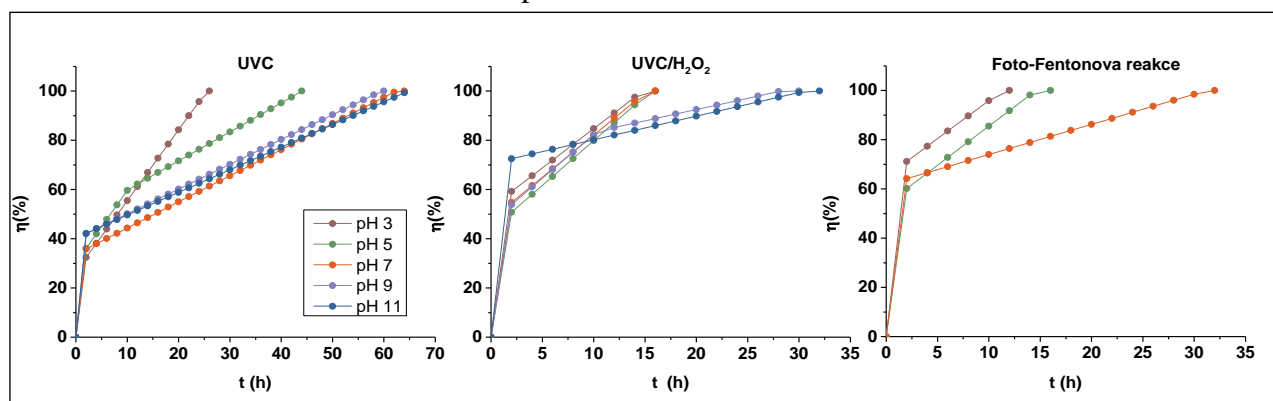
AOP proces	Foto-Fenton	UVC	UVC/H ₂ O ₂
pH	$k_1 \times 10^2$ (s ⁻¹)	$k_1 \times 10^4$ (s ⁻¹)	$k_1 \times 10^4$ (s ⁻¹)
3	1.28 ± 0.029	4.99 ± 0.427	4.32 ± 0.196
4	-	2.22 ± 0.599	-
5	0.14 ± 0.008	1.78 ± 0.123	3.88 ± 0,200
6	-	1.40 ± 0.033	3.70 ± 0.131
7	0.12 ± 0.008	1.36 ± 0.061	4.63 ± 0.209
8	-	1.39 ± 0.109	-
9	-	1.33 ± 0.054	3.61 ± 0.141
10	-	1.66 ± 0.061	3.51 ± 0.213
11	-	1.85 ± 0.038	3.47 ± 0.227
Mineralizace			
3	0.19±0.033	1.67±0.250	4.61±0.635

10. 3. 4 Acid Green 25

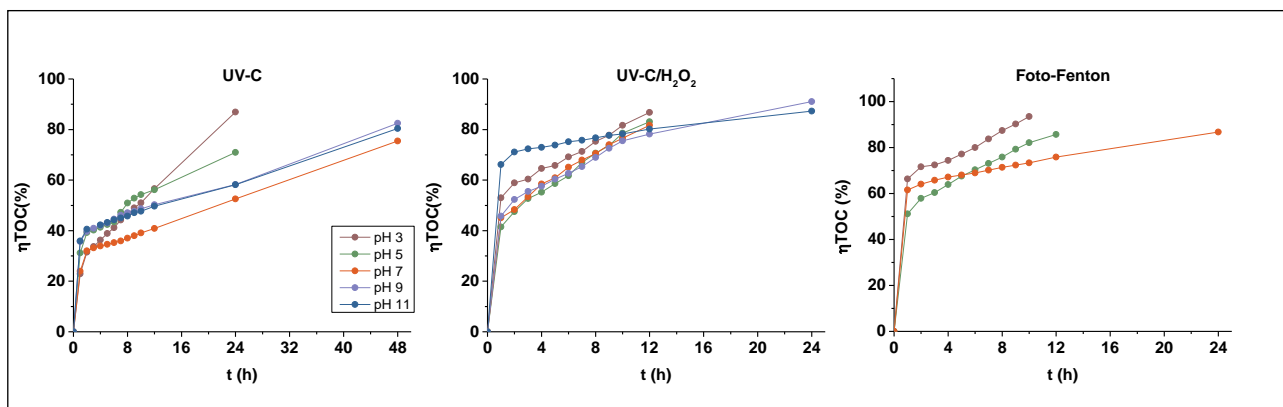
Analogicky byl také v případě AG25 sledován pokles koncentrace barviva na čase a účinnost odbarvení, viz obrázky 50 a 51, pro reakční systémy foto-Fentonovy oxidace, fotolýzy a fotochemické oxidace v přítomnosti peroxidu vodíku. Na obrázku 52 je uvedena účinnost mineralizace AG25 pro všechny použité reakční systémy při hodnotách pH= 3-11. Na obrázku 53 jsou uvedeny závislosti pozorované rychlostní konstanty prvního řádu na pH pro všechny reakční systémy popisující reakční rychlosti odbarvování AG25. Tabelární přehled všech rychlostních konstant v závislosti na pH prostředí obsahuje tabulka 18. Pro popis reakční kinetiky se ve všech případech nejlépe osvědčily rychlostní konstanty 1. řádu.



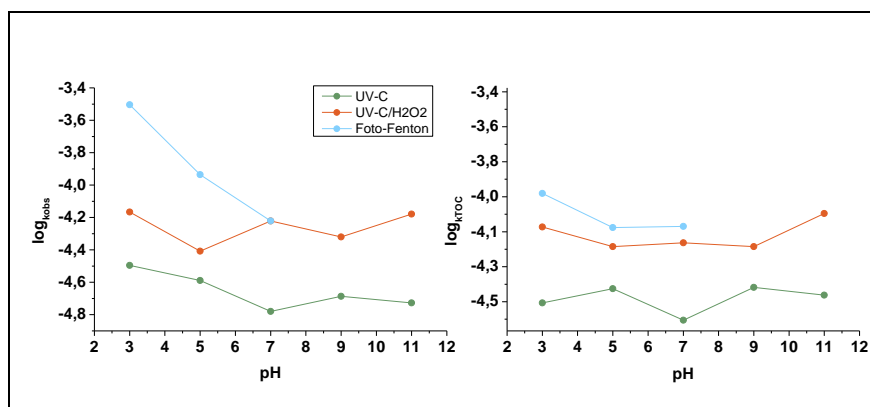
Obrázek 51: Závislosti poklesu původní koncentrace (UV-C $3 \cdot 10^{-5}$ mol/l, UV-C/H₂O₂ a Foto-Fentonova reakce $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) na čase při odbarvování modelové odpadní vody obsahující Acid Green 25 pro reakční systémy UV-C, UV-C/H₂O₂ a foto-Fentonova reakce. Spektrofotometrická kinetická měření byla provedena při $t = 25$ °C, $\lambda_{\text{anal}} = 643$ nm a v rozmezí pH mezi 3-11.



Obrázek 50: Závislosti účinnosti odbarvování modelové odpadní vody obsahující Acid Green 25 v čase pro reakční systémy UV-C, UV-C/H₂O₂ a foto-Fentonovu reakci. Spektrofotometrická kinetická měření byla provedena při $t = 25$ °C, $\lambda_{\text{anal}} = 643$ nm a v rozmezí pH mezi 3-11.



Obrázek 52: Účinnosti mineralizace Acid Green 25, vyjádřená pro reakční systémy UV-C, UV-C/ H_2O_2 a foto-Fentonovu oxidaci relativním snížením TOC. Kinetická měření byla prováděna při $t = 25^\circ\text{C}$.



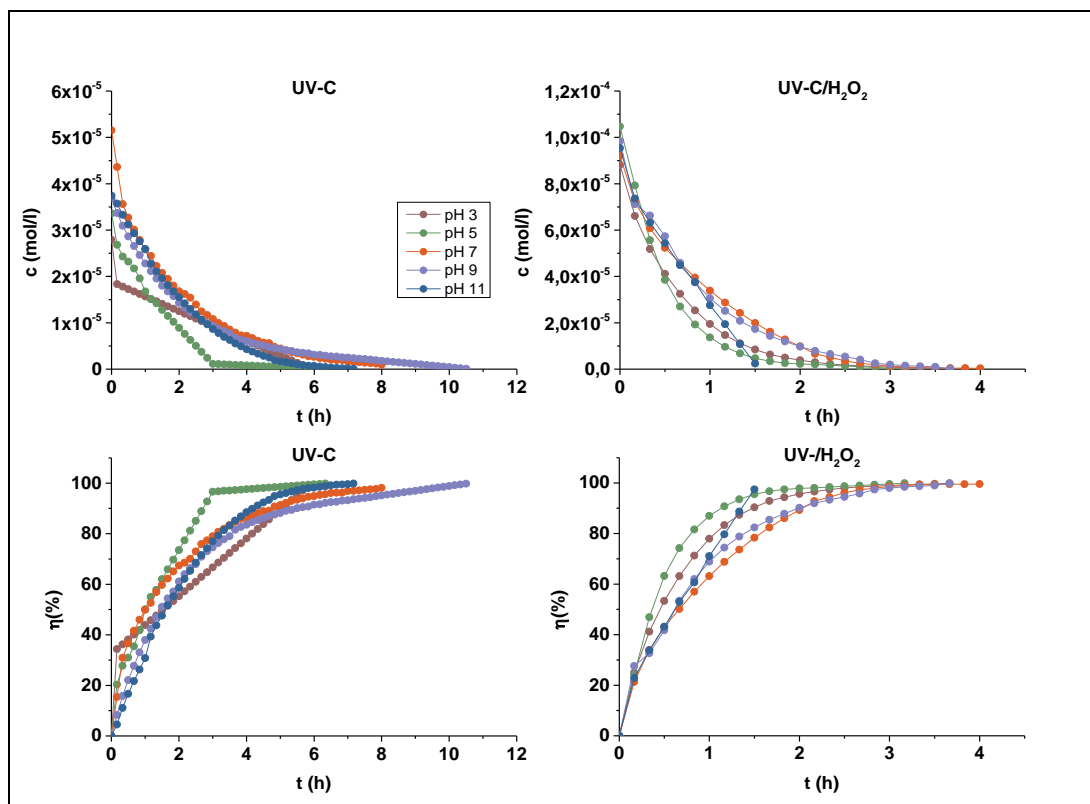
Obrázek 53: Závislosti pozorované rychlostní konstanty prvního řádu na pH pro reakční systémy $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_{2+}/\text{UV-C}$, UV-C a UV-C/ H_2O_2 popisující reakční rychlosti odbarvování AG25 při $\lambda_{\text{anal}} = 643 \text{ nm}$ a mineralizace AG25 vyjádřenou poklesem TOC

Tabulka 18: Souhrn rychlostních konstant pro odbarvování a mineralizaci související s TOC pro barvivo AG25 jako funkce pH pro UV-C, UV-C/H₂O₂ a foto-Fenton při teplotě 25 °C.

