

# Elektrooxidace organických polutantů

Bc. Markéta Beranová

---

Diplomová práce  
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

akademický rok: 2010/2011

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Markéta BERANOVÁ**  
Osobní číslo: **T090594**  
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Téma práce: **Elektrooxidace organických polutantů**

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte dostupnou literaturu a informační zdroje vztahující se k zadanému tématu.
2. Provedte kritickou literární studii o využití elektrochemické oxidace při oxidaci polutantů.
3. Provedte studium elektrooxidace modelové nebo reálné odpadní vody obsahující fenol za použití různých typů elektrod.
4. Optimalizujte podmínky elektrooxidace odpadní vody obsahující fenol.
5. Výsledky kriticky zhodnoťte a formulujte závěry.

Rozsah diplomové práce:  
Rozsah příloh:  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**  
Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Roman Slavík, Ph.D.**  
Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí  
Datum zadání diplomové práce: **14. února 2011**  
Termín odevzdání diplomové práce: **13. května 2011**

Ve Zlíně dne 14. února 2011



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.  
*ředitel ústavu*



Příjmení a jméno: Beranová Markéta

Obor: Inženýrství ochrany životního prostředí

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby<sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3<sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně dne 13. 5. 2011

*Beranová*

<sup>21)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací.

(1) Vysoká škola nevydávalečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>22)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>23)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlíží k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Tato práce se zabývá elektrochemickou oxidací fenolu, který je jedním z předních organických znečišťujících látek v odpadních vodách z různých průmyslových odvětví. Během experimentů, které probíhaly ve vsádkovém i dynamickém uspořádání a kyselém prostředí, byl postupně studován vliv materiálu anody, proudové hustoty a koncentrace fenolu na jeho degradaci. Vyhodnocení výsledků bylo prováděno pomocí spektrofotometrického stanovení v UV oblasti, kde byla prokázána přítomnost benzochinonu jako jednoho z hlavních meziproductů, a cyklické voltametrie, při níž byla srovnávána účinnost materiálu anody a potvrzena vhodnost uhlíkové kompozitní elektrody. Další experimenty tedy dále probíhaly při použití této elektrody a bylo zjištěno, že ve všech případech dochází k odstraňování fenolu s rozdílnou účinností.

**Klíčová slova:** elektrochemická oxidace, fenol, degradace fenolu

## **ABSTRACT**

This thesis focuses on electrochemical oxidation of phenol which is one of the most important organic pollutants present in waste water produced by many different industries. The objective of experiments, which were performed both batch wise and dynamically and in acid environment, was to analyse the influence of the composition of the anode, the current density and the phenol concentration on its degradation. The experiment results were assessed by spectrophotometric analysis of the UV spectrum, which revealed the presence of benzoquinone as one of the main intermediate products, and by cyclic voltammetry, which was used to compare the efficiency of different anode compositions and which proved that the most suitable type of anode was the carbon composite one. Therefore further experiments were performed using this type of electrode and the results suggest that under various conditions the efficiency of phenol degradation is of different level.

**Keywords:** electrochemical oxidation, phenol, phenol degradation

### **Poděkování**

Ráda bych tímto poděkovala svému vedoucímu diplomové práce Ing. Romanu Slavíkovi, Ph.D. za odborné vedení, poskytnutí cenných rad a věnovaný čas, dále pak kolektivu Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí a také Ing. Marku Cimalovi za vstřícné jednání při spolupráci s firmou Deza a. s.

### **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně pod odborným vedením Ing. Romana Slavíka, Ph.D. na Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí a veškeré informace jsem čerpala pouze z literatury uvedené v seznamu.

Současně prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně dne 13. 5. 2011

*Berama Brá /*  
.....



# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 ELEKTROCHEMICKÁ OXIDACE</b> .....	<b>12</b>
1.1 MECHANISMY ELEKTROCHEMICKÉ OXIDACE .....	12
1.2 TYPY ELEKTROD .....	16
<b>2 FENOL</b> .....	<b>18</b>
2.1 CHARAKTERISTIKA, VLASTNOSTI A VÝSKYT FENOLU .....	18
2.2 VYUŽITÍ FENOLU .....	19
2.3 METODY DEGRADACE FENOLU Z ODPADNÍCH VOD .....	20
2.4 ELEKTROCHEMICKÁ OXIDACE FENOLU .....	20
2.4.1 Elektrochemická oxidace v kyselém prostředí .....	21
2.4.2 Elektrochemická oxidace v zásaditém prostředí .....	23
2.4.3 Další způsoby elektrochemické oxidace fenolu .....	25
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>33</b>
<b>3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>34</b>
3.1 CHEMIKÁLIE, MATERIÁLY A PŘÍSTROJE.....	34
3.2 SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ FENOLU .....	34
3.3 SLEDOVÁNÍ OXIDACE FENOLU POMOCÍ CYKlickÉ VOLTAMETRIE.....	36
3.4 POPIS EXPERIMENTÁLNÍHO ZAŘÍZENÍ.....	36
3.4.1 Statické (vsádkové) uspořádání.....	36
3.4.2 Průtočné (dynamické) uspořádání .....	37
<b>4 VÝSLEDKY A DISKUSE</b> .....	<b>39</b>
4.1 SLEDOVÁNÍ OXIDACE FENOLU POMOCÍ UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIE.....	39
4.2 VLIV MATERIÁLU ANODY NA ELEKTROCHEMICKOU OXIDACI FENOLU .....	40
4.2.1 Železná elektroda .....	40
4.2.2 Měděná elektroda .....	42
4.2.3 Uhlíková kompozitní elektroda.....	42
4.3 VLIV KONCENTRACE FENOLU NA ELEKTROCHEMICKOU OXIDACI.....	44
4.4 VLIV PROUDOVÉ HUSTOTY NA ELEKTROCHEMICKOU OXIDACI FENOLU .....	45
4.5 EXPERIMENT S REÁLNOU ODPADNÍ VODOU.....	48
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>50</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>52</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>57</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>58</b>
<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>60</b>

## ÚVOD

Průmyslové procesy jsou zdrojem mnoha sloučenin, které znečišťují všechny složky životního prostředí a mají na něj velmi negativní dopady. Odstraňování těchto nebezpečných látek z podzemních a odpadních vod je jedním z nejdůležitějších témat v oblasti environmentálního výzkumu. [1],[2]

Jedním z nejčastějších organických polutantů v průmyslových odpadních vodách je fenol a obecně fenolické sloučeniny, které byly prohlášeny za nebezpečné znečišťující látky. [1],[3] Odpadní vody obsahující fenoly jsou produkovány v plynárnách, při tepelném zpracování uhlí, při výrobě plastických hmot, aj. [4] V minulosti bylo provedeno mnoho experimentů degradace těchto polutantů prostřednictvím různých technologií a procesů, jako jsou např. fotochemické reakce, adsorpce na aktivní uhlí, biodegradace, elektrochemická oxidace, oxidace ve vodném roztoku vzduchem, kyslíkem a jinými oxidačními činidly. [1],[3]

Vzhledem k pestrému chemickému složení současných odpadních vod, nelze aplikovat univerzální postup pro jejich detoxikaci. Nejvhodnější metodou je biologická degradace znečišťujících látek, není však použitelná pro všechny druhy vod. Proto se používají také fyzikálně-chemické metody (např. filtrace, koagulace), chemické oxidace (aplikace různých oxidačních činidel) a tzv. „Pokročilé oxidační procesy“ AOP's. Bohužel všechny metody mají své určité nedostatky. Od počátku 80. let 20. stol. se výzkum zaměřil také na oxidační elektrochemické technologie, neboť nabízí relativně jednoduché zařízení, automatizaci provozu, vysokou účinnost a především šetrnost k životnímu prostředí. Jejich využití je však stále omezené především kvůli relativně vysoké spotřebě elektrické energie. [2],[5]

Cílem této diplomové práce je posouzení možnosti využití elektrochemické oxidace fenolu při různých experimentálních podmínkách.

## I. TEORETICKÁ ČÁST

## 1 ELEKTROCHEMICKÁ OXIDACE

Vzhledem k environmentálním požadavkům v posledních letech lze pozorovat stále rostoucí zájem o rozvoj inovačních technik v oblasti odstraňování toxických a biologicky nerozložitelných organických polutantů v průmyslových odpadních vodách. [6] Od osmdesátých let 20. stol. je výzkum zaměřen na elektrooxidační procesy jako alternativní řešení mnoha problémů, především z hlediska životního prostředí. Do nedávné doby bylo využití této metody „relativně malé“. Dnes však díky intenzivnímu studiu, které má především zlepšit elektrokatalytickou aktivitu a stabilitu materiálů elektrod a snížit provozní náklady, prodělává elektrochemická oxidace významný vývoj a lze najít i její využití v průmyslové praxi. [5]

Oxidačním činidlem jsou v případě elektrochemické oxidace především hydroxylové radikály, které jsou po fluoru jedním z nejsilnějších oxidovadel. Přestože jde o částice s krátkou dobou života, jejich reaktivita je extrémně vysoká [7]. Tvorba těchto radikálů velmi závisí na povaze materiálu elektrody, přičemž nejvyšší produkce bylo prozatím dosaženo v případě borem dopované diamantové (BDD) elektrody. [8]

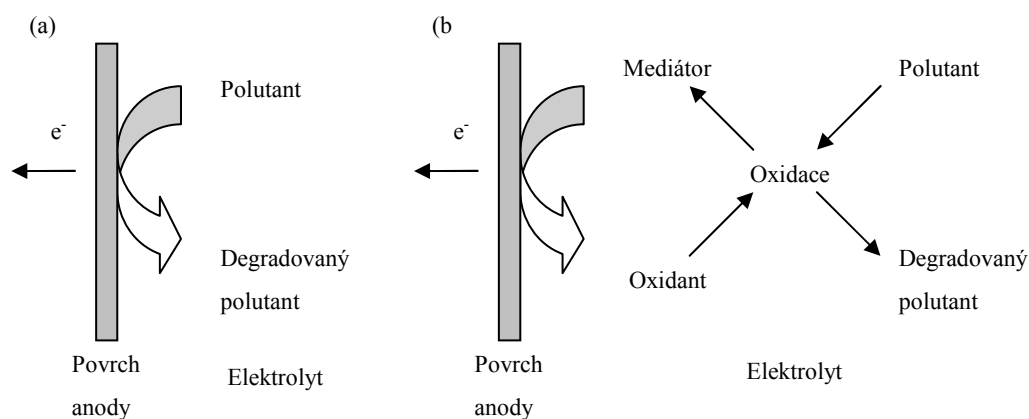
Významným faktorem ovlivňujícím účinnost tohoto procesu je materiál elektrody. Elektroda musí mít vysokou fyzikální a chemickou stabilitu, elektrickou vodivost, katalytickou aktivitu a selektivitu. Důležitá je také proudová hustota, která má vliv na reakční rychlost. Její zvýšení však nemusí nutně vést k efektivnější oxidaci (záleží na materiálu anody) a navíc má za následek nárůst spotřeby energie a tím provozních nákladů. Mezi sledované experimentální podmínky dále patří teplota, pH, použitý elektrolyt a charakter znečišťující organické látky. [9],[10]

### 1.1 Mechanismy elektrochemické oxidace

Elektrochemickou oxidaci můžeme podle reakčního mechanismu rozdělit do dvou základních skupin [5],[9]:

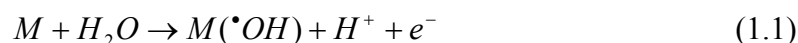
- a) *Přímá oxidace* – oxidace probíhá přímo na povrchu anody prostřednictvím fyzikálně adsorbovaného hydroxylového radikálu nebo chemicky sorbovaného „aktivního“ kyslíku. V tomto případě rozdělujeme elektrody na dva typy: aktivní (uhlík, grafit, IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, Pt) a neaktivní/pasivní (Sn, Sb, SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, BDD).

b) *Nepřímá oxidace* – k oxidaci dochází v roztoku za pomoci elektroaktivní látky, která může být do roztoku přidána (peroxid vodíku, Fentonovo činidlo, chlor, apod.) či je generována z elektrody (anody či katody, záleží na povaze a struktuře materiálu elektrody, experimentálních podmínkách a složení elektrolytu). Organická látka může být oxidována až na  $\text{CO}_2$  a vodu, avšak velmi záleží na složení odpadní vody a vhodném použití oxidačního činidla.



