

Degradace polyvinylalkoholu (PVA) Fentonovou reakcí

Bc. Tu Kim Dung

Diplomová práce
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Dung TU KIM**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Téma práce: **Degradace polyvinylalkoholu (PVA) Fentonovou reakcí**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární studii týkající se oxidativní degradace polyvinylalkoholu (PVA) Fentonovou reakcí.
 2. Na základě této studie navrhnete postup pro provádění této oxidace pro vzorky PVA a jeho směsí používaných pro přípravu biodegradabilních folií.
 3. Proveďte testy oxidace PVA a jeho směsí pomocí Fentonovy reakce. Optimalizujte podmínky Fentonovy reakce (pH, teplotu, poměry katalyzátoru a peroxidu vodíku atd).
 4. Stanovte účinnost degradace PVA Fentonovu reakcí, popř. vzniklé produkty podrobte biologickému anaerobnímu rozkladu ve vodním prostředí a proveďte testy toxicity produktu.
 5. Veškerá naměřená data vyhodnoťte a zpracujte přehledně písemnou formou v diplomové práci.
-

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

Vědecké práce zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SpringerLink, InterScience, Medline nebo SciFinder Scholar, případně práce dostupné z dalších zdrojů vědecké literatury

Vedoucí diplomové práce: Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.
Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí
Datum zadání diplomové práce: 9. února 2009
Termín odevzdání diplomové práce: 15. května 2009


Ve Zlině dne 10. února 2009



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.
vedení ústavu



ABSTRAKT

Degradace PVA Fentonovou reakcí byla prováděna za laboratorních podmínek (25°C, pH 4 a denního světla). Cílem práce bylo testovat Fentonovu reakci a hledat optimální poměr reaktantů pro odstranění PVA obsaženého v odpadních vodách. Experimenty byly založeny na různém plánování pokusů pro přidání množství Fe^{2+} a H_2O_2 do roztoku PVA o koncentraci 200 mg/l při pH 4. Odebírané vzorky byly k zastavení reakce upraveny na pH 9 používáním NaOH 1M nebo redukčního činidla (roztoku 0,1M - Na_3PO_4 , KI, Na_2SO_3). Po úpravě pH v reakčním roztoku vznikly sraženiny, které pak byly odstraněny odstředěním nebo filtrací. Průběh FR byl sledován stanovením koncentrace organického uhlíku (TOC) v kapalně fázi. Při poměru PVA : H_2O_2 : Fe^{2+} = 1 : 2,22 : 0,11 bylo odstraněno 50% TOC během 23 hodin, ale při vyšších koncentracích Fentonova činidla bylo odstraněno 45 – 50% TOC během 2 hodin. Dále byla testována schopnost anaerobního rozkladu vzniklých produktů po předběžné Fentonově oxidaci roztoku PVA. Proces anaerobního rozkladu testovaných vzorků produkoval metan v menší míře než CO_2 . Tak lze předpokládat, že vzniklé produkty po FR by se lépe rozkládaly aerobně na tvorbu CO_2 a H_2O než anaerobně.

Klíčová slova: polyvinyl alkohol (PVA), Fentonova reakce, peroxid vodíku, pokročilé oxidační procesy (AOP)

ABSTRACT

The degradation of polyvinyl alcohol (PVA) by Fenton reaction was studied in laboratory scale (25°C, pH 4 and daylight). The aim of this thesis was testing FR and finding out optimal ratio of reactants to remove PVA in wastewater. Experiment was based on different added amounts of H_2O_2 and Fe^{2+} to solution 200 mg/l PVA. Taken samples were added solution NaOH 1M or reduction agent (solution of 0,1M - Na_3PO_4 , KI, Na_2SO_3) to pH 9. Then an insoluble phase was formed, which was removed by filtration or centrifuging. Fenton process was monitored by analyzing the total organic carbon concentration (TOC) in the solutions. Effect of pH, ratio of reactants, time of reaction on the rate of TOC removal was studied. As molar ratio PVA : H_2O_2 : Fe^{2+} was 1 : 2,22 : 0,11, 50% TOC could be removed during 23 h, but at higher concentration of Fenton reagent 45-50% TOC could be removed during 2 h. And then the ability of anaerobic degradation of Fenton's oxidative products was tested. The anaerobic degradation process of tested samples produced less

CH₄ than CO₂. So it can be assumed that products of solution PVA formed after FR would be degraded aerobically better than anaerobically.

Keywords: Fenton reaction, polyvinyl alcohol (PVA), hydrogen peroxide, advanced oxidation process (AOP)

Chtěla bych poděkovat vedoucí své diplomové práce Ing. Marii Dvořáčkové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a připomínky, které mi poskytla v průběhu diplomové práce. děkuji i všem ostatním pracovníkům Ústavu technologie životního prostředí za vytvoření dobrých podmínek pro vypracování diplomové práce, za jejich ochotu a vstřícnost.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího diplomové práce a ředitele ústavu. V případě publikace budu uvedena jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně dne 15. května 2009

.....

podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 POLYVINYL ALKOHOL	10
1.1 FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉ VLASTNOSTI PVA.....	10
1.2 CHEMICKÁ STABILITA.....	11
1.3 TEPelnÁ STABILITA.....	11
1.4 POUŽITÍ PVA	11
2 ZPŮSOBY ODSTRANĚNÍ PVA	12
2.1 BIODEGRADACE PVA.....	12
2.2 FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉ ZPŮSOBY	12
2.3 KOMBINACE BIOLOGICKÝCH A CHEMICKÝCH ZPŮSOBŮ	16
3 FENTONOVA REAKCE	17
4 CÍLE PRÁCE	22
II PRAKTICKÁ ČÁST	23
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
5.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A BIOLOGICKÝ MATERIÁL.....	24
5.1.1 Použité chemikálie	24
5.1.2 Minerální medium.....	25
5.1.3 Biologický materiál	25
5.2 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ	26
5.3 POSTUP POKUSŮ K ODSTRANĚNÍ PVA FENTONOVOU REAKCÍ.....	26
5.4 METODY STANOVENÍ.....	27
5.4.1 Spektrofotometrické stanovení PVA na mikrotitrační destičce	27
5.4.2 Stanovení celkového organického uhlíku	28
5.4.3 Stanovení anaerobního rozkladu	28
5.4.4 Stanovení sušiny kalu.....	29
5.4.5 Stanovení pH.....	29
5.4.6 Stanovení koncentrace peroxidu vodíku jodometricky.....	30
5.5 VÝPOČET MNOŽSTVÍ H ₂ O ₂ POTŘEBNÉHO PRO FENTONOVOU REAKCI.....	30
6 VÝSLEDKY A DISKUSE	32
6.1 OXIDACE PVA POMOCÍ FENTONOVY REAKCE	32
6.1.1 Pokusy k testování chemické oxidace PVA pomocí Fentonovy reakce.....	32
6.1.2 Vliv poměru H ₂ O ₂ : Fe ²⁺ na FR	36
6.1.3 Vliv poměru PVA:Fe ²⁺ na FR.....	38
6.1.4 Vliv doby reakce	42
6.1.5 Vliv pH.....	48
6.1.6 Vliv koncentrace PVA	52

6.1.7	Hmotnostní bilance FR	56
6.2	ANAEROBNÍ ROZKLAD VZNIKLÝCH PRODUKTŮ PO FENTONOVĚ OXIDACI PVA	58
	ZÁVĚR	62
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	64
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	67
	SEZNAM OBRÁZKŮ	68
	SEZNAM TABULEK.....	69

ÚVOD

V současné době syntetické chemické látky hrají nezbytnou roli ve všech průmyslových odvětvích. Vzhledem k vysoké produkci těchto látek a jejich špatné biodegradaci dochází k akumulaci v životním prostředí. Z toho důvodu a s rostoucími požadavky na kvalitu životního prostředí člověk nepřetržitě hledá účinnější metody odstranění syntetických látek přítomných zejména v průmyslových odpadech.

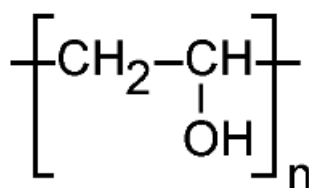
Polyvinyl alkohol (PVA) je polymer, který je schopný rozpouštět ve vodě. PVA se používá v různých oblastech, např. v potravinářství, v farmacii a hlavně v textilním průmyslu. Vzhledem ke své rozpustnosti ve vodě se PVA velmi snadno dostává do životního prostředí. Problém v tom, že průmyslová odpadní voda obvykle obsahuje vysokou koncentraci PVA, tím zabraní biologickému procesu degradace PVA pomocí bakteriálních činností. Proto je nutno najít jiné chemické metody likvidace nebo aspoň snížení množství PVA v odpadní vodě na hodnotu vhodnou pro další biologické ošetření.

V posledních desetiletích pokročilé oxidační procesy (AOP) se používaly ve velké míře v oblasti chemického čištění průmyslových odpadních vod. Mezi tyto procesy patří Fentonova reakce, která je známa jako účinná oxidační metoda likvidace polutantů včetně PVA přítomných v odpadních vodách. Tato práce je zaměřená na zkoumání efektivity Fentonova reakce při degradaci PVA ve vodném prostředí.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYVINYL ALKOHOL

PVA je syntetický polymer, který je schopný rozpustit se ve vodě. PVA se průmyslově připravuje hydrolýzou alkoholického roztoku polyvinyl acetátu (PVAc) v kyselém nebo zásaditém prostředí. Přímá syntéza PVA z jeho monomeru není možná, protože monomer PVA, což je vinylalkohol, není stabilní, rychle přechází ve stabilnější formu - acetaldehyd. Podle stupně hydrolýzy a stupně polymerace se získávají polymery PVA s různými fyzikálními vlastnostmi. Po úplné hydrolýze se tvoří produkty obsahující jen alkoholické skupiny. Takový polymer má strukturu, kterou je možno naznačit vzorcem (obr.1):



Obr. 1. Vzorec úplně hydrolyzovaného PVA

PVA se získá po hydrolýze PVAc ve formě bílého prášku. Má silné polární vazby a makromolekuly tvoří mezi sebou vodíkové můstky. Tyto makromolekuly obsahují část hmoty v krystalickém stavu, jehož obsah se s rostoucím stupněm hydrolýzy zvyšuje [1].

1.1 Fyzikálně chemické vlastnosti PVA

Bezvodý PVA netaje a do 140°C nemění celkem své vlastnosti. Při vyšší teplotě měkne a nad 200°C se rozkládá a uhelnatí. Bod skelného přechodu je 85°C, teplota zpracování je 120 – 150°C.

PVA v amorfním stavu je rozpustný ve vodě, kyselinách, ale nerozpustný v organických rozpouštědlech. Silně orientované vlákno s vysokým obsahem krystalického podílu je nerozpustné ve studené i teplé vodě, ve vařící se však rozpouští. Rozpustnost ve vodě klesá s rostoucím obsahem nehydrolyzovaných acetátových skupin. Obvykle jich bývá 0,5 – 5%, druhy odolnější proti vodě obsahují až 20% acetátových skupin.

PVA má výborné filmotvorné, emulgační a lepicí vlastnosti. Je odolný proti oleji, tuku a jiným rozpouštědlům. PVA je bezzápachový a nejedovatý. PVA může být úplně degradováný v přírodě [1].

1.2 Chemická stabilita

PVA je oxidován peroxidem vodíku, kyselým roztokem dichromanu draselného, dusičnanem ceričitým a jodistanem. Botná v polyhydričných alkoholech, zejména za vysoké teploty. Je odolný vůči uhlovodíkům (včetně benzínu), chlorovaným uhlovodíkům, alkoholu, esterům karboxylových kyselin, rostlinným a živočišným tukům a olejům [2].

1.3 Tepelná stabilita

Tepelný rozklad PVA bez přítomnosti kyslíku je dvoustupňový proces:

- dehydratace při 200°C doprovázena tvorbou nestabilních produktů
- rozklad při 400 – 500°C poskytující uhlík a uhlovodíky

PVA je relativně citlivý vůči tepelné degradaci. Proto má proces zpracování PVA vyfukováním určité specifické prvky. V prvních fázích tepelného zpracování vylučuje nízkomolekulární část – vodu. To má za následek tvorbu dvojných vazeb v hlavním polymerním řetězci. Ty pak mohou být příčinou vzniku následných příčných vazeb. Kyselina octová vzniká ze zbytkových acetátových skupin PVA. Tyto dva efekty spolu s kyselou hydrolyzou způsobují síťování během zpracovatelského procesu. Dochází k růstu viskozity taveniny a obtížím při jejím dalším zpracování [2].

1.4 Použití PVA

PVA se používá v potravinářství, v chemickém průmyslu jako ochranný koloid, dále jako zahušňovadlo pro nátěrové hmoty, k výrobě lepidel, fotografických emulzí, impregnačních hmot odolných benzínu, olejům, tukům a rozpouštědlům a k preparaci papíru, textilu. Vyrábějí se z něj obalové fólie, chirurgické nitě, textilní vlákna, různá těsnění, hadice, biodegradabilní plasty a další výrobky [3].

2 ZPŮSOBY ODSTRANĚNÍ PVA

PVA je jeden z mála vinylových polymerů, které jsou ve vodě rozpustné. Vliv PVA na životní prostředí byl prozkoumán v důsledku obrovského využití toho polymeru v textilních a papírenských průmyslech, které vyprodukují značné množství odpadních vod obsahujících PVA. Odborníci neustále hledali způsoby nejen biologicky, ale i chemicky likvidovat PVA přítomný hlavně ve vodném prostředí.

2.1 Biodegradace PVA

Chiellini a kol. studovali schopnost biodegradace PVA v různých prostředích. PVA se nejvíce rozloží ve vodném prostředí adaptovanými bakteriálními populacemi, které se často vyskytují v odpadních vodách a splaškových kalech znečištěných polymerem PVA. Většina mikroorganismů schopných rozkladu PVA byla identifikována jako aerobní bakterie rodu *Pseudomonas*, *Alcaligenes* a *Bacillus*. Na druhé straně, mírná až zanedbatelná schopnost mikroorganismů rozkládat PVA byla pozorována v půdách a kompostech [4].

Matsumura a kol. ukázali, že PVA byl taky rozložen anaerobně pomocí mikroorganismů, které byly získány z říčních usazenin a z aktivovaného kalu z městské čistírny odpadních vod. Zjistili, že rychlost a rozsah produkce CO₂ jsou ovlivněny molekulovou hmotností daného PVA. V přítomnosti anaerobních mikroorganismů z říčních usazenin byla získána vyšší produkce CO₂ u PVA vzorku s nízkou molární hmotností. Stanovením TOC anaerobní kultury bylo zjištěno, že celková degradace nízkomolárního PVA byla až 75 %, zatímco u středněmolárního PVA bylo dosaženo nižších hodnot rozkladu (50-60%) a to během stejné inkubační doby [5].

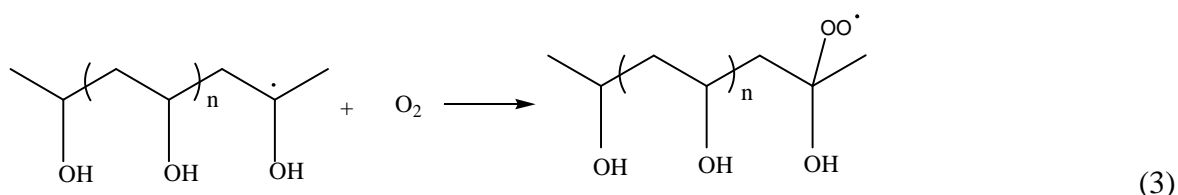
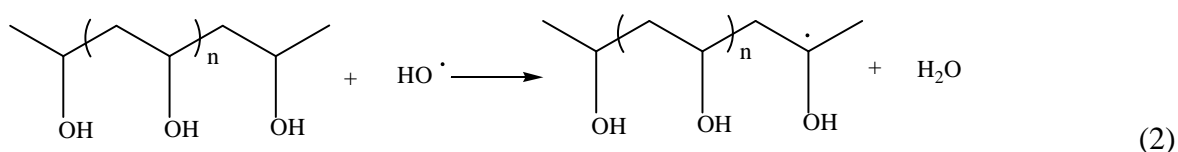
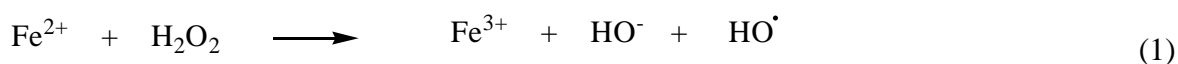
PVA se může degradovat účinkem mikroorganismů jiných než bakterií. Používaly se houby rodu *Phanerochaete chrysosporium*, *Pycnoporus cinnabarinus*, *Saccharomyces*, *Lipomyces*, a *Rhodotorula sp.* a další. U všech výzkumů bylo ukázáno, že biodegradabilita PVA byla závislá na struktuře a molekulové hmotnosti tohoto polymeru [4].

2.2 Fyzikálně chemické způsoby

Lei LC a kol. studovali degradaci PVA použitím pokročilého oxidačního procesu (AOP). Efektivní degradace PVA byla dosažena aplikací fotochemické Fentonovy reakce. Prováděli tuto reakci ve vsádkovém reaktoru, poměr Fe(II) : PVA byl 1 : 20, a jako zdroj

světla používali středně tlakové rtuťové výbojky. Obsah PVA v roztoku byl analyzován měřením koncentrace rozpuštěného organického uhlíku (DOC) v závislosti na reakčním času. Proces oxidace se ovlivňoval různými faktory, např. poměr Fe(II)/PVA, poměr H₂O₂/PVA a i molekulární hmotnost polymeru PVA. Výsledky ukazovaly, že za experimentálních podmínek (UV, 40± 2°C, poměr Fe(II) : PVA-jednotky byl 1:20, poměr H₂O₂:PVA-jednotky byl 5:1), 90% DOC bylo mineralizováno během 30 min. [6].