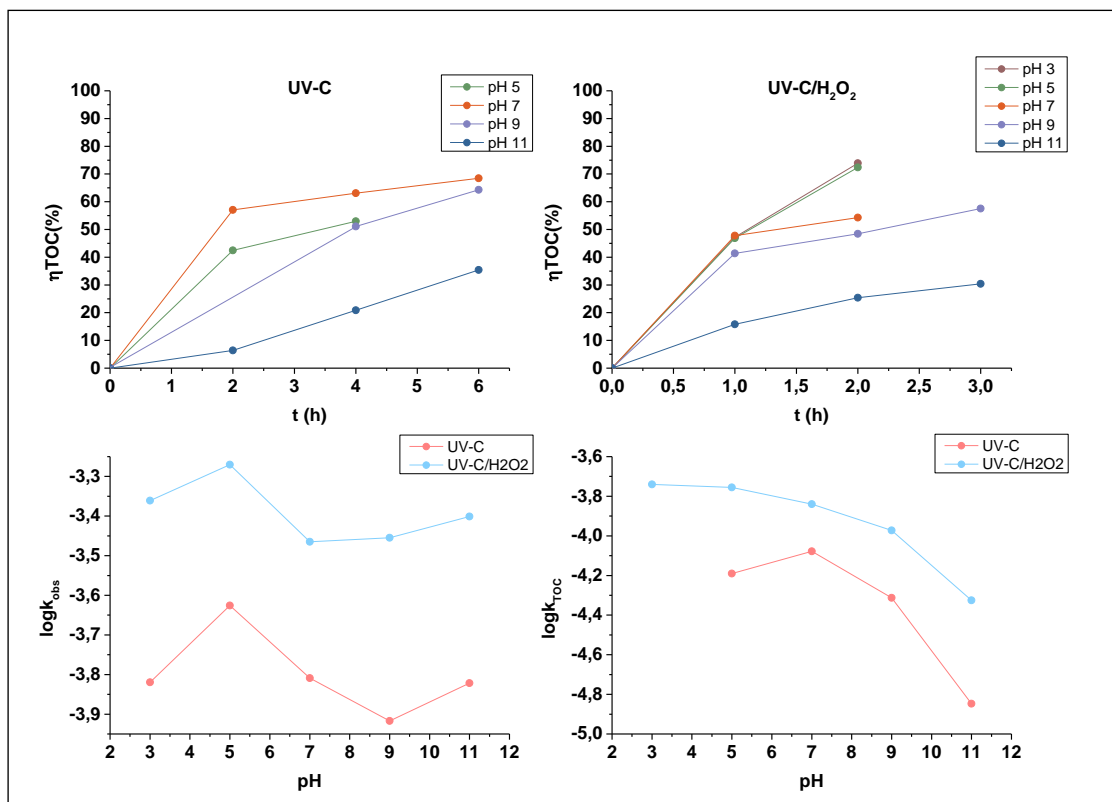
Reakční systém	UV-C	UV-C/H ₂ O ₂	Foto-Fenton
pozorované rychlostní konstanty 0. řádu související s odbarvováním AG25			
pH	$k_{\text{obs}} \times 10^{-4}$ (mol/dm ³ s)	$k_{\text{obs}} \times 10^{-9}$ (mol/dm ³ s)	$k_{\text{obs}} \times 10^{-9}$ (mol/dm ³ s)
3	1,883±4,794	2,526±2,876	4,953±11,458
5	1,342±2,801	1,772±1,615	2,941±4,985
7	1,009±4,328	2,158±2,409	-
9	1,162±4,886	1,365±1,879	-
11	0,959±2,712	1,806±3,035	-
pozorované rychlostní konstanty 1. řádu související s odbarvováním AG25			
pH	$k_{\text{obs}} \times 10^{-5}$ (s ⁻¹)	$k_{\text{obs}} \times 10^{-5}$ (s ⁻¹)	$k_{\text{obs}} \times 10^{-4}$ (s ⁻¹)
3	3,192±0,686	8,835±1,813	1,780±0,356
5	2,586±0,517	6,812±1,362	0,996±0,192
7	1,660±0,332	7,889±1,578	0,601±0,120
9	2,067±0,516	5,764±1,153	-
11	1,885±0,358	6,627±1,325	-
pozorované rychlostní konstanty 2. řádu související s odbarvováním AG25			
pH	$k_{\text{obs}} \times 10$ (mol/dm ³ s)	$k_{\text{obs}} \times 10$ (mol/dm ³ s)	$k_{\text{obs}} \times 10$ (mol/dm ³ s)
3	0,364±1,291	0,724±2,253	1,369±3,409
5	0,283±0,656	0,625±2,096	0,768±2,304
7	0,194±1,135	0,671±2,152	0,519±2,483
9	0,221±1,217	0,698±1,996	-
11	0,183±0,615	0,606±2,059	-
pozorované rychlostní konstanty související s mineralizací AG25 vyjádřenou jako úbytek TOC			
pH	$k_{\text{obs}} \times 10^{-5}$ (s ⁻¹)	$k_{\text{obs}} \times 10^{-5}$ (s ⁻¹)	$k_{\text{obs}} \times 10^{-4}$ (s ⁻¹)
3	3,121±1,539	7,661±4,767	1,139±0,699
5	3,693±2,468	6,077±3,133	0,761±0,442
7	2,543±1,899	6,355±3,584	0,772±0,650
9	3,536±2,981	6,078±3,831	-
11	3,421±3,134	8,993±7,472	-

10. 3. 5 AR 118

Obrázek 54 popisuje pokles koncentrace AR118 na čase a účinnost odbarvení AR118 pro reakční systémy jako je foto-Fentonova oxidace, fotolýza a fotochemická oxidace v přítomnosti peroxidu vodíku. Na obrázku 55 je uvedena účinnost mineralizace AR118 pro všechny použité reakční systémy při hodnotách pH= 3-11 a rovněž jsou zde uvedeny závislosti pozorované rychlostní konstanty prvního řádu na pH pro všechny reakční systémy popisující reakční rychlosti odbarvování AR118. Tabulka 19 obsahuje přehled všech rychlostních konstant v závislosti na pH prostředí potvrzující vhodnost rychlostní konstanty 1. řádu pro popis kinetiky těchto reakcí související s barvivem AR118.



Obrázek 54: Závislosti účinnosti odbarvování modelové odpadní vody obsahující Acid Red 118 a závislosti poklesu původní koncentrace na čase pro reakční systémy UV-C, UV-C/H₂O₂. Spektrofotometrická kinetická měření byla provedena při $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{anal}} = 492 \text{ nm}$ a v rozmezí pH mezi 3-11



Obrázek 55: Účinnosti mineralizace Acid Red 118, vyjádřená relativním snížením TOC a závislosti pozorované rychlostní konstanty prvního řádu na pH pro reakční systémy UV-C a UV-C/ H_2O_2 popisující reakční rychlosti odbarvování AR118 při $\lambda_{anal} = 492$ nm a mineralizace AR118. Kinetická měření byla prováděna při $t = 25$ °C.

Tabulka 19: Závislosti pozorované rychlostní konstanty prvního řádu na pH pro reakční systémy UV-C a UV-C/H₂O₂ popisující reakční rychlosti odbarvování AR118 při, $\lambda_{\text{anal}} = 492$ nm a mineralizace AR118 vyjádřenou poklesem TOC.

Reakční systém	UV-C	UV-C/H ₂ O ₂
pozorované rychlostní konstanty 0. řádu související s odbarvováním		
pH	$k_{\text{obs}} \times 10^{-3}$ (mol/dm ³ s)	$k_{\text{obs}} \times 10^{-2}$ (mol/dm ³ s)
3	0,672±0,836	0,7194±1,090
5	3,446±4,676	1,053±1,959
7	0,783±0,399	0,483±0,543
9	0,964±1,647	0,688±2,067
11	2,098±4,161	0,194±0,195
pozorované rychlostní konstanty 1. řádu související s odbarvováním AR118		
pH	$k_{\text{obs}} \times 10^{-4}$ (s ⁻¹)	$k_{\text{obs}} \times 10^{-4}$ (s ⁻¹)
3	1,544±0,385	4,356±0,179
5	2,367±0,438	5,366±0,399
7	1,553±0,377	3,428±0,491
9	1,210±0,122	3,509±0,630
11	1,508±0,378	3,970±1,117
pozorované rychlostní konstanty 2. řádu související s odbarvováním AR118		
pH	$k_{\text{obs}} \times 10$ (mol/dm ³ s)	$k_{\text{obs}} \times 10$ (mol/dm ³ s)
3	1,699±2,797	7,845±12,484
5	9,593±14,120	9,759±18,798
7	1,219±0,776	4,966±6,047
9	2,283±4,538	6,710±21,075
11	5,156±11,238	1,479±2,153
pozorované rychlostní konstanty související s mineralizací AR118 vyjádřenou jako úbytek		
pH	$k_{\text{obs}} \times 10^{-5}$ (s ⁻¹)	$k_{\text{obs}} \times 10^{-4}$ (s ⁻¹)
3	-	1,819±0,044
5	6,458±1,221	1,770±0,391
7	8,354±3,209	1,445±0,358
9	4,868±0,097	1,065±0,300
11	1,420±0,357	0,473±0,351

11 DISKUZE

11.1 Aplikace membránových procesů – nanofiltrační separace vybraných organických barviv z modelových odpadních vod

Pro membránovou separaci barviv jako kontaminantů modelových odpadních vod, bylo vždy den před experimentem připraveno 10 l roztoku barviva v koncentracích dle tabulky 8. Aparatura byla vždy propláchnuta připraveným nástřikem po dobu přibližně jedné hodiny při tlakovém rozdílu 5 barů. Proplachování a smáčení membrány umožňuje adsorpci barviva na povrchu membrány a tím pádem separace (výsledek experimentu) nebyla touto sorpcí ovlivněna. Předpokládaný výpar vody během noci během jednotlivých experimentů byl kompenzován přidavkem demineralizované vody do nádrže nástřiku pro úpravu vodivosti na požadované hodnoty hladiny naměřené během cca 5 minut po zapnutí čerpadla při přípravě nového nástřiku. Během experimentů byla kontinuálně měřena vodivost a teplota vstupního roztoku pomocí stolního konduktometru. Koncentrace barviva v nástřiku byla stanovena spektrofotometricky ve vzorcích odebraných na začátku experimentu a po jeho skončení. Byl použit spektrofotometr UV/VIS Libra S22, stejný spektrofotometr byl dále použit i při analýze vzorků při fotochemické degradaci. Dále byl testován vliv hodnot tlakového rozdílu, tj. 5 až 30 barů.

Testované membrány, AFC 30 a AFC 40 byly nejprve charakterizovány a byla proměřena závislost intenzity toku permeátu demineralizovanou vodou. Podle naměřených hodnot graficky znázorněných na obrázku 27 dosahovala membrána AFC 30 nižší intenzitu toku než membrána AFC 40. Směrnice přímky z lineární závislosti intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu je permeabilita membrány. Stanovená permeabilita pro membránu AFC 40 činila $6,9 \text{ l/m}^2\text{hbar}$ a pro membránu AFC 30 byla stanovena hodnota $5,9 \text{ l/m}^2\text{hbar}$. Membrána AFC 40 je tedy o 15,5 % propustnější než membrána AFC 30 [98].

Pro charakterizaci testovaných membrán byl zvolen experiment s glycerolem, dle publikace [99]. Tento experiment umožnil ve spojení se Spiegler-Kedemovým matematickým modelem a modelem sterického efektu odhadnout velikost pórů. Z obrázku 29 je patrné, že pro membránu AFC 40 je rejekce v rozmezí 0,36–0,56. Pro membránu AFC 30 byla stanovena minimální rejekce 0,22 a maximální rejekce 0,45. Z obrázku 29 je také zřejmé, že rejekce glycerolu se zvyšuje simultánně s vyšším tlakem před membránou. Průtok rozpouštědla se zvyšuje, zatímco tok glycerolu, který je způsoben difúzí, zůstává nezměněn. To má za následek ředění permeátu se zvyšující se intenzitou proudění permeátu, tj. zvětšujícím

se tlakovým rozdílem. Aby bylo možné získat velikost pórů testovaných membrán, byla také zkoumána závislost vnitřní rejekce na intenzitě toku permeátu, která byla následně proložena Spiegler-Kedemovým modelem, který je založen na nerovnovážné termodynamice a je dvouparametrovým modelem. Tento typ modelu zachází s membránou jako s černou skříňkou a nebere v úvahu žádnou konkrétní metodu separace. Tento model popisuje rejekci pouze dvěma fenomenologickými koeficienty (σ je reflexní koeficient a ω je permeabilita a je matematicky vyjádřen tak, jak je uvedeno v rovnicích 98 a 99. Model je validován nelineárním parametrem χ^2 popisujícím rozdíly mezi experimentálně zjištěnou rejekcí a rejekcí modelu. Parametr χ^2 je vyhodnocen pomocí rovnice 100. Ze získané hodnoty reflexního koeficientu σ byl získán průměr pórů pomocí modelu sterického efektu [100] dle rovnic 101 a 102 [98].

$$R_{SK} = \frac{\sigma(1-F)}{1-\sigma F} \quad (98)$$

$$F = \exp \frac{\sigma-1}{\omega} J \quad (99)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(R_{exp} - R_{MODEL})^2}{R_{MODEL}} \quad (100)$$

$$\sigma = 1 - \left(1 + \frac{16}{9} \lambda^2\right) (1 - \lambda)^2 [2 - (1 - \lambda)^2] \quad (101)$$

$$\omega = (1 - \lambda)^2 D_i \frac{A_k}{\Delta x} \quad (102)$$

Průměr pórů byl získán pomocí modelu sterických pórů. Poloměr glycerolu je $2,58 \times 10^{-10}$ m. Filmový model byl použit na výpočet skutečné rejekce a k jeho řešení byla použita difuzivita glycerolu ($9,5 \times 10^{-10}$ m²/s) při nekonečném ředění a na základě rovnice kontinuity, kdy objemový průtok byl 15 l/min a průměr tubulární membrány činil 1,25 cm. Poloměr pórů byl stanoven pro membránu AFC 40 0,334 nm a pro membránu AFC 30 0,363 nm [98]. Na základě těchto výsledků lze předpokládat, že obě membrány budou mít podobnou separační schopnost. To se vzápětí potvrdilo, při separaci vybraných modelových barviv, hrající roli organických kontaminantů.