**Obr. 1. Schéma přímé (a) a nepřímé (b) elektrolýzy. [10]**

Při přímé oxidaci závisí mechanismus tvorby oxidačního činidla a samotné degradace znečišťující látky na daném druhu elektrody (zda je aktivní či neaktivní/pasivní). Shodný je první krok, kdy dochází k rozkladu vody za vzniku hydroxylových radikálů dle rovnice:



kde  $M$  značí materiál anody. [5],[9],[10]

U aktivních elektrod povrch silně interaguje s hydroxylovými radikály za tvorby oxidu nebo superoxidu (označený jako  $MO$ ):



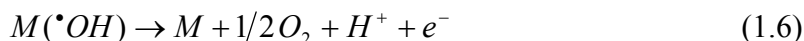
Redoxní pár  $MO/M$  slouží jako prostředník pro selektivní oxidaci organických látek (**reakce 1.3**) a tato reakce konkuruje vedlejší reakci, kdy dochází k rozkladu oxidu za vývoje kyslíku (**reakce 1.4**):



V případě neaktivních elektrod probíhá reakce následovně:

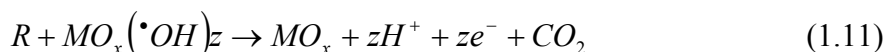
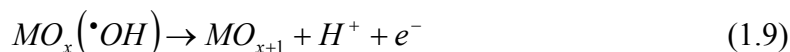
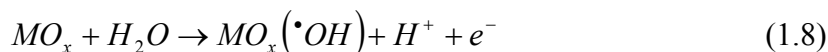


kde  $R$  je organická látka s  $m$  počtem uhlíků bez heteroatomu, která potřebuje  $a = (2m + n)$  atomů kyslíku k celkové mineralizaci na  $CO_2$ . **Reakce 1.5** je konkurenční pro vedlejší reakce hydroxylových radikálů:



Neaktivní elektrody se přímo neúčastní anodické oxidace organických látek a neposkytují žádné katalytické aktivní místo k jejich adsorpci z vodného prostředí. Slouží pouze jako inertní substrát k distribuci elektronů. Při jejich použití je však znečišťující látka kompletně mineralizována vzhledem ke slabé interakci  $M-\cdot OH$  (obecně platí, že čím je tato interakce slabší, tím vyšší je aktivita anody). [9]

V případě, že je anoda tvořena oxidem kovu ( $MO_x$ ), probíhá oxidace dle následujících rovnic:



Výsledkem je opět tvorba selektivních produktů oxidace (**reakce 1.10**) nebo úplná mineralizace organické látky (**reakce 1.11**) a i zde dochází ke konkurenčním reakcím za vývoje kyslíku. [11]-[13]

Kromě „klasické“ elektrochemické oxidace jsou v současné době využívány metody AOP's a MEO:

- *Pokročilé oxidační procesy (AOP's)*

Byly definovány jako „Procesy čištění vod, které zahrnují generaci velmi silného oxidačního činidla (hydroxylových radikálů) v dostatečném množství pro účinnou detoxikaci“. Jedná se o chemické, fotochemické nebo elektrochemické metody degradace organických

polutantů a jsou aplikovány v případech, kdy konvenční oxidační techniky nejsou dostačující, neboť znečišťující látky jsou vůči nim rezistentní či vytvářejí velmi stabilní vedlejší produkty, které mají mnohem vyšší toxicitu než výchozí látky. Kromě využití v oblasti odpadních vod se s AOP's setkáváme při ošetření podzemních vod, říčních sedimentů, sanaci půdy, dezinfekci vody, výrobě ultračisté vody, apod.

Vyznačují se rozmanitostí technologií a oblastí jejich využití, vysokou účinností degradace organických látek a používání ekologicky neškodných a snadno odbouratelných činidel. Při volbě AOP's musí být však bráno v úvahu, že oxidační schopnost se značně sníží při vysokém obsahu organické hmoty ( $> 5,0 \text{ g.l}^{-1}$ ) a musí tak být vynaloženo nadměrné množství potřebných reaktantů. [14]

Nejvíce používané metody jsou oxidace pomocí  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  a Fentonova reakce (Fentonovo činidlo  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ). Dalšími jsou různé heterogenní a homogenní katalýzy v UV nebo VIS oblasti záření, spojení ultrazvuku s jinou technikou a prozatím méně prostudované procesy zahrnující ionizující záření s elektronovými paprsky, mikrovlny a  $\gamma$ -radiolýzu. [14],[15]

Vysokou účinnost dekontaminace jak pitných tak odpadních vod dosahují AOP's ve spojení s elektrochemickými metodami, tzv. „Elektrochemické pokročilé oxidační procesy“ (EAOP's), u kterých může být využit katodický proces generace  $\text{H}_2\text{O}_2$  a Fentonova reakce či přímá anodická oxidace znečišťujících látek (v této souvislosti se používají diamantové elektrody). [14]-[18]

- *Zprostředkovaná elektrochemická oxidace (MEO)*

Tato metoda poměrně jednoduše oxiduje organické látky až na oxid uhličitý a vodu bez vzniku sekundárního znečištění odpadní vody. Jedná se v podstatě o nepřímou elektrolyzu, jejíž principem je oxidace kovových iontů z nižšího do vyššího oxidačního stavu v kyselém prostředí, které pak slouží jako prostředníci při samotné oxidaci organické látky. Jako mediátory jsou obvykle používány ionty přechodných kovů s vysokým redox potenciálem, např. stříbro, cer, mangan či kobalt. [19]-[21]

## 1.2 Typy elektrod

### 1. Elektrody z oxidů kovů

- $\text{PbO}_2$  – je jedním z klasických materiálů elektrod, u kterého byla prokázána kompletní oxidace organických polutantů vzhledem k efektivní tvorbě hydroxylových radikálů. Jedná se o poměrně levné elektrody s velkou plochou povrchu, jednoduché na přípravu a chemicky stabilní. Zvýšení účinnosti elektrody může být dosaženo použitím v kombinaci s Ti, Pt, Fe, Co nebo Bi (např.  $\text{Ti/PbO}_2$ ,  $\text{Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5\text{-PbO}_2$ ).
- rozměrově stabilní elektrody (DSA) – složené ze směsi Ti, Ir, Ru, Sn a Sb (např.  $\text{Ti/Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ ,  $\text{Ti/RuO}_2$ ,  $\text{Ti/IrO}_2$ , apod.). Elektrody se připravují tepelným rozkladem prostřednictvím anorganických či polymerních prekurzorů. Mají vysokou povrchovou plochu, vynikající mechanickou a chemickou odolnost i při vysoké proudové hustotě a v silně kyselém prostředí. Nevýhodou však je poměrně nízká generace hydroxylových radikálů.
- $\text{SnO}_2$  – čistý  $\text{SnO}_2$  je polovodič typu n, při pokojové teplotě se vyznačuje nízkou vodivostí a proto není vhodným materiálem elektrod. Jeho vodivost však může být výrazně zlepšena tím, že se „dopuje“ B, Bi, F, Cl, P a zejména Sb, který je v elektrochemii běžně používaný pro anodickou oxidaci organických látek. [5],[9]

### 2. Kovové elektrody (vybrané příklady)

- Pt – platinové elektrody jsou již dlouhou dobu používány při oxidaci různých organických látek pro své dobré vodivostní vlastnosti a chemickou stabilitu i při vysokých potenciálech. Umožňují však pouze selektivní přeměny látek s nízkou účinností úplné mineralizace.
- Fe, Mn – vzhledem ke svému nízkému potenciálu nejsou vhodné pro úplnou oxidaci organických látek. [5],[9]

### 3. Uhlíkové elektrody

- složené z uhlíkatých materiálů jako je granulované aktivní uhlí, skelný uhlík a grafit. Jsou ekonomicky výhodné, mají vynikající adsorpční vlastnosti a velkou povrchovou plochu, avšak při vyšších potenciálech u nich dochází k povrchové korozi a snižuje se tak jejich životnost. [5],[9]

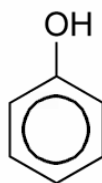


#### 4. Borem dopovaná diamantová elektroda (BDD)

- nový materiál pro přípravu elektrod. Diamantové filmy jsou nanášeny na materiálech z křemíku, wolframu, molybdenu, titanu apod., a aby byly vodivé jsou „dopovány“ atomy boru o různé koncentraci. Množství boru v diamantové vrstvě je přibližně 1000–10 000 ppm. BDD elektrody mají několik technologicky významných vlastností, které je odlišují od běžných elektrod: široký rozsah potenciálu ve vodných či nevodných elektrolytech, chemickou stabilitu i ve velmi agresivních médiích, inertní povrch s nízkými adsorpčními vlastnostmi a jsou účinné při nízké proudové hustotě. Díky těmto vlastnostem dochází ke tvorbě slabě adsorbovaných hydroxylových radikálů, které mineralizují organické látky s vysokou účinností (téměř 100 %). [5],[9] I u této elektrody je prokázáno, že může dojít k poklesu aktivity vzhledem k depozici polymerních adheziv na jejím povrchu (při použití nízkých anodických potenciálů). Nicméně deaktivace není tak výrazná jako u tradičně používaných elektrod a navíc ji můžeme znovu reaktivovat anodickou polarizací při potenciálu  $E > 2,3 \text{ V}$  (vs SHE). [22] BDD elektrody jsou stále ve vývoji s cílem zvýšit jejich robustnost a snížit náklady na zařízení. [23]

## 2 FENOL

### 2.1 Charakteristika, vlastnosti a výskyt fenolu



Obr. 2. Fenol.

Tab. 1. Chemické a fyzikální vlastnosti fenolu. [1]

Molekulární hmotnost [g.mol <sup>-1</sup> ]	94,11
Teplota tání [°C]	40,9
Teplota varu [°C]	181,75
Rozpustnost ve vodě při 20 °C [g/100ml <sub>H2O</sub> ]	9,3
Hustota [kg.m <sup>-3</sup> ]	1070
pK <sub>a</sub>	9,89
Teplota vzplanutí v uzavřené nádobě [°C]	79
Teplota samovznícení [°C]	715

Fenol byl poprvé izolován z černouhelného dehtu v roce 1834 německým chemikem Rungem. Patří mezi aromatické sloučeniny (monohydroxy derivát benzenu), při pokojové teplotě a tlaku je to bílá, krystalická a hygroskopická látka. Barevným se stává v důsledku přítomnosti různých nečistot. Za zvýšené teploty dochází k jeho tavení. Je velmi snadno rozpustný v ethanolu, etheru a v několika polárních rozpouštědlech, stejně jako v uhlovodících a benzenu. Ve vodě má omezenou rozpustnost a chová se jako slabá kyselina. Je charakterizován pronikavou sladkou a lékařskou vůní.

Z hlediska účinků na lidské zdraví se jedná o velmi nebezpečnou chemickou látku, rychle se vstřebává kůží a po kontaktu s pokožkou může způsobovat popáleniny, křeče až smrt. Po jeho požití ohrožuje ledviny, játra, plíce a cévní systém. Pro člověka je smrtelná dávka 1 g fenolu. Nebyl u něj zatím prokázán nekarcinogenní účinek.

Vyrábí se syntézou kumenu a oxidačními procesy, které spočívají v současné syntéze fenolu a acetonu z benzenu, propylenu a kyslíku. Je také přítomen v benzolu a dehtu, které

vznikají při koksování uhlí. Do ovzduší je vypouštěn při spalování fosilních paliv, tabáku a při rozkladu organické hmoty. Fenol je i přírodní složkou mnoha látek (např. čaj, víno, uzeniny). Jako přírodní produkt však nemá dlouhé setrvání (v ovzduší 1-2 dny, ve vodě 9 dnů a v půdě 2-5 dnů).