Dále ve své práci navrhli mechanismus fotochemické degradace PVA. V redoxní reakci (1) Fe²⁺ je oxidován na Fe³⁺, H₂O₂ redukován na OH⁻ a zároveň tvoří radikál HO[•]. Vzniklý hydroxylový radikál pak reaguje s PVA a iniciuje oxidační degradaci PVA přes peroxylové radikály (2,3)



Stejným způsobem Giroto JA a kol. prozkoumali efekt podmínek procesu na stupeň degradace PVA. Stupeň degradace organických látek byl sledován průběžně analyzováním koncentrace rozpuštěného organického uhlíku (DOC) v roztoku. Za vhodných podmínek více než 90% DOC bylo degradováno v tomto procesu. V závislosti na počáteční koncentraci DOC, na přidaném množství Fe(II) a H₂O₂, získali sraženinu, která se mohla oddělit mechanickými metodami. Tento způsob byl vhodný pro odstranění organických kontaminantů při čištění průmyslových odpadních vod obsahujících PVA [7].

Dále Hua a kol. zjistili, že velké množství CO₂ a některé kyselé meziprodukty byly vytvořeny při oxidaci PVA použitím Fentonova činidla. Jinak analytici prokázali, že v nedostatečném množství H₂O₂ docházelo ke tvoření aldehydu jako meziprojektu, a při dostatku H₂O₂ aldehyd dále byl oxidován na organickou kyselinu. Konečně poměr odstranění CHSK dosáhl až 80% [8].

Bossmann SH a kol. v roce 2001 prováděli degradaci PVA pomocí homogenní a heterogenní fotokatalýzy aplikované do fotochemické rozšířené Fentonovy reakce. Reakční mechanismus byl studován používáním homogenního ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) a heterogenního reakčního systému ($\text{Fe(III)} - \text{zeolit Y} + \text{H}_2\text{O}_2$). V homogenním Fentonově systému, efektivní degradace se pozorovala ve vsádkovém reaktoru, vybaveném rtuťovým středně tlakovým výbojem. Reaktor obsahoval 80% stechiometrického množství H_2O_2 potřebného pro úplnou oxidaci PVA a koncentrační poměr $\text{FeSO}_4 : \text{PVA-jednotek (C}_2\text{H}_4\text{O)}$ byl 1: 20 molů. Pro sledování průběhu degradace byly použity 3 modely PVA o různých molekulárních hmotnostech (15 000, 49 000 a 100 000 g/mol). Výrazný experimentální důkaz podporoval vytvoření supermakromolekul ($\text{MW: } 1 - 5 \cdot 10^6$ g/mol) skládajících z oxidovaného PVA a zadrženého Fe(III) v raním stádiu reakce. Nízkomolekulární meziprodukty, např. kyselina šťavelová, kyselina mravenčí nebo formaldehyd nebyly nalezeny v průběhu degradace PVA v homogenním Fentonově systému. Z toho výsledku autoři vyvodili, že degradační reakce hlavně probíhaly uvnitř supermakromolekulách a odsud přímo CO_2 byl uvolněn. Ale v heterogenním Fentonově systému se reakce chovala jinak, úbytek molekulárních hmotností všech 3 monodisperzních vzorků PVA byl pozorován během ozařování a kyselina šťavelová byla tvořena. Z toho výsledku odborníci ukazovali, že v průběhu heterogenního Fentonovu systému řetězec PVA byl rozštěpen na libovolných polohách, reaktivní centra byly umístěna uvnitř fotokatalýz Fe(III)-zeolit Y . [9]

PVA a barvivo jsou hlavními složkami, které obsahují odpadní vody z textilního průmyslu. Dočasné biologické postupy s následující chemickou koagulací na čištění těchto odpadních vod nejsou efektivní. Z této skutečnosti, v roce 2000 Kang SF a kol. aplikovali foto-Fentonův proces na odbarvení textilní odpadní vody. Vzorek odpadní vody byl uměle přidán bezbarvý PVA a reaktivní barvivo R94H. Oxidační hydroxylový radikál (HO^\cdot) mohl efektivně odstranit barvu, ale chemická spotřeba kyslíku (CHSK) byla snížena jen v malé míře. Odbarvení mělo souvislost se množstvím radikálu HO^\cdot . Optimální pH na vytvoření HO^\cdot a odbarvení byl 3-5. Za studovaných podmínek se odstranilo 96% barviva během 30 min. Dávka Fe(II) a výkon UV pozitivně ovlivňovaly účinnost odstranění barviva. PVA, který byl jako hlavní pozadí CHSK v textilní odpadní vodě, zabránil procesu odbarvení [10].

V další práci v roce 2002 Kang a kol. prováděli předběžnou oxidaci a koagulaci textilní odpadní vody pomocí Fentonovy reakce bez ozáření. Výsledky ukazovaly, že barvivo

bylo odstraněno hlavně Fentonovou oxidací. Při nízkých koncentracích H_2O_2 a Fe(II) , 90% barviva bylo odstraněno během 5 min. Naopak účinné odstranění chemické spotřeby kyslíku (CHSK) bylo zaznamenáno při velice vysokých koncentracích H_2O_2 a Fe(II) . Významné procesy pro odstranění CHSK byly nejen Fentonova oxidace, ale i koagulace. Vzniklé železité ionty z Fentonova reakce měly koagulační funkci, při které docházelo k lepšímu odstranění CHSK [11].

V roce 1997 Lin SH a kol. studovali Fentonův proces na ošetření odpadních vod z postupu odšlichtování. Vzorek umělé odpadní vody obsahoval méně než 0,2% PVA a další barviva. Odborníci zjistili, že Fentonův proces probíhal optimálně při 30°C , pH 3 a následně produkoval velké množství vloček, které se pak usadily za hodinu. Tato usazovací doba byla redukována na 20 min. pomocí chemické koagulace. Jako koagulační činidlo se používal polyaluminium chlorid. Tento polymer jinak podporoval proces odbavení a i snížení koncentrace železa v odpadní vodě [12].

Někteří odborníci používali jiné způsoby odstranění PVA přítomného v odpadních vodách z textilního průmyslu než Fentonovu reakci. Chen Y. a kol. studovali heterogenní fotokatalytickou oxidaci PVA ve vodě. Fotokatalytická degradace PVA byla prováděna v fotoreaktoru vybaveném dvěma UV lampami o 6W. V přítomnosti $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, 55,3% PVA bylo degradováno za 1 hod. Počáteční koncentrace PVA, koncentrace TiO_2 , pH a množství H_2O_2 ovlivňovaly účinnost procesu degradace. Výsledky ukazovaly, že PVA byl lépe degradován za alkalických nebo kyselých podmínek ($\text{pH } 10 > \text{pH } 9 > \text{pH } 4 > \text{pH } 5 > \text{pH } 7$). Optimální koncentrace H_2O_2 byla 5 mmol/l a koncentrace TiO_2 2 g/l. Účinnost degradace PVA byla zvýšena se zvýšením počáteční koncentrace PVA [13].

Dále Kim a kol. prováděli elektrochemickou oxidaci PVA používáním RuO_2/Ti anody. Autoři zjistili, že 70,18% PVA a 27,47% chemické spotřeby kyslíku (CHSK) byly odstraněny během 300 min. za experimentálních podmínek (hustota proudu byla $1,34 \text{ mA/cm}^2$, koncentrace chloridu sodného byla 17,1 mmol/l, počáteční koncentrace PVA byla 410 mg/l, a přítomnost RuO_2/Ti anody). Efektivita elektrochemické oxidace PVA byla úměrná s koncentrací chloridu, hustotou a s průtokem. Při nízké počáteční koncentrace PVA, proces oxidace byl mimořádně efektivní. V důsledku meziproductů a neoxidovaného PVA, účinnost odstranění CHSK byla vždycky menší než u PVA [14].

2.3 Kombinace biologických a chemických způsobů

PVA nacházející se v odpadních vodách hlavně z textilního průmyslu může být odstraněn biologicky nebo chemicky. PVA je degradován pouze pomocí některých adaptovaných mikroorganismů, proto tradiční čistírna odpadních vod není vhodné řešení. Chemické procesy na odstranění PVA byly aplikovány v této oblasti čištění odpadních vod. Mezi chemickými metodami Fentonova reakce představuje nejúčinnější způsob odstranění PVA z odpadních vod. Při vysokých koncentracích Fentonova činidla může být PVA úplně degradován, ale takové velké potřebné množství chemikálií není praktické na čištění odpadních vod. Lepší možnost je aplikace Fentonovy reakce na snížení koncentrace a zvýšení biodegradability těch polutantů, včetně PVA v odpadních vodách a dále následuje biologické postupy [15].

Larking DM a kol. zkoumali degradaci PVA pomocí kombinace Fentonovu procesu a bílého houbového druhu *Pycnoporus cinnabarinus*. Výsledky ukazovaly, že PVA byl lépe degradován za přítomnosti Fentonova činidla než v případě bez těchto činidel. Obdobně i pro aktivitu oxidázy. Vzorek roztoku PVA s předběžnou oxidací pomocí Fentonovy reakce vykazoval vyšší aktivitu oxidázy než vzorek, který nebyl předběžně oxidován. S přidavkem glukosy jako zdroje uhlíku, stupeň degradace PVA a i aktivity oxidázy byl zvýšen. Autoři ještě zjistili, že manganová peroxidáza a lignin peroxidáza nebyly přítomny, a navíc celková aktivita oxidázy byla ekvivalentní aktivitě laccasy. Tyto důkazy indikovaly, že laccasa jako ligninolytický enzym byl vyloučen z houby *P. cinnabarinus* [16].

Stejným způsobem Huang MH a kol. studovali biodegradaci PVA používáním *Phanerochaete chrysosporium* po předběžné oxidaci pomocí Fentonovy reakce. Vědci získali vysoký stupeň degradace PVA, konkrétně 73% chemické spotřeby kyslíku (CHSK) a 60% celkového organického uhlíku (TOC) byly odstraněny. Hlavním enzymem vyloučeným z *P. chrysosporium* byl manganová peroxidáza. Aktivita laccasy a lignin peroxidázy nebyla detekována [15].

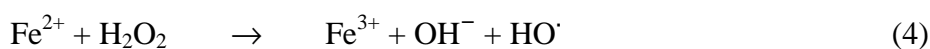
3 FENTONOVA REAKCE

V poslední době chemické metody tzv. pokročilé oxidační procesy (Advanced Oxidation Processes - AOP) byly úspěšně aplikovány v oblasti odstranění a degradování obtížně biologicky rozložitelných polutantů. Podstatou AOP je oxidace látek, v případě organických látek na sloučeniny jednodušší nebo až na vodu a oxid uhličitý. Většina AOP je založena na generování hydroxylových radikálů HO[·], které jsou vlastním oxidačním činidlem. Tyto radikály jednak patří k nejsilnějším oxidantům (jejich standardní redox potenciál 2,8V, je vyšší než u ostatních běžně dostupných oxidačních činidel), jednak vykazují malou selektivitu, jsou schopné oxidovat široké spektrum sloučenin. K jejich tvorbě lze využít řadu reakcí, např. fotochemický rozklad vody za katalýzy TiO₂, ozařování elektronovým paprskem, kavitaci vyvolanou působením ultrazvuku, kombinované působení ozonu a UV záření apod. Největší nevýhodou těchto postupů je jejich značná energetická náročnost, výjimkou je tzv. Fentonova reakce [6;17].

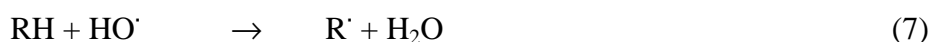
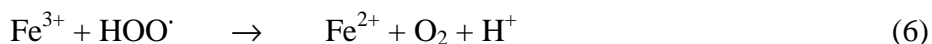
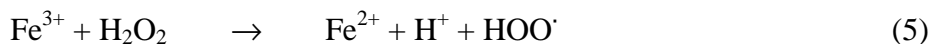
Některé přechodné kovy, např. Cu, Fe, Co, Ti a další mají specifické kyslíkově přenosné vlastnosti, jimiž se zlepšuje užitečnost peroxidu vodíku. Nejběžněji se používá železo, které reaguje s H₂O₂ za vzniku vysoce reaktivního hydroxylového radikálu (HO[·]). Reaktivita toho systému byla poprvé popsána H.J.H. Fentonem v roce 1894. Ale mechanismus této reakce byl podrobně studován v 30. letech 20. století. Produkty reakce jsou železitý ion, hydroxylový radikál a hydroxylový ion. Hydroxylový radikál je velmi silné oxidovadlo a atakuje mnoho organických substrátů. Dokáže organickou látku rozložit až na vodu a oxid uhličitý [18].

Neselektivnost předurčuje reakci pro využití při čištění problematických typů průmyslových odpadů - např. z výroby textilu, z farmaceutického nebo chemického průmyslu, obsahujících řadu toxických organických látek, např. fenolů, formaldehydů, BTEX, barviva, pesticidů a dalších. Fentonovu reakci lze použít k redukci toxicity, zlepšení biodegradability, likvidaci organických polutantů nebo k odstranění zápachu či zbarvení.

Fentonova reakce spočívá v reakci peroxidu vodíku s železitémi ionty v kyselém prostředí (rov. 4)



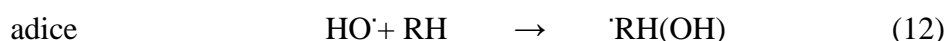
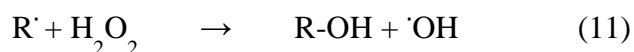
Vzniklé železité ionty Fe³⁺ mohou dále reagovat s H₂O₂ (rov. 5), s hydroperoxylovým radikálem (rov. 6) nebo s meziproductovými organickými radikály (rov. 7-9), čímž dochází k regeneraci Fe²⁺ [19]



V případě bez substrátu, pak radikál HO^\cdot dále oxiduje druhý železnatý ion podle rov. (10)

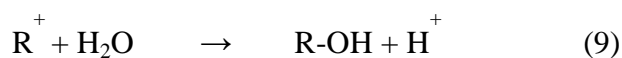
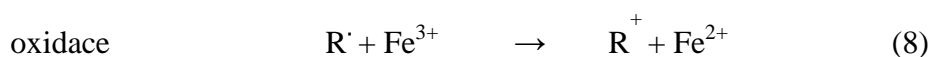


Oxidace organického substrátu (RH) probíhá podle následujícího schématu Wallinga a Katoa [20]. Hydroxylový radikál atakuje organický substrát pravděpodobně dle rovnic 7, 11, 12:

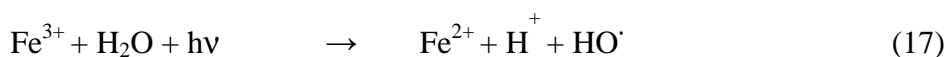


(např. u nenasycených uhlovodíků a aromátů)

Organické radikály mohou být oxidovány Fe^{3+} ionty, redukovány Fe^{2+} nebo dimerizovány podle následujících reakcí (8, 9, 13, 14, 15, 16) [21]:



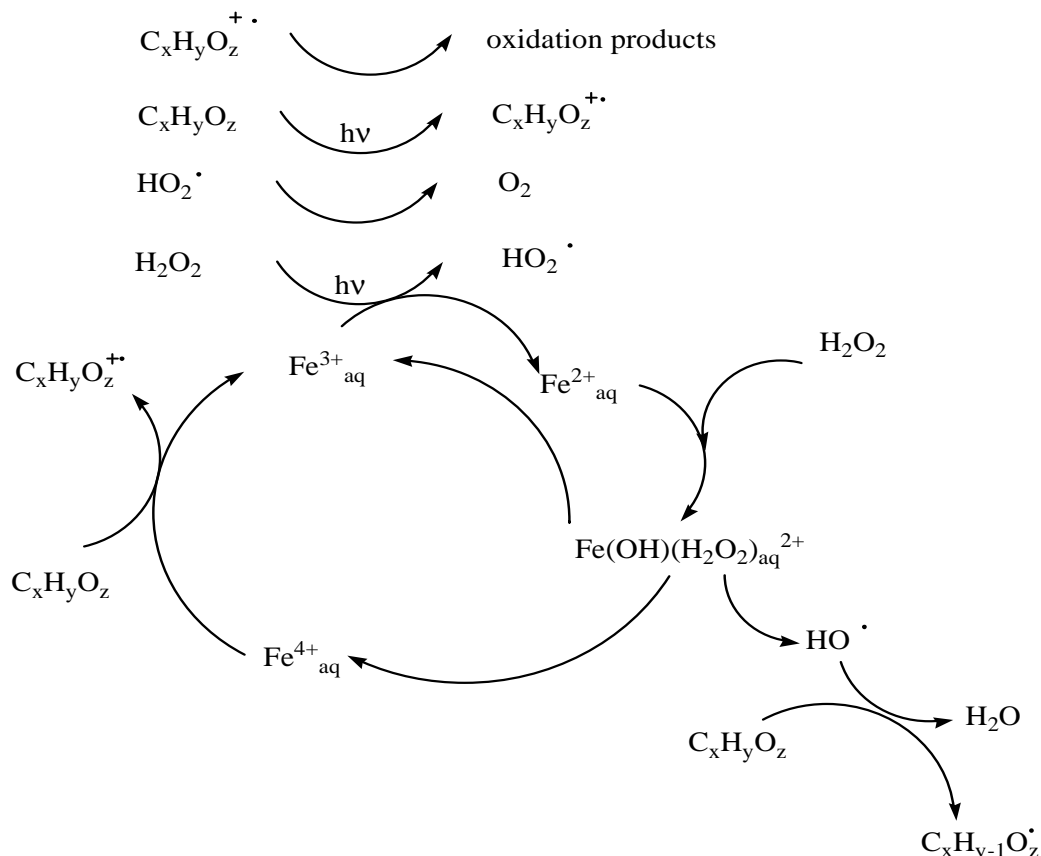
Účinnost Fentonovy reakce může být zvýšena ozařováním roztoku UV světlem. Tímto způsobem dochází k fotoredukci iontů Fe^{3+} na Fe^{2+} a zároveň tvoří radikály HO^\cdot (17) [22].



Navíc radikály HO^\cdot jsou vyprodukovány jako hlavní produkty při fotolýze H_2O_2 (18)



Ve skutečnosti Fentonova reakce je složitý proces. Lei L. a kol. uváděli ve své práci zjednodušený mechanismus termické a fotochemické Fentonovy reakce podle obr. č.2. [6]:



Obr. 2. Schéma mechanismu termické a fotochemické Fentonovy reakce [6]

V kyselém vodném roztoku o pH 2,5 – 4,5 se ionty Fe^{2+} vyskytují ve formě hydrato- vaného komplexu $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, zkratce $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$. Tento komplex reaguje s H_2O_2 na tvorbu $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, který pak přemění v $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ (zkr. $\text{Fe}^{4+}_{\text{aq}}$) a HO^\cdot . Vzniklý $\text{Fe}^{4+}_{\text{aq}}$ reaguje s organickou látkou $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ za vznikem $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z^{+\cdot}$ a $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (zkr. $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$). Reakcí $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$ s H_2O_2 dochází k regeneraci $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$. Vzniklý $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z^{+\cdot}$ podléhá radikálovým reakcím a tímto způsobem se rozkládá na jednodušší oxidační produkty [6].