Při membránové separaci barviva RB49 s rozpustností 200 g/l při 20 °C bylo vždy den před experimentem připraveno 10 l roztoku barviva v koncentracích dle tabulky 8 a následně byl sledován vliv těchto koncentrací v nástřiku na rejekci barviva a tok permeátu u obou membrán AFC 30 a AFC 40. Pro všechny vzorky tohoto barviva byla jeho koncentrace

v permeátu pod limitem stanovitelnosti spektrofotometru, hodnota tohoto limitu je charakterizována citlivostí stanovení absorpance ($A=0,02$) a molárním extinkčním koeficientem RB49 při zvolené $\lambda_{\text{anal}} = 587$ nm. Limitní koncentrace permeátu činila 1,7 mg/l, což odpovídá rejekci více než 98,3 % při experimentu s koncentrací barviva 0,1 g/l, koncentraci barviva v nástřiku 0,5 g/l byla 99,7 % a vyšší byla rejekce pro počáteční koncentraci barviva v nástřiku 1,0 g/l. Na obrázcích 31 a 32 jsou znázorněny získané výsledky v grafické podobě spolu se závislostí získanou v experimentu s demineralizovanou vodou a na obrázcích jsou vyobrazeny závislosti intenzity proudění permeátu na čase, kde každý "schod" v grafech odpovídá aplikovanému tlaku, při kterém bylo měřeno, tedy 5, 10, 15, 20, 25, 30 barů. Lze poznamenat, že při použitých koncentracích barviva není intenzita toku permeátu významně ovlivněna jeho přítomností. Pouze při vyšších tlakových rozdílech a vyšších koncentracích barviva pro membránu AFC 40 dochází k mírnému poklesu toku permeátu. Tento pokles je způsoben zvýšením osmotického tlaku barviva a osmotickým tlakem soli, která je přirozeně přítomna v dostupné komerční kvalitě barviva pro textilní průmysl.

U membrány AFC 40 byla sledována závislost toku permeátu a rejekce soli s barvivem (1 g/l) na tlakovém rozdílu pro různé koncentrace soli v nástřiku. Z obrázků 38 a 39 je patrné, že přidavek soli ovlivňuje intenzitu toku permeátu. Intenzita toku permeátu klesá v důsledku zvýšeného osmotického tlaku působícího na membránu. Barvivo bylo ze vzorku odstraněno sorpcí a na základě naměřené vodivosti byla stanovena koncentrace NaCl a tato hodnota byla použita ke stanovení rejekce soli. Rozdíly mezi hodnotami koncentrací byly pod 2 %. Obrázek 38 rovněž ukazuje závislost rejekce NaCl na tlakovém rozdílu pro membránu AFC 40 a testovaných koncentracích soli v nástřiku [98].

Pro koncentraci 10 g/l soli v nástřiku byl proveden experiment také pro membránu AFC 30 pro porovnání obou membrán (obrázek 38 B). Ze výsledků je zřejmé, že membrána AFC 30 dosahuje nižších rejekcí NaCl než membrána AFC 40. Lze to vysvětlit analogicky jako u výsledků experimentů s glycerolem. Membrána AFC 30 má větší póry než AFC 40 a z tohoto důvodu může být přes ně sůl snadněji transportována [98].

Podobný trend závislosti rejekce NaCl na koncentraci (od 2,5 g/l do 10 g/l v nástřiku), která se pohybovala od 0,2 do 0,65, lze nalézt například v pracích [13, 30, 101, 102].

Následně po dokončení všech experimentů s posouzením vlivu koncentrace barviva konkrétně RB49 následovalo posouzení vlivu zanášení membrán, kde membrány byly podrobeny fyzikálnímu čištění a barvivo bylo odstraněno z nádrže nástřiku a následně byla

membrána postupně propláchnuta 6x5 l demineralizované vody a následně 2x10 l demineralizované vody, kde byla také použita poslední úprava pro stanovení intenzity toku permeátu. Získané hodnoty intenzity proudění permeátu byly porovnány s hodnotami získanými při charakterizaci membrány. U obou membrán byly zjištěny o 3 % vyšší hodnoty permeability, což může být způsobeno změnou struktury membrány. Získané výsledky dokazují, že během experimentů s testovanými membránami nedošlo k žádnému nevratnému znečištění. To se později potvrdilo i po odstranění membrán, protože jejich zabarvení nebylo vidět. Pro popis byly obecně uvažovány 2 typy odporů. Prvním odporem byl odpor membrány, který byl stanoven na základě experimentu s demineralizovanou vodou, a odpor způsobený znečištěním, který byl fyzikálním čištěním rozdělen na snímatelný a nesnímatelný. Vzhledem k tomu, že stejné hodnoty intenzit toku permeátu byly získány po běžném propláchnutí vodou, vyskytly se během měření pouze dva typy odporu. Odpor spojený se znečištěním, odstranitelný fyzikálním čištěním a odpor koncentračně-polarizační vrstvy. Odpor membrány pro AFC 40 je nižší podle obrázku 40 ($5,96 \times 10^{13}$ oproti $7,02 \times 10^{13}$ l/m) a odpor způsobený koncentrační polarizací (fyzikálně snímatelný) je naopak nižší u membrány AFC 30 (minimální hodnota $5,00 \times 10^{12}$ l/m), což odpovídá nižším hodnotám intenzit toku permeátu a tím i nižším vlivem koncentrační polarizace obecně, a také nižší rejekcí této membrány pro NaCl, a tedy nižším osmotickým tlakem, který je součástí tohoto typu rezistence [98].

U membrány AFC 40 byla nejnižší hodnota snímatelného odporu $1,78 \times 10^{13}$ l/m. Tento odpor začíná stoupat při vyšších tlakových rozdílech nad 15 barů a provoz nanofiltrace při tlacích vyšších než 15 barů by bylo pro obě testované membrány méně účinné. Je třeba poznamenat, že hodnoty odporů získané při 5 barech jsou ovlivněny experimentální chybou v důsledku ne tak přesného nastavení tohoto tlakového rozdílu. Je to vidět hlavně u odporu membrány, který musí být fyzikálně konstantní.

Na základě předešlých výsledků s použitými membránami se pro další experimenty s barvivou používala už pouze membrána AFC 40. U membránové separace barviva AB80 s rozpustností 10,95 g/l při 20 °C probíhaly experimenty obdobně jako u RB 49, rozdíl spočívá v počátečních koncentracích nástřiku. Na obrázku 26 jsou závislosti intenzity proudění permeátu na tlaku od koncentrace 0,05 g/l do 5 g/l a na obrázku 34 zase závislosti intenzity proudění permeátu na čase, kde každý "schod" v grafech odpovídá rozdílu aplikovaného tlaku o 5 barů, při kterém bylo měření realizováno, tedy opět 5, 10, 15, 20, 25 a 30 barů. Při nižších koncentracích lze pozorovat hladký průběh separace bez náznaku zvyšující se koncentrace na membráně. Avšak při koncentraci AB80 5 g/l při tlaku 30 bar, je indikace tvorby gelové

vrstvy a dochází již k tlakovým ztrátám. Limitní koncentrace permeátu byla 4 mg/l pro počáteční koncentraci 0,05 g/l barviva v nástřiku, což odpovídá 91,81 % rejekci. Dále byla rejekce okolo 99,03 % při experimentu s počáteční koncentrací barviva v nástřiku 0,5 g/l, rejekce s hodnotou 99,48 % byla naměřena u experimentu s koncentrací 1 g/l barviva v nástřiku a pro koncentraci 5 g/l barviva AB80 v nástřiku činila rejekce 99,9 %.

Další série grafů na obrázku 35 je pouze s počáteční koncentrací 25 g/l AB80 v roztoku, ale při různých hodnotách pH 5,6,7. Zde bylo měřeno pouze do maximálního tlaku 20 barů, protože gelová vrstva se tvořila již při tlaku nad 10 barů. V hodnotách mezi 15 a 20 bary jsou velmi mírné rozdíly. U této série experimentů se všech měření pohybovala limitní koncentrace barviva okolo 20 mg/l, což odpovídá rejekci 99,92 %.

Membránová separace barviva AG25 s rozpustností 36 g/l při 20 °C probíhala analogicky jako u barviva AB80. Byly realizovány experimenty s počáteční koncentrací nástřiku 0,5 g/l, 1 g/l a 5 g/l. Na obrázcích 36 a 37 je znázorněn průběh této separace závislostmi intenzity toku permeátu na čase a na aplikovaném tlaku. Na obrázku 37, kde je znázorněna závislost intenzity toku permeátu na čase, si lze povšimnout, že u nižší aplikované koncentrace barviva AG25 u permeátu zjevně nedochází ke zvýšení koncentrace na membráně a tím tato separace měla hladký průběh. Toto neplatí u počáteční koncentrace barviva 5 g/l v nástřiku, kde není na grafu vidět značný rozdíl mezi aplikovanými tlaky 25 a 30 barů, což indikuje zvýšení koncentrace na membráně. Limitní koncentrace permeátu při experimentech s barvivem AG 25 byla 296 µg/l pro počáteční koncentraci v permeátu 0,5 g/l, které odpovídá rejekce 99,94 %. Pro počáteční koncentraci AG25 1 g/l v nástřiku rejekce dosahovala hodnoty 99,9 % a pro počáteční koncentraci barviva 5 g/l byla rejekce stanovena na hodnotu 99,96 %.

Také v případě barviva AG25 byl provedeno měření s přidavkem soli, kde bylo přidáno 10 g/l NaCl do nástřiku s počáteční koncentrací barviva 5 g/l. Průběh experimentu probíhal podobně jako u experimentu s přidavkem soli u měření s barvivem RB49. Na obrázku 39 jsou uvedeny závislosti intenzity toku permeátu a rejekce na tlaku. Rejekce soli zde dosahovala velmi nízkých hodnot kolem 16,88 %.

Membránová separace barviva AR118 nemohla být uskutečněna z důvodu silného zanášení filtračních materiálů. Při předfiltraci zachycené na obrázku 56, je na levé straně čistý filtr ze skleněných vláken k záchytu částic nad 0,7 µm a na pravé straně je ten samý filtr zanesený barvivem AR118, pocházejícím z modelové vody o koncentraci 0,5 g/l. Ačkoliv se rozpustnost tohoto barviva ve vodě uvádí 25 g/l při 90 °C, v praxi docházelo

i u přefiltrovaných modelových roztoků k postupnému vylučování AR118 z roztoku. Vzhledem k době trvání nanofiltračních experimentů zde byla opodstatněná obava, že barvivo vyloučené uvnitř membránových pórů, by bylo obvyklým proplachem membrány neodstranitelné a reálně by tak došlo ke zničení použité membrány. Z tohoto důvodu bylo od nanofiltračních testů AR118 upuštěno.



Obrázek 56: Na levé straně je čistý filtr ze skleněných vláken k záchytu částic nad $0,7 \mu\text{m}$. Pravá strana obrázku zobrazuje filtr zanesený po filtrační předúpravě modelové vody, obsahující barvivo AR118 o koncentraci $0,5 \text{ g/l}$.