Nejvýznamnějším problémem v současné době je jeho přítomnost v odpadních vodách z různých průmyslových odvětví, jako jsou rafinérie ( $6-500 \text{ mg.l}^{-1}$ ), koksování ( $28-3900 \text{ mg.l}^{-1}$ ), zpracování uhlí ( $9-6800 \text{ mg.l}^{-1}$ ), výroba petrochemických produktů (až  $1220 \text{ mg.l}^{-1}$ ) a také odpadní vody z výroby olivového oleje. Jinými zdroji jsou farmaceutický průmysl, výrobky ze dřeva, plastů, celulózy a papíru. [1]

**Tab. 2. Limity pro fenoly dle platné legislativy [24],[25]**

Ukazatel		Limit	Poznámka
Emisní standard přípustné hodnoty znečištění pro odpadní vody		$1 \text{ mg.l}^{-1}$	pro výrobu koksárenských produktů
Imisní standard přípustného znečištění povrchových vod		$0,5 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$	požadavky pro užívání vody na vodárenské účely
		$5 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$	obecné požadavky
Ohlašovací práh podle IRZ pro úniky do:	ovzduší	-	ohlašovací povinnost při překročení uniklého množství do jednotlivých složek životního prostředí
	vody	$20 \text{ kg/rok}$	
	půdy	$20 \text{ kg/rok}$	

## 2.2 Využití fenolu

Jako čistá látka je používán pro dezinfekci, přípravu některých krémů a mýdel. Využití má také v medicíně jako lokální anestetikum. Jeho největší použití je však k výrobě fenolických pryskyřic, jako je fenol-formaldehydová pryskyřice (bakelit). Fenol můžeme přeměnit na xylenoly, alkylfenol, chlorfenol, anilin a další produkty na výrobu povrchově aktivních látek, hnojiv, výbušnin, barev a nátěrů, pryžových a plastových změkčovadel atd. Je také stavebním prvkem pro syntézu léčiv, jako je např. aspirin. [1],[14]

### 2.3 Metody degradace fenolu z odpadních vod

K odstranění fenolu z odpadních vod bylo již navrženo mnoho technologií, jako je extrakce, mokrá oxidace, adsorpce na aktivní uhlí, ozonizace, fotokatalytická a elektrochemická oxidace, apod. [1],[2],[26] Pro zvýšení účinnosti degradace je v praxi používána kombinace některých uvedených metod. Výhodné je např. UV záření s chemickou oxidací (spojení ozonizace s fotokatalytickou oxidací), Fentonova reakce s ultrazvukem, různé oxidační procesy s následným biologickým rozkladem, adsorpce na oxid hlinitý za elektrického výboje, atd. [1] Naopak nevhodná je biologická degradace, neboť fenoly obecně jsou vůči běžným mikroorganismům rezistentní a toxické i při velmi malých koncentracích. [26]

V průmyslové praxi se k čištění velkých objemů odpadních vod obsahující fenoly nejčastěji používá jejich extrakce z vodných roztoků pomocí organických rozpouštědel (benzen, diethylether, fenosolvan, apod.), kdy výsledné koncentrace bývají řádově v desítkách  $\text{mg.l}^{-1}$ . Proces extrakce je však rušen přítomností amoniaku a sloučenin síry (sulfidy, sulfan), které se musí předem odstranit nejčastěji stripováním [4].

Při výběru vhodné metody musíme především brát na zřetel koncentraci fenolu v odpadní vodě a přítomnost dalších znečišťujících látek. V neposlední řadě je důležitý také ekonomický aspekt. [1]

### 2.4 Elektrochemická oxidace fenolu

První zmínky o elektrochemické oxidaci fenolu a fenolických sloučenin uvádí již McKinney v roce 1960. V roce 1975 Dabrowski a kolektiv používají pilotní zařízení pro likvidaci fenolických odpadních vod, které však nebylo komerčně využíváno vzhledem k malé míře oxidace a nízké účinnosti. Největší pozornost je této problematice věnována od 80. let 20. stol., kdy se např. Sharifian, Gattrell, Kirk, Comninellis, a další zabývali rozkladem fenolu za použití různých druhů elektrod, jako je Pt,  $\text{PbO}_2$ , elektroda ze skelného uhlíku, apod., ale setkali se s mnoha problémy, které snižovaly efektivitu tohoto procesu. Také se začínají používat elektrody připravené depozicí tenkých vrstev oxidů kovů na kovové elektrody (např.  $\text{Ti/IrO}_2$  a  $\text{Ti/SnO}_2$ ), které zvyšují účinnost oxidace. [27]-[29]

Jak je uvedeno výše, materiál anody má obecně na čištění odpadních vod významný vliv, neboť určuje reakční mechanismus a účinnost elektrochemické oxidace znečišťující

látky. Např. bylo prokázáno, že na Pt anodě sice dochází k oxidaci fenolu na organické kyseliny, ale se značnou ztrátou aktivity elektrody, zatímco kompletní oxidace na  $\text{CO}_2$  bez poklesu účinnosti lze dosáhnout použitím  $\text{PbO}_2$  anody. To je způsobeno rozdílem v potenciálu vývoje kyslíku (přepětím elektrody) u jednotlivých anod. Proto je nutný v této oblasti další výzkum. [30]

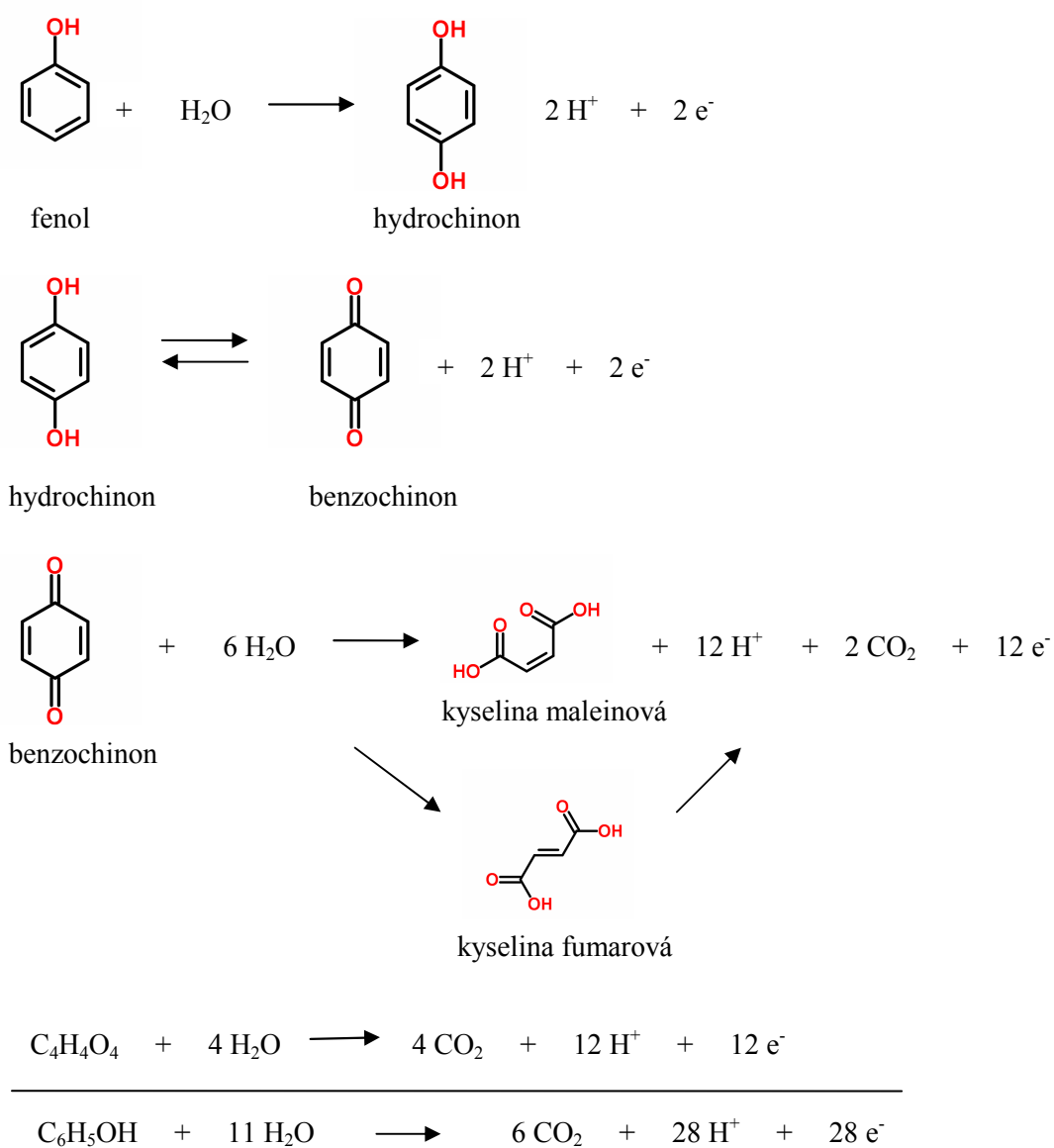
Ačkoli organické látky z odpadních vod mohou být účinně degradovány elektrochemickými metodami až na  $\text{CO}_2$ , kompletní oxidace fenolu je v některých případech z praktického hlediska neekonomická vzhledem k vysoké spotřebě energie. Postačuje tak jeho částečná oxidace na alifatické produkty, které jsou dále biologicky rozložitelné ( $\text{EC}_{50} < 3 \text{ mg.l}^{-1}$ ). [3],[9],[26] Při použití nevhodných experimentálních podmínek však může dojít pouze ke změně chemické struktury na jiné aromatické produkty (především chinony), které jsou z hlediska toxicity nebezpečnější než fenol. [26],[28],[30]

#### 2.4.1 Elektrochemická oxidace v kyselém prostředí

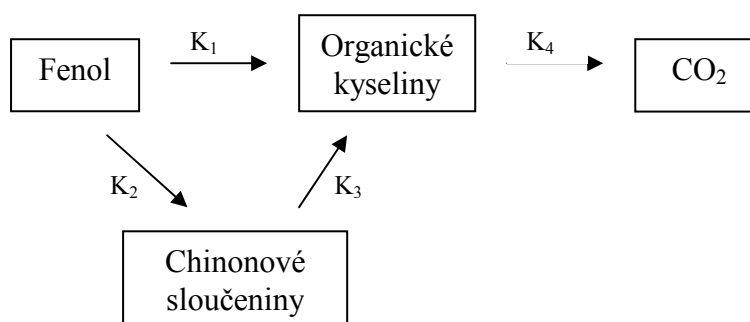
V kyselém prostředí je fenol za vhodných experimentálních podmínek oxidován na hydrochinon (či katechol), benzochinon, kyselinu maleinovou, kyselinu fumarovou a oxid uhličitý, jak je uvedeno na **Obr. 3**. [22],[23],[26],[27],[30] Někteří autoři však také uvádějí, že může dojít ke vzniku polymerních produktů (záleží na pH roztoku a na rychlosti oxidace chinonových sloučenin na organické kyseliny), které jsou tvořeny především v zásaditém prostředí. [30]

Degradace fenolu probíhá následovně: 1. oxidace fenolu na další aromatické alkoholy nebo chinony; 2. otevření aromatického kruhu a tvorba organických kyselin; 3. mineralizace vzniklých kyselin na  $\text{CO}_2$ . [26],[30]

Na základě výsledků řady prací bylo zjištěno, že sled reakcí nemusí být nutně v tomto pořadí. U některých prací je rozdíl ve tvorbě chinonových sloučenin a organických kyselin (ty jsou navíc přítomny v roztoku již od samého počátku). Byl tak navržen a otestován model možné oxidace fenolu, ve kterém je také zahrnuta možnost jeho přímé oxidace na organické kyseliny (**Obr. 4**). [26]



**Obr. 3. Schéma kompletní mineralizace fenolu. [27]**



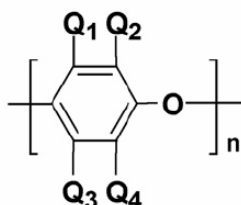
**Obr. 4. Možné způsoby oxidace fenolu v kyselém prostředí,**

kde  $K_i$  ( $i=1, 2, 3, 4$ ) je rychlostní konstanta [ $\text{min}^{-1}$ ]. [26]