V současnosti probíhá hledání nových příležitostí, kde všude lze uplatnit radikálového působení Fentonovy reakce. Vytvářejí se nové modifikace tohoto procesu, které se poněkud vzdalují od původního procesu. Nazývají se Fenton-like reactions. Dochází k výměně Fe

katalyzátoru jinými kovy jako např. Cu, Ti, Cr, Co. Místo peroxidu se uplatňuje kyselina chlorná, kde místo oxidačních účinků kyslíku z peroxidu vodíku se využívá oxidačních účinků aktivního chloru z HClO. Eventuálně je proces podporován působením UV záření [17].

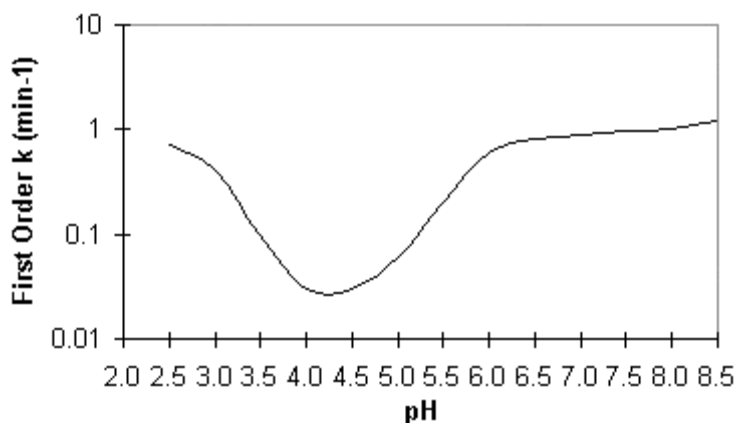
Existuje celá řada faktorů, které ovlivňují průběh a účinnost Fentonovy reakce. Tyto faktory je třeba vzít v úvahu při experimentech i v praktických aplikacích. Tady jsou uvedeny pouze ty, které jsou v odborné literatuře považovány jako nejvýznamnější.

Použitá forma Fe (Fe^{2+} nebo Fe^{3+})

Pro většinu aplikací není důležité, jestli se použijí dvojmocné nebo trojmocné soli železa ke katalyzování reakce. Přesto při nízkých koncentracích peroxidu pod 10 – 25 mg/l jsou doporučovány spíše železnaté soli. Nejčastěji je jako zdroj železnatých iontů používán $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, byly však publikovány pokusy s dávkováním dvojmocného železa v dalších formách – od jednoduchých anorganických sloučenin až po železo vázané v komplexech [18].

pH

S rostoucím pH klesá reakční rychlost i účinnost degradace. Při pH vyšším než 5 se železo začne srážet ve formě $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a peroxid vodíku se rozkládá na kyslík a vodu. Příliš nízké pH brání regeneraci Fe^{2+} iontů tvořených z reakce Fe^{3+} s H_2O_2 . Z těchto důvodů pro optimální průběh Fentonovy reakce se nejčastěji uvádí pH v intervalu od 3 do 5. Vliv pH na rychlost reakce je ilustrován na obrázku 3. [18].



Obr. 3.: Vliv pH na rychlost Fentonovy reakce [18]

Poměr Fe : H₂O₂

Poměr Fe : H₂O₂ ovlivňuje rychlost produkce i zachytávání hydroxylových radikálů. Reakční rychlost má tendenci růst se zvyšující se koncentrací peroxidu vodíku. Chemická oxidace probíhá, pokud v roztoku převládá koncentrace peroxidu vodíku nad koncentrací Fe²⁺. Naopak pokud množství Fe²⁺ použité pro reakci převáží množství H₂O₂, proces se obrací v chemickou koagulaci. To způsobí výrazné zpomalení, nebo dokonce zastavení celého procesu [18].

Teplota

Při zvyšující se teplotě se zvyšuje i účinnost Fentonovy reakce. Avšak při překročení teploty 40 až 50 °C dochází k rozkladu peroxidu vodíku na kyslík a vodu, účinnost procesu pak klesá [18].

Koncentrace anorganických aniontů

Na průběh Fentonovy reakce má nežádoucí vliv přítomnost některých aniontů, které odbourávají hydroxylové radikály (tzv. radical scavengers), nebo způsobují maskování železa, tj. tvoří se železem pevné komplexní sloučeniny neschopné další účasti na reakci, čímž ochuzují roztok o aktivní ionty železa. Za určitých podmínek tak mohou působit např. anionty SO₄²⁻, Cl⁻, HPO₄²⁻ nebo HCO₃⁻ [18].

4 CÍLE PRÁCE

Tato práce je zaměřena na testování chemické oxidace PVA pomocí Fentonovy reakce. Cílem je optimalizovat podmínky Fentonovy reakce (pH, teplotu, poměry katalyzátoru a peroxidu vodíku atd.) a stanovit účinnost degradace PVA Fentonovou reakcí. Následně je zjištění toxicity vzniklých produktů z degradačního procesu popř. zjištění účinnosti biologického anaerobního rozkladu těchto produktů ve vodném prostředí.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Použité chemikálie a biologický materiál

5.1.1 Použité chemikálie

Pokud není uvedeno jinak, byly chemikálie distribuovány firmou Lachema a.s. Brno, Fluka a Penta.

H_2O_2	–	peroxid vodíku (31 hmot.%)
H_2SO_4	–	kyselina sírová
NaOH	–	hydroxid draselný
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	–	molybdenan amonný tetrahydrát
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	–	dichroman draselný
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	–	thiosíran sodný
H_3BO_3	–	kyselina boritá
I_2	–	jód
KI	–	jodid draselný
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	–	síran železnatý heptahdrát
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	–	fosforečnan sodný dodekahdrát
$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	–	siřičitan sodný heptahdrát
KH_2PO_4	–	dihydrogenfosforečnan draselný
K_2HPO_2	–	hydrogenfosforečnan draselný
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	–	hydrogenfosforečnan draselný dodekahdrát
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	–	síran amonný
CaCl_2	–	chlorid vápenatý
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	–	chlorid železitý hexahdrát
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	–	síran hořečnatý heptahdrát
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	–	síran zinečnatý heptahdrát
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	–	síran manganatý tetrahydrát
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	–	síran měďnatý pentahdrát

CoSO ₄ .7H ₂ O	–	síran kobaltnatý heptahydrát
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	–	molybdenan amonný tetrahydrát

PVA – Obchodní název Mowiol 5-88, molární hmotnost $M_r = 37\,000$ g/mol, chemická spotřeba kyslíku CHSK = 1303,73 mgO₂/g, viskozita 4 % vodného roztoku při 20 °C:

5 - 6 mPa.s, stupeň hydrolyzy 86,7-88,7 mol.%, obsah acetátových skupin 10-11,6 hmot.%, prášková forma, výrobce Kuraray America Inc.

Redukční činidlo – roztok obsahující 0,1M - Na₃PO₄, 0,1M - KI, 0,1M - Na₂SO₃ [6]

5.1.2 Minerální medium

Minerální medium bylo připraveno podle předpisů ÚIOŽP vycházejícího z norem ASTM D 5210-91 a ISO 11734 pro testování biorozložitelnosti za anaerobních podmínek.

Množství následujících roztoků je použito na 1 litr minerálního media (doplněním destilovanou vodou do 1 litru):

40ml fosfátového pufru (8,5 g/l KH₂PO₄; 21,75 g/l K₂HPO₄; 44,7 g/l Na₂HPO₄.12H₂O);
50ml (NH₄)₂SO₄ (10 g/l); 1ml CaCl₂ (7,5 g/l); 1ml FeCl₃.6H₂O (0,25 g/l); 1ml Mg-SO₄.7H₂O (22,5 g/l); 1ml roztok stopových prvků (0,75 g/l H₃BO₃; 3 g/l FeSO₄.7H₂O; 0,1 g/l ZnSO₄.7H₂O; 0,5 g/l MnSO₄.4H₂O; 0,05 g/l CuSO₄.5H₂O; 0,1813 g/l CoSO₄.7H₂O; 0,05 g/l (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O)

Před použitím bylo médium probubláváno cca 20 min. dusíkem.

5.1.3 Biologický materiál

Částečně vyhnílý kal z anaerobní stabilizace čistírny odpadních vod Zlín Malenovice byl používán pro testování schopnosti rozkladu vzniklých produktů Fentonovy reakce za anaerobních podmínek. Nejdříve byl kal zbaven hrubých nečistot pomocí hrubého síta. Byla stanovena jeho sušina a ztráty žíháním, poté byl anaerobní kal probubláván asi 20 min dusíkem. Pak byla anaerobní kal uchován v termostatu při teplotě 35±2 °C. Před použitím byl odstředěn při 3000 G (5259 ot/min) a teplotě 15 °C po dobu 10 min. Nato byl oddělený kal resuspendován, promyt odkysličenou pitnou vodou a znovu odstředěn. Nakonec takto odstředěný kal byl ředěn minerálním médiem na potřebné koncentrace, tak aby koncentrace sušina kalu byla u všech testů cca 3 – 4 g/l.

5.2 Přístrojové vybavení

Analyzátor celkového organického uhlíku (TOC-5000A, Shimadzu Corp., Austrálie)

Centrifuga Rotanta 460 R (Hettich Zentrifugen, SRN)

Spektrofotometr Sunrise (Tecan, Švýcarsko)

Dvoukanálový plynový chromatograf Agilent 7890A (kolona Porapak Q, tepelně-vodivostní detektor TCD, nosný plyn He čistoty 4.6)

Analytické váhy KERN 770 (Gottl. Kern & Sohn GmbH, SRN)

Elektroda na měření pH (Elektronické detektory, spol. s r.o. Turnov, ČR)

pH metr OP 208 (Radelkis, Maďarsko)

Míchačka MM2A (Laboratorní přístroje Praha, ČR)

Běžné laboratorní pomůcky a vybavení

5.3 Postup pokusů k odstranění PVA Fentonovou reakcí

Pokusy byly prováděny ve 250 ml kádinkách za denního světla při laboratorní teplotě 25°C po dobu 2 až 23 hodin. Do 100 ml roztoku PVA o koncentraci 200 mg/l bylo přidáno vypočtené množství $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Po rozpouštění sloučeniny železnaté a upravení na pH 4 kyselinou sírovou, byl do roztoku PVA pipetován potřebný objem H_2O_2 . Celá reakční směs byla rozmíchána a po určitých časových intervalech byly odebírány vzorky, které po upravení na pH 9 používáním 1M - NaOH nebo redukčního činidla (roztoku 0,1M - Na_3PO_4 , KI, Na_2SO_3) a odfiltrování vzniklé sraženiny byly stanoveny celkový organický uhlík (TOC) a koncentrace PVA.

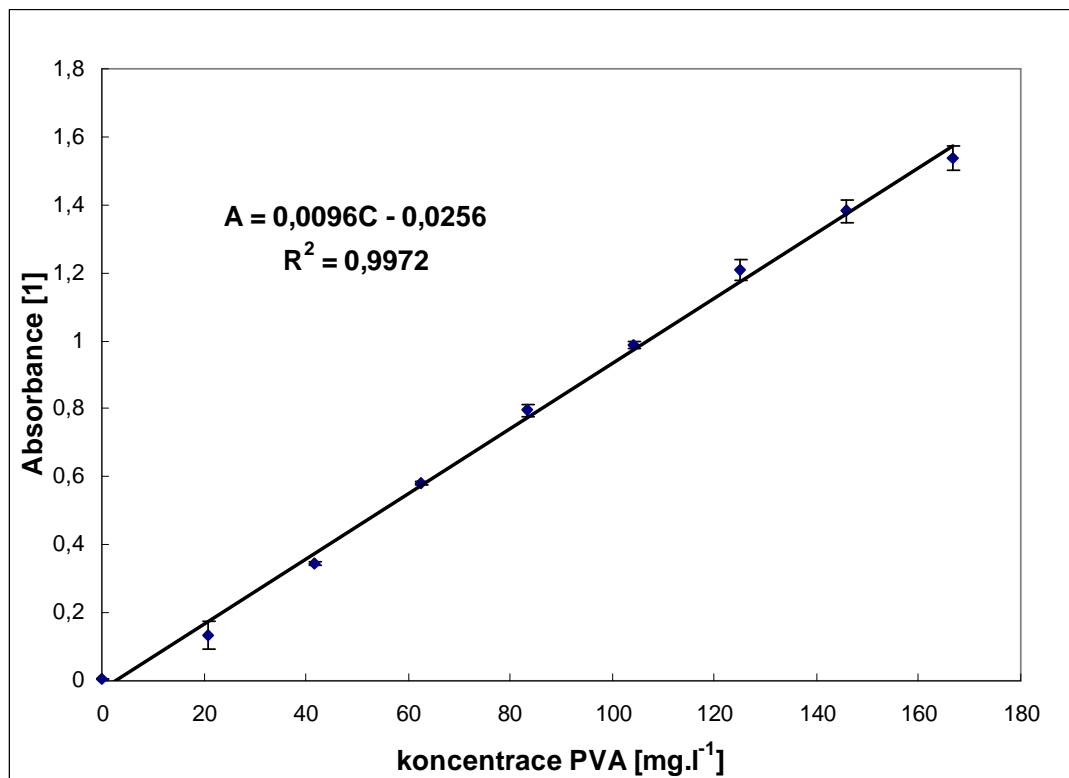
5.4 Metody stanovení

5.4.1 Spektrofotometrické stanovení PVA na mikrotitrační destičce

Formát mikrotitrační destičky umožňuje oproti práci s odměrnými baňkami, nebo zkumavkami výrazně ušetřit lidskou práci, chemikálie, prostor i čas. Vhodné objemy roztoku PVA, roztoku kyseliny borité, jodu a vody byly dávkovány do jamek mikrotitrační destičky a hned se měřila absorbance při 660 nm na spektrofotometru. Koncentrace PVA byla stanovena na základě kalibrační přímky.

Tab. I: Naměřené hodnoty absorbance kalibračních roztoků PVA

Číslo měření	Koncentrace PVA [mg.l ⁻¹]	Absorbance [1]
1	0	0,00475 ± 0,0015
2	20,84	0,1335 ± 0,04015
3	41,68	0,3444 ± 0,00445
4	62,52	0,5822 ± 0,00497
5	83,36	0,7946 ± 0,01809
6	104,2	0,9874 ± 0,01122
7	125,04	1,208 ± 0,02913
8	145,88	1,382 ± 0,03416
9	166,72	1,5373 ± 0,03459



Obr. 4: Závislost absorbance na koncentraci PVA při vlnové délce 660 nm

5.4.2 Stanovení celkového organického uhlíku

Celkový organický uhlík (TOC) vzorků byl stanoven pomocí analyzátoru uhlíku Shimadzu, model TOC - 5000A z rozdílu hodnot celkového uhlíku (TC) a anorganického uhlíku (IC).

Princip stanovení TC je založen na oxidaci veškerého uhlíku ve vzorku ve spalovací trubici s platinovým katalyzátorem při teplotě 670 °C v proudu kyslíku. Vzniklý oxid uhličitý je veden do infračerveného detektoru. Signál vzniklý absorpcí záření příslušné vlnové délky je zapisován ve formě píku a jeho výška je přímo úměrná koncentraci TC ve vzorku.

Při stanovení anorganického uhlíku (IC) je vzorek nastříknut v proudu kyslíku do nádoby s kyselinou fosforečnou, kde dochází k vytěsnění oxidu uhličitého. Opět je zde použita jako koncovka IČ detekce.

5.4.3 Stanovení anaerobního rozkladu

Do testovacích láhvích bylo napipetováno 100 ml kalu s minerálním médiem a poté bylo přidáno 10 ml filtrovaného roztoku PVA po předúpravě Fentonovou reakcí. Vedle

testovaných vzorků bylo provedeno slepé stanovení. Roztok oxidovaného PVA byl přidán tak, aby v každé láhvi bylo cca 20 mg TOC (ve 100 ml kapalné fáze).

Takto naplněné láhve byly cca 10 min probublávány dusíkem, poté rychle uzavřeny a vloženy do vodní lázně se stálou teplotou 35°C s kontinuálním mícháním. K analýze bylo odebíráno 0,1 ml plynné fáze, a to dvakrát až třikrát do týdne.

Plynné produkty vznikající při anaerobním rozkladu testovaných vzorků byly analyzovány na obsah CH₄ a CO₂ pomocí plynového chromatografu Agilent 7890.

Po skončení testu bylo u každé testovací láhvi stanovena sušina a obsah TOC.

Při měření vyprodukovaného množství CH₄ a CO₂ pomocí plynové chromatografie Agilent 7890 byly dodržovány tyto podmínky:

Tab. II: Parametry měření na GC Agilent 7890

Parametr	Teplota [°C]	Průtok He [ml.min ⁻¹]
TCD	250	30
Injektor	200	53
Kolona (Porapak Q)	35	50
Termostat	30	

- Kalibrační plyn: 4,04 obj.% CH₄, 0,799 obj.% CO₂, 95,161 obj.% N₂ (výrobce Linde Technoplyn a.s., Laboratoř speciálních plynů, Praha)
- Chladicí plyn: vzduch (výrobce Linde Technoplyn a.s., Praha)

5.4.4 Stanovení sušiny kalu

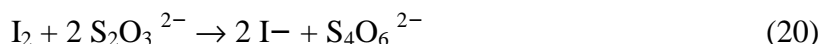
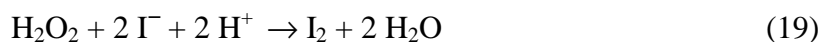
10 ml suspenze anaerobního kalu bylo vakuově zfiltrováno přes filtrační papír červené pásky (popř. modré pásky), vysušeno při teplotě 105°C do konstantní hmotnosti a po vychladnutí v exsikátoru zváženo. Koncentrace sušiny anaerobního kalu byla vyjádřena v g/l.

5.4.5 Stanovení pH

Za použití dvou tlumivých roztoků s hodnotami pH 4,00 a 7,00 byl pH metr nakalibrován. Poté byla za stálého míchání stanovena hodnota pH reakční směsi. Korekce na teplotu nebyla prováděna.