11. 2 Aplikace pokročilých oxidačních procesů na bázi hydroxylového radikálu při čištění modelových odpadních vod

Kinetické experimenty odbarvení RB49 UV-C fotolýzou byly provedeny s počáteční koncentrací barviva $5,10 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$. Objem reakční směsi byl 5 l. Počáteční pH bylo upraveno na požadovanou hodnotu přidáním $0,1 \text{ mol/l}$ kyseliny sírové nebo $0,1 \text{ mol/l}$ hydroxidu sodného za stálého míchání zásobního roztoku tak, aby hodnota pH byla 3, 5, 7, 9 a 11. Po důkladné homogenizaci a temperování roztoku při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ byl průtok UV-C zdrojem nastaven na $0,33 \text{ l/min}$. Simultánně byl v UV-VIS spektrofotometru nastaven průtok $0,005 \text{ l/min}$ přes 10 mm průtokovou kyvetu. Současně s oxidací barviva v modelové odpadní vodě byla kontinuálně měřena jeho absorbance při $\lambda_{\text{max}} = 587 \text{ nm}$. Odbarvovací experiment byl ukončen po stabilizaci absorbance v roztoku. Experimenty s UV-C/ H_2O_2 probíhaly analogicky jako UV-C systém, pouze počáteční koncentrace RB49 byla $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$. Po úpravě pH prostředí v rozmezí 3–11 bylo do roztoku barviva jednorázově za stálého míchání přidáno $4,5 \text{ ml}$ ($4,41 \times 10^{-2} \text{ mol}$) 30 % H_2O_2 jako 10% molární přebytek. Při foto-Fentonově oxidaci byla počáteční koncentrace RB49

opět 90 mg/l ($1,02 \times 10^{-4}$ mol/l). Analogicky k výše popsaným experimentům byla provedena řada experimentů, pouze počáteční pH prostředí bylo nastaveno na hodnoty 3, 5 a 7, protože při vyšším pH se již tvoří nerozpustné hydroxidy železa, které při svém srážení způsobují nehomogenitu roztoku již při experimentální koncentraci Fe^{2+} katalyzátoru. Počáteční koncentrace a dávkování peroxidu vodíku byla stejná jako u reakčního systému UV-C/ H_2O_2 . Katalyzující iont Fe^{2+} byl přidán do reakční směsi najednou jako poslední složka. Jeho zdrojem byl 0,5 M roztok $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o objemu 8,5 ml. Výsledný molární poměr RB49: H_2O_2 : Fe^{2+} byl 10: 11: 1,1. Při odbarvování foto-Fentonovou oxidací byla naměřená skutečná hodnota absorbance korigována slepým pokusem provedeným bez přítomnosti barviva pro kompenzaci absorbance iontu Fe^{3+} . Skutečná koncentrace barviva byla poté vypočtena z korigované absorbance RB49. Z kalibrační závislosti, viz obr. 26, byly vypočteny skutečné koncentrace RB49. Z nich byly po dosazení do rovnice 103 vypočteny pozorované rychlostní konstanty prvního řádu, kvantifikující rychlost rozpadu barvicího chromoforu, resp. odbarvení modelové odpadní vody [98].

$$k_{obs}t = \ln \frac{[B]_o}{[B]_t} = 2.303 \log \frac{[B]_o}{[B]_t} \quad (103)$$

Kde k_{obs} je pozorovaná rychlostní konstanta, t je reakční doba, $[B]_o$ a $[B]_t$ jsou počáteční a aktuální koncentrace barviva v reakční době. Celková reakční doba byla 4 h ve všech měřených případech, a to i po odbarvení modelových vod, protože vzorky byly odebírány v intervalech 0,5-2 h pro stanovení hodnot CHSK a TOC. Stanovení CHSK a TOC bylo provedeno standardními analytickými metodami [103, 104]. Pro stanovení CHSK byly použity kyvetové testy LCK 314 (Hach Lange s.r.o., Česká republika). Hodnota CHSK roztokových barviv byla stanovena před a po oxidaci standardní metodou stanovenou chemickou spotřebou kyslíku na základě oxidace organických látek dichromanem draselným v silně kyselém prostředí kyseliny sírové za 2 hodiny, s varem při teplotě 148 ± 3 °C.

Obrázek 41 jasně ukazuje pokles skutečné koncentrace RB49 v závislosti na čase, pH prostředí a použitím reakčním systémem (UV-C, UVC- H_2O_2 a Foto-Fenton). Z tohoto hlediska lze konstatovat, že v kyselé oblasti byl proces odbarvování za účasti UVC relativně pomalý a reakční poločas byl cca 2,3 h. Poté se v oblasti pH 5-9 zvýšila rychlost odbarvení, čemuž odpovídaly reakční poločasy cca. 1,3 hodiny. V alkalické oblasti bylo odbarvení pomocí UV-C relativně rychlé, neboť hodnota reakčního poločasu byla $t_{1/2} = 36$ min, viz také pH profil pro UV-C reakční systém na obrázku 42. Po rozpadu chromoforu, a tedy i molekuly barviva, byly zbývající meziproducty dále oxidovány, jak je znázorněno na obr. 43. Kvantitativně byl

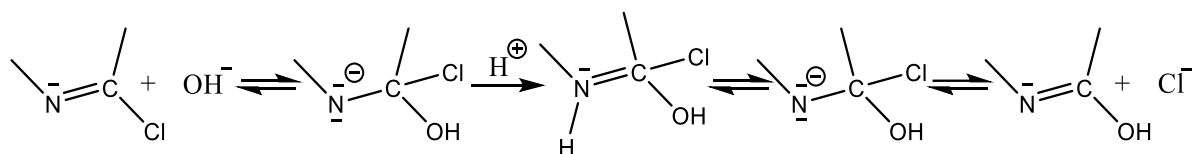
tento proces popsán jako závislost relativní změny $CHSK_{Cr}$ v průběhu času, což vyjadřuje účinnost oxidace barviva. Tato účinnost byla nejvyšší v alkalické oblasti, kde dosáhla 96,5 % po 12 hodinách oxidace, přičemž korespondující reakční poločas činil $t_{1/2} = 1,1$ h. Naopak nejnižší byla 86,9 % v kyselém reakčním prostředí (pH=3) s odpovídajícím reakčním poločasem $t_{1/2} = 2,8$ hod [98].

Vzhledem k tomu, že RB49 obsahuje také triazinový kruh s uhlíky v nejvyšším oxidačním stavu, mineralizace RB49 probíhá i jinými reakčními cestami než pouhou oxidací. Mimo jiné i z tohoto důvodu byla sledována rychlost a účinnost mineralizace jako relativní pokles TOC v závislosti na čase, viz obr. 44. I v tomto případě byla mineralizace RB49 nejrychlejší v alkalické oblasti, kdy pH=11 odpovídá $t_{1/2} = 1,2$ h a účinnost dosahuje 96,6 %. Naopak v prostředí pH = 3 překračoval reakční poločas mineralizace hodnotu 3,25 h a odpovídající účinnost byla pouze 87 % po 12 h. Aplikací reakčního systému UVC-H₂O₂ se v různé míře urychlilo jak odbarvování odpadní vody, tak i samotná oxidace, a nakonec i mineralizace RB49, i když opět v závislosti na pH prostředí. V případě odbarvení, které bylo ve všech případech vždy kvantitativní, se poločas reakce pohyboval od 26 min při pH = 11 do cca 32-36 min pro rozmezí pH 3-9. Vliv pH prostředí zde nehrál významnou roli. V případě změny CHSK v čase byla situace jiná. Zde naopak nejrychlejší oxidace bylo dosaženo v kyselé oblasti, zatímco v neutrální a zásadité oblasti se zpomalila. Rozdíly v reakčních poločasech však nepřesáhly 25 minut. Oxidační účinnost byla po 7 hodinách sledování také vysoká a bez významného vlivu pH se pohybovala v rozmezí 97,7–99,1 % [98].

Pokud se jednalo o mineralizaci RB49 pomocí UVC-H₂O₂, sledovanou ztrátou organického uhlíku, pak pozorované rychlostní konstanty více či méně kopírují svými hodnotami a závislostí na pH prostředí průběh chemické oxidace vyjádřený časovou změnou CHSK. Také účinnost mineralizace dosáhla po 7 hodinách 97,8-99 % a byla prakticky nezávislá na pH prostředí. Třetím reakčním systémem studovaným pro odbarvování, oxidaci a mineralizaci RB49 byla foto-Fentonova reakce. Tento reakční systém je podmíněn přítomností rozpuštěných iontů Fe²⁺ ve vodě, a proto je jeho použití omezeno na rozsah kyselého pH. Přesto byla kinetická studie provedena v rozmezí pH 3-7, tedy i v neutrálním pH, kdy rychlost a množství vzniklých precipitátů vzhledem k jejich nízké koncentraci nebránily opakování kinetických experimentů. Vzhledem k tvorbě železitých solí ovlivňujících UV-VIS spektrum bylo nutné přistoupit i ke kompenzaci tohoto rušení slepým kinetickým experimentem bez přítomnosti RB49. Pokud jde o odbarvení barviva, to bylo kvantitativní při hodnotě pH=3 vzhledem k reakčnímu systému. Byl také nejrychlejší ze všech kinetických experimentů.

Poločas odbarvení modelové odpadní vody byl 22,8 min. Se zvyšujícím se pH však koncentrace dostupného katalyzátoru rychle klesá a s ní i rychlost odbarvování klesla zhruba na polovinu. V kyselém prostředí byla hodnota reakčních poločasů asi 52 min a relativní účinnost redukce CHSK i TOC byla asi 97 %. V neutrálním prostředí klesá účinnost vyjádřená oběma parametry na cca 88 % a rychlost rozkladu RB49 klesá asi o 60 % [98].

V průběhu kinetických experimentů byly odebírány vzorky reakční směsi modelové odpadní vody obsahující RB49 a analyzovaly se meziprodukty degradace pomocí LC-MS. Jak se dalo očekávat, vedle nezreagovaného barviva se objevil také produkt jeho hydrolyzy, vznikající po ataku nukleofilu na atom uhlíku 6π elektronového triazinového kruhu. Reakce probíhá nukleofilním bimolekulárním heteroaromatickým substitučním mechanismem. Tímto mechanismem je RB49 také fixován na celulóзовý materiál obsahující hydroxylové skupiny, které zde vystupují v pozici nukleofilu. Zde tuto roli hrála voda a odstupujícím nukleofilem (skupinou) je Cl^- . Reakce probíhá podle diagramu na obr. 57 [98]



Obrázek 57: Adičně-eliminací mechanismus hydrolyzy RB49

Po určení struktury hlavních meziproduktů bylo navrženo schéma mechanismu rozpadu RB49, viz obrázek 46. Ve vodném prostředí je část barviva vždy hydrolyzována. Samotná hydrolyza nemá prakticky žádný vliv na odbarvení modelových roztoků, protože chromofor barviva zůstává neporušený. Pouze oxidací RB49 a jeho hydrolyzátu dochází ke změně barvy roztoku po rozpadu chromoforu. Bez ohledu na způsob vzniku hydroxylového radikálu toto činidlo napadá neselektivně všechny přítomné organické látky. Oproti původnímu předpokladu nebyly v meziproduktech reakční směsi nalezeny žádné dočasně se vyskytující deriváty chloru pocházející z radikálové chlorace. Porovnáním rychlosti poklesu parametrů CHSK a TOC lze konstatovat, že mineralizace RB49 probíhá poměrně snadno a téměř kvantitativně za vhodných reakčních podmínek.