Bylo zjištěno, že s rostoucí počáteční koncentrací fenolu ( $100\text{--}400\text{ mg.l}^{-1}$ ) se  $K_1$  zvyšuje, zatímco  $K_2$  pozvolně a  $K_3$  prudce klesá. Počáteční koncentrace fenolu tedy ovlivní rychlost jeho degradace jen nepatrně, avšak čím je vyšší, tím je tvořeno větší množství benzochinonu a jeho odstraňování je pak mnohem pomalejší. [26] Obecně můžeme také říci, že rychlost otevření aromatického kruhu a oxidace kyseliny maleinové (buď přímo na kyselinu šťavelovou, nebo na řadu dílčích organických kyselin včetně jantarové, malonové a octové) jsou limitujícími kroky elektrooxidace fenolu. [30]

#### 2.4.2 Elektrochemická oxidace v zásaditém prostředí

V zásaditém prostředí dochází k vytvoření polymerního filmu na povrchu anody, který je tvořen převážně z polyfenolu, jehož molekulární struktura je ukázána na **Obr. 5**:

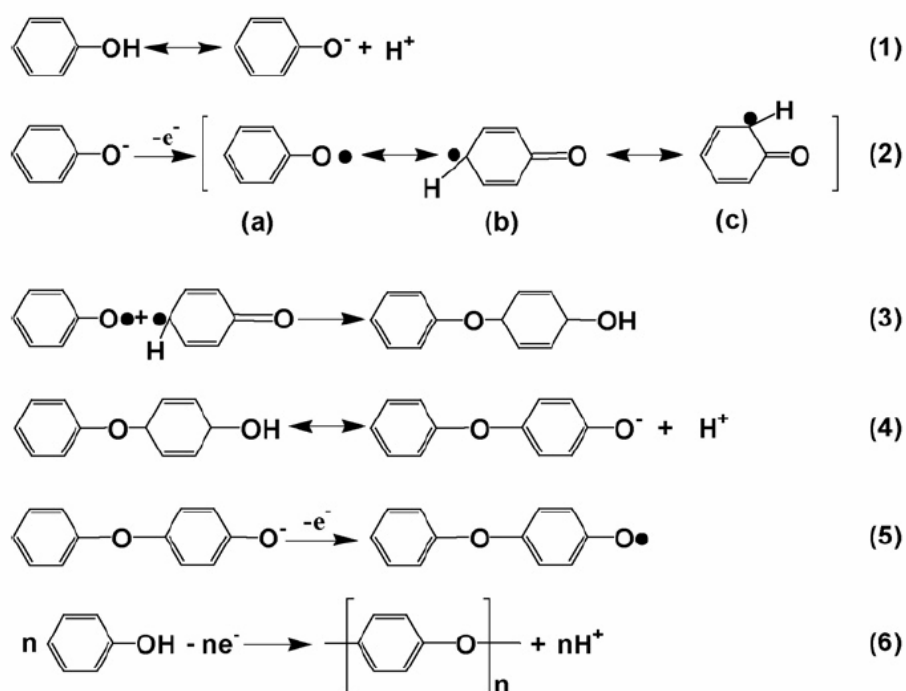


**Obr. 5. Molekulární struktura polyfenolu.**

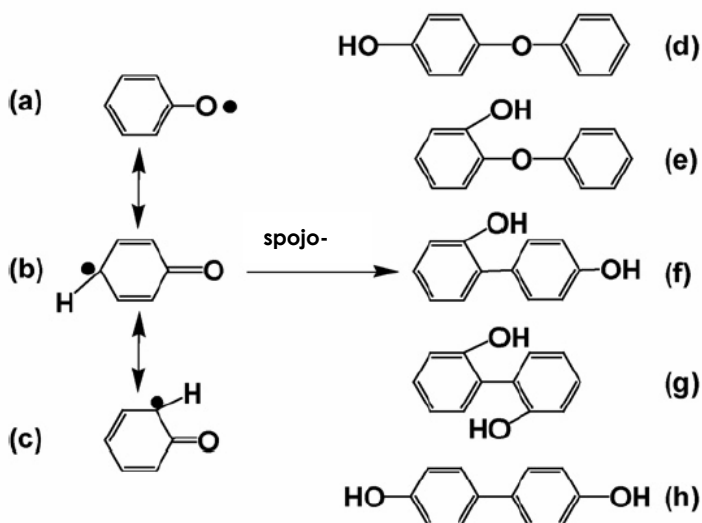
kde  $Q_{1-4}$  může být vodík nebo jiný substituent.

Bruno a Dubios navrhli mechanismus anodické elektropolymerace fenolu, která zahrnuje oxidaci fenolu, tvorbu fenolických radikálů a následné spojení těchto radikálů. Navrhovaný mechanismus byl dokončen jinými vědci a je znázorněn na **Obr. 6**. [29]

Ve vodném prostředí disociuje fenol na fenolátové anionty a kationy vodíku (1). Anionty se elektrickou přitažlivostí pohybují směrem k anodě, vstoupí do elektrické dvojvrstvy, ztratí jeden elektron a při správném potenciálu anody tvoří fenoxyl radikály (2). Tyto radikály mají tři odlišné izomery (a, b, c), které se navzájem párují a vytváří dimery. V bodě (3) je ukázán dimer, který vzniká konjugací izomeru (a) a (b). Dimery si zachovávají vlastnosti fenolu a mohou tvořit dimerové anionty a vodíkové kationty (4). Anionty opět ztrácí elektrony vůči anodě a vytváří dimerní radikály (5), které mohou reagovat s jinými radikály, a vzniká polymer. V tomto procesu je tedy  $n$  množství monomerů fenolu polymerováno se ztrátou  $n$  elektronů a vytvořením  $n$  množství vodíkových kationtů (6). Polyfenolová vrstva tak neustále roste, dokud jí není pokryta celá plocha elektrody a tím se proces postupně zastaví. [23],[29]


**Obr. 6. Schéma anodické polymerace fenolu.**

Existují různé druhy fenoxyl dimerů jako výsledek vazby C-O a C-C přes ortho-para nebo ortho-ortho polohu:


**Obr. 7. Vznik fenoxyl dimerů.**

Dimery (e) jsou původci postranního řetězce pozorovaného v elektropolymeračních procesech. Dimery (f), (g), (h) si ponechávají větší množství hydroxylových skupin ve struktuře a dále se oxidují na benzochinon.



I při polymeraci fenolu dochází u anody k oxidaci vody. Meziprodukty této reakce jsou hydroxylové radikály a peroxidy kovů s vysokou chemickou aktivitou a silnými oxidačními vlastnostmi a jejich následnou oxidací dochází k vývoji kyslíku. Oxidace vody je konkurenční reakcí elektropolymerace a způsobuje pokles její účinnosti. Na druhou stranu však vytvořené hydroxylové radikály a peroxidy mohou být užitečné pro zvýšení přilnavosti polyfenolů na povrchu anody díky svým adsorpčním vlastnostem.

V oblasti čištění odpadních vod je tvorba tohoto polymerního filmu nežádoucí (deaktivuje anodu). Nachází však jiné uplatnění. Již v roce 1967 si nechal Borman patentovat použití polymerního filmu (vytvořeného během oxidace fenolu) jako ochranu proti korozi kovů. Není však vhodný jako svrchní nátěr a je nutno zlepšit jeho mechanické vlastnosti např. přidávkem vhodných látek do elektrolytu (experimentální práce s biologickými enzymy). [29]

### 2.4.3 Další způsoby elektrochemické oxidace fenolu

Comninellis zřejmě jako první použil při elektrochemické oxidaci fenolu Pt a DSA elektrody (Ti/IrO<sub>2</sub>, Ti/PbO<sub>2</sub>) a z jeho výsledků je patrné, že tyto tradičně používané elektrody vykazují poměrně nízkou výkonnost, zatímco elektrody jako např. Ti/SnO<sub>2</sub> poskytují nejen vysokou efektivitu, ale také téměř kompletní odstranění organicky vázaného uhlíku. [31]

Ma a kolektiv [2] se zabývali elektrokatalytickou oxidací fenolu za použití katalyzátoru složeného ze síranu železitého a manganistanu draselného absorbovaných na aktivním bentonitu, který v kyselém prostředí vykazuje vysokou účinnost vzhledem ke své velké povrchové ploše a konstrukčním vlastnostem. Při experimentu byly použity grafitové elektrody, jako elektrolyt Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a byla postupně přidávána určitá množství katalyzátoru s cílem najít optimální dávku KMnO<sub>4</sub> a Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro zvolenou proudovou hustotu 55-65 mA.cm<sup>-2</sup>, koncentraci fenolu 520 mg.l<sup>-1</sup> a počáteční pH=5. Vzhledem ke vhodně zvoleným pracovním podmínkám se zde také uplatňuje Fentonova reakce, která přispívá k oxidaci fenolu. Také oxidační schopnost manganistanového iontu je v kyselém prostředí vyšší než v zásaditém. Během elektrolýzy však postupně narůstala hodnota pH a tím došlo ke zpomalení procesu.

Autoři Wang a kolektiv [3] studovali elektrokatalytickou účinnost vícevrstevných elektrod z oxidů kovů na degradaci fenolu. Elektrody byly připraveny metodou tepelného

rozkladu titanu, na němž je nanese tenká vrstva oxidu kovu ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_x$  a  $\text{RuO}_2$ ) a ke zvýšení životnosti elektrody byla přidána mezivrstva obsahující  $\text{SnO}_2$  a  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (z polymerního prekurzoru):  $\text{Ti/SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ ,  $\text{Ti/SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{MnO}_x$  a  $\text{Ti/SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2 + \text{PbO}_2$ . Mezivrstvy  $\text{SnO}_2$  a  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  hrají také důležitou roli při spojení titanového podkladu a aktivní vrstvy, přičemž brání pronikání elektrolytu a nedochází tak ke tvorbě nevodivého  $\text{TiO}_2$ . K experimentu byla použita syntetická odpadní voda o koncentraci fenolu  $200 \text{ mg.l}^{-1}$ , jako elektrolyt  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , katodou byla měděná deska a elektrolýza probíhala ve voltametrickém tříelektrodevém systému při proudové hustotě  $15 \text{ mA.cm}^{-2}$  po dobu 3 hodin. Roztok byl po celou dobu experimentu neustále homogenizován a umístěn ve vodní lázni při teplotě  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

U elektrody  $\text{Ti/SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$  byla prokázána nejvyšší reakční rychlost degradace fenolu, což je dáno především jejím velkým specifickým povrchem a je tedy z těchto tří elektrod nejvhodnější. Navíc jsou u ní omezeny vedlejší radikálové reakce za tvorby kyslíku (viz reakce 6 a 7), který představuje nežádoucí ztrátu výkonu elektrody a snižuje celkovou proudovou účinnost. Při použití elektrody  $\text{Ti/SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2 + \text{PbO}_2$  byla rychlost oxidace nejnižší.

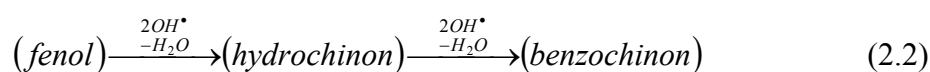
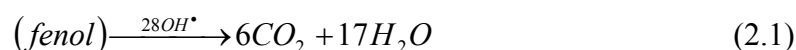
Mahmound a Ahmed [6] studovali elektrokatalytickou oxidaci fenolu za použití  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  kompozitní elektrody. Na měkké oceli (obsahující C, Si, Mn, P a S) byla termickou metodou vytvořena kompozitní vrstva  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  (ze síranu nikelnatého, chloridu amonného, citronanu sodného a oxidu hlinitého). Následně byly provedeny experimenty ke zjištění vhodných provozních podmínek. Nejvyšší katalytické účinnosti bylo dosaženo v čase 20 minut při počáteční koncentraci fenolu v rozmezí  $100\text{-}1500 \text{ mg.l}^{-1}$ , proudové hustotě  $40 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $\text{pH}=3$ , teplotě  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a za použití  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$  jako elektrolytu. Vzhledem ke zvolenému  $\text{pH}$  a složení elektrolytu se zde opět uplatňuje Fentonova reakce, která výrazně přispěla k úplné degradaci fenolu.