5.4.6 Stanovení koncentrace peroxidu vodíku jodometricky

Jedním ze způsobů, jak zjistit koncentraci peroxidu vodíku je jodometrické stanovení, kdy v kyselém prostředí a za přítomnosti molybdenanových iontů (jako katalyzátor) reaguje peroxid s jodidem za vzniku jodu, který je možné stanovit titrací standardním roztokem thiosíranu na škrobový indikátor do odbarvení.



Postup: Roztok peroxidu naředíme 100krát. Do 250 ml titrační baňky odpipetujeme 10 ml naředěného roztoku peroxidu, přidáme 100 ml demineralizované vody, 10 ml zředěné kyseliny sírové, 20 ml roztoku jodidu draselného a 3 kapky roztoku molybdenanu. Baňku po promíchání jejího obsahu necháme stát asi 5 minut na tmném místě. Po této době směs titrujeme roztokem thiosíranu do slabě žlutého zabarvení. Pak přidáme 1 – 2 ml škrobového roztoku a titrujeme do úplného odbarvení.

Koncentrace H_2O_2 se vypočítá podle rovnice (21):

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{1/2 \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 10^3}{V_{\text{H}_2\text{O}_2}} \cdot F \quad (21)$$

Kde:

- $\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}$ - hmotnostní koncentrace H_2O_2 [mg/l]
- $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ - objem odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ spotřebovaného do konce titrace [ml]
- $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ - látková koncentrace roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [mol/l]
- $M_{\text{H}_2\text{O}_2}$ - molární hmotnost H_2O_2 , $M = 34$ g/mol
- $V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ - objem vzorku peroxidu [ml]
- F - faktor ředění roztoku peroxidu [1], v našem případě $F = 100$

5.5 Výpočet množství H_2O_2 potřebného pro Fentonovou reakci

Chemická spotřeba kyslíku čistého PVA: $\text{CHSK}_{\text{PVA}} = 1303,73$ mg O_2 / g PVA

Podle reakce [23]: $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ (22)

lze předpokládat, že 1 g H_2O_2 je zdrojem 0,47g O_2

100 ml roztoku PVA o $C=200$ mg/l obsahuje 20 mg PVA

Potřebné množství H_2O_2 k oxidaci PVA:

$$m_{100\% - \text{H}_2\text{O}_2} = \frac{m_{\text{PVA}} \cdot \text{CHSK}_{\text{PVA}}}{1000} \cdot \frac{1}{0,47} \quad [\text{mg}] \quad (23)$$

kde: $m_{100\% - \text{H}_2\text{O}_2}$: hmotnost 100%-ního roztoku H_2O_2 [mg]

m_{PVA} : hmotnost PVA obsaženého v roztoku [mg]

$CHSK_{PVA}$: chemická spotřeba kyslíku čistého PVA, $CHSK_{PVA} = 1303,73 \text{ mg O}_2/\text{g}$

Podle rovnice (23) se vypočítá potřebné množství H_2O_2 k oxidaci 20 mg PVA:

$$m_{100\%-\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{20 \cdot 1303,73}{1000} \cdot \frac{1}{0,47} = 55,48 \text{ mg}$$

Potřebný objem 31%-ního roztoku H_2O_2 :

$$V_{31\%-\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{m_{100\%-\text{H}_2\text{O}_2}}{W_{\text{H}_2\text{O}_2}} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad [\text{ml}] \quad (24)$$

Kde: $V_{31\%-\text{H}_2\text{O}_2}$: Potřebný objem 31%-ního roztoku H_2O_2 [ml]

$W_{\text{H}_2\text{O}_2}$: hmotnostní koncentrace H_2O_2 , $W_{\text{H}_2\text{O}_2} = 31\%$

$\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}$: hustota 31%-ního roztoku H_2O_2 , $\rho = 1,11 \cdot 10^3 \text{ mg/ml}$

Podle rovnice (24) se získá potřebný objem 31%-ního roztoku H_2O_2 k oxidaci 20 mg PVA:

$$V_{31\%-\text{H}_2\text{O}_2} = \left(55,48 \cdot \frac{100}{31} \right) \cdot \frac{1}{1,11 \cdot 10^3} = 0,1612 \quad [\text{ml}]$$

6 VÝSLEDKY A DISKUSE

6.1 Oxidace PVA pomocí Fentonovy reakce

Jako syntetická odpadní voda byl používán roztok PVA o koncentraci 200 mg/l. Na chemickou oxidaci PVA pomocí Fentonovy reakce byly zkoumány vlivy různých faktorů, zejména pH, koncentrace H_2O_2 , FeSO_4 , koncentrace PVA a doby reakce.

K účelu stanovení kinetiky reakce byl přidán do reakční směsi vhodný objem NaOH nebo redukčního činidla (roztoku 0,1M - Na_3PO_4 , KI, Na_2SO_3) a konečná hodnota pH odebíraných vzorků byla vždycky nad 9. Po úpravě pH se čirý reakční roztok měnil v zakalené zabarvení (nažloutlé až rezavé, černé). Vzniklá sraženina byla odstraněna odstředěním nebo filtrací, poté získaný filtrát byl stanoven obsah TOC a PVA.

6.1.1 Pokusy k testování chemické oxidace PVA pomocí Fentonovy reakce

První pokusy byly prováděny při různých koncentracích H_2O_2 a FeSO_4 . Poměr $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 10:1$ byl zachován. Na základě vypočteného potřebného množství H_2O_2 z bodu 5.5 byly dávkovány různé objemy H_2O_2 podle tab. III do 100 ml roztoku PVA o koncentraci 200 mg/l. Reakce probíhaly 2 hodiny při pH 4. Obsah organického uhlíku obsaženého v reakčních roztocích byl sledován stanovením TOC vzorků po jejich upravení pH a odfiltrování sraženiny. K úpravě pH byl používán roztok NaOH 1M u pokusů č. 1; 2; 3; 5 a redukční činidlo u pokusů č. 4 a 6.

Tab. III: Příprava pokusů Fentonovy reakce

Pokus č.	$V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ [ml]	$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$ [mg]	Molární poměr $\text{PVA} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$
1	1	278	1 : 20 : 2
2	0,8	222	1 : 16 : 1,6
3	0,6	167	1 : 12 : 1,2
4	0,4	111	1 : 8 : 0,8
5	0,2	55,6	1 : 4 : 0,4
6	0,1	27,8	1 : 2 : 0,2

Kde: $V_{\text{H}_2\text{O}_2}$: dávkovaný objem H_2O_2 , [ml]

$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$: přidané množství $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, [mg]

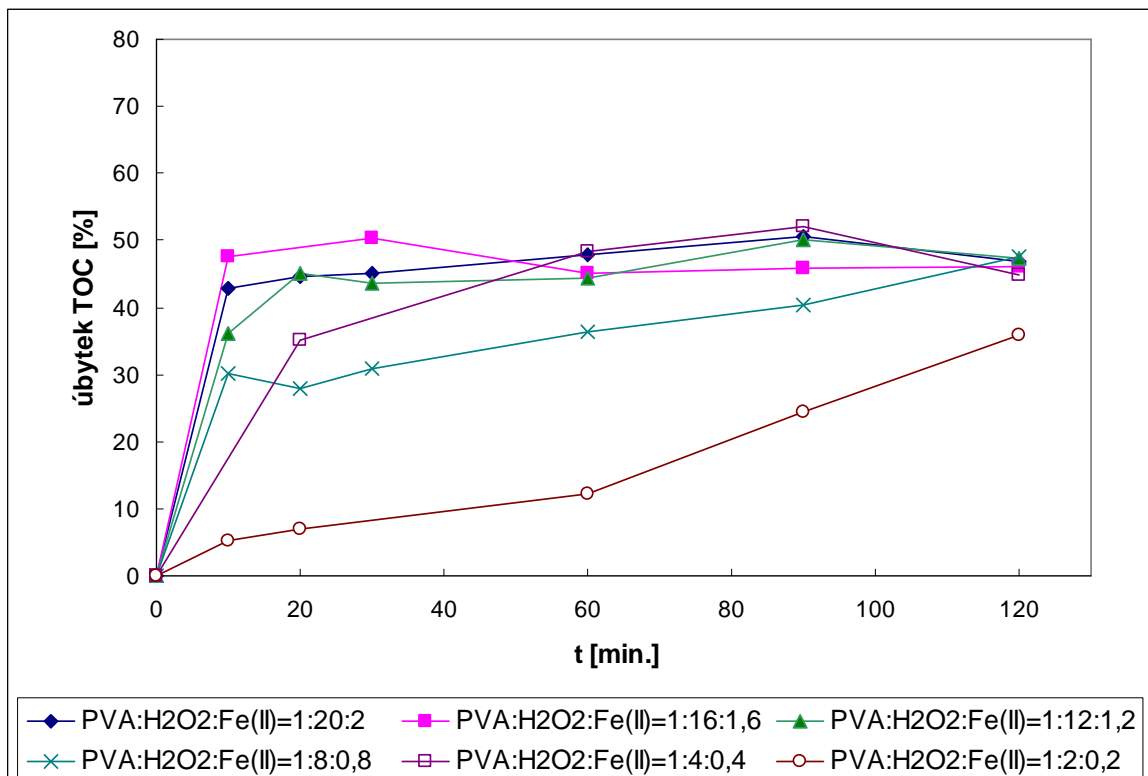
Tab. IV: Naměřené hodnoty TOC odfiltrovaných vzorků po Fentonově reakci

PVA:H₂O₂:Fe²⁺	1:20:2	1:16:1,6	1:12:1,2	1:8:0,8	1:4:0,4	1:2:0,2
Doba reakce t [min.]	TOC [mg.l⁻¹]					
0	109,4	109,4	109,4	105,2	106	103,72
10	62,45	57,32	69,75	73,36	-	98,23
20	60,73	64,65	60,08	75,91	68,62	96,53
30	60,15	54,31	61,66	72,7	-	101,88
60	56,95	59,93	60,81	66,91	54,64	90,99
90	54,1	59,29	54,67	62,67	50,86	78,28
120	58,06	59,03	57,69	55,07	58,4	66,46

Kde: - : hodnota byla vyloučena z důvodu chyby při zpracování

Tab. V: Úbytek TOC odfiltrovaných vzorků po Fentonově reakci

PVA:H₂O₂:Fe²⁺	1:20:2	1:16:1,6	1:12:1,2	1:8:0,8	1:4:0,4	1:2:0,2
Doba reakce t [min.]	úbytek TOC [%]					
0	0	0	0	0	0	0
10	42,92	47,61	36,24	30,27	-	2,565
20	44,49	40,90	45,08	27,84	35,26	5,226
30	45,02	50,36	43,64	30,89	-	2,643
60	47,94	45,22	44,41	36,40	48,45	15,81
90	50,55	45,80	50,03	40,43	52,02	27,30
120	46,93	46,04	47,27	47,65	44,91	37,18



Obr. 5: Odstranění PVA o koncentraci 200mg/l Fentonovou reakcí při 25°C, pH 4 a různých konc. H₂O₂ a Fe²⁺ (poměr H₂O₂:Fe²⁺ =10:1)

Na obrázku 5 jsou křivky kinetiky Fentonovy reakce při různých poměrech reaktantů PVA:H₂O₂:Fe²⁺. Fentonova reakce probíhala poměrně rychle, za 2 hodiny bylo odstraněno 35 - 50 % organického uhlíku obsaženého ve filtrátu.

Přece množství H₂O₂ v dostatečném nebo v přebytku (pokusy 1 – 5), reakce dosahovala jisté míry odstranění TOC po dobu 2 hodiny, a to bylo 45 – 50 %. Z toho vyplývá, že k odstranění PVA je zbytečně používat příliš velké množství H₂O₂, stačí teoretická spotřeba H₂O₂ vypočtená podle bodu 5.5. Ze křivek je vidět, že čím byla vyšší dávka H₂O₂ a FeSO₄, tím reakce probíhala rychleji.

U pokusu 6 s poměrem PVA:H₂O₂:Fe²⁺ = 1:2:0,2 bylo použito nedostatečné množství H₂O₂. Reakce u toho pokusu probíhala pomaleji než u ostatních, ale úbytek TOC byl 37% za 2 hodiny a měl tendenci zvýšit s časem. Taková nízká spotřeba H₂O₂ je dobrá nejen z hlediska finance, ale i dobrá pro další aplikace reakční směsi s kalem na čistírnách odpadních vod.

Kromě TOC byl stanoven i obsah PVA podle tab.VI.

Tab. VI: Naměřený a vypočtený obsah PVA vzorků po Fentonově reakci

PVA:H ₂ O ₂ :Fe ²⁺	1:20:2	1:16:1,6	1:12:1,2	1:8:0,8	1:4:0,4	1:2:0,2
Doba reakce t [min.]	PVA [mg.l ⁻¹]					
0	208,1	208,1	208,1	201,2	201,5	197,2
10	3,854	3,479	3,958	3,485	-	4,990
20	3,813	3,333	3,813	3,340	4,000	4,854
30	3,656	3,438	3,625	3,464	-	4,698
60	3,625	3,375	3,625	3,608	3,979	3,843
90	3,750	3,292	3,729	3,361	3,875	4,117
120	3,479	3,354	3,500	3,155	5,208	3,813

Tab. VII: Úbytek PVA vzorků po Fentonově reakci

PVA:H ₂ O ₂ :Fe ²⁺	1:20:2	1:16:1,6	1:12:1,2	1:8:0,8	1:4:0,4	1:2:0,2
Doba reakce t [min.]	úbytek PVA [%]					
0	0	0	0	0	0	0
10	98,15	98,33	98,10	98,27	-	97,47
20	98,17	98,40	98,17	98,34	98,01	97,54
30	98,25	98,35	98,26	98,28	-	97,62
60	98,26	98,38	98,26	98,20	98,03	98,05
90	98,20	98,42	98,21	98,33	98,08	97,88
120	98,33	98,39	98,32	98,43	98,05	98,07

Tab. VI a VII znázorňují obsah PVA a jeho úbytek ve vzorcích po Fentonově reakci (FR). Nad 97 % PVA nebylo detekováno po přidání Fentonova činidla. Pravděpodobně PVA by byl adsorbován na sraženině nebo PVA byl rozštěpen na radikály, ze kterých se tvořily nižší produkty nebo dimerizací se tvořily složitější produkty, srážely se a byly odfiltrány. Protože obsah PVA po FR byl velice nízký, nestanovila jsem koncentraci PVA u dalších pokusů.

6.1.2 Vliv poměru $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ na FR

V literatuře je nejčastěji uváděn jako optimální molární poměr železnatých iontů k peroxidu vodíku 1:10. Proto jsem používala tento poměr Fentonova činidla u předchozích pokusů. Ale čím víc FeSO_4 byl používán, tím reakční roztok měl tmavší barvu (světložlutou až rezavou) a tvořil víc sraženiny po úpravě pH. Z toho důvodu jsem zkusila měnit dávku FeSO_4 a zkoumala vliv poměru $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ na FR pro odstranění PVA.

Jako postup popsany v bodu 5.3 ke 100ml roztoku PVA o 200 mg/l bylo přidáno 0,4 ml H_2O_2 a různé množství $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aby poměr $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ byl 10:3; 10:2; 10:1 a 10:0,5 dle tab. VIII. Vzorky po FR byly upraveny pH používáním NaOH 1 M.

Tab. VIII: Příprava pokusů pro zkoumání vlivu poměru $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ na FR

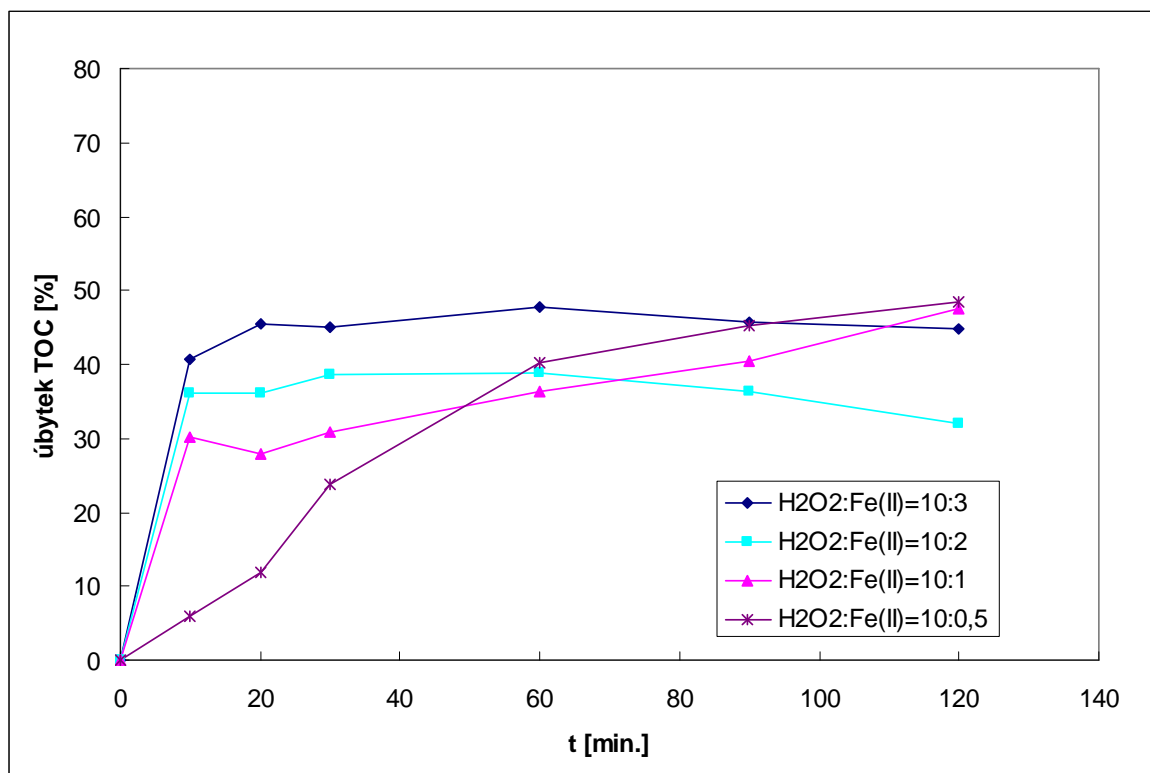
Pokus č.	$V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ [ml]	$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$ [mg]	Molární poměr $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$
7	0,4	333,6	10 : 3
8	0,4	222,4	10 : 2
4	0,4	111,2	10 : 1
9	0,4	55,6	10 : 0,5

Tab. IX: Naměřené hodnoty TOC vzorků po FR pro zkoumání vlivu poměru $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$

$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$	10 : 3	10 : 2	10 : 1	10 : 0,5
Doba reakce t [min.]	TOC [mg.l⁻¹]			
0	105,2	105,2	105,2	105,2
10	62,29	67,13	73,36	99
20	57,4	67,11	75,91	92,63
30	57,79	64,52	72,7	80,2
60	54,83	64,42	66,91	62,77
90	57,07	66,96	62,67	57,64
120	57,98	71,52	55,07	54,27

Tab. X: Úbytek TOC vzorků po FR pro zkoumání vlivu poměru $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$

$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$	10 : 3	10 : 2	10 : 1	10 : 0,5
Doba reakce t [min.]	Úbytek TOC [%]			
0	0	0	0	0
10	40,79	36,19	30,27	5,894
20	45,44	36,21	27,84	11,95
30	45,07	38,67	30,89	23,76
60	47,88	38,76	36,40	40,33
90	45,75	36,35	40,43	45,21
120	44,89	32,02	47,65	48,41

Obr. 6: Odstranění PVA o koncentraci 200mg/l Fentonovou reakcí při 25°C, pH 4, $V_{\text{H}_2\text{O}_2}=0,4$ ml a různém poměru. $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$

Hodnoty v tab. X byly počítány ze měřených hodnot TOC, které byly uvedeny v tab.IX. Po zkoumání vlivu poměru $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ na FR (obr.6) jsem zjistila, že reakce probíhala u každého poměru $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ s různou rychlostí. Ale konečná hodnota TOC

byla skoro stejná u pokusu 7; 4; 9, které měly poměr $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ postupně 10:3; 10:1; 10:0,5. Ze získaných hodnot v tab. IX lze hodnotit, že optimální poměr $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ pro krátkodobou FR (po dobu 10 min.) mohl být 10:3, a pro FR po delší dobu (2 hod.) 10:0,5 čili 20:1.