Kinetické experimenty odbarvování roztoků barviva AB80 jsou důkladně popsány v diplomové práci [69], na kterou tato disertační práce navazuje a obsahuje doplňující informace. Z kinetických experimentů byly získány časové závislosti absorbance, ze kterých byly vypočteny koncentrace barviva AB80 jako funkce času pomocí rovnice kalibrační křivky $A_{627} = 0,148C_{AB80} + 0,091$, $r^2 = 0,998$. Pro interpretaci kinetických dat byly aplikovány kinetické

rovnice nultého, prvního a druhého řádu. V souladu s řadou analogických studií se pro popis získaných závislostí ukázaly jako nejvhodnější rychlostní konstanty prvního řádu. Lze konstatovat, že odbarvení AB80 v homogenní fázi probíhalo kvantitativně bez ohledu na zvolený reakční systém v celém testovaném rozsahu pH. To je také patrné na obrázku 47, který popisuje účinnost odbarvování modelových odpadních vod obsahujících AB80 pro reakční systémy foto-Fentonovy oxidace, jednoduché fotolýzy a také fotochemické oxidace v přítomnosti peroxidu vodíku. Nejvyšší rychlosti odbarvení bylo dosaženo foto-Fentonovou oxidací při poměru $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:10, kdy rychlostní konstanta dosáhla hodnoty $1,04 \times 10^{-2} \pm 2,05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 67 \text{ s}$) při pH 3, zatímco v oblasti pH 5 až 7 reakční rychlost víceméně stagnovala ($t_{1/2} = 9,5\text{--}11,3 \text{ min}$) a s další alkalizací reakčního prostředí dále klesala. Při pH = 9 měla pozorovaná rychlostní konstanta hodnotu $k_{\text{obs}} = 2,68 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 43,3 \text{ min}$) a v ještě zásaditější oblasti o pH = 11 odbarvení modelové odpadní vody, doprovázené rozpadem chromoforu barviva AB80, neproběhlo kvantitativně ani po 24 hodinách. V souvislosti s pozorovaným poklesem reakční rychlosti dekolorizace vlivem rostoucího pH je třeba si uvědomit, že výsledná rychlost odbarvování, vyjádřená rychlostní konstantou k_{obs} , se skládá z parciálních oxidačních procesů AB80 realizovaných jak samotným peroxidem vodíku, tak i simultánní oxidací $\bullet\text{OH}$. Pozorovanou rychlostní konstantu k_{obs} lze tedy vyjádřit jako příspěvek obou procesů pomocí rovnice 104 [71].

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}_2\text{O}_2} + k_{\text{OH}} \quad (104)$$

Kromě odbarvování AB80 byl také studován průběh oxidace/mineralizace barviva s pH = 3 pomocí časových závislostí změny CHSK a TOC (obrázek 49). Na základě získaných dat byla vypočtena účinnost chemické oxidace a mineralizace AB80 v závislosti na čase pro kyselé prostředí. Mineralizace AB80 je relativně pomalá i za ideálních podmínek. Příčinou je molekulová struktura barviva, respektive jeho 5-aminoantrachinonový skelet, který podléhá mineralizaci neochotně. To je v souladu s experimenty, kdy v závislosti na reakčních podmínkách se účinnost mineralizace AB80, vypočtená z úbytku organického uhlíku, pohybovala v rozmezí 18,6–97,1 % po 24 hodinách oxidace. Kinetická data jsou dále publikovaná v práci [69, 70].

Z kinetických experimentů odbarvování roztoku barviva AG25 byly vypočteny koncentrace barviva AG25 jako funkce času pomocí rovnice kalibrační křivky $A_{643} = 0,1267c_{\text{AG25}}$, $r^2 = 0,999$. Ačkoliv byly kinetické experimenty dobře reprodukovatelné, je zřejmé, že závislost absorbance na čase se odchyluje od ideálního průběhu kinetické křivky

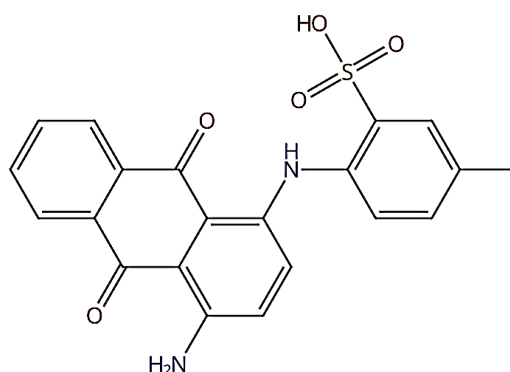
prvního řádu, což je i příčinou značných směrodatných odchylek s jakou byly stanoveny příslušné rychlostní konstanty. Deformace kinetických křivek byla pravděpodobně způsobena následnými reakcemi v průběhu oxidace AG25, jejichž meziprodukty významně absorbovaly v měřené části UV-VIS spektra. Samostatné přímé stanovení rychlostní konstanty rozpadu chromoforu AG25 je při podobných reakčních poločasech následných reakcí neproveditelné.

Přes výše uvedené se pro popis reakční rychlosti odbarvení AG25 v modelovém roztoku nejlépe hodí kinetické rovnice 1. řádu, popřípadě pseudoprvního řádu. V kyselém prostředí, charakterizovaném $\text{pH} = 3$, činil reakční poločas pro odbarvení modelové odpadní vody s AG25 pomocí UV-C systému $t_{1/2} = 7$ h ($k_{\text{obs.}} = 3,192 \cdot 10^{-5} \pm 0,686 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). V alkalickém prostředí při $\text{pH} = 11$ došlo k silnému zpomalení dekolorizace a poločas reakce dosáhl dvojnásobné hodnoty ($t_{1/2} = 14$ h).

Pro reakční systém UV-C/ H_2O_2 byly pro popis rychlosti reakce rovněž aplikovány kinetické rovnice 1. řádu. A třebaže se hodnoty rychlostních konstant od výše uvedené prosté fotochemické oxidace liší, trend reakčních rychlostí je analogický. V kyselém prostředí ($\text{pH} = 3$) charakterizuje rychlost dekolorizace AG25 reakční poločas $t_{1/2} = 2,8$ h (odpovídající hodnota $k_{\text{obs.}} = 8,835 \cdot 10^{-5} \pm 1,813 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). V zásadité oblasti pH profilu, viz obrázky 50 a 51 odpovídal poločas reakce $t_{1/2} = 4$ h pro $\text{pH} = 9$ a necelých 5 h pro $\text{pH} = 11$. Pokud jde o reakční systém využívající foto-Fentonovu reakci, průběh dekolorizace AG25 byl obdobný jako u AB80, avšak pomalejší, kde reakční poločas pro $\text{pH} = 3$ byl 1,8 h, pro $\text{pH} = 5$ činil $t_{1/2} = 2,72$ h a pro $\text{pH} = 7$ pak 5 h. Souhrnně lze konstatovat, že rychlost odbarvení roztoku barviva AG25 vždy klesala s rostoucím pH prostředí, bez ohledu na použitý reakční systém.

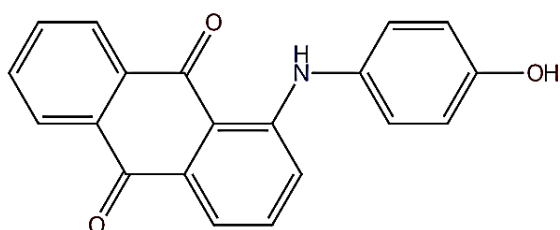
Účinnost mineralizace AG25 v závislosti na čase byla vypočtena pro všechny experimenty z úbytku organického uhlíku v reakčním roztoku. Pro $\text{pH} = 3$ při experimentech se samotným UV-C zářením byla účinnost mineralizace po 24 hodinách 87 %, při $\text{pH} = 5$ klesla na 70 % a při $\text{pH} = 7$ bylo dosaženo mineralizace 75 %, ale vzhledem k pomalejšímu průběhu procesu až po 48 h. U vyšších hodnot pH byly hodnoty účinnosti mineralizace po 48 hodinách kolem 80 %. Pokud byl použit reakční systém UV-C/ H_2O_2 , dosáhla účinnost mineralizace po 24 hodinách vždy do 90 % v celém rozmezí měřeného pH profilu ($\text{pH} = 3-11$). Mineralizace AG25 při použití foto-Fentonovy reakce proběhla v kyselém prostředí ($\text{pH} = 3$) z 93 % již po 10 h. Při $\text{pH} = 5$ bylo barvivo AG25 mineralizováno z 85 % po 12 hodinách a pro $\text{pH} = 7$ bylo dosaženo stejné míry rozkladu po 24 hodinách.

Na obrázku 16 je uvedena degradační cesta fotokatalytického štěpení barviva AG25 a na základě práce [72] můžeme předpokládat vznik počátečního transformačního produktu uvedeného na obrázku 58, u kterého lze předpokládat, že vzniká štěpením vazby C–N s oddělením molekuly methylbenzensulfonové kyseliny po ataku hydroxylového radikálu.



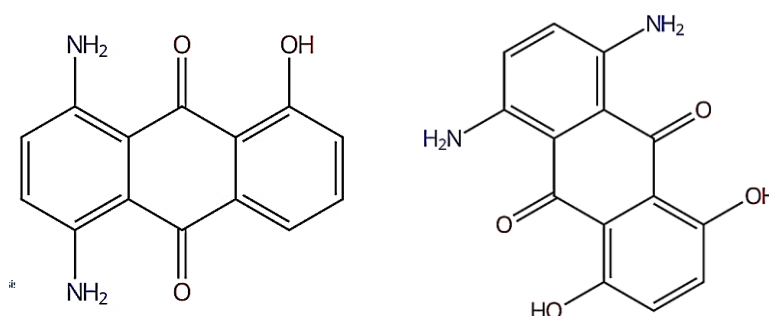
Obrázek 58: Počáteční transformační produkt AG25 2-[(4-amino-9,10-dihydro-9,10-dioxo-1-antraceny)amino]-5-methylbenzensulfonová kyselina

Další potenciální transformační produkt 1-[(4-hydroxyfenyl)amino]-9,10-anthrachinon vzniká po desulfinaci a ataku hydroxylového radikálu. nebo po odtržení methylskupiny a desulfonaci benzenového jádra a oxidace anthrachinonové skupiny je uveden na obrázku 59.



Obrázek 59: Meziprodukt degradace AG25 1-[(4-hydroxyfenyl)amino]-9,10-anthrachinon

Další dva meziproducty (obrázek 60) vznikají již přeměnou aminoanthrachinonu přes hydroxylací AG25 a následně ataku $\bullet\text{OH}$ radikály, kdy se otevírá kruh aminoanthrachinonu a následně vznikající fenolické sloučeniny se spontánně oxidují na kyseliny, jako je kyselina benzoová, kyselina butendioová a další kyseliny s krátkým řetězcem, které dekarboxylací poskytují přímo CO_2 .



Obrázek 60: Navazující produkty AG25 (na levo) 1,4-diamino-5-hydroxy-9,10-anthrachinon, (na pravo) 1,4-diamino-5,8-dihydroxy-9,10-anthrachhinon

Kinetika dekolizace barviva AR118 byla měřena opět jako časové závislosti absorbance, ze kterých byly vypočteny aktuální koncentrace barviva jako funkce času pomocí rovnice kalibrační křivky $A_{492} = 0,1276c_{\text{AR118}}$, $r^2 = 0,998$. I v tomto případě nejlépe vyhovují pro popis reakčních rychlosti dekolizace AR118 nejlépe kinetické rovnice 1. řádu. Odbarvení modelové vody s AR118 pomocí samotného UV-C odpovídá $k_{\text{obs}} = 1,514 \cdot 10^{-4} \pm 0,385 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pro pH 3 (odpovídající $t_{1/2} = 1,5 \text{ h}$), pro pH 5 se tato hodnota navýšila na $k_{\text{obs}} = 2,367 \cdot 10^{-4} \pm 0,438 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 0,8 \text{ h}$) a nejpomaleji proces probíhal při pH 9, kde hodnota k_{obs} sečinila $1,210 \cdot 10^{-4} \pm 0,122 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ s odpovídajícím reakčním poločasem $t_{1/2} = 1,6 \text{ h}$.

U reakčního systému UV-C/ H_2O_2 se reakce jeví opět nejrychlejší při pH 5 ($k_{\text{obs}} = 5,366 \cdot 10^{-4} \pm 0,399 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ s $t_{1/2} = 0,36 \text{ h}$). Na rozdíl od předchozího systému tento systém se jeví nejpomalejší při pH 7, kde hodnota k_{obs} je $3,428 \cdot 10^{-4} \pm 0,491 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 0,57 \text{ h}$). Foto-Fentonova reakce pro odbourání AR118 nebyla použita z důvodu nehomogenity roztoku. Důvodem je interakce iontů železa se sulfoskupinami AR118 za vzniku nerozpustných železnatých a železitých solí, a tím pádem nemožnosti kontinuálního měření poklesu absorbance na čase.