Mao a kolektiv [17] prováděli elektrochemickou oxidaci fenolu v přítomnosti železitých iontů a UV záření za využití katodického procesu, který může být využit pro zlepšení účinnosti degradace. Dochází ke generaci  $\text{H}_2\text{O}_2$ , který dále reaguje s  $\text{Fe}^{3+}$  (Fentonova reakce). UV záření má také pozitivní vliv na úbytek TOC v roztoku a zvyšuje tak celkovou účinnost elektrochemické oxidace. Jako katoda byla použita slitina  $\text{Ti}/0,3\text{Mo}/0,8\text{Ni}$ , anoda  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$ , koncentrace fenolu  $200 \text{ mg.l}^{-1}$ , počáteční  $\text{pH}$  roztoku  $\text{pH}=2$ , elektrolyt  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

(0,1 mol.l<sup>-1</sup>) a koncentrace železitých iontů v rozmezí 50 – 200 mg.l<sup>-1</sup>. Nejvyšší podíl odstranění (81%) za těchto podmínek byl zjištěn při 50 mg.l<sup>-1</sup> Fe<sup>3+</sup>.

Autoři Balaji, Matheswaran a kolektiv [19]-[21] se postupně v několika odborných publikacích věnují zprostředkované elektrochemické oxidaci v souvislosti s degradací fenolu. Anodou byla Ti/IrO<sub>2</sub> elektroda a jako mediátory byly použity ionty stříbra a ceru. Vzhledem k tomu, že stříbrné ionty velmi snadno vytvářejí v roztoku sraženiny (zejména pokud odpadní voda obsahuje chlorované látky), přistoupili autoři převážně k experimentům s cerem, který lze také jednoduše regenerovat a znovu bez větší ztráty použít. Za vhodných provozních podmínek (10 A, 80 °C, 3 M HNO<sub>3</sub>, [Ce<sup>3+</sup>+Ce<sup>4+</sup>] = 1 M) docházelo k efektivní oxidaci Ce<sup>3+</sup> na Ce<sup>4+</sup>, který dále oxidoval fenol až na oxid uhličitý a vodu. Bylo také zjištěno, že degradace probíhá nejrychleji v počáteční fázi (během prvních 10-ti minut). Při koncentraci fenolu 250 ppm bylo po 3 hodinách dosaženo téměř úplné mineralizace a s jeho zvyšující se koncentrací (500 a 2000 ppm) byla pozorována menší účinnost procesu. Problémem v tomto případě je však tvorba plynů NO<sub>x</sub> během redukce HNO<sub>3</sub> (elektrolyt) a proto byla použita také methanosulfonová kyselina. Výsledky ukázaly, že její použití je mnohem méně škodlivé se stejnou účinností degradace fenolu, avšak bylo potřeba udržovat vyšší napětí článku a tím se zvyšují ekonomické náklady procesu.

Iniesta a kolektiv [22] studovali elektrochemickou oxidaci fenolu v kyselém prostředí v přítomnosti BDD elektrody pomocí cyklické volumetrie. Výsledky ukazují, že v oblasti potenciálu  $E < 2,3$  V vs SHE (oblast stability vody) je na povrchu elektrody tvořen polymerní film, který snižuje její aktivitu, zatímco v oblasti potenciálu  $E > 2,3$  V vs SHE (oblast rozkladu vody) se nepřímými oxidačními reakcemi generují aktivní meziprodukty (hydroxylové radikály), které mohou tomuto znečištění zabránit. V závislosti na experimentálních podmínkách dochází buď k úplné oxidaci fenolu až na CO<sub>2</sub> (při vysoké proudové hustotě a nízké koncentraci fenolu) nebo pouze k jeho částečné oxidaci na jiné aromatické sloučeniny (při nízké proudové hustotě a vysoké koncentraci fenolu):



Z voltametrických křivek bylo zjištěno, že anodický proudový pík odpovídající oxidaci fenolu je při 1,67 V. Se zvyšujícím se počtem cyklů dochází k poklesu anodického proudu téměř na nulu (po pěti cyklech).

Tahar a Savall [23] se zabývali elektrochemickou oxidací fenolu v zásaditém prostředí za tvorby polymeru. Reakce probíhala podle prvního řádu (stejně jako v kyselém prostředí). Experimenty byly uskutečněny při počátečním pH roztoku pH=13, proudové hustotě  $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a konstantní teplotě  $86 \text{ }^\circ\text{C}$  s využitím řady materiálů elektrod (Ti/IrO<sub>2</sub>, Pt a Ta/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>). Vytvořený polymer byl následně vysrážen snížením hodnoty pH, odfiltrován z roztoku a následně byla provedena jeho analýza na HPLC rozpuštěním v NaOH. Z výsledků je patrné, že neobsahuje žádné aromatické či alifatické meziproducty oxidace fenolu. Bylo prokázáno, že koncentrace fenolu se snižuje a polymerní film nezpůsobuje úplnou deaktivaci anod vzhledem k použité vyšší teplotě, kdy jsou tyto polymery propustnější.

Boudenne a kolektiv [27] prováděli oxidaci fenolu v průtokové elektrochemické cele pomocí perforované Ti/Pt anody za použití uhlíkových sazí jako katalyzátoru. Saze mají na oxidaci pozitivní účinky, neboť jsou vodivé (slouží jako katalyzátor přestupu elektronu) a umožňují adsorpci fenolu na svém povrchu. Koncentrace uhlíkových sazí také ovlivňuje složení meziproductů.

Elektrochemický článek byl tvořen ze soustavy 21 Ti/Pt mřížek, které byly střídavě polarizované a odděleny od sebe silikonovými podložkami. Byl sledován účinek koncentrace uhlíkových sazí (v rozmezí 0 až  $4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ), vliv použitého proudu (0, 10, 20 A) a také identifikovány meziproducty oxidace. Při vhodně zvolených experimentálních podmínkách (počáteční koncentrace fenolu  $1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , koncentrace uhlíkových sazí  $4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ , proud 10 A, průtok  $10 \text{ ml}\cdot\text{s}^{-1}$ , teplota  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) byla získána 100 % účinnost degradace fenolu na chinony v reakční době 15 minut a jejich následná přeměna až na oxid uhličitý a vodu pak v dalších 10-ti minutách, bez detekce vedlejších produktů jak v roztoku tak adsorbovaných na sazích. Byl také proveden experiment s roztokem fenolu bez uhlíkových sazí (pouze Ti/Pt elektroda, HNO<sub>3</sub> jako elektrolyt) a bylo prokázáno, že dochází k přeměně fenolu na benzo-chinon, avšak nedochází k jeho úplné oxidaci na oxid uhličitý a vodu (sledováno po dobu 8 hodin). Tento jev byl pozorován již v dřívějších pracích a byl vysvětlen vytvořením pasivní vrstvy na elektrodách. K deaktivaci také přispívají chinony, které silně adsorbují na povrchu Pt elektrody.

Awad a Abuzaid [28] zkoumali vliv pH a proudu na oxidaci fenolu za použití grafitových anod a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jako elektrolytu po dobu 5 měsíců, kdy nedocházelo ke zhoršení kvality grafitových lůžek. Bylo prokázáno, že účinnost odstranění fenolu se zvyšuje s rostoucím proudem (v rozsahu 0 až 2,2 A), avšak míra zvýšení se postupně snižuje, což je přičítáno aktivní ploše grafitu jako limitujícím faktoru oxidační reakce. Nejvhodnější je tedy oxidace při 1,0 až 1,2 A. Z experimentů s různou počáteční hodnotou pH (pH=0,2 a 0,5) vyplývá, že procento úplného odstranění fenolu na  $\text{CO}_2$  je mírně vyšší u pH=0,2 u všech použitých proudů.

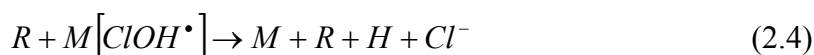
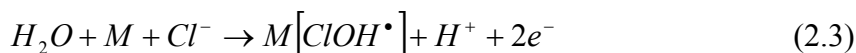
Li a kolektiv [30] prováděli srovnání tří druhů elektrod (Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, Ti/RuO<sub>2</sub> a Pt) na účinnost degradace fenolu. Za daných experimentálních podmínek (počáteční koncentrace fenolu 490 mg.l<sup>-1</sup>, proudová hustota 20 mA.cm<sup>-2</sup>, pH=5, elektrolyt Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bylo nejlepších výsledků dosaženo u Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, dále pak Pt a nakonec Ti/RuO<sub>2</sub> elektrody. Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb poskytuje navíc poměrně rychlou kompletní mineralizaci fenolu až na  $\text{CO}_2$ , zatímco u ostatních uvedených elektrod docházelo k hromadění aromatických meziproductů, které se jen obtížně rozkládaly na organické kyseliny.

Singh a kolektiv [31] použili pro elektrooxidaci fenolu binární Pd-1%Ni/Ti kompozitní elektrodu. Oxidace probíhala v kyselém prostředí  $\text{H}_2\text{SO}_4$  při proudové hustotě 5 mA.cm<sup>-2</sup>, teplotě 25 °C a různých koncentracích fenolu (0,5-5 mM). Výsledky ukazují, že tato elektroda je poměrně stabilní a nepodléhá deaktivaci oxidačními meziproducty.

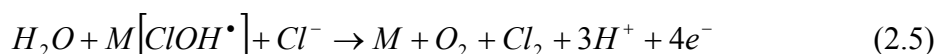
Autoři Skrowroński a Krawczyk [32] studovali elektrochemickou aktivitu regenerovaných expandovaných grafitových elektrod po jejich vyčerpání při oxidaci fenolu v alkalickém prostředí. Během oxidace dochází k výraznému poklesu účinnosti anody vzhledem k jejímu zanesení pasivní oligomerní vrstvou. Bylo však prokázáno, že po tepelné regeneraci použitých elektrod při teplotě 400 °C (2-3 hodiny) je elektroaktivita mnohem vyšší než při jejich prvotním použití, jelikož na povrchu dojde k vytvoření nových funkčních skupin, které obsahují kyslík a zlepšují tak proces oxidace.

Chatzisyneon a kolektiv [33] studovali elektrochemickou oxidaci roztoku fenolu na Ti/IrO<sub>2</sub> anodě v kyselém prostředí  $\text{HClO}_4$  pomocí cyklické voltametrie. Při degradaci 10 mM roztoku fenolu byl zjišťován vliv teploty (30, 60, 80 °C) a vliv přidávaných elektroaktivních iontů do základního elektrolytu ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  o koncentraci 3,5 a 35 mM) za galvanostatických podmínek 50 mA.cm<sup>-2</sup>.

Z experimentů za použití různých elektroaktivních iontů bylo zjištěno, že  $\text{SO}_4^{2-}$  nemá na oxidaci téměř žádný vliv a  $\text{Br}^-$  ji spíše inhibuje.  $\text{Cl}^-$  má pozitivní efekt (pouze v kyselém prostředí), který je výraznější při vyšší koncentraci (35 mM). Jeho účinek je spojen s tvorbou chlorhydroxylových radikálů, které oxidují organické látky ( $R$ ):



Reakcí mezi vodou a těmito radikály v okolí anody ( $M$ ) může také vzniknout volný chlór, který působí jako oxidant:



Kompletní přeměny fenolu (10 mM) bez přidaných iontů bylo dosaženo za  $37 \text{ Ah.l}^{-1}$  při  $80^\circ\text{C}$ , zatímco v přítomnosti 35 mM  $\text{Cl}^-$  to bylo již pouze  $10 \text{ Ah.l}^{-1}$ . Nejedná se však o úplnou oxidaci fenolu na  $\text{CO}_2$ , ale pouze na aromatické meziproducty 1,4-benzochinon, hydrochinon a pyrokatechol. Otevření aromatického kruhu a tvorba organických kyselin byla pozorována až po mnohem delší době. Je však nutno připomenout, že velké množství  $\text{NaCl}$  přidávaného do roztoku může vést ke zvýšení toxicity odpadní vody vzhledem ke tvorbě organochlorovaných sloučenin (např. 2-chlorfenol, 4-chlorfenol, 2,4-dichlorfenol a 2,4,6-trichlorofenol), a proto musí být tato varianta v konkrétních případech pečlivě zvažena.