6.1.3 Vliv poměru PVA:Fe²⁺ na FR

Pro zkoumání vliv poměru PVA:Fe²⁺ na FR byly prováděny pokusy se množstvím H_2O_2 v dostatku, čili $V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ byl 0,2 ml dle tab. XI. Ze naměřených hodnot TOC dle tab. XII byly vypočítány hodnoty úbytku TOC, které byly uvedeny na tab. XIII.

Tab. XI: Příprava pokusů pro zkoumání vliv poměru PVA:Fe²⁺ na FR

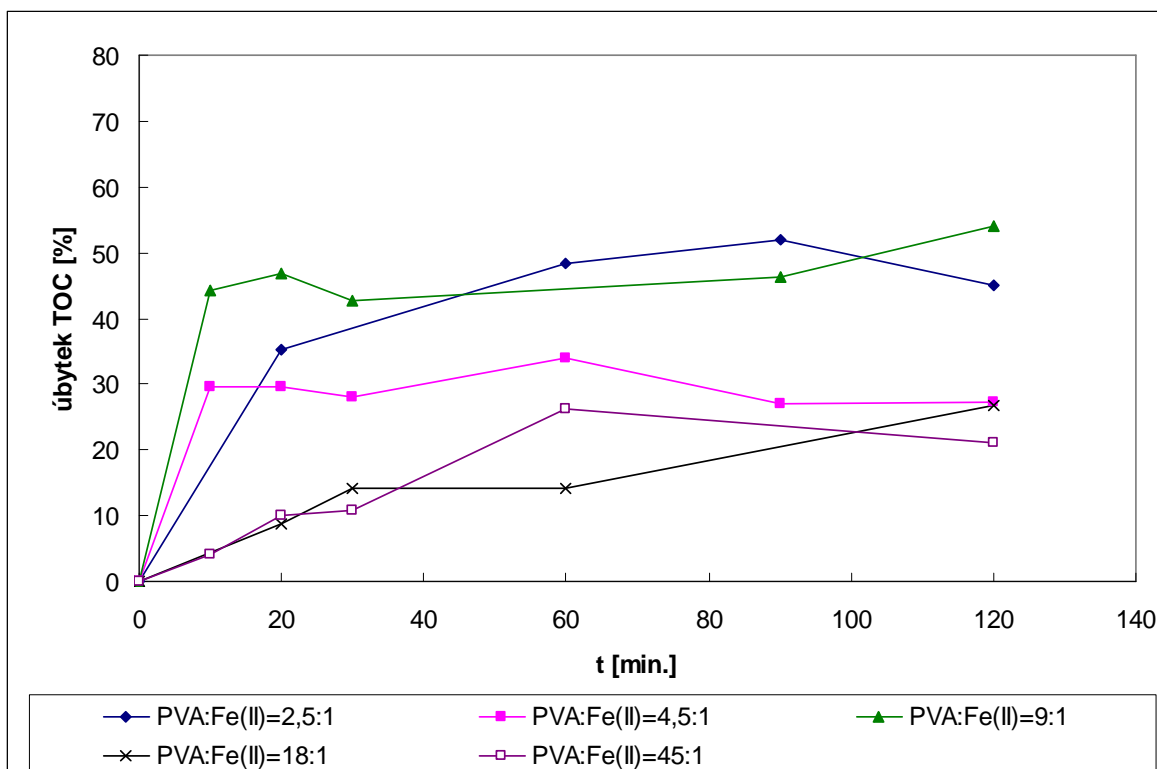
Pokus č.	$V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ [ml]	$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$ [mg]	Molární poměr PVA : Fe ²⁺
5	0,2	55,6	2,5 : 1
10	0,2	27,8	4,5 : 1
11	0,2	13,9	9 : 1
12	0,2	6,95	18 : 1
13	0,2	2,78	45 : 1

Tab. XII: Naměřené hodnoty TOC vzorků po FR pro zkoumání vlivu poměru PVA : Fe²⁺

PVA : Fe ²⁺	2,5 : 1	4,5 : 1	9 : 1	18 : 1	45 : 1
Doba reakce t [min.]	TOC [mg.l⁻¹]				
0	106,0	106,0	106,0	106,0	106,0
10	-	74,72	59,14	63,18	101,52
20	68,62	74,70	56,38	96,64	95,44
30	-	76,36	60,66	90,92	94,46
60	54,64	70,08	-	90,88	78,32
90	50,86	77,44	57,02	-	-
120	58,40	77,14	48,80	77,76	83,62

Tab. XIII: Úbytek TOC vzorků po FR pro zkoumání vlivu poměru PVA: Fe²⁺

PVA : Fe ²⁺	2,5 : 1	4,5 : 1	9 : 1	18 : 1	45 : 1
Doba reakce t [min.]	Úbytek TOC [%]				
0	0	0	0	0	0
10	-	29,51	44,21	40,40	4,226
20	35,26	29,53	46,81	8,830	9,962
30	-	27,96	42,77	14,23	10,89
60	48,45	33,89	-	14,26	26,11
90	52,02	26,94	46,21	-	-
120	44,91	27,23	53,96	26,64	21,11

Obr. 7: Odstranění PVA o koncentraci 200 mg/l Fentonovou reakcí při 25°C, pH 4, V_{H₂O₂} = 0,2 ml a různém poměru PVA : Fe²⁺

Hodnoty na obr.7 pochází z tab. XIII. Při tak nízké koncentraci H_2O_2 i železa reakční roztoky byly čiré se světležlutým barvením. Po úpravě pH používáním redukčního roztoku vzniklo malé množství sraženiny ve formě bílého jemného prášku, který poté byl odfiltrován přes modrou pásku.

Reakce probíhaly po dobu 2 hodiny a míra odstranění TOC byla nejvyšší u pokusu 11 (nad 50%), který měl poměr PVA : Fe^{2+} =9:1. U pokusů 12; 13 s poměrem PVA: Fe^{2+} =18:1 a 45:1 konečný úbytek TOC nebyl špatný (nad 20%) a měl tendenci ještě zvyšovat s časem. Ale tyto výsledky nebyly reprodukovatelné. Pokusy 11; 12; 13 byly opakovány vícekrát vedle sebe a účinnost odstranění TOC za 2 hodiny byla kolem 10% pro pokusy 11; 12, a kolem 2% u pokusu 13 dle získaných hodnot na tab. XIV.

Tab. XIV: Naměřené a vypočtené hodnoty TOC vzorků po FR pro zkoumání vlivu poměru H_2O_2 : Fe^{2+}

Mol. poměr PVA: Fe^{2+}	Doba r. t [h]	TOC [mg/l]	Průměr [mg/l]	Úbytek TOC [%]	Průměr [%]
9 : 1	0	108	108	0	0
	2	96,62	$97,23 \pm 2,517$	10,54	$9,969 \pm 2,330$
		100		7,407	
95,08	11,96				
18 : 1	0	108	108	0	0
	2	97,2	$97,81 \pm 1,016$	10	$9,438 \pm 0,9410$
		97,24		9,963	
98,98	8,352				
45 : 1	0	108	108	0	
	2	-	$105,8 \pm 2,051$	-	$2,028 \pm 1,899$
		104,4		3,370	
107,3	0,6852				

U opakovaných pokusů bylo vidět, že účinnost odstranění TOC byla značně nižší ve srovnání s předchozími pokusy. Tento rozdíl by mohl být způsoben odlišnými podmínkami reakce, které byly např. teplota (v laboratoři $T = 25 \pm 3^\circ\text{C}$), rychlost míchání, intenzita slu-

nečního světla. Navíc FR je radikálová reakce, která probíhá neznámým složitým mechanismem a chová se po každé jinak.

V tomto experimentu byla snaha provádět FR s nízkou dávkou H_2O_2 a FeSO_4 až pod stechiometrií. Vliv poměru PVA : Fe^{2+} na FR byl zkoumán u dalších pokusů při $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,1$ ml dle tab. XV.

Tab. XV: Příprava pokusů pro zkoumání vliv poměru PVA: Fe^{2+} na FR

Pokus č.	$V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ [ml]	$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$ [mg]	Molární poměr PVA : Fe^{2+}
6	0,1	27,8	4,5 : 1
14	0,1	13,9	9 : 1
15	0,1	6,95	18 : 1
16	0,1	2,78	45 : 1

Úplně stejným postupem jako u předchozích pokusů byly vzorky odebírány a stanoveny TOC, které byly uvedeny na tab. XVI. Zajímalo nás hlavně konečné hodnoty TOC, proto vzorky byly odebírány po 2 h reagování a byly upravovány pH redukčním činidlem.

Dle tab. XVI bylo dosaženo vysoké účinnosti odstranění TOC (35%) u pokusu s poměrem PVA : $\text{Fe}^{2+} = 4,5 : 1$. Stejně jako u pokusů s používáním 2 ml H_2O_2 je to vidět, že hodnoty TOC u pokusů s poměrem PVA: $\text{Fe}^{2+} = 9 : 1$; $18 : 1$ a $45 : 1$ byly sníženy pouze v malé míře. Proto tyto pokusy byly nechány reagovat po delší době a získané výsledky pak sloužily pro zkoumání vlivu doby reakce na účinnost odstranění PVA v bodu 6.1.4.

Tab. XVI: Naměřené a vypočtené hodnoty TOC vzorků po FR pro zkoumání vlivu poměru PVA : Fe²⁺

Mol. poměr PVA:Fe ²⁺	Doba r. t [h]	TOC [mg/l]	Průměr [mg/l]	Úbytek TOC [%]	Průměr [%]
4,5 : 1	0	103,7	103,7	0	0
	2	65,16	66,46 ± 1,838	37,177	35,92 ± 1,773
		67,76		34,67	
-	-				
9 : 1	0	103,7	103,7	0	0
	2	87,22	88,65 ± 3,674	15,89	14,52 ± 3,543
		92,82		10,49	
85,9	17,16				
18 : 1	0	103,7	103,7	0	0
	2	99,92	98,51 ± 1,519	3,645	5,008 ± 1,465
		96,9		6,557	
98,7	4,822				
45 : 1	0	103,7	103,7	0	0
	2	96,54	98,15 ± 1,600	6,958	5,403 ± 1,542
		99,74		3,874	
98,18	5,378				

6.1.4 Vliv doby reakce

Podle obr. 5 bylo řečeno, že při vysokých koncentracích Fentonova činidla FR probíhá poměrně rychle, vysoké účinnosti odstranění PVA bylo dosaženo pouze za 10 min. reagování. Ale reakce s nízkými množstvími H₂O₂ a Fe (např. pokusy 12 – 16) odstranila nepatrné množství organického uhlíku po dobu 2 hod. Pravděpodobně by reakce u těch pokusů probíhala pomaleji a potřebovala by více času. Z toho předpokladu vybrané pokusy byly nechány reagovat po delší době pro zkoumání vlivu doby reakce na FR.

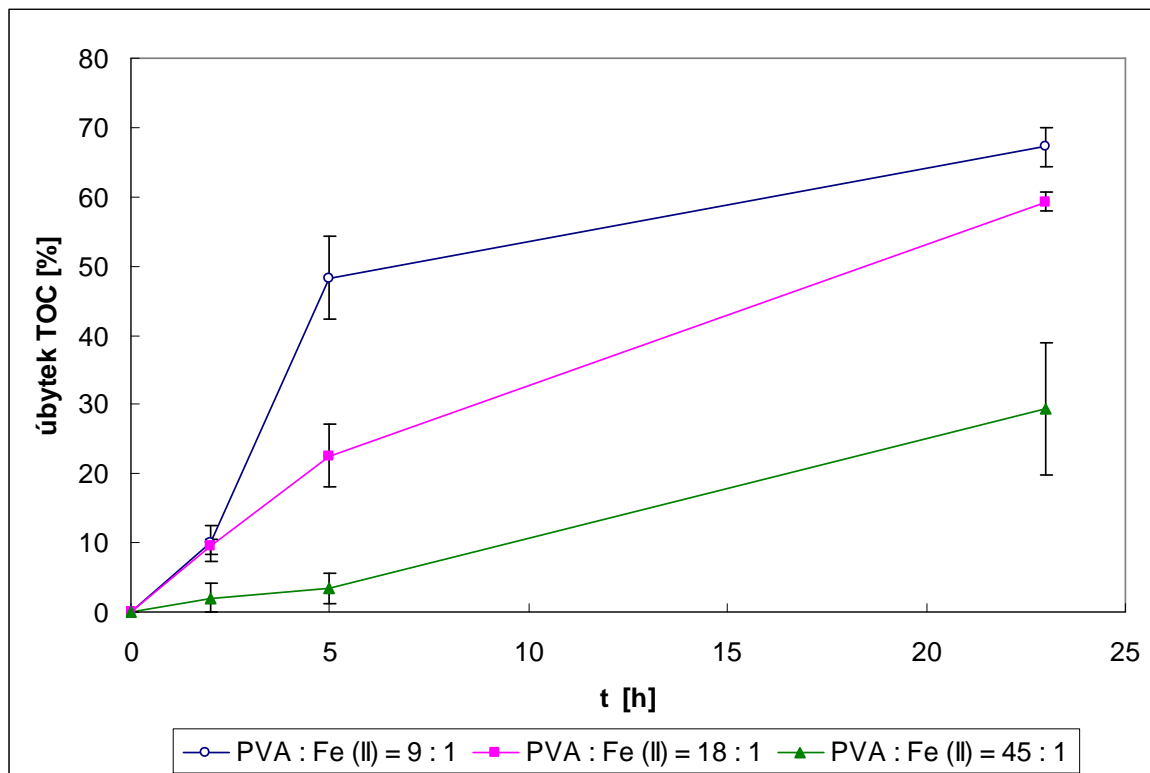
Pokusy 11; 12; 13, které měly poměr PVA : Fe²⁺=9:1; 18:1; 45:1 byly opakovány a vzorky byly odebírány v intervalech 2 h, 5 h a 23 h dle tab. XVII.

Tab. XVII: Naměřené a vypočtené hodnoty TOC vzorků po FR (u pokusů 11; 12; 13) pro zkoumání vlivu doby reakce

Mol. poměr PVA:Fe ²⁺	Doba r. t [h]	TOC [mg/l]	Průměr [mg/l]	Úbytek TOC [%]	Průměr [%]	
9 : 1	0	108	108	0	0	
	2	96,62	97,23 ± 2,517	10,54	9,969 ± 2,330	
		100		7,407		
		95,08		11,96		
	5	60,24	55,89 ± 5,944	44,22	48,25 ± 5,504	
		58,32		46		
		49,12		54,52		
	23	36,18	35,45 ± 2,832	66,5	67,18 ± 2,622	
		37,84		64,96		
		32,32		70,07		
	18 : 1	0	108	108	0	0
		2	97,2	97,81 ± 1,016	10	9,438 ± 0,9410
97,24			9,963			
98,98			8,352			
5		88,14	83,57 ± 4,464	18,39	22,62 ± 4,134	
		79,22		26,65		
		83,34		22,83		
23		42,58	43,98 ± 1,304	60,57	59,28 ± 1,207	
		44,2		59,07		
		45,16		58,19		

Mol. poměr PVA:Fe ²⁺	Doba r. t [h]	TOC [mg/l]	Průměr [mg/l]	Úbytek TOC [%]	Průměr [%]
45 : 1	0	108	108	0	0
	2	72,8	105,8 ± 2,051	32,59	2,0278 ± 1,899
		104,4		3,370	
		107,3		0,6852	
	5	105,6	104,3 ± 2,282	2,259	3,395 ± 2,113
		105,7		2,093	
		101,7		5,833	
	23	84,56	76,29 ± 9,629	21,70	29,36 ± 8,916
		78,6		27,22	
		65,72		39,15	

Hodnoty na obr. 8 pochází z tab. XVII. Tab. XVII prokazuje velice výborné výsledky při odstranění PVA pomocí FR. U pokusu 11 (poměr PVA:Fe=9:1) reakce probíhala rychle během prvních 5 hod., a za 23 hod. bylo odstraněno až 67% TOC. Obdobně pro pokus 12 (poměr PVA:Fe=18:1) za 1 den bylo odstraněno 59% TOC. Ale pokus 13 s poměrem PVA:Fe=45:1 měl nižší účinnost odstranění TOC a to bylo kolem 30%. Dále ze křivek na obr. 8 je vidět, čím byla větší koncentrace železa, tím reakce probíhala rychleji a že účinnost odstranění TOC těch pokusů měla tendenci ještě zvyšovat s časem. Tady lze hodnotit, že FR s nízkou koncentrací H₂O₂ a Fe²⁺ potřebuje více času na reagování a může dosahovat vysoké účinnosti odstranění TOC po dobu 1 den.