Účinnost mineralizace AR118 pro pH 7 při experimentech se samotným UV-C zářením byla po 6 hodinách 68 %. A pro ostatní hodnoty pH, při kterých se měřilo byly hodnoty pod 63 % po 4 hodinách. Pro systém UV-C/H₂O₂ dosáhly účinnosti mineralizace po 2 hodinách vždy pod 73 % u všech použitých hodnot pH viz obrázek 55.

12 ZÁVĚR

V textilním průmyslu jsou procesy, jako jsou zušlechťování, bělení, barvení atd., obrovskými spotřebiteli vody. V důsledku těchto různých procesů je vypouštěno značné množství znečištěné odpadní či procesní vody, která je vzhledem k přítomnosti stabilních organických barviv, pomocných textilních přípravků, elektrolytů a biocidů, bránících růstu řas v barvicích lázních, obtížně biologicky čistitelná. V současnosti se nabízí řada moderních trendů vycházejících z nově objevených, technologicky využitelných materiálů, a reakčních činidel. Membránové procesy, v disertační práci zastoupené nanofiltrací, a pokročilé oxidační procesy, v práci reprezentované reakčními systémy na bázi hydroxylového radikálu, představují pro odpadní vody z textilního a barvářského průmyslu vhodnou technologickou synergii. Přesto, jak i z výsledků disertační práce vyplývá v případě barviva AR118, i tato technologická sekvence není zcela univerzální. Proto je důležité vždy prozkoumat všechny aspekty navrhované či optimalizované technologie čištění pro konkrétní barvářskou či textilní společnost, protože vhodné řešení nebude mít za následek pouze ve zlepšení vlivu na životní prostředí, ale také značné ekonomické úspory.

Při výběru metody odstranění polutantů z odpadních vod je věnována pozornost zejména ekonomickým faktorům v kombinaci s efektivitou použitých procesů. Ekologická problematičnost textilních a barvířských vod spočívá, jak už bylo uvedeno, v přítomnosti stabilních organických barviv a značného množství anorganických solí. Pokud je organické barvivo polutantem, který chceme z odpadní vody odstranit společně s rozpuštěnými solemi, obtížně najdeme vhodnější řešení než membránové procesy, vzhledem k jejich vysoké účinnosti separaci při teplotě okolí, nižší spotřebě energie, prostorové nenáročnosti a ekonomické přijatelnosti v rámci dlouhodobé investice.

V tomto ohledu se najde uplatnění i pro AOP, jež jsou alternativou ke konvenční úpravě vod na principu adsorpce. Smyslem však není jejich aplikace pro primární čištění vyčerpaných barvicích lázních a neředěných odpadních vod např. z výroby barviv, kde při vysokých koncentracích barviv (řádově stále až jednotky g/l) jsou nároky na reakční dobu a potažmo i náklady na generování hydroxylového radikálu, bez ohledu na použitý reakční systém, stále relativně vysoké. Daleko vhodnější je jejich uplatnění v roli sekundárního dočišťovacího procesu, např. právě po nanofiltraci. Volba AOP procesu musí vycházet z reakčních podmínek, mezi něž lze rozhodně zařadit pH, teplotu čištěného média a očekávanou reakční rychlost procesu. Například samotné UV-C záření je technologie, využívající čistě fyzikální energii,

kteřá nevyžaduje vysoké investice, údržbu a náklady a je aplikovatelná v širokém rozmezí pH, avšak reakční časy jsou delší.

Na základě výsledků této práce můžeme říct, že se obě tyto metody projeví jako velmi účinné při odstraňování biologicky obtížně odbouratelných textilních barviv. V teoretické části byly tyto metody a jejich principy detailně popsány. V experimentální části byly tyto metody podrobeny testování bez dalšího vznikajícího znečištění a dosahovaly téměř 100% separace a mineralizace. Při spojení těchto dvou procesů byla jako primární proces čištění použita nanofiltrace, kde vždy klesla koncentrace barviv v permeátu s účinností kolem 99,8 %. Při použití vhodného oxidačního procesu (např. UV-C/H₂O₂) lze poměrně snadno dosáhnout 98% mineralizace při všech hodnotách pH, čímž se dosáhne celkové účinnosti dvoustupňového procesu čištění 99,99 %, avšak při použití foto-Fentonovy reakce je tento proces omezen na nižší hodnoty pH a není vhodný pro všechna barviva. Reakce je výhodná, pokud lze odpadní vodu a lázně s použitým a vhodným barvivem čistit přibližně při pH = 3. V tomto případě se jedná o snadno dostupný a levný reakční systém, který zvládne mineralizaci barviv s účinností kolem 99 %.

Kontinuita experimentálních podmínek testované membránové separace a procesů AOP přispívá k modularitě a využitelnosti získaných dat v oblasti ochrany životního prostředí v průmyslovém měřítku.

13 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] ALINSAFI, Asma; EVENOU, Fanny; ABDULKARIM, E. M.; PONS, Marie Noëlle; ZAHRAA, Orfan; BENHAMMOU, Ahmed; YAACOUBI, Abdelrani; NEJMEDDINE, Ahmed (2007). *Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis*. *Dyes and Pigments*, vol. 74 (2007), s. 439-445. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.02.024>. [citováno 2023-01-13]
- [2] MIKULÁŠEK, Petr a kol. (2013). *Tlakové membránové procesy*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013, ISBN 978-80-7080-862-7.
- [3] Nařízení vlády č. 445/2021 Sb. ze dne 8. 12. 2021 o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.
- [4] SREBENKOSKA, Vineta.; ZHEZHOVA, Silvana.; RISTESKI, Sanja.; GOLOMEOVA, Saska (2014). Methods for wastewaters treatment in textile industry. *International scientific conference UNITECH*. Gabrovo, s. 248-252.
- [5] MOSTAFA, Mohammad. Waste water treatment in textile Industries - the concept and current removal technologies. *Journal of Biodiversity and Environmental Sciences*, vol. 7 (2015), s. 501-525. ISSN: 2220-6663.
- [6] BABU, R. B.; PARANDE, A. K.; RAGHU, S.; KUMAR, P.T. Textile Technology-Cotton Textile Processing: Waste Generation and Effluent Treatment. *The Journal of Cotton Science*, vol. 11 (2007), s. 141-153.
- [7] FREEMAN, Ntuli; IKHU-OMOREGBE, Daniel; KUIPA, Pardon K.; MUZENDA, Edison; BELAID, Mohamed (2009). *Characterization of effluent from textile wet finishing operations*. WCECS 1. San Francisco.
- [8] MERAYO, Noemi; HERMOSILLA, Daphne; BLANCO, Laura; CORTIJO, Luis; BLANCO, Angeles. *Assessing the application of advanced oxidation processes, and their combination with biological treatment to effluents from pulp and paper industry*. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 262 (2013), s. 420-427. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.005>. [citováno 2023-01-11]
- [9] MULDER, Marcel (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*. 2nd ed. Kluwer Academic Publishers: London.

- [10] VERLIEFDE, A. R. D., CORNELISSEN, E.R., HEIJMAN, S. G. J., VERBERK, J., AMY, G. L., VAN DER BRUGGEN, B, VAN DIJK, J. C. J. *Influence of electrostatic interactions on the rejection with NF and assessment of the removal efficiency during NF/GAC treatment of pharmaceutically active compounds in surface water*. Membrane Science, vol. 322 (2008), s. 52-66. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.022>. [citováno 2023-01-13].
- [11] VAN DER BRUGGEN, B., MANTTARI, M., NYSTROM, M. Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review. *Separation and Purification Technology*, vol. 63 (2008). ISSN 1383-5866.
- [12] PALATÝ, Zdeněk (2012). *Membránové procesy*. VŠCHT Praha.
- [13] CUHORKA, Jiří. Diafiltrace roztoků organických barviv. Disertační práce. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická. 2018.
- [14] HAILEMARIAM, Ruth Habte; WOO, Yun Chul; DAMTIE, Mekdimu Mezemir; KIM, Bol Chul; PARK, Kwang-Duck; CHOI, June-Seok (2020). Reverse osmosis membrane fabrication and modification technologies and future trends. *A review, Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 276 (2020), ISSN 0001-8686.
- [15] ZHAO, Shuaifei; LIAO, Zhipeng; FANE, Anthony; LI, Jiansheng; TANG, Chuyang; ZHENG, Chunmiao; LIN, Jiuyang; KONG, Lingxue (2021). *Engineering antifouling reverse osmosis membranes: A review*. Desalination, vol. 499 (2021). Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114857>. [2023-01-14].
- [16] HAMER, Walter; WU, Yung-Chi. *Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uni-univalent Electrolytes in Water at 25°C*. J. Phys. Chem., (1972), s. 11047–1100. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.3253108>. [citováno 2023-01-14].
- [17] DONNAN, Frederick (1995). *The Theory of Membrane Equilibria*. Chemical Reviews, s. 73-90. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00297-C](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00297-C). [citováno 2023-01-23]
- [18] GOKTURK, Aydogan; SUJANANI, Rahul, QIAN, Jin; WANG, Ye; KATZ, Lynn; FREEMAN, Benny; CRUMLIN, Ethan. *The Donnan potential revealed*. Nat Commun., vol. 13 (2022). Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41467-022-33592-3>. [citováno 2023-01-23].
- [19] HUANG, Yunyan; SAGIV, Abraham; SEMIAT, Raphael; SHEMER, Hilla. *Development of a predictive kinetic model with statistically analyzed parameters for Donnan Dialysis*

process. Journal of Membrane Science, vol. 663 (2022). Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120972>. [citováno 2023-01-24].

[20] AL-AMSHAWEE, Sajjad Khudhur Abbas; YUNUS, Mohd Yusri Bin; HYBAT, Salih Mohamed. *Impact of membrane spacers on concentration polarization, flow profile, and fouling at ion exchange membranes of electrodialysis desalination: Diagonal net spacer vs. ladder-type configuration*. Chemical Engineering Research and Design, vol. 191 (2023), s. 197-213. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.01.012>. [citováno 2024-05-01].

[21] ZHOUS, Yuzhe; SHI, Yuqing; CAI, Danrong, YAN, Wentao, ZHOU, Yong, GAO, Congjie. *Support-free interfacial polymerized polyamide membrane on a macroporous substrate to reduce internal concentration polarization and increase water flux in forward osmosis*. Journal of Membrane Science, vol. 689 (2024). Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.122165>. [citováno 2024-05-01].

[22] HUSSAIN A.A; NATARAJ S.K.; ABASHAR M.E.E.; AL-MUTAZ I.S.; AMINABHAVI T.M. *Prediction of physical properties of nanofiltration membranes using experiment and theoretical models*. J. Membr. Sci., vol. 310 (2008). s. 321–336. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.11.005>. [citováno 2023-07-03].

[23] PAVLÍK J. (2004). Využití nanofiltrace v chemickém průmyslu. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.

[24] Filmtec Membranes (2022). Basics of RO and NF: Membrane Description. Tech Manual Excerpt.

[25] KOVACS, Zoltan, DISCACCIATI, Marco, SAMHABER W. (2009). *Modelling of batch and semibatch membrane filtration processes*. J. Membr. Sci., vol. 327 (2009), s. 164–173. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.024>. [citováno 2023-02-16].

[26] CUARTAS-URIBE B.; VINCENT-VELA M.C.; IVAREZ-BLANCO S. A.; ALCAINA-MIRANDA M.I.; SORIANO-COSTA E. *Nanofiltration of sweet whey and prediction of lactose retention as a function of permeate flux using the Kedem–Spiegler and Donnan Steric Partitioning models*. Sep. Purif. Technol., vol. 56 (2007), s. 38–46. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.01.006>. [citováno 2023-03-10].

[27] BOWEN, Richard; MOHAMMAD, Wahab. *Diafiltration by Nanofiltration: Prediction and Optimization*. AIChE J., vol. 44 (1998), s. 1799–1812. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/aic.690440811>. [citováno 2023-02-13].