Kong a kolektiv [34] prováděli katalytickou oxidaci fenolu pomocí expandované grafitové elektrody minerálem palygorskite (krystalický hydratovaný křemičitan hlinito-hořečnatý). Tento minerál je přirozeným nanostrukturním materiálem s reaktivním povrchem pro tvorbu OH radikálů a byla u něj prokázána adsorpce fenolu vzhledem k jeho velkému specifickému povrchu. Příprava této elektrody (směs expandovaného grafitu, parafinu a palygorskite) je velmi jednoduchá a může tak sloužit jako jednorázové zařízení pro katalytickou oxidaci. Experimenty byly provedeny v zásaditém prostředí při  $\text{pH}=12$ , odvzdušněny probubláváním dusíkem a jako elektrolyt byl použit  $\text{NaCl}$ . Elektroda vykazovala dobrou stabilitu a elektrochemickou účinnost.

Sathish a Viswanath [35] studovali elektrochemickou oxidaci fenolu pomocí grafitové elektrody jako anody a platinové jako katody, které se nacházely v oddělené prostoru. Při počáteční koncentraci fenolu  $200 \text{ mg.l}^{-1}$  bylo po 40 h elektrolýzy při konstantním potenciá-

lu 5 V a v prostředí NaCl dosaženo jeho odstranění na  $10 \text{ mg.l}^{-1}$ . Zároveň docházelo částečně k pasivaci uhlíkové anody tenkou vrstvou polyfenolů a ke tvorbě chlorovaných meziproduktů (p-chlorfenol), což má negativní vliv pro použití této metody.

Dulal a kolektiv [36] použili k elektrooxidaci fenolu elektrodu z uhlíkových vláken, na kterou byly elektrolytickou depozicí nanoseny nanočástice platiny o velikosti 10-300 nm. Uhlíková vlákna byla vybrána jako podpůrný materiál z důvodu vysoké plochy povrchu a vzhledem k jejich komerční dostupnosti jsou obecně velmi často používána jako nosiče katalyzátoru. Katalytická účinnost nanočástic Pt je závislá na jejich velikosti, tvaru a disperzi na nosiči a byla testována na oxidaci fenolu a methanolu. Experimenty s 10 mM roztokem fenolu byly prováděny v prostředí fosfátového pufru (pH=7) pomocí cyklické voltametrie a bylo zjištěno, že s použitím nanočástic platiny probíhá oxidace třikrát rychleji než v případě pouhých uhlíkových vláken bez přídavku katalyzátoru. Dochází však postupně ke znečištění elektrody polymerními produkty.

Ke zlepšení elektrochemické aktivity v procesu oxidace fenolu využili Krawczyk a Skowroński [37] expandovanou grafitovou elektrodu, která byla upravena směsí koncentrovaných kyselin  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  a následně tepelně zpracována při teplotě  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vyhodnocování prováděli pomocí cyklické voltametrie s 0,1 M roztokem fenolu v prostředí 0,5 M KOH. Díky změnám v chemickém složení povrchu elektrody a zvýšení specifické plochy povrchu bylo dosaženo značného nárůstu její účinnosti, avšak pouze v prvním cyklu oxidace, neboť poté došlo k inaktivaci anody vzhledem k tvorbě oligomerních vedlejších produktů.

Je známo, že platinová elektroda během elektrooxidace fenolu ztrácí aktivitu, jelikož se na jejím povrchu adsorbují meziproducty oxidace a po delší době vzniká polymerní film. Její deaktivaci a následnou regeneraci se zabývali Fino a kolektiv [38]. Provedli také srovnání s jinými druhy elektrod jako je  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Ti/IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  a elektroda z aktivního uhlí v prostředí různých elektrolytů ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Experimenty ukázaly, že regenerace Pt elektrody lze dosáhnout anodickou polarizací v prostředí chloridů nad 1,1 V (vs  $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ ), avšak za vzniku škodlivých chlorovaných uhlovodíků. U ostatních elektrod k inaktivaci nedošlo a také bylo dosaženo nižší degradace fenolu. Na druhou stranu ale vytváří menší množství meziproduktů (zejména elektroda z aktivního uhlí).

Abdelwahab a kolektiv [39] se zabývali využitím elektrochemické oxidace a koagulace při odstraňování fenolu z odpadních vod ropné rafinérie. Jako katoda i anoda byly použity hliníkové elektrody, které byly v elektrochemické cele umístěny horizontálně. V přítomnosti NaCl za proudové hustoty  $19 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $\text{pH}=8$  došlo po 2 h oxidace k odstranění fenolu z původní hodnoty  $13 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  na  $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , z čehož usuzují na možnost využití této techniky v praxi. Problémem však zůstává klesající účinnost s rostoucí koncentrací fenolu.

V práci Carvalha a kolektivu [40] je popsána elektrochemická oxidace fenolu na zeolit/grafit kompozitní elektrodě, kde je tato směs (v poměru 2:1) nanášena na platinové desce. Elektroda vykazuje důležité vlastnosti pro účinné odstranění fenolu, jelikož zvyšuje celkový proud a snižuje potenciál potřebný pro oxidaci. Použití je však omezeno na nižší koncentrace fenolu.



## II. PRAKTICKÁ ČÁST

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

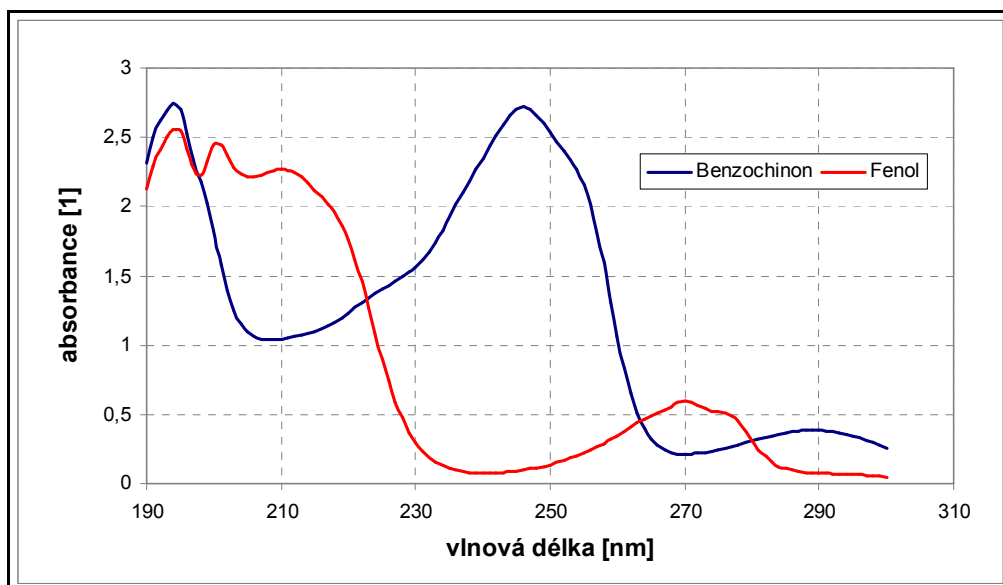
#### 3.1 Chemikálie, materiály a přístroje

- Fenol – ch. č. 99,5 %, Lachema, Brno
- Kyselina sírová – ch. č. min. 96 %, Lachema, Neratovice
- Destilovaná voda – laboratoř UTB
- Laboratorní sklo a ostatní pomůcky běžně používané v chemické laboratoři
- Křemenné kyvety s optickou délkou 10 mm
- Skleněná průtočná cela o objemu 35 ml
- Kompozitní uhlíková elektroda
- Měděná elektroda
- Železná elektroda
- Referentní kalomelová elektroda
- Platinová elektroda
- Analytické váhy – Kern, Německo
- Magnetická míchačka – Heidolph MR 1000, Německo
- Laboratorní zdroj napětí a proudu – V&A<sup>®</sup> Instrument, HY 1803D
- Čerpadlo s nastavitelným průtokem – Masterflex<sup>®</sup> L/S, USA
- UV/VIS spektrofotometr – Thermo Spectronic UNICAM UV 500, Velká Británie
- Potenciostat EmStat - Palmsense, Nizozemí
- Analyzátor uhlíku – TOC-5000 A, Shimadzu Corp., Rakousko

#### 3.2 Spektrofotometrické stanovení fenolu

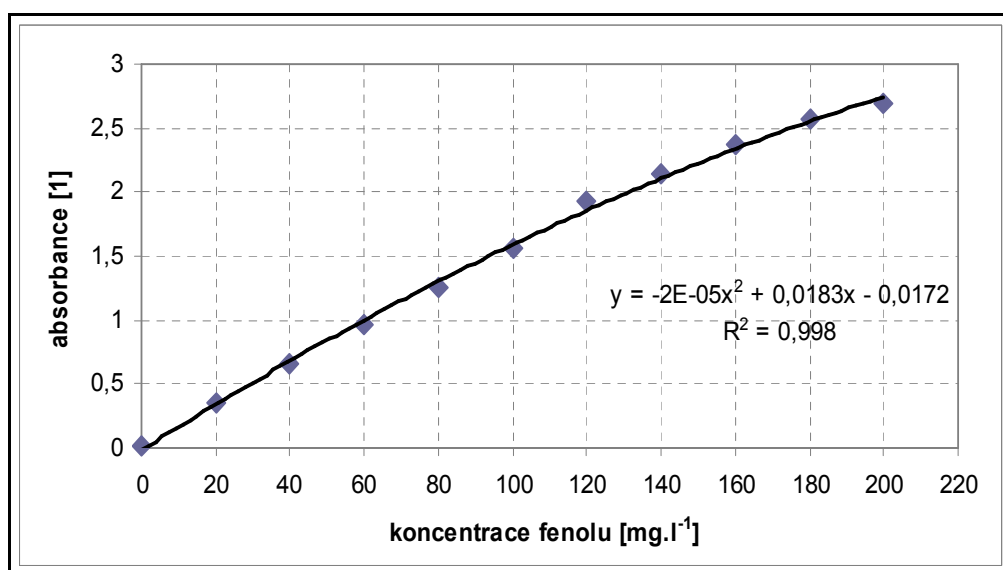
Pro nalezení vhodné vlnové délky ke stanovení fenolu bylo provedeno měření UV spektra u roztoku fenolu o koncentraci  $100 \text{ mg.l}^{-1}$  v oblasti 190 až 300 nm. Výsledek měření je zobrazen na **Obr. 8**, kde lze vidět, že fenol má ve zvolené oblasti několik vlnových délek s maximální absorbcí. Pro naše měření byla zvolena vlnová délka 270 nm.

Protože mezi produkty degradace fenolu lze najít i benzochinon (**Obr. 3**), bylo rovněž změřeno i UV spektrum roztoku benzochinonu o koncentraci  $10 \text{ mg.l}^{-1}$ . Na **Obr. 8** lze vidět, že UV spektrum benzochinonu v měřené oblasti UV spektra má tři maxima vlnových délek a pro jeho sledování byla vybrána vlnová délka 246 nm.



Obr. 8. UV spektra fenolu a benzochinonu.

Stanovení koncentrace fenolu bylo prováděno spektrofotometricky v UV oblasti metodou kalibrační křivky. Křivka byla sestrojena na základě výsledků měření absorbance standardních roztoků fenolu o koncentračním rozsahu 0-200  $\text{mg.l}^{-1}$ .



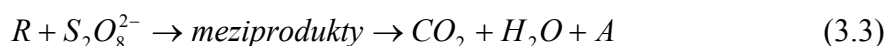
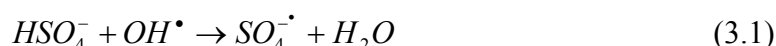
Obr. 9. Kalibrační křivka pro stanovení koncentrace fenolu pomocí UV/VIS spektrofotometrického měření.