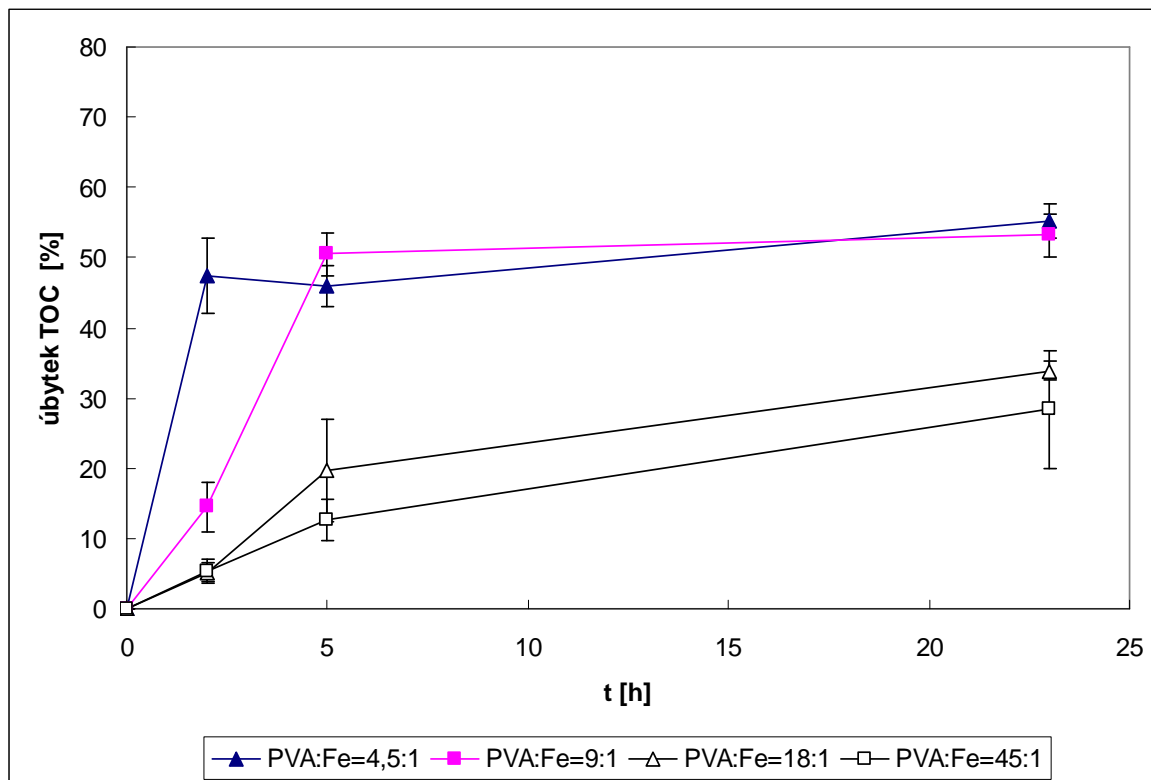
Obr. 8: Odstranění PVA o koncentraci 200 mg/l Fentonovou reakcí při 25°C, pH 4, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,2$ ml a různém poměru PVA : Fe²⁺

Vliv doby reakce na účinnost FR byl taky sledován u pokusů 6; 14-16, které měly množství H₂O₂ pod stechiometrií. Získané výsledky byly uvedeny na tab. XVIII.

Tab. XVIII: Naměřené a vypočtené hodnoty TOC vzorků po FR (u pokusů 6; 14-16) pro zkoumání vlivu doby reakce

Mol. poměr PVA:Fe ²⁺	Doba r. t [h]	TOC [mg/l]	Průměr [mg/l]	Úbytek TOC [%]	Průměr [%]	
4,5 : 1	0	103,7	103,7	0	0	
	2	60,56	54,46 ± 5,604	41,58387	47,47 ± 5,406	
		49,54		52,21376		
		53,28		48,60615		
	5	53,7	56,07 ± 3,073	48,20102	45,92 ± 2,964	
		54,96		46,98563		
		59,54		42,56776		
	23	43,42	46,37 ± 2,555	58,1171	55,27 ± 2,464	
		47,96		53,73782		
		47,72		53,96933		
	9 : 1	0	103,7	103,7	0	0
		2	87,22	88,65 ± 3,674	15,94063	14,57 ± 3,541
92,82			10,54356			
85,9			17,2128			
5		55,08	51,38 ± 3,204	46,91596	50,48 ± 3,088	
		49,52		52,27448		
		49,54		52,2552		
23		45,1	48,59 ± 3,204	56,53431	53,17 ± 3,087	
		51,4		50,46261		
		49,26		52,52506		

Mol. poměr PVA:Fe ²⁺	Doba r. t [h]	TOC [mg/l]	Průměr [mg/l]	Úbytek TOC [%]	Průměr [%]	
18 : 1	0	103,7	103,7	0	0	
	2	99,92	98,51 ± 1,519	3,700848	5,063 ± 1,464	
		96,9		6,611411		
		98,7		4,876638		
	5	83,9	83,31 ± 7,627	19,14032	19,71 ± 7,351	
		90,62		12,66384		
		75,4		27,33231		
	23	67,06	68,65 ± 1,411	35,37008	33,84 ± 1,360	
		69,76		32,76793		
		69,12		33,38473		
	45 : 1	0	103,7	103,7	0	0
		2	96,54	98,15 ± 1,600	6,958365	5,403 ± 1,542
99,74			3,874325			
98,18			5,377795			
5		87,46	90,67 ± 3,063	15,70933	12,62 ± 2,952	
		93,56		9,830378		
		90,99		12,30725		
23		64,88	74,34 ± 8,642	37,47109	28,35 ± 8,329	
		76,32		26,44564		
		81,82		21,14495		



Obr. 9: Odstranění PVA o koncentraci 200 mg/l Fentonovou reakcí při 25°C, pH 4, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,1$ ml a různém poměru PVA : Fe^{2+}

Při použití 0,1 ml H_2O_2 na FR bylo dosaženo účinnosti odstranění TOC kolem 50% u pokusů s poměrem PVA:Fe=4,5:1 a 9:1 a kolem 30% u pokusů s poměrem PVA:Fe=18:1 a 45:1 (dle obr.9).

Přehledně z obr.8 a 9 se může vidět rozdíl v účinnosti FR mezi pokusy s použitím 0,1 a 0,2 ml H_2O_2 . V případě dostatku H_2O_2 (0,2 ml) nejlepší poměr PVA : Fe byl 18 : 1, neboli molární poměr reaktantů PVA : H_2O_2 : $\text{Fe}^{2+} = 1 : 4,44 : 0,056$. Ve druhém případě ($V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,1$ ml) byl nejlepší poměr PVA : $\text{Fe}^{2+} = 9 : 1$, neboli molární poměr reaktantů PVA : H_2O_2 : $\text{Fe}^{2+} = 1 : 2,22 : 0,11$. Takže s větší dávkou H_2O_2 FR vyžaduje menší množství železa. Ale H_2O_2 vyvolá pění při ošetření odpadních vod a má negativní vliv na mikroby obsažené v kalu. Proto mohlo být lepší variant PVA : H_2O_2 : $\text{Fe}^{2+} = 1 : 2,22 : 0,11$.

6.1.5 Vliv pH

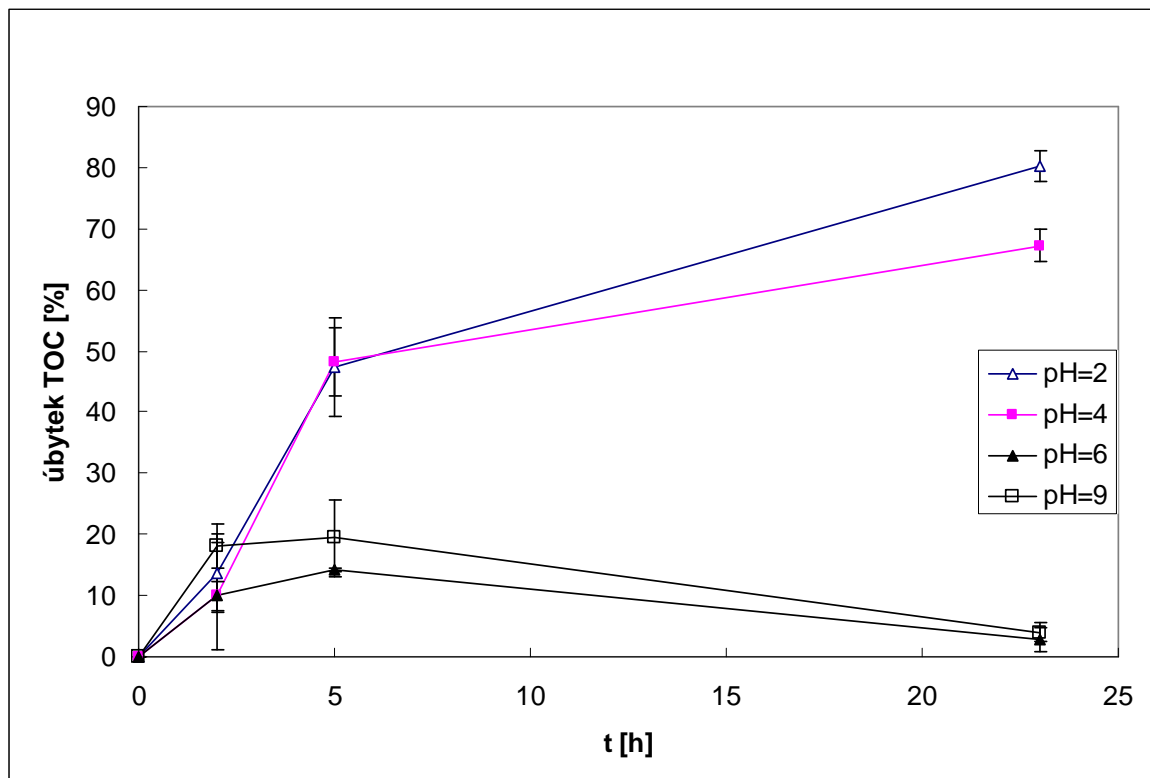
Mezi nejdůležitější faktory, které mají vliv na FR patří pH reakční směsi. FR probíhá nejlépe v kyselém prostředí o pH= 3 – 5 [18]. V této práci byl zkoumán vliv pH na FR při molárním poměru reaktantů PVA : H_2O_2 : $\text{Fe}^{2+} = 1 : 4,44 : 0,056$. Reakční směs byla upra-

vena na pH 2; 4; 6 a 9 používáním H_2SO_4 a NaOH. Výsledky byly uvedeny na tab. XVIII a obr. 10.

Tab. XIX: Naměřené a vypočtené hodnoty TOC vzorků po FR pro zkoumání vlivu pH

pH [1]	Doba r. t [h]	TOC [mg/l]	Průměr [mg/l]	Úbytek TOC [%]	Průměr [%]	
pH=2	0	103,7	103,7	0	0	
	2	85,04	89,59 ± 6,699	18,04	13,66 ± 6,457	
		97,28		6,245		
		86,44		16,69		
	5	54,66	54,59 ± 8,440	47,32	47,38 ± 8,134	
		46,12		55,55		
		63		39,28		
	23	19,16	20,55 ± 2,607	81,53	80,19 ± 2,512	
		18,94		81,75		
		23,56		77,29		
	pH=4	0	108	108	0	0
		2	96,62	97,23 ± 2,517	10,54	9,969 ± 2,330
100			7,407			
95,08			11,96			
5		60,24	55,89 ± 5,944	44,22	48,25 ± 5,504	
		58,32		46,00		
		49,12		54,52		
23		36,18	35,45 ± 2,832	66,50	67,18 ± 2,622	
		37,84		64,96		
		32,32		70,07		

pH [1]	Doba r. t [h]	TOC [mg/l]	Průměr [mg/l]	Úbytek TOC [%]	Průměr [%]	
pH=6	0	103,7	103,7	0	0	
	2	73,18	86,66 ± 13,32	29,47	9,985 ± 8,750	
		99,82		3,797		
		86,98		16,17		
	5	88,7	89,03 ± 0,3035	14,51	14,20 ± 0,2925	
		89,3		13,94		
		89,08		14,15		
	23	98,62	100,9 ± 1,985	4,954	2,756 ± 1,913	
		102,2		1,465		
		101,8		1,850		
	pH=9	0	103,7	103,7	0	0
		2	85,88	84,95 ± 3,826	17,23	18,13 ± 3,688
80,74			22,19			
88,22			14,98			
5		88,54	83,61 ± 6,501	14,67	19,42 ± 6,265	
		86,04		17,08		
		76,24		26,52		
23		101,3	99,59 ± 1,520	2,352	4,016 ± 1,464	
		99		4,588		
		98,46		5,108		



Obr. 10: Odstranění PVA o koncentraci 200 mg/l Fentonovou reakcí při 25°C, molárním poměru PVA : H₂O₂ : Fe²⁺ = 1 : 4,44 : 0,11 a různé hodnotě pH

Reakční roztok pokusu s pH = 2 byl bezbarvý, při pH = 4 pak byl nažloutlý, ale při pH 6 a 9 byly v roztoku rezavé sraženiny, které vznikly hned po úpravě pH a nerozpustily se. Z obr. 10 je vidět 2 trendy reakce, to jsou reakce mající rostoucí účinnost odstranění TOC s časem (u pokusů o pH 2 a 4) a reakce mající velmi nízkou účinnost (při pH 6 a 9). Účinnost FR u pokusu s pH = 4 byla 67 % po dobu 23 hod. a dosahovala až 80 % u pokusu s pH = 2. Takže FR probíhala lépe při nižší pH a pochopitelně potřebovala více chemikálie na okyselování reakční směsi i na upravení pH na konci reakce.

FR chovala jinak při vyšší pH, tedy při pH 6 a 9. Za prvních 5 hod. v kapalně fázi reakce bylo odstraněno 10 – 20% TOC, ale po delší dobu obsah TOC zase zvyšoval. To by mohl mít souvislost se sraženinami železa obsaženými v reakčním roztoku. Konkrétněji by mohlo vysvětlovat sorpcí a desorpcí PVA na sraženině železa. Na začátku by se mohl probíhat proces sorpce PVA na hydratovaný povrch sraženiny železa, proto ve filtrátu po odstranění nerozpustné fáze bylo detekováno méně TOC. Potom by se mohl stát proces desorpce, čímž docházelo k uvolnění organických látek zpátky do kapalně fáze a projevvalo zvýšením obsahu TOC ve filtrátu.

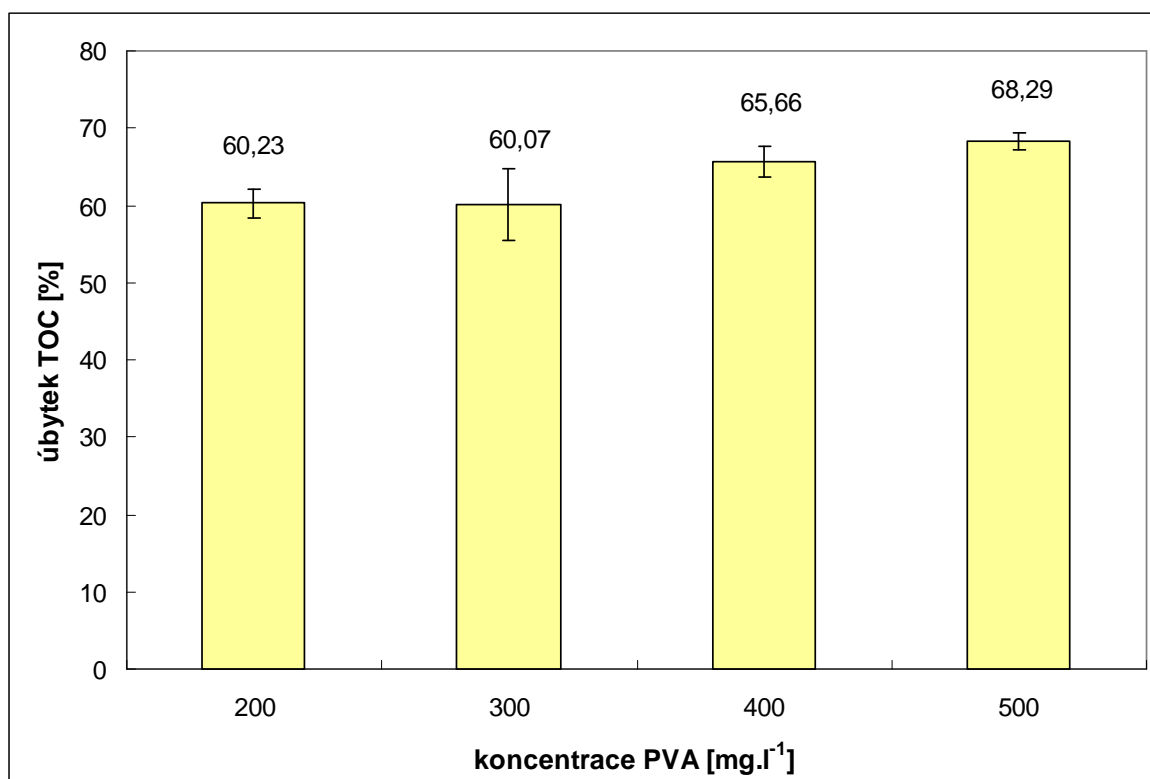
Ze získaných výsledků lze hodnotit, že FR probíhá nejlépe v kyselém prostředí.

6.1.6 Vliv koncentrace PVA

V této části experimentu byla prováděna FR o různé počáteční koncentraci PVA ale poměr reaktantů byl zachován stejně dle tab. XX. Získané výsledky byly uvedeny na tab. XXI a obr. 11.