- [28] KUMARAN, Majon and BAJPAI, Shailendra (2015). Application of Extended Nernst Planck Model in Nano Filtration Process –A Critical Review. *IJERR*, vol. 3 (2015), s. 40–49. ISSN 2348-697.
- [29] TEIXEIRA, Margarida; ROSA, Maria and NYSTRÖM, Marianne. *The role of membrane charge on nanofiltration performance*. *J. Membr. Sci.*, vol. 265 (2005), s. 160–166. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.04.046>. [citováno 2023-01-26]
- [30] CUHORKA, Jiří and MIKULÁŠEK, Petr. *Performance evaluation of nanofiltration membranes for diafiltration of dye/salt mixtures: experimental observations and model verification*. *Desalin. Water Treat.*, vol. 16 (2010), s. 110–119. Dostupné z: <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1087>. [citováno 2023-1-26].
- [31] BANDINI, Serena and VEZZANI, Daniele. *Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization*. *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58 (2003), s. 3303-3326. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00212-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00212-4). [citováno 2023-02-10].
- [32] SCHAEPE, Johan; VANDECASTEELE, Carlo; MOHAMMAD, A. Wahab; BOWEN, Richard. *Modelling the retention of ionic component for different nanofiltration membranes*, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 22/23 (2001), s. 169–179. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00163-5](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00163-5). [citováno 2023-02-14].
- [33] VEZZANI, Daniele and BANDINI, Serena. *Donnan equilibrium and dielectric exclusion for characterization of nanofiltration membranes*. *Desalination*, vol. 149 (2002), s. 477–483. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00784-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00784-1). [citováno 2023-02-16].
- [34] AL-ZOUBI, H.; HILAL N.; DARWISH, N.A.; MOHAMMAD, A.W. *Rejection and modelling of sulphate and potassium salts by nanofiltration membranes: neural network and Spiegler–Kedem model*. *Desalination*, vol. 206 (2007), s. 42–60. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.02.060>. [citováno 2023-02-27].
- [35] KOTER, Stanislaw and WARSZAWSKI, Andrzej. *A new model for characterization of bipolar membrane electrodialysis of brine*. *Desalination*, vol. 198 (2006), s. 335-345. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.09.016>. [citováno 2023-02-28].
- [36] MIKULÁŠEK, Petr; ŠÍR, Jiří (1994). *Tlakové membránové separační procesy a zařízení*. Maprint-Manuál procesního inženýrství a technologie.

- [37] AMJAD, Zahid (1992). *Reverse Osmosis: Membrane Technology, Water chemistry, and Industrial Applications*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- [38] SCHAFER, Andrea and FANE, Anthony (2021). *Nanofiltration-Principles, Applications and New Materials*. Volume 1. Second edition.
- [39] ŠTÍPEK, Stanislav (2000). *Antioxidanty a volné radikály ve zdraví a nemoci*. Grada Publishing. ISBN: 08-7169-704-4.
- [40] HUDCOVSKÁ, Lenka. *Oxidativní stres v rostlinách – reaktivní radikály a antioxidační ochrana*. Ročníková práce. Masarykova univerzita v brně. Fakulta přírodovědecká. 2002.
- [41] RICHTEROVÁ, Lenka. *Reaktivní sloučeniny kyslíku*. Bakalářská práce. Masarykova Univerzita v Brně. Fakulta přírodovědecká. 2008.
- [42] LITTER, Marta; CANDAL, Roberto; MEICHTRY, Martin (2014). *Advanced Oxidation Technologies Sustainable Solutions for Environmental Treatments*. CRC Press. London.
- [43] PIGNATELLO, Joseph; OLIVEROS, Ester and MACKAY, Allison. *Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. Critical Reviews in Environmental. Science and Technology*, vol. 11 (2006), č. 36. s. 1–84. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>. [citováno 2023-03-05].
- [44] YOO, Hee-Chan; CHO, Soon- Haing and KO, Seok-Oh. *Modification of coagulation and Fenton oxidation processes for cost-effective leachate treatment*. *J. Environ. Sci. Health A.*, vol. 36 (2001), s. 39–48. Dostupné z: <https://doi.org/10.1081/ESE-100000470>. [citováno 2023-03-06].
- [45] TAKEMURA, Yozo; SENO-O, Kengo; MUKAI, Tatsuo; SUZUKI, Motoyuki. *Decomposing organic chlorine compounds in dry cleaning wastewater by Fenton's reaction on reticulated iron*. *Water Sci. Technol.*, vol. 30 (1994), s. 129–137.
- [46] ZHANG, Shuo; SUN, Meng; HEDTKE, Tayler; DESHMUKH, Akshay; ZHOU, Xuechen; WEON, Seunghyun; ELIMELECH, Menachem and KIM, Jae-Hong. *Mechanism of Heterogeneous Fenton Reaction Kinetics Enhancement under Nanoscale Spatial Confinement*. *Environmental Science & Technology*, Vol. 54 (2020), no. 17, s. 10868-10875. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02192>. [citováno 2023-03-12].

- [47] MILLER, William (1998). *Effects of UV radiation on aquatic humus: photochemical principles and experimental considerations*. *Aquatic humic substances: Ecology and biogeochemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. ISBN:978-3-662-03736-2
- [48] SINGH, Karanpal; BHATTU, Monika; SINGH, Gurjinder; MUBARAK, Nabisab. *Light-absorption-driven photocatalysis and antimicrobial potential of PVP-capped zinc oxide nanoparticles*. *Sci Rep.*, vol. 13 (2023). Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41598-023-41103-7>. [citováno 2024-01-19].
- [49] JIANG, Hongxing; LI, Jun; SUN, Rong; TIAN, Chongguo; TANG, Jiao; JIANG, Bin; LIAO, Yuhong; CHEN, Chang-Er and ZHANG, Gan. *Molecular Dynamics and Light Absorption Properties of Atmospheric Dissolved Organic Matter*. *Environmental Science & Technology*, vol. 55 (2021), no. 15, s.10268-10279. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01770>. [citováno 2024-01-19].
- [50] LITTER, Marta (2005). *Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*. *Hdb Env Chem*, Vol. 2, s.325–366, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- [51] CHAWLA, Arpit; LOBACZ, Adriana; TARAPATA, Justyna; ZULEWSKA, Justyna. *UV Light Application as a Mean for Disinfection Applied in the Dairy Industry*. *Appl. Sci.*, Vol. 11 (2021), s. 7285. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/app11167285>. [citováno 2024-01-25]
- [52] GARRIDO-CARDENAS, José Antonio; ESTEBAN-GARCÍA, Belén; AGUREA, Ana; SÁNCHEZ-PÉREZ, José Antonio; MANZANO-AGUGLIARO, Francisco. *Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends*. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 17 (2020), s. 170. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ijerph17010170>. [citováno 2024-01-25].
- [53] AFONSO-OLIVARES, C., FERNANDEZ-RODRIGUEZ, C., OJEDA-GONZALES, R. J., SOS-FERRERA, Z., SANTANA-RODRIGUEZ, J. J., DONA RODRIGUEZ, J.M. *Estimation of kinetic parameters and UV doses necessary to remove twenty-three pharmaceuticals from pre-treated urban wastewater by UV/H₂O₂*. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 329 (2016), s. 130-138. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.06.018>. [citováno 2024-01-25].
- [54] HOU, Huilin; ZENG, Xiangkang; ZHANG, Xiwang. *Production of Hydrogen Peroxide by Photocatalytic Processes*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 59 (2020), s. 17356. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.201911609>. [citováno 2024-01-26].

- [55] ANDREOZZI, Roberto; CAPRIO, Vincenzo; INSOLA, Amedeo; MAROTTA, Raffaele. *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. Catal. Today, vol. 53 (1999), s. 51-59. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9). [citováno 2023-02-21].
- [56] ANTONOPOULOU, M.; EVGENIDOU, E.; LAMBROPOULOU, D.; KONSTANTINOOU, I. *A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media*. Water Res., vol. 53 (2014). s. 215-234. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.028>. [citováno 2023-02-21].
- [57] BOLTON, James; CATER, Stephen (1994). *Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: an introduction*. Helz, G. R. (Ed.), Aquatic and Surface Photochemistry. 1st. Edition Lewis Publishers, Boca Raton, s. 467-490. eBook, ISBN 9781351069847.
- [58] CATALDO, Franco. Hydrogenperoxide photolysis with different UV light sources including a new UV-Led light source. *New Front. Chem.*, vol. 23 (2014), no. 2, s. 99-110. ISSN: 1224-9513
- [59] CÉDAT, Bruno; DE BAUER, Christine; METIVITER, Hélène; DUMONT, Nathalie; TUTUNDJAN, Renaud. *Are UV photolysis and UV/H₂O₂ process efficient to treat estrogens in waters? Chemical and biological assessment at pilot scale*. Water Res., vol. 100 (2016), s. 357-366. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.040>. [citováno 2023-03-07].
- [60] ZUO, Zhihua; CAI, Zhongli; KATSUMURA, Yosuke; CHITOSE, Norihisa; MUROYA, Yusa. *Reinvestigation of the acid-base equilibrium of the (bi)carbonate radical and pH dependence of its reactivity with inorganic reactants*. Radiat. Phys. Chem., vol. 55 (1999), s. 15-23. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(98\)00308-9](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(98)00308-9). [citováno 2023-03-07]
- [61] MITROVIĆ, Jelena; VUCIC, Miljana; KOSTIC, Miloš; VELINOV, Nena; NAJDANOVI, Slobodan; BOJIC, Danijela; BOJI, Aleksandar. *Sulfate radicals-based degradation of antraquinone textile dye in a plug flow photoreactor*. J. Serb. Chem. Soc., vol. 84 (2019), s. 1041-1054. Dostupné z: <https://doi.org/10.2298/JSC190313035M>. [citováno 2023-03-07].
- [62] GARCIA-FERNANDEZ, M.; POLO-LOPEZ, I.; OLLER, P. FERNANDEZ, I. Bacteria and fungi inactivation using Fe³⁺/sunlight, H₂O₂/sunlight and near neutral photo-Fenton: A comparative study. *Applied Catalysis B. Environmental.*, vol. 121 (2012), s. 20-29. ISSN 0926-3373.

- [63] CALIK, Çağla; IZLEN, Çifçi, Comparison of kinetics and costs of Fenton and photo-Fenton processes used for the treatment of a textile industry wastewater. *Journal of Environmental Management*, vol. 304 (2022), s. 114234. ISSN 0301-4797.
- [64] NDOUNLA, J.; KENFACK, S.; WETHÉ, J.; PULGARIN, C. Relevant impact of irradiance (vs. dose) and evolution of pH and mineral nitrogen compounds during natural water disinfection by photo-Fenton in a solar CPC reactor. *Applied. Catalysis. B: Environmental*, vol. 148 (2014), s. 144–153. ISSN 0926-3373.
- [65] VOELKER, Bettina; M., MOREL, Francois; SULZBERGER, Barbara. Iron Redox Cycling in Surface Waters: Effects of Humic Substances and Light. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31 (1997), s. 1004-1011.
- [66] POLO-LOPEZ, María; CASTRO-ALFÉREZ, Maria; OLLER, I., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, Pilar. Assessment of solar photo-Fenton, photocatalysis, and H₂O₂ for removal of phytopathogen fungi spores in synthetic and real effluents of urban wastewater. *Chem. Eng. J.*, vol. 257 (2014), s. 122-130. ISSN 1385-8947.
- [67] GERNJAK, Wolfgang; FUERHACKER, Maria; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P., BLANCO, Julian; MALATO, S. Solar photo-Fenton treatment—Process parameters and process control. *Applied. Catalysis B: Environmental*, vol. 64 (2006), s. 121-130. ISSN 0926-3373.
- [68] NDOUNLA, J., PULGARIN, C. Solar light (hv) and H₂O₂/hv photo-disinfection of natural alkaline water (pH 8.6) in a compound parabolic collector at different day periods in Sahelian region. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22 (2015), s. 17082-17094.
- [69] KRUPKOVÁ, O., Pokročilé oxidační procesy s využitím peroxidu vodíku. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická. 2020.
- [70] PALARČÍK, Jiří; KRUPKOVÁ, Olga; PEROUTKOVÁ, Petra; MALAŤÁK, Jan; VELEBIL, Jiří; CHÝLKOVÁ, Jaromíra; DUŠEK, Libor. Decolorization and Oxidation of Acid Blue 80 in Homogeneous and Heterogeneous Phases by Selected AOP Processes. Catalysis for the Removal of Water Pollutants. *Catalysts*, vol. 12 (2022), no. 6, s. 644. ISSN 2073-4344.
- [71] KUCHTOVÁ, Gabriela; CHÝLKOVÁ; Jaromíra; VÁŇA, Jiří; VOJS, Marian; DUŠEK, Libor. *Electro-oxidative Decolorization and Treatment of Model Wastewater Containing Acid Blue 80 on Boron Doped Diamond and Platinum Anodes*. *J. Electroanal. Chem.*, vol. 863 (2020), s. 114036. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114036>. [citováno 2023-02-15]