### 3.3 Sledování oxidace fenolu pomocí cyklické voltametrie

Voltametrická měření byla provedena v tříelektrodeovém systému, kde jako pracovní elektrody byly použity železná a uhlíková kompozitní elektroda s referentní kalomelovou a pomocnou platinovou elektrodou. Koncentrace fenolu byla  $62,5 \mu\text{g.l}^{-1}$ , elektrolytem  $45 \mu\text{M H}_2\text{SO}_4$  a rychlost polarizace  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ . Potenciálový rozsah byl pro jednotlivé anody se pohyboval maximálně v rozpětí  $-2$  až  $+2 \text{ V}$ .

### 3.4 Popis experimentálního zařízení

Experimenty byly prováděny ve statickém i průtočném uspořádání za různých pracovních podmínek. Elektrické napětí a proud byly na elektrody přiváděny z laboratorního zdroje, který umožňoval nastavení stejnosměrného napětí v rozsahu  $0-18 \text{ V}$  a proudu v rozsahu  $0-3 \text{ A}$ . Jako elektrolyt byl použit roztok  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , neboť má také vliv na mineralizaci organických látek (nepřímá oxidace):

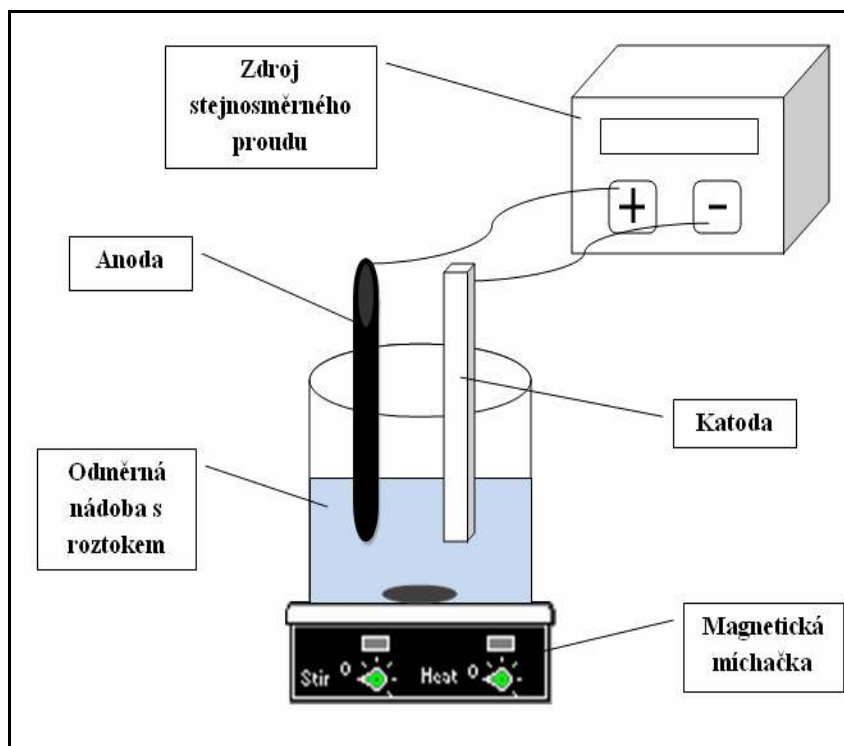


kde  $R$  jsou organické látky a  $A$  jiné možné produkty. [17]

#### 3.4.1 Statické (vsádkové) uspořádání

Do 600 ml kádinky bylo nalito 500 ml roztoku fenolu o koncentraci  $250 \text{ mg.l}^{-1}$ , do něhož bylo následně přidáno 5 ml roztoku koncentrované kyseliny sírové. Roztok fenolu byl po dobu experimentu neustále homogenizován na magnetické míchačce a proud byl udržován na zvolené konstantní hodnotě. V časových intervalech byly odebírány vzorky, které byly následně analyzovány na UV/VIS spektrofotometru.

Ve statickém uspořádání aparatury byla provedena měření za účelem sledování vlivu materiálu anody na elektrochemickou oxidaci fenolu a také experiment s reálnou odpadní vodou z podniku Deza, a. s., u kterého byla zvolena analýza celkového organického uhlíku (TOC).

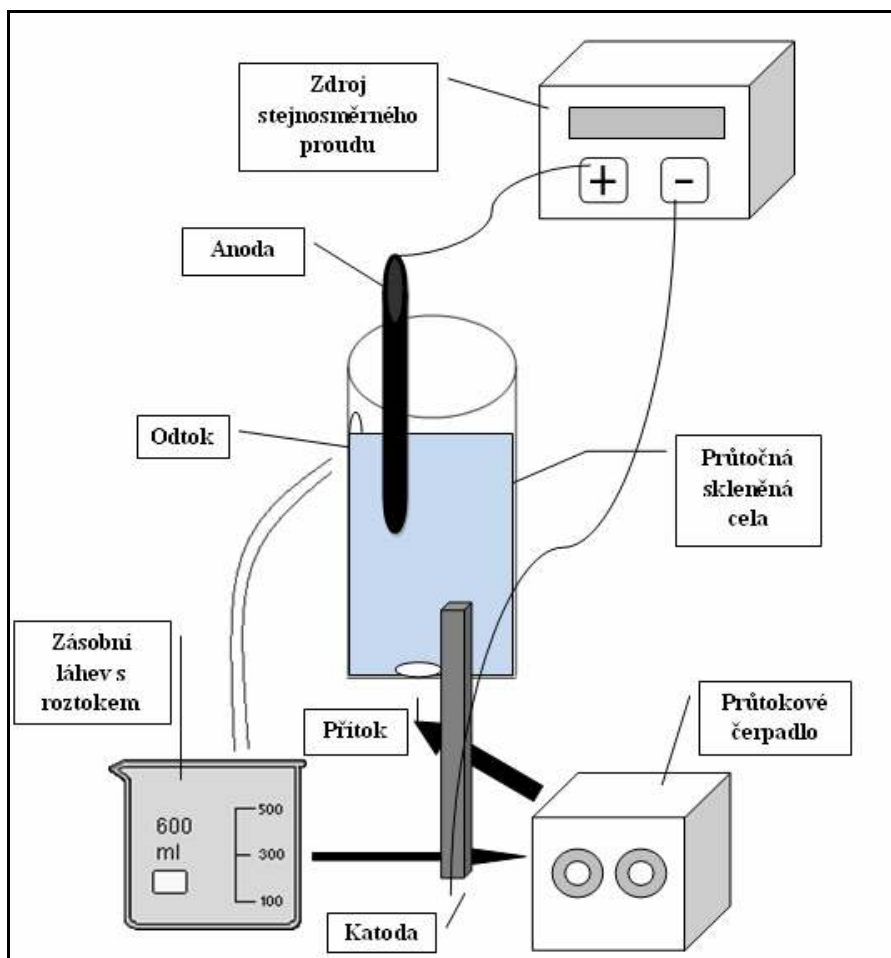


Obr. 10. Schéma statického (vsádkového) uspořádání aparatury.

### 3.4.2 Průtočné (dynamické) uspořádání

Do zásobní láhve bylo nalito 500 ml roztoku fenolu a 5 ml koncentrované kyseliny sírové. Roztok fenolu byl pomocí peristaltického čerpadla čerpán do průtočné cely a následně vrácen zpět do zásobní láhve. Ve zvolených časových intervalech byly na výstupu z cely odebírány vzorky k analýze na UV/VIS spektrofotometru.

Na základě výsledků ze vsádkového uspořádání aparatury byly všechny experimenty prováděny nadále pouze s uhlíkovou kompozitní elektrodou. V průtočném uspořádání aparatury byl sledován vliv koncentrace fenolu a proudové hustoty na elektrooxidaci fenolu.

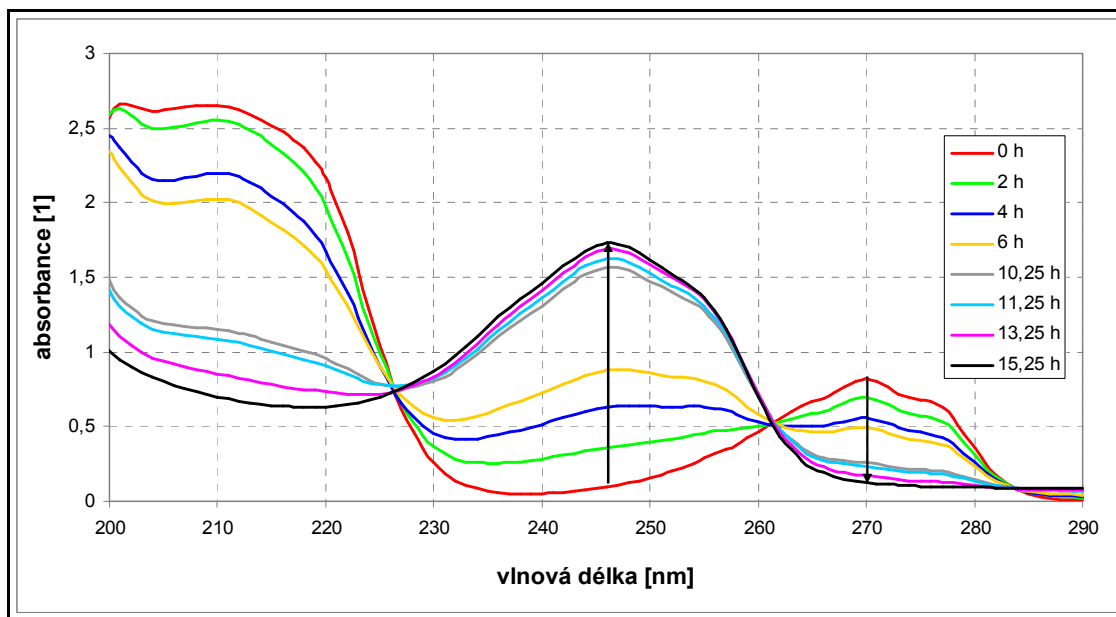


Obr. 11. Schéma průtočného (dynamického) uspořádání aparatury.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 4.1 Sledování oxidace fenolu pomocí UV/VIS spektrofotometrie

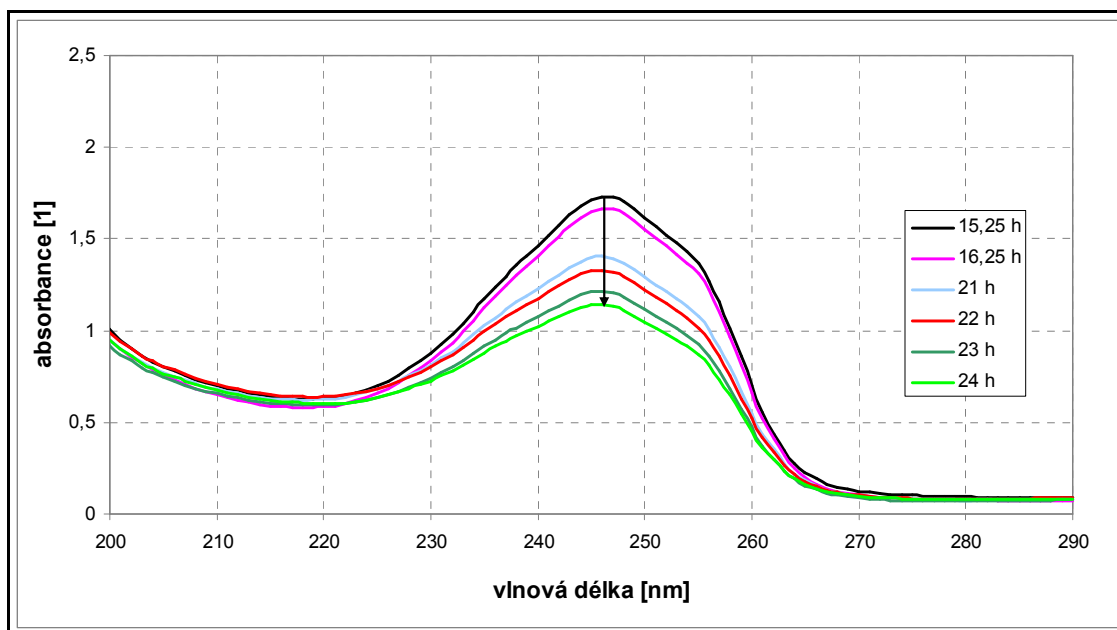
**Obr. 12 a Obr. 13** znázorňuje vybranou sérii experimentů provedených na uhlíkové kompozitní elektrodě s počáteční koncentrací fenolu  $250,89 \text{ mg.l}^{-1}$ , kdy po 24 h oxidace došlo ke snížení na  $25,68 \text{ mg.l}^{-1}$ .