Tab. XX: Příprava pokusů ke zkoumání vlivu koncentrace PVA

Pokus č.	C _{PVA} [mg.l ⁻¹]	V _{H₂O₂} [ml]	m _{FeSO₄.7H₂O} [mg]	Molární poměr PVA : H ₂ O ₂ : Fe ²⁺
17	200	0,16	44,48	1 : 3,56 : 0,36
18	300	0,24	66,72	1 : 3,56 : 0,36
19	400	0,32	88,97	1 : 3,56 : 0,36
20	500	0,4	111,2	1 : 3,56 : 0,36



Obr. 11: Odstranění PVA Fentonovou reakcí při 25°C, pH = 4, stejném molárním poměru PVA : H₂O₂ : Fe²⁺ = 1 : 3,56 : 0,36 a různé koncentraci PVA

Tab. XXI: Naměřené a vypočtené hodnoty TOC vzorků po FR pro zkoumání vlivu koncentrace PVA

C_{PVA} [mg.l ⁻¹]	Doba r. t [h]	TOC [mg.l ⁻¹]	Průměr [mg.l ⁻¹]	Úbytek TOC [%]	Průměr [%]
200	0	102,7	102,7	0	0
	2	39,04	40,83 ± 1,957	61,98	60,23 ± 1,905
		40,54		60,52	
		42,92		58,20	
300	0	157,6	157,6	0	0
	2	54,52	62,93 ± 7,315	65,40	60,07 ± 4,642
		67,84		56,95	
		66,42		57,85	
400	0	209,3	209,3	0	0
	2	67,92	71,87 ± 4,070	67,55	65,66 ± 1,945
		76,05		63,66	
		71,64		65,77	
500	0	264,8	264,8	0	0
	2	82,02	83,97 ± 2,825	69,03	68,29 ± 1,067
		82,68		68,78	
		87,21		67,07	

Pro každou koncentraci PVA byly FR prováděny 3krát vedle sebe po dobu 2 hod. Odebírané vzorky byly upraveny na pH 9 používáním redukčního činidla a získané filtráty po filtraci byly stanoveny TOC.

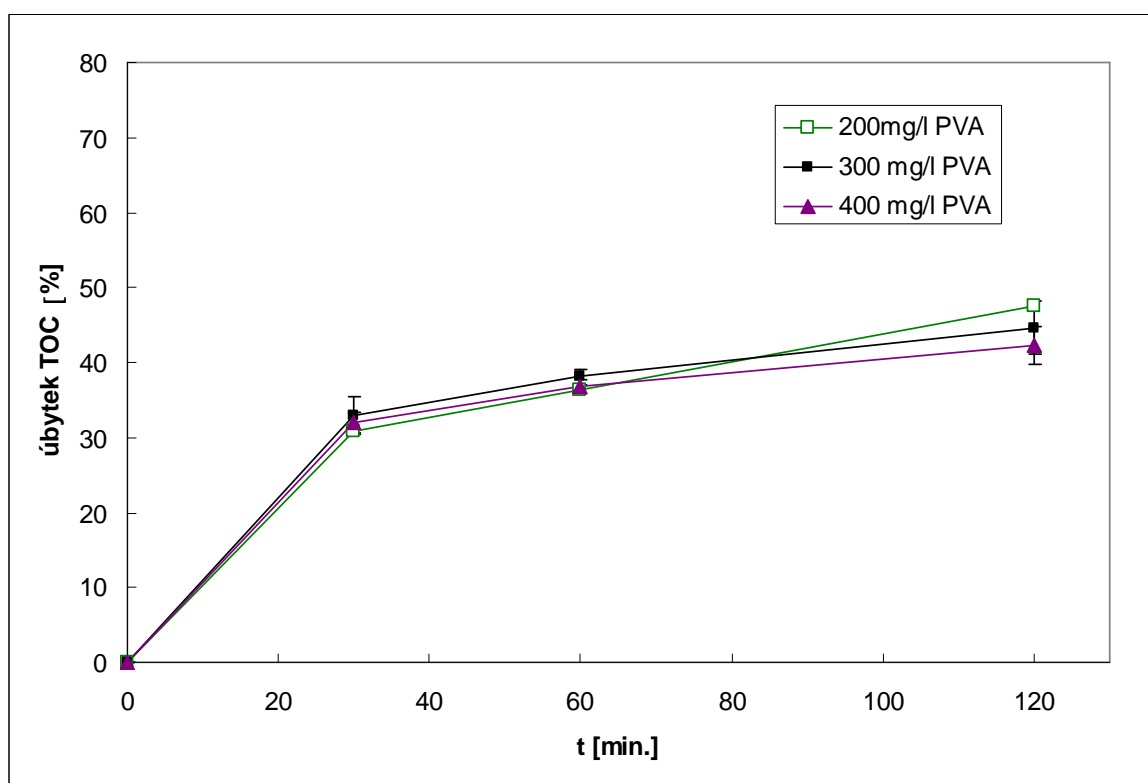
Z obr. 11 je vidět podobnou účinnost FR při různé koncentraci PVA (60 – 68%). Z toho výsledku lze předpokládat, že při $C_{PVA} = 200 - 500$ mg/l FR by mohla probíhat stejně a mít přibližnou účinnost odstranění TOC.

U dalších pokusů byla prováděna FR při stejném množství H_2O_2 a Fe^{2+} ale různé koncentraci PVA dle tab. XXII. Tady H_2O_2 byl dávkován v přebytku vůči množství PVA.

Tab. XXII: Příprava pokusů pro zkoumání vlivu koncentrace PVA

Pokus č.	C PVA [mg.l ⁻¹]	V _{H₂O₂} [ml]	m _{FeSO₄.7H₂O} [mg]	Molární poměr PVA : H ₂ O ₂ : Fe ²⁺
4	200	0,4	111	1 : 8,8 : 0,8
21	300	0,4	111	1 : 5,8 : 0,5
22	400	0,4	111	1 : 4,5 : 0,4
23	500	0,4	111	1 : 3,5 : 0,3

Získané výsledky byly uvedeny na tab. XXIII a obr. 12. FR probíhala za 2 hod. a k zastavení reakce byl používán roztok NaOH 1M.



Obr. 12: Odstranění PVA Fentonovou reakcí při 25°C, pH = 4, V_{H₂O₂} = 0,4 ml, mol. poměru H₂O₂ : Fe²⁺ = 10:1 a různé koncentraci PVA

Tab. XXIII: Naměřené a vypočtené hodnoty TOC vzorků po FR pro zkoumání vlivu koncentrace PVA

C_{PVA} [mg.l⁻¹]	Doba r. t [min.]	TOC [mg.l⁻¹]	Průměr [mg.l⁻¹]	Úbytek TOC [%]	Průměr [%]	
200	0	105,2	105,2	0	0	
	30	72,7	72,7	30,89	30,89	
	60	66,91	66,91	36,40	36,40	
	120	55,07	55,07	47,65	47,65	
300	0	153,8	153,8	0	0	
	30	107,3	103,1 ± 3,722	30,23	33,01 ± 2,420	
		101,2		34,20		
		100,6		34,61		
	60	96,53	95,25 ± 1,462	37,26	38,09 ± 0,9505	
		95,57		37,88		
		93,65		39,12		
	120	86,39	85,17 ± 5,385	43,84	44,64 ± 3,501	
		89,85		41,60		
		79,28		48,46		
	400	0	207,5	207,5	0	0
		30	139,5	141,1 ± 3,047	32,75	31,98 ± 1,469
133,2			32,91			
144,6			30,29			
60		130,9	131,1 ± 1,976	36,92	36,81 ± 0,9524	
		133,2		35,81		
		129,3		37,70		
120		113,7	119,8 ± 5,301	45,19	42,25 ± 2,555	
		123,0		40,71		
		122,8		40,83		

Za 2 hod. byly vzorky odebírány a do těch vzorků byl přidán roztok NaOH k zastavení reakce. U pokusu s vyšší koncentrací PVA (300 a 400 mg/l) vznikla sraženina tmavší (rezavá až černá) a rychleji sedimentovaná. U pokusu o C_{PVA}=500mg/l vznikl problém, že po

přidání NaOH se měnila reakční směs v černý ale čirý roztok. Tak barevný a obsahující se železo se nemohl být vzorek stanoven TOC na Shimadzu, proto byly získány výsledky pouze pro pokusy o $C_{PVA}=200 - 400$ mg/l.

Z obr. 12 je vidět, že průběh a konečná účinnost odstranění TOC byly stejné u 3 pokusů, které měly $C_{PVA}=200 - 400$ mg/l. Po 2 hod. reagování bylo odstraněno 42 – 47% TOC bez ohledu na poměru reaktantů, v tomto případě H_2O_2 a Fe byly v přebytku. Takže se znovu může předpokládat, že pro FR je zbytečně používat příliš hodně Fentonova činidla ale stačí stechiometrické množství H_2O_2 a Fe.

6.1.7 Hmotnostní bilance FR

Pro účel hmotnostně bilancovat FR byly prováděny reakce o vyšší koncentraci PVA. Protože pro pokus s nízkou koncentrací PVA, např. 200 mg/l po přidání NaOH nebo redukčního činidla vzniklo velice málo sraženiny, která byla ve formě jemného prášku a byla velmi obtížně odfiltrována. Při vyšší koncentraci PVA (5000 – 15000 mg/l PVA) pak bylo tvořeno více sraženiny, jinak sraženina se vyskytovala ve větší vložce a byla snadno oddělena od kapalně fáze. Hmotnost jednotlivých reaktantů, které byly přidány do 100 ml roztoku PVA byla uvedena na tab. XXIV.

Tab. XXIV: Příprava pokusů pro hmotnostně bilancování FR

Pokus č.	C_{PVA} [mg.l ⁻¹]	m_{PVA} [mg]	$V_{H_2O_2}$ [ml]	$m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O}$ [mg]
24	5000	500	4	157
25	15000	1500	12	473

Získaná sraženina byla vysušena při 105°C, zvážena a stanovena obsah pevného organického uhlíku. Co zůstalo v kapalně fázi pak bylo stanoveno TOC jako obvykle. Naměřené hodnoty TOC byly uvedeny na tab. XXV.

Tab. XXV: Naměřené a vypočtené hodnoty TOC vzorků po FR pro hmotnostní bilanci

Pokus č.	C_{PVA} [mg.l ⁻¹]	Pevná fáze		Kapalná fáze	
		Hmotnost [mg]	Pevný uhlík [%]	Počáteční TC [mg.l ⁻¹]	Konečná TC [mg.l ⁻¹]
24	5000	88,2	3,774	2663	1858
25	15000	287,2	3,932	8296	5181

Z hodnot na tab. XXV se vypočítala účinnost odstranění organického uhlíku dle tab. XXVI.

Tab. XXVI: Vypočítaný obsah org. uhlíku ve 100 ml reakčního roztoku a účinnost FR

Pokus č.	$TC_{poč.}$ [mg]	TC_1 [mg]	TC_2 [mg]	$TC_{kon.}$ [mg]	η [%]
24	266,3	3,329	185,8	189,1	28,98
25	829,6	10,94	518,1	529,0	36,23

- Kde: $TC_{poč.}$ - počáteční obsah uhlíku v 100 ml roztoku PVA [mg]
 TC_1 - obsah uhlíku obsaženého v pevné fázi [mg]
 TC_2 - obsah uhlíku obsaženého v kapalně fázi [mg]
 $TC_{kon.}$ - celkový obsah uhlíku v 100 ml roztoku po FR, $TC_{kon.} = TC_1 + TC_2$
 η - účinnost odstranění organického uhlíku pomocí FR [%]

U pokusů 24 a 25 bylo odstraněno cca 30 % TOC po FR. A kam zmizel uhlík? Tato otázka by se mohla být vysvětlována pomocí naměřených hodnot uvedených na tab. XXVII. V čase $t = 5$ hod. bylo detekováno velké množství anorganického uhlíku (IC) v reakčním roztoku. Tak lze předpokládat, že část PVA by mohla být rozštěpena a zmineralizována až na CO_2 , což zůstával v roztoku ve formě HCO_3^- nebo CO_3^{2-} . Tento předpoklad odpovídá výsledku v literatuře [8]. V této publikaci odborníci zjistili, že velké množství CO_2 a některé kyselé meziproducty byly vytvořeny při oxidaci PVA použitím Fentona činidla.

Tab. XXVII: Naměřené hodnoty koncentrace uhlíku při degradaci PVA o $C=200\text{mg/l}$ při 25°C , $\text{pH } 4$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,2 \text{ ml}$, mol. poměru $\text{PVA} : \text{Fe}^{2+} = 9 : 1$

t [h]	TC [mg.l^{-1}]	TOC [mg.l^{-1}]	IC [mg.l^{-1}]
0	111,1	108	3,066
2	102,86	96,62	6,236
	105,6	100	5,588
	102,96	95,08	7,872
5	95,96	60,24	35,72
	92,56	58,32	34,24
	90,14	49,12	41,02
23	44,56	36,18	8,372
	45,2	37,84	7,344
	39,4	32,32	7,072

Kde TC - celkový uhlík
 TOC - celkový organický uhlík
 IC - anorganický uhlík

6.2 Anaerobní rozklad vzniklých produktů po Fentonově oxidaci PVA

Pro testování anaerobního rozkladu vzniklých produktů po Fentonově oxidaci PVA byly použity 2 roztoky PVA o koncentraci 5000 a 15000 mg/l . FR byla prováděna jako obvykle a byla nechána reagovat do druhého dne. Dávka H_2O_2 a železa byla uvedena na tab. XXVIII.

Tab. XXVIII: Příprava pokusů pro hmotnostně bilancování FR

Pokus č.	C_{PVA} [mg.l^{-1}]	$V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ [ml]	$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$ [mg]	$\text{TOC}_{\text{poč.}}$ [mg.l^{-1}]	$\text{TOC}_{\text{kon.}}$ [mg.l^{-1}]
25	15000	12	473	8136	3360
26	5000	4	157	2646	1234

Kde: $TOC_{poč.}$ - počáteční koncentrace organ. uhlíku obsaženého v roztoku PVA
 $TOC_{kon.}$ - koncentrace organ. uhlíku po FR a jako vstupní hodnota TOC do anaerobního procesu rozkladu

Roztoky PVA po FR dále byly dávkovány do lahvičky postupně jako uvedeno v bodu 5.4.3. Obsah vyprodukovaného plynu (CO_2 a CH_4) v těch lahvičkách byl měřen pomocí plynové chromatografie. Výsledky byly popsány v tab. XXIX.

Tab. XXIX: Naměřený a vypočtený obsah CO_2 a CH_4

Vzorek	Čas t [h]	V CH_4 [μ l]	n CH_4 [mmol]	V CO_2 [μ l]	n CO_2 [mmol]
Slepý pokus	0	0	0	0	0
	19	0,2884	0,0270	0,2914	0,0273
	67	1,086	0,1017	0,5430	0,0509
	139	1,538	0,1441	0,7828	0,0733
	211	2,064	0,1933	1,016	0,0952
	547	2,342	0,2194	1,600	0,1499
Octan sodný (1)	0	0	0	0	0
	19	4,425	0,4146	1,142	0,1065
	67	9,695	0,9083	2,000	0,1865
	139	10,02	0,9391	2,252	0,2100
	211	10,22	0,9576	2,455	0,2289
	547	9,767	0,9151	2,594	0,2419
Octan sodný (2)	0	0	0	0	0
	19	4,143	0,3881	1,843	0,1748
	67	6,585	0,6170	2,822	0,2676
	139	7,047	0,6602	3,053	0,2895
	211	7,465	0,6994	3,523	0,3340
	547	7,176	0,6723	3,657	0,3467

Vzorek	Čas t [min.]	V _{CH₄} [μl]	n _{CH₄} [mmol]	V _{CO₂} [μl]	n _{CO₂} [mmol]
5000 mg/l PVA po FR (1)	0	0	0	0	0
	19	0,2611	0,0245	1,374	0,1303
	67	0,4652	0,0436	0,8983	0,0852
	139	0,8955	0,0839	1,211	0,1148
	211	1,954	0,1830	1,437	0,1362
	547	4,685	0,4389	1,888	0,1790
5000 mg/l PVA po FR (2)	0	0	0	0	0
	19	0,2368	0,0222	1,333	0,1263
	67	1,256	0,1177	2,488	0,2359
	139	1,528	0,1432	3,283	0,3112
	211	1,416	0,1327	3,724	0,3531
	547	1,689	0,1582	3,905	0,3702
15000 mg/l PVA po FR (1)	0	0	0	0	0
	19	0	0,0000	1,232	0,1168
	67	0	0,0000	1,821	0,1726
	139	0	0,0000	1,795	0,1702
	211	0,3124	0,0293	2,491	0,2362
	547	1,911	0,1790	2,729	0,2587
15000 mg/l PVA po FR (2)	0	0	0	0	0
	19	0	0,0000	0,8645	0,0820
	67	0	0,0090	1,206	0,1143
	139	0,09618	0,0155	1,454	0,1378
	211	0,1651	0,1534	1,602	0,1519
	547	1,637	0,1534	2,248	0,2131

Kde: V_{CH₄} - naměřený objem CH₄ obsaženého v 100 μl odebrané vzorku plynu

n_{CH₄} - vypočtené celkové molární mn. CH₄ obsaženého v lahvičce

V_{CO₂} - naměřený objem CO₂ obsaženého v 100 μl odebrané vzorku plynu

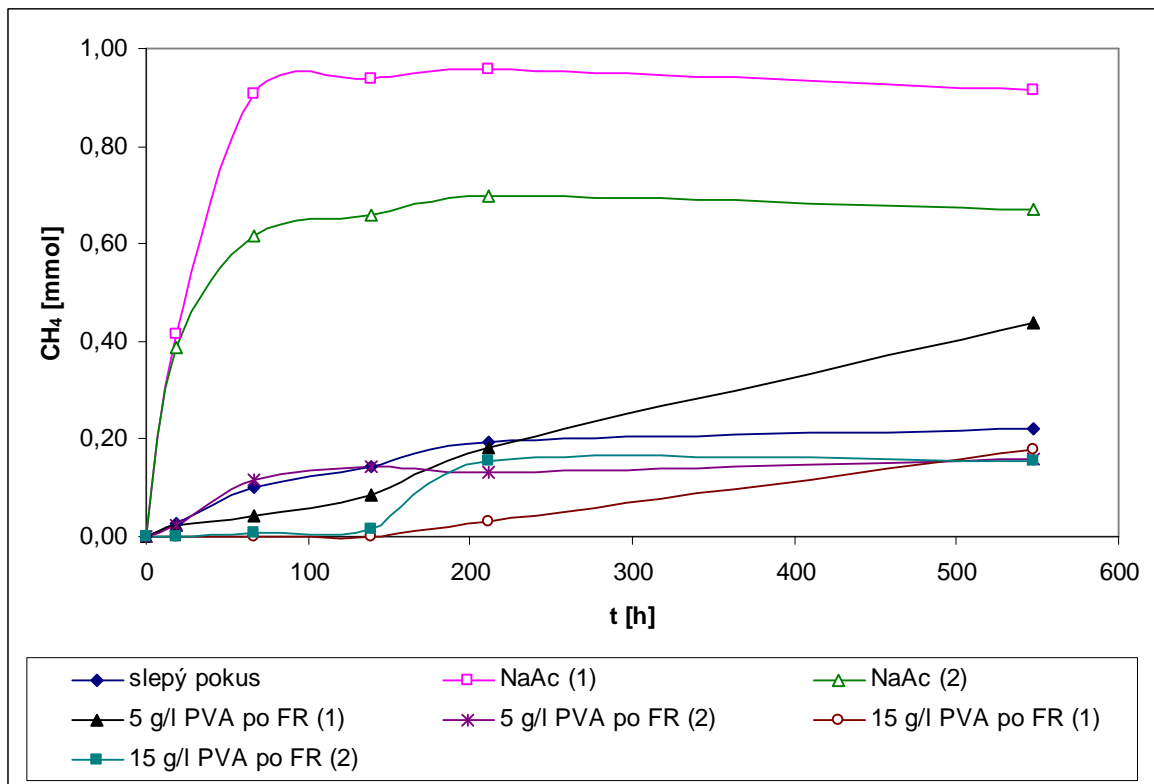
n_{CO₂} - vypočtené celkové molární množství CO₂ obsaženého v lahvičce

Výpočet celkového molárního množství vyprodukovaného plynu:

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{V_{\text{CH}_4} \cdot 10^{-3}}{V_{\text{dáv.}}} \cdot V_{\text{lah.}} \cdot \frac{1}{22,414} \text{ [mmol]} \quad (25)$$

Kde: V_{CH_4} - naměřený objem CH_4 obsaženého v 100 μl odebrané vzorku plynu [μl]
 $V_{\text{dáv.}}$ - objem odebíraného plynu dávkovaný do chromatografie, $V_{\text{dáv.}}=0,1$ [ml]
 $V_{\text{lah.}}$ - celkový objem plynné fáze v lahvičce, $V_{\text{lah.}}=210$ [ml]
 22,414 - molární objem plynu [$\text{cm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$]

Rovnice (25) platí i pro CO_2 .