- [72] KHATAEE, A. R., ZAREI, M., FATHINIA, M., KHOBNASAB JAFARI, M., Photocatalytic degradation of an anthraquinone dye on immobilized TiO₂ nanoparticles in a rectangular reactor: Destruction pathway and response surface approach. *Desalination*, vol. 268 (2011), s. 126-133. ISSN 0011-9164.
- [73] OLUMIDE, Ayodele, TOGUNWA, Olayinka. Catalytic activity of copper modified bentonite supported ferrioxalate on the aqueous degradation and kinetics of mineralization of DirectBlue 71, Acid Green 25 and Reactive Blue 4 in photo-Fenton process. *Applied Catalysis*, vol. 470 (2014), s. 285-293. ISSN 0011-9164.
- [74] SEIDENARI, S.; MANZINI, B. M.; SCHOIAMI, M. E.; MOTOLESE, A. *Prevalence of contact allergy to non-disperse azo dyes for natural fibers: a study in 1814 consecutive patients. Contact. Dermatitis*, vol. 33 (1995), s. 118-122. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0536.1995.tb00512.x>. [citováno 2023-02-15].
- [75] MAROUDAS, Antonis; PANDIS, Pavlos; CHATZOPOULOU, Anastasia; DAVELLAS, Lambros-Roland; SOURKOUNI, Georgia; ARGIRUSIS, Christos. Synergetic decolorization of azo dyes using ultrasounds, photocatalysis and photo-fenton reaction. *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 71 (2021), s. 105367, ISSN 1350-4177.
- [76] RADI, Amin; NASIRIZADEH, Navid; ROHANI-MOGHADAM, Masoud; DEHGHANI, Mohammad. The comparison of sonochemistry, electrochemistry and sonoelectrochemistry techniques on decolorization of C.I Reactive Blue 49. *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 27, (2015), s. 609-615. ISSN 1350-4177.
- [77] ASGHER, Mahwish and BHATTI, Haq. *Removal of Reactive Blue 19 and Reactive Blue 49 textile dyes by citrus waste biomass from aqueous solution: equilibrium and kinetic study. The Canadian journal of chemical engineering*, vol. 90 (2012), s. 412-419. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/cjce.20531>. [citováno 2023-03-04].
- [78] RADI, Amin; NASIRIZADEH, Navid, MIRJALILI, Mohamad, ROHANI MOGHADAM, Masoud. *Ultrasound-assisted electrochemical decolorization of anthraquinone dye C.I Reactive Blue 49, its optimization and synergic effect: a comparative study. International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 16 (2019), s. 2455–2464. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1638-y>. [citováno 2023-03-04].
- [79] BOSCOBOINIK, Alejandro; OLSON, Dustin; ADAMS, Heather; HOPPER, Nicholas; TYSOE, Wilfred T. *Measuring and modelling mechanochemical reaction kinetics. Chem.*

Commun., vol. 56 (2020), s. 7730-7733. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D0CC02992K>. [citováno 2024-04-11].

[80] HOUSTON, Paul (2012). *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*. Dover Books on Chemistry. ISBN 0486131696.

[81] WALAS, Stanley (2013). *Reaction Kinetics for Chemical Engineers*. Butterworths Series in Chemical Engineering. ISBN 1483141101.

[82] BRENNER, Eli and SMEETS, Jeroen. *How Can You Best Measure Reaction Times?* Journal of Motor Behavior, vol. 51 (2018), no. 5, s. 486–495. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/00222895.2018.1518311>. [citováno 2024-04-1]

[83] KÉROMNÉS, Alan; METCALFE, Wayne; HEUFER, Karl; DONOHOE, Nicola; DAS, Apurba; SUNH, Chih-Jen; HERZLER, Jürgen; NAUMANN, Clemens; GRIEBEL, Peter; MATHIEU, Olivier; KREJCI, Michael; PETERSEN, Eric; PITZ, William; CURRAN, Henry. An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures, *Combustion and Flame*, vol. 160 (2013), no. 6, s. 995-1011. ISSN 0010-2180.

[84] CHANG, Raymond (2005). *Physical Chemistry for the Biosciences*. Sausalito, CA: University Science Books. s 312-319. ISBN 978-1-891389-33-7.

[85] BAUER, Larry (2008). *Applied Clinical Pharmacokinetics*. New York City, New York: McGraw-Hill.

[86] MOZAYANI, Ashraf and RAYMOND, Lionel (2003). *Handbook of Drug Interactions: A Clinical and Forensic Guide*. Totowa, New Jersey: Humana Press.

[87] *LibreTexts CHEMISTRY*. Online. Dostupné z: <https://2.4: Half-lives - Chemistry LibreTexts> [citováno 2024-04-10].

[88] Petrucci, Ralph H. General Chemistry: Principles and Modern Applications 9th Ed. New Jersey: Pearson Education Inc. 2007.

[89] *LibreTexts CHEMISTRY*. Online. Dostupné z: <https://2.3: First-Order Reactions - Chemistry LibreTexts> [citováno 2024-04-10].

[90] ATKINS, Peter and DE PAULA, Julio (2006). *Physical Chemistry for the Life Sciences*. New York, NY: W. H. Freeman and Company.

- [91] PETRUCCI, Ralph, HARWOOD, William (2007). *General Chemistry: Principles and Modern Applications*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, Inc.
- [92] *LibreTexts CHEMISTRY*. Online. Dostupné z: <https://2.8: Second-Order Reactions - Chemistry LibreTexts> [citováno 2024-04-12].
- [93] WEI, Zhenwei; LI, Yangjie; COOKS, Graham; YAN, Xin. Accelerated Reaction Kinetics in Microdroplets: Overview and Recent Developments. *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol. 71 (2020). Dostupné z <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-121319-110654>. [citováno 2024-04-12].
- [94] GARRETT, Reginald; GRISHAM, Charles (2005). *Biochemistry*. 3rd Edition. California: Thomson Learning, Inc. ISBN 1305886895.
- [95] HO, Yuh-Shan. Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions. *Scientometrics*, Vol. 59 (2004), s. 171-177.
- [96] SCHNELL, Santiago and MENDOZA, Claudio. The Condition for Pseudo-First-Order Kinetics in Enzymatic Reactions is Independent of the Initial Enzyme Concentration. *Biophysical Chemistry*, Vol. 107 (2004), s.165-174. ISSN 0301-4622.
- [97] NAYAK, Vignesh; CUHORKA, Jiří and MIKULÁŠEK, Petr. *Separation of Drugs by Commercial Nanofiltration Membranes and Their Modelling*. *Membranes*, Vol. 12 (2022), no. 5, s. 528. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/membranes12050528>. [citováno 2024-05-17]
- [98] KRUPKOVÁ, Olga; DUŠEK, Libor; CUHORKA, Jiří; SOARES, Graça; KUČTOVÁ, Gabriela; MIKULÁŠEK, Petr; BENDO VÁ, Helena. Removal of textile dye reactive blue 49 from wastewater and dye baths by membrane separation and subsequent photo-Fenton reaction, UV-C and UV-C/H₂O₂. *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 65 (2024). ISSN 2214-7144.
- [99] CUHORKA, Jiří; WALLACE, Edwin and MIKULÁŠEK, Petr. Removal of micropollutants from water by commercially available nanofiltration membranes, *Science of The Total Environment*, Vol. 720 (2020), s. 137474. ISSN 0048-9697.
- [100] NAKAO, Shin-Ichi and KIMURA, Shji. Models of membrane transport phenomena and their application for ultrafiltration data. *Journal of Chem. Engineering of Japan*, Vol.15 (1982), s. 200–205. ISSN: 1881-1299.

[101] GILRON, J. L.; GARA, N.; KEDEM, O. Experimental analysis of negative salt rejection in nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.*, Vol. 185 (2001), no. 2, a. 223–236. ISSN 0376-7388.

[102] MIKULÁŠEK, Petr and CUHORKA, Jiří. Nanofiltration in the manufacture of liquid dyes production. *Water Science and Technology*, Vol. 61 (2010), no. 7, s. 1865–1873. Dostupné z: <https://doi.org/10.2166/wst.2010.871>. [citováno 2024-05-17]

[103] ČSN ISO 15705 (757521) Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK_{cr}) - Metoda ve zkumavkách.

[104] ČSN EN 1484 (757515) Jakost vod – Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) a rozpuštěného organického uhlíku (DOC).

14 PŘÍLOHY

PERFORMANCE CHARACTERISTICS

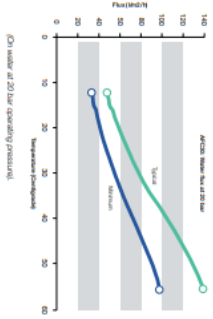
This publication is a summary of data collected for the PCI Membranes nanofiltration membranes type AFC30 and AFC40. The data has been collected under a variety of conditions, and should be regarded as an indication of the characteristics of these membrane types. The data included here does not form part of the specification for either AFC30 or AFC40.

Flux and retention data for various solutes

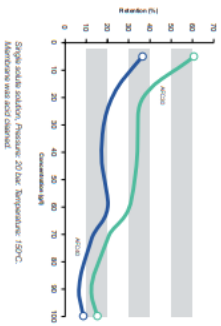
Solute	Flux (l/m ² /h)		Retention (%)	
	AFC30	AFC40	AFC30	AFC40
CaCl ₂ (5 g/l)	148	156	52.7	39.5
MgSO ₄ (5 g/l)	158	170	52.7	39.5
Glucose (2 g/l)	144	158	90.6	83
Lactic acid (2g/l)	114	158	50.6	39.2
Rhodamine B dye	145	176	97.8	97.3

Note: The above data was collected on single solute solutions at 25 Bar pressure, and at a temperature of 20°C. Prior to the tests the membranes had been treated with an isotonic saltwater solution at pH 7.3.

Flux as a function of temperature.

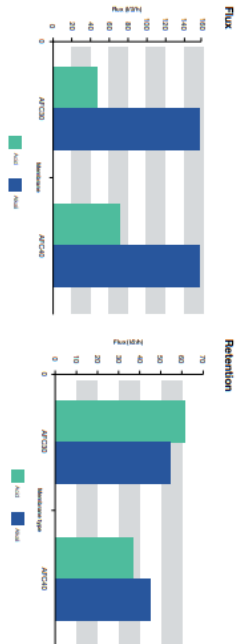


Retention of sodium chloride as a function of concentration.

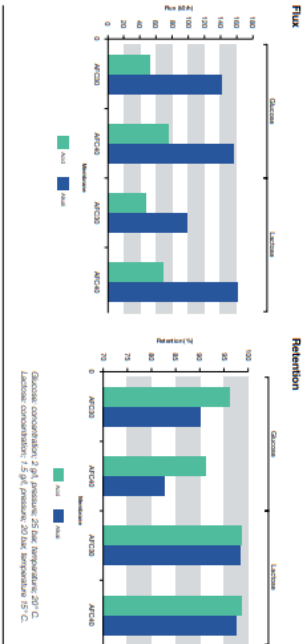


Acid and Alkali Cleaning

The performance of both the AFC30 and AFC40 membrane can be influenced by the pH the membrane has been subjected to before it is used. Acid cleans tend to "tighten" the membrane, reducing the water flux, and in some cases increasing the retention of certain solutes. Alkaline cleans tend to "open" the membrane, increasing the water flux, and in some cases reducing the retention of certain components.

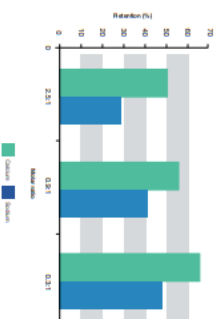


Effect of cleaning on sugar solution flux and retention.



Retention of cations

The retention of monovalent and divalent cations compared with their molar ratio for AFC30 membrane type. The retention of the anion, chloride, was kept constant. Pressure was 40 bar.



Obrázek 61: PCI Membranes data pro membrány AFC 30 a AFC 40