Obr. 13: Závislost produkce CH_4 v plynné fázi na čase

Ze získaných výsledků na tab. XXIX a obr. 13 je to vidět, že produkce methanu u vzorků PVA po předběžné Fentonově oxidaci byla velice nízká, většina byla nižší než u slepého pokusu. Ojediněle u vzorku 5 g/l PVA (1) po FR bylo zaznamenáno dvakrát více methanu ve srovnání se slepým pokusem. Kromě methanu byl sledován i obsah CO_2 v plynné fázi. Za anaerobních podmínek bylo produkováno víc CO_2 než CH_4 u všech vzorků PVA po FR. To znamená, že vzniklé produkty po FR by se lépe rozkládaly aerobně na tvorbu CO_2 a H_2O než anaerobně.

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala testováním FR pro odstranění PVA. FR byla prováděna za laboratorních podmínek: při 25°C, pH 4 a za denního světla. Bezbarvý roztok PVA se po přidání Fentonova činidla měnil ve světložlutém až rezavém zabarvení v souvislosti s dávkovaným množstvím železa. Po FR byly odebírané vzorky upraveny na pH 9 používáním roztoku 1M - NaOH nebo redukčního činidla (roztoku 0,1M - Na₃PO₄, KI, Na₂SO₃). V alkalickém prostředí vznikly sraženiny, které poté byly vyloučeny filtrací. Průběh FR byl sledován stanovením koncentrace organického uhlíku (TOC) pouze v kapalně fázi.

FR probíhala poměrně rychle. Při vysokých koncentracích Fentonova činidla bylo dosaženo jen určité míry odstranění TOC během 2 h reagování, a to bylo 45 – 50%. Podle obr. 5 bylo vidět, že je zbytečně používat H₂O₂ a železo v přebytku.

Existuje řada faktorů, které ovlivňují Fentonův proces. V této práci byl zkoumán vliv vybraných faktorů, zejména pH, poměru reaktantů a doby reakce. FR byly prováděny při různých hodnotách pH, a to bylo pH 2 až 9. Bylo prokázáno, že FR probíhala dobře v kyselých prostředích, při pH 4 bylo odstraněno 60% TOC a dokonce až 80% TOC při pH 2. Ale v neutrálních a alkalických prostředích FR skoro neprobíhala po dobu 23 hodin.

V tomto experimentu byla snaha hledat co nejmenší potřebné množství H₂O₂ a železa pro FR, přičemž účinnost reakce byla přijatelná po dobu 1 den. Po různých pokusech jsem získala 2 varianty pokusů, které měly nízkou koncentraci těchto činidel. První varianta měla molární poměr PVA:H₂O₂: Fe²⁺ = 1 : 4,44 : 0,056, a druhá 1 : 2,22 : 0,11. U obou případů bylo odstraněno 50% TOC během 23 hodin. Tyto dvě varianty se lišily v přidaném množství H₂O₂ a železa, jedna potřebovala víc H₂O₂ a méně železa, druhá naopak. Ale H₂O₂ vyvolá pění při ošetření odpadních vod a má negativní vliv na mikroby obsažené v kalu. Proto mohl být lepší poměr PVA : H₂O₂ : Fe²⁺ = 1 : 2,22 : 0,11.

Roztok PVA po předběžné Fentonově oxidaci byl dále rozkládán anaerobně v kalu, který byl odebírán z čistírny odpadních vod ve Zlíně. Za 3 týdny bylo detekováno malé množství methanu, většina vzorků měla obsah methanu nižší než u slepého pokusu. Ojedinele se u jednoho vzorku produkovalo víc methanu než u slepého pokusu. Při anaerobním rozkladu testovaných vzorků převládalo CO₂ nad CH₄ ve vyprodukovaném plynu v lahvičkách. Z toho lze předpokládat, že vzniklé produkty po FR by se lépe rozkládaly aerobně na tvorbu CO₂ a H₂O₂ než anaerobně. Na druhé straně anaerobní kal neustále pro-

dukoval CO_2 a CH_4 po přidání roztoku PVA po předběžné Fentonově oxidaci. Takže vzniklé produkty po FR nebyly toxické kalu.

FR je účinná, rychlá, nenáročná na chemikálii a zařízení. Proto lze aplikovat FR na čištění odpadních vod, které obsahují PVA. Pro odpadní vody obsahující 200 mg/l PVA by mohlo používat Fentonovo činidlo v poměru $\text{PVA} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+} = 1 : 2,22 : 0,11$ při pH 4.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Zámorský Z.: Nauka o polymerech II. Ediční středisko VUT Brno, 1980. Vysoké učení technické v Brně, fakulta technologická, tr. 96-97
- [2] Finch C. A.: Polyvinyl Alcohol - developments. John Wiley and Sons, Aylesbury, UK, 1992., ISBN: 0 – 471 – 99850 - 8
- [3] Ducháček V.: Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006, str. 76-77. ISBN 80-7080-617-6
- [4] Chiellini E. a kol.: Biodegradation of Polyvinyl Alcohol based materials. Progress in Polymer Science, volume 28, Issue 6, June 2003, pp. 963-1014
- [5] Matsumura S. a kol.: Anaerobic biodegradability of polyvinyl alcohol. Biotechnol. Lett 15, 1993, pp. 749-754
- [6] Lei L., Hu X., Yue PL, Bossmann SH, Göb S., Braun AM: Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton reaction. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry vol. 116, 1998, pp. 159-166, ISSN: 1010-6030
- [7] Giroto JA, Guadani R., Teixeira ACSC, Nascimento CAO: Study on the photo-Fenton degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solution. Chemical Engineering and Processing, 2006, Volume 45, Issue 7, pp. 523-532
- [8] Hua Z., Cao Y., Chen J.: Oxidation degradation mechanism of polyvinyl alcohol by Fenton process. Publisher: Huagong Huanbao Bianjibu, ISSN: 1006-1878
- [9] Bossmann SH, Oliveros E, Gob S, Kantor M, Goppert A, Lei L, Yue PL, Braun AM: Degradation of polyvinyl alcohol (PVA) by homogeneous and heterogeneous photocatalysis applied to the photochemically enhanced Fenton reaction. Water Science and Technology, 2001, Volume 44, Issue 5, pp. 257-262
- [10] Kang SF, Liao CH, Po ST: Decolourization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology. Chemosphere, volume 41, Issue 8, pp. 1278 – 1294
- [11] Kang SF, Liao CH, Chen MC: Preoxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. Chemosphere, volume 46, Issue 6, 2002, pp. 923-928

- [12] Lin SH and Lo CC: Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, Vol. 31, No. 8, 1997, pp. 2051-2056, ISSN: 0043-1354
- [13] Chen Y., Sun Z., Yang Y., Ke Q.: Heterogeneous photocatalytic oxidation of Polyvinyl alcohol in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 142, Issue 1, 2001, pp. 85 – 89
- [14] Kim S., Kim T., Park C., Shin EB.: Electrochemical oxidation of polyvinyl alcohol using a RuO₂/Ti anode. *Desalination*, Vol. 155, Issue 1, 2003, pp. 49-57
- [15] Huang MH, Shih YP, Liu SM: Biodegradation of polyvinyl alcohol by *Phanerochaete Chrysosporium* after pretreatment with Fenton's reagent. *Journal of Environmental Science and Health, part A*, Vol.37, Issue 1, 2002, pp. 29-41
- [16] Larking DM, Crawford RJ, Christie GBY, Lonergan GT: Enhanced degradation of Polyvinyl Alcohol by *Pycnoporus cinnabarinus* after pretreatment with Fenton's reagent. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 65, No.4, 1999, pp. 1798-1800
- [17] Bautista P., Mohedano A.F., Casas J.A., Zozo J.A., Rodriguez J.J.: An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83, pp. 1323-1338, 2008
- [18] Reference Library / Applications: Industrial Wastewater - Fenton's Reagent / Iron-Catalyzed Hydrogen Peroxide. [online] [cit. 16.01.2008]. <http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreagent.html>
- [19] Prousek J.: Advanced oxidation processes for water treatment – chemical processes. *Chem. Listy* 90, 1996, pp. 229 – 237
- [20] Walling C., Kato S.: The oxidation of alcohols by Fenton's reagent. The effect of copper ion. *Journal of the American Chemical Society*, 1971, Vol. 93, pp. 4275 – 4281
- [21] Tang W.Z., Tassos S.: Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. *Water Research*, 1997, Vol. 31, Issue 5, pp. 1117-1125
- [22] Prousek J.: Advanced oxidation processes for water treatment – Photochemical processes. *Chem. Listy* 90, 1996, pp. 307-315

- [23] Luňák S., Vepřek – Šiška J.: Mechanismus termického a fotoinicovaného rozkladu peroxidu vodíku. Chemické listy, svazek 77, 1983, str. 1121-1137

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AOP	Advanced oxidation process - pokročilý oxidační proces
BOD	Biological oxygen demand - biologická spotřeba kyslíku
COD	Chemical oxygen demand - chemická spotřeba kyslíku - CHSK
DOC	Dissolved organic carbon - rozpuštěný organický uhlík
FR	Fenton reaction - Fentonova reakce
IC	Inorganic carbon - anorganický uhlík
PVA	Polyvinyl alkohol
PVAc	Polyvinyl acetát
TC	Total carbon - Celkový uhlík
TOC	Total organic carbon - Celkový organický uhlík

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Vzorec úplně hydrolyzovaného PVA	10
Obr. 2. Schéma mechanismu termické a fotochemické Fentonovy reakce [6].....	19
Obr. 3.: Vliv pH na rychlost Fentonovy reakce [18].....	20
Obr. 4: Závislost absorbance na koncentraci PVA při vlnové délce 660 nm	28
Obr. 5: Odstranění PVA o koncentraci 200mg/l Fentonovou reakcí při 25°C, pH 4 a různých konc. H ₂ O ₂ a Fe ²⁺ (poměr H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ =10:1).....	34
Obr. 6: Odstranění PVA o koncentraci 200mg/l Fentonovou reakcí při 25°C, pH 4, V _{H₂O₂} =0,4 ml a různém poměru. H ₂ O ₂ : Fe ²⁺	37
Obr. 7: Odstranění PVA o koncentraci 200 mg/l Fentonovou reakcí při 25°C, pH 4, V _{H₂O₂} = 0,2 ml a různém poměru PVA : Fe ²⁺	39
Obr. 8: Odstranění PVA o koncentraci 200 mg/l Fentonovou reakcí při 25°C, pH 4, V _{H₂O₂} = 0,2 ml a různém poměru PVA : Fe ²⁺	45
Obr. 9: Odstranění PVA o koncentraci 200 mg/l Fentonovou reakcí při 25°C, pH 4, V _{H₂O₂} = 0,1 ml a různém poměru PVA : Fe ²⁺	48
Obr. 10: Odstranění PVA o koncentraci 200 mg/l Fentonovou reakcí při 25°C, molárním poměru PVA : H ₂ O ₂ : Fe ²⁺ = 1 : 4,44 : 0,11 a různé hodnotě pH	51
Obr. 11: Odstranění PVA Fentonovou reakcí při 25°C, pH = 4, stejném molárním poměru PVA : H ₂ O ₂ : Fe ²⁺ = 1 : 3,56 : 0,36 a různé koncentraci PVA.....	52
Obr. 12: Odstranění PVA Fentonovou reakcí při 25°C, pH = 4, V _{H₂O₂} = 0,4 ml, mol. poměru H ₂ O ₂ : Fe ²⁺ =10:1 a různé koncentraci PVA.....	54
Obr. 13: Závislost produkce CH ₄ v plynné fázi na čase	61

SEZNAM TABULEK

Tab. I: Naměřené hodnoty absorpance kalibračních roztoků PVA.....	27
Tab. II: Parametry měření na GC Agilent 7890.....	29
Tab. III: Příprava pokusů Fentonovy reakce.....	32
Tab. IV: Naměřené hodnoty TOC odfiltrovaných vzorků po Fentonově reakci.....	33
Tab. V: Úbytek TOC odfiltrovaných vzorků po Fentonově reakci.....	33
Tab. VI: Naměřený a vypočtený obsah PVA vzorků po Fentonově reakci.....	35
Tab. VII: Úbytek PVA vzorků po Fentonově reakci.....	35
Tab. VIII: Příprava pokusů pro zkoumání vlivu poměru $H_2O_2 : Fe^{2+}$ na FR.....	36
Tab. IX: Naměřené hodnoty TOC vzorků po FR pro zkoumání vlivu poměru $H_2O_2 : Fe^{2+}$	36
Tab. X: Úbytek TOC vzorků po FR pro zkoumání vlivu poměru $H_2O_2 : Fe^{2+}$	37
Tab. XI: Příprava pokusů pro zkoumání vlivu poměru PVA: Fe^{2+} na FR.....	38
Tab. XII: Naměřené hodnoty TOC vzorků po FR pro zkoumání vlivu poměru PVA : Fe^{2+}	38
Tab. XIII: Úbytek TOC vzorků po FR pro zkoumání vlivu poměru PVA: Fe^{2+}	39
Tab. XIV: Naměřené a vypočtené hodnoty TOC vzorků po FR pro zkoumání vlivu poměru $H_2O_2 : Fe^{2+}$	40
Tab. XV: Příprava pokusů pro zkoumání vlivu poměru PVA: Fe^{2+} na FR.....	41
Tab. XVI: Naměřené a vypočtené hodnoty TOC vzorků po FR pro zkoumání vlivu poměru PVA : Fe^{2+}	42
Tab. XVII: Naměřené a vypočtené hodnoty TOC vzorků po FR (u pokusů 11; 12; 13) pro zkoumání vlivu doby reakce.....	43
Tab. XVIII: Naměřené a vypočtené hodnoty TOC vzorků po FR (u pokusů 6; 14-16) pro zkoumání vlivu doby reakce.....	46
Tab. XIX: Naměřené a vypočtené hodnoty TOC vzorků po FR pro zkoumání vlivu pH.....	49
Tab. XX: Příprava pokusů ke zkoumání vlivu koncentrace PVA.....	52
Tab. XXI: Naměřené a vypočtené hodnoty TOC vzorků po FR pro zkoumání vlivu koncentrace PVA.....	53
Tab. XXII: Příprava pokusů pro zkoumání vlivu koncentrace PVA.....	54

Tab. XXIII: Naměřené a vypočtené hodnoty TOC vzorků po FR pro zkoumání vlivu koncentrace PVA.....	55
Tab. XXIV: Příprava pokusů pro hmotnostně bilancování FR.....	56
Tab. XXV: Naměřené a vypočtené hodnoty TOC vzorků po FR pro hmotnostní bilanci	57
Tab. XXVI: Vypočítaný obsah org. uhlíku ve 100 ml reakčního roztoku a účinnost FR	57
Tab. XXVII: Naměřené hodnoty koncentrace uhlíku při degradaci PVA o C=200mg/l při 25°C, pH 4, V _{H₂O₂} = 0,2 ml, mol. poměru PVA : Fe ²⁺ = 9 : 1.....	58
Tab. XXVIII: Příprava pokusů pro hmotnostně bilancování FR	58
Tab. XXIX: Naměřený a vypočtený obsah CO ₂ a CH ₄	59

EVIDENČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

Sigla (místo uložení diplomové práce)	Ústřední knihovna UTB ve Zlíně
Název diplomové práce	Degradace polyvinylalkoholu (PVA) Fentonovou reakcí
Autor diplomové práce	Bc. Tu Kim Dung
Vedoucí diplomové práce	Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D
Vysoká škola	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Adresa vysoké školy	Mostní 5139, 760 01 Zlín
Fakulta (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	Fakulta technologická, nám. TGM 275, 762 72 Zlín
Katedra (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, nám. TGM 275, 762 72 Zlín
Rok obhájení DP	2009
Počet stran	71
Počet svazků	1
Vybavení (obrázky, tabulky...)	13 obrázků, XXIX tabulek
Klíčová slova	Polyvinyl alkohol, Fentonova reakce, peroxid vodíku, pokročilé oxidační procesy (AOP)