**Obr. 12.** Oxidace roztoku fenolu sledovaná UV/VIS spektrofotometrií (uhlíková kompozitní elektroda,  $c_{\text{fenol}} = 250,89 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $J = 5,98 \text{ A.cm}^{-2}$ , doba zdržení 3 min).

Na **Obr. 12** je vidět, že během elektrochemické oxidace dochází k odstraňování fenolu (absorpční maximum při vlnové délce 270 nm) a zároveň ke tvorbě benzochinonu (absorpční maximum při vlnové délce 246 nm). V okamžiku, kdy se koncentrace fenolu ustálí a osciluje kolem určité hodnoty, dochází k poklesu vrcholu maximální absorbance benzochinonu (**Obr. 13**) a tím k jeho další oxidaci (viz **Obr. 3**).

V oblasti vlnových délek 200 až 220 nm dochází také ke změnám absorpčních maxim, které korespondují s přeměnou a tvorbou organických kyselin (kyselina maleinová absorbuje při vlnové délce 220 nm). [23],[41] Vzhledem však k jejich složitější roli během oxidace fenolu [26] nebyly předmětem dalšího studia.



**Obr. 13.** Průběh oxidace benzochinonu (uhlíková kompozitní elektroda,  $c_{\text{fenol}} = 250,89 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $J = 5,98 \text{ A.cm}^{-2}$ , doba zdržení 3 min).

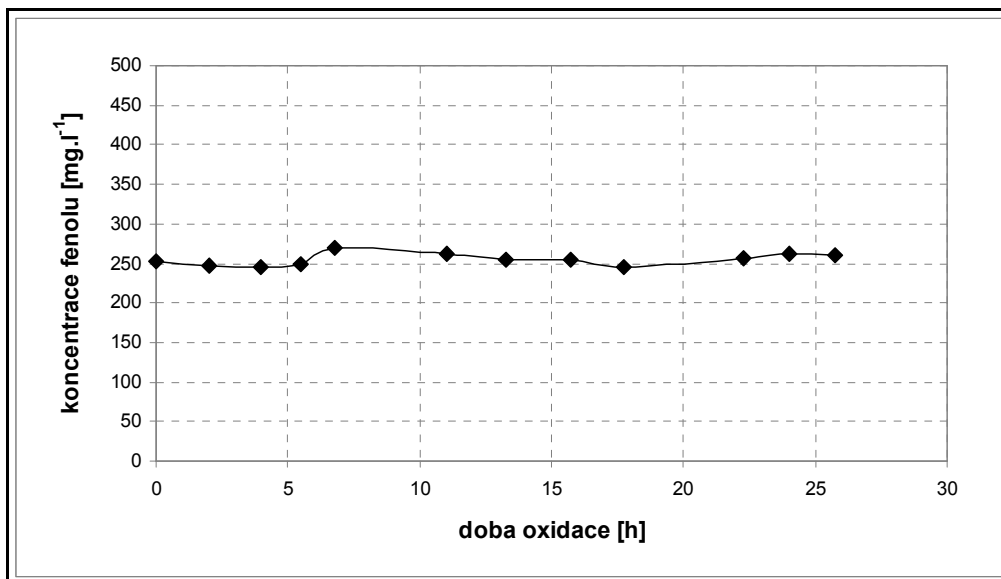
## 4.2 Vliv materiálu anody na elektrochemickou oxidaci fenolu

### 4.2.1 Železná elektroda

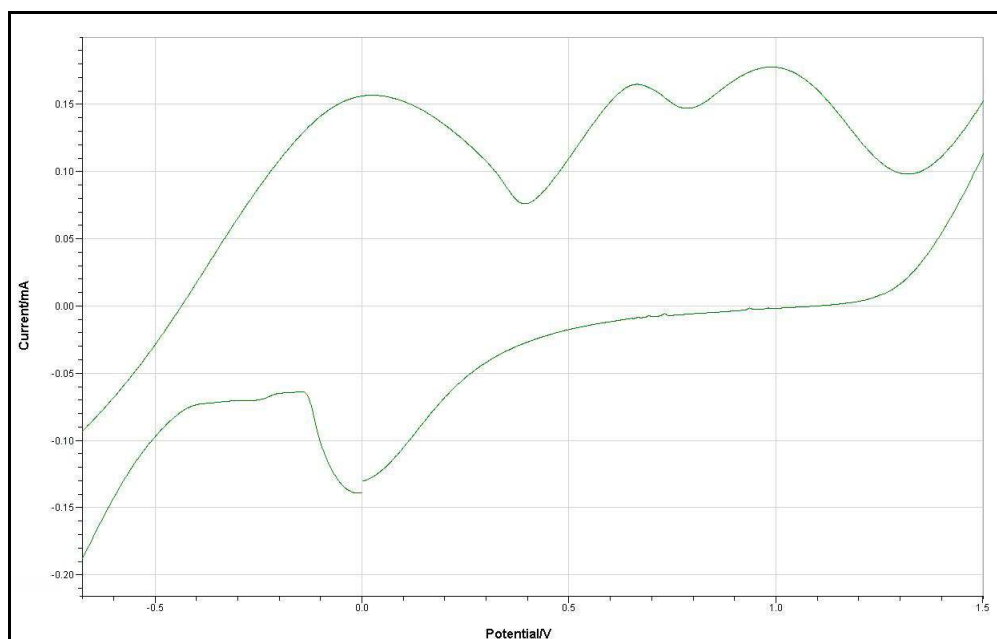
Na **Obr. 14** je znázorněn průběh koncentrace fenolu při elektrochemické oxidaci ve statickém uspořádání experimentu za použití železné elektrody. Na obrázku lze vidět, že se koncentrace fenolu v roztoku ani po 25 h významně neměnila. Lze tedy předpokládat, že železná elektroda se chovala jako pasivní elektroda a proces elektrochemické oxidace fenolu neprobíhal.

Naopak při sledování oxidace fenolu pomocí cyklické voltametrie (**Obr. 15**) lze vidět na voltamogramu několik významných píků, které poukazují na průběh jak oxidace, tak redukce. V oxidační části křivky jsou vidět tři píky při potenciálech  $E = 0 \text{ V}$ ,  $E = 0,7 \text{ V}$  a  $E = 1 \text{ V}$ . Na základě CV měření lze tedy předpokládat, že oxidace fenolu při použití železné elektrody je dvouelektronový děj. Kvůli možné pasivaci povrchu železné elektrody a výsledkům ze statického uspořádání experimentu však tento materiál nebyl již dále používán při elektrooxidačních experimentech.





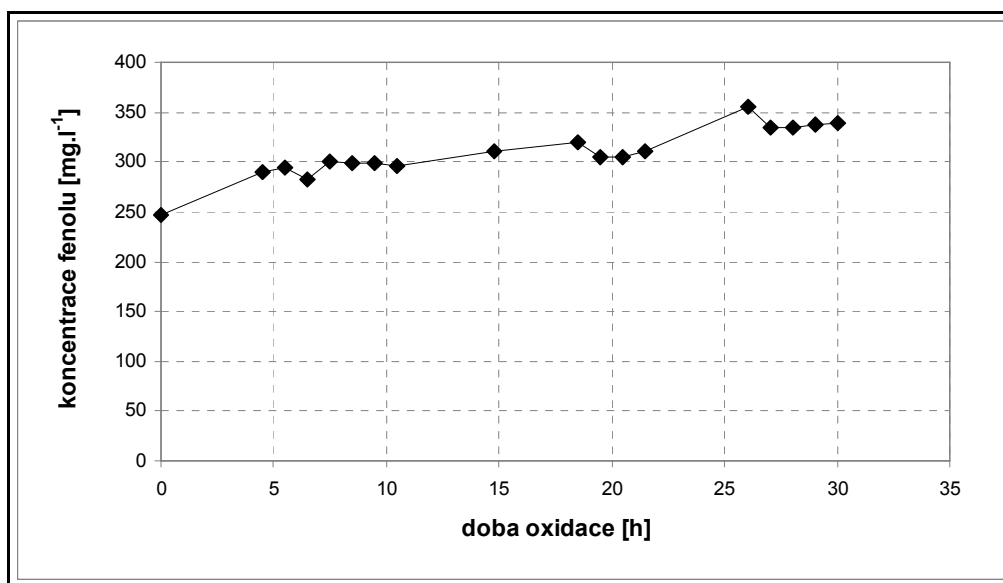
Obr. 14. Průběh koncentrace fenolu při použití železné elektrody ( $c_{\text{fenol}} = 252,3 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $I = 100 \text{ mA}$ ,  $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ).



Obr. 15. Cyklický voltamogram pro železnou anodu (vs SCE,  $c_{\text{fenol}} = 62,5 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ ,  $45 \text{ } \mu\text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{vext}1} = -0,7 \text{ V}$ ,  $E_{\text{vext}2} = 1,5 \text{ V}$ ,  $E_{\text{step}} = 0,01 \text{ V}$ , počet skenů = 3, rychlost polarizace =  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ ).

#### 4.2.2 Měděná elektroda

Na **Obr. 16** je znázorněn průběh koncentrace fenolu při elektrochemické oxidaci pomocí měděné elektrody ve statickém uspořádání aparatury.



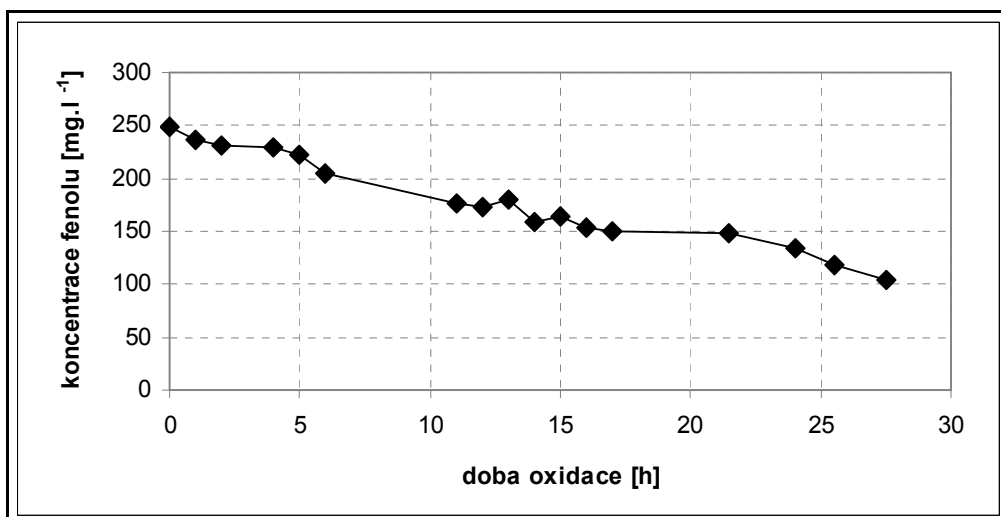
**Obr. 16. Průběh koncentrace fenolu při použití měděné elektrody ( $c_{\text{fenol}} = 247,1 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $I = 100 \text{ mA}$ ,  $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ).**

Také zde nebyla prokázána oxidace fenolu, spíše naopak. Na obrázku lze vidět, že koncentrace fenolu v průběhu experimentu rostla a během provádění experimentu se elektroda pokrývala silnou tmavou vrstvou. Na základě výsledků tohoto experimentu bylo vyloučeno i použití měděné elektrody.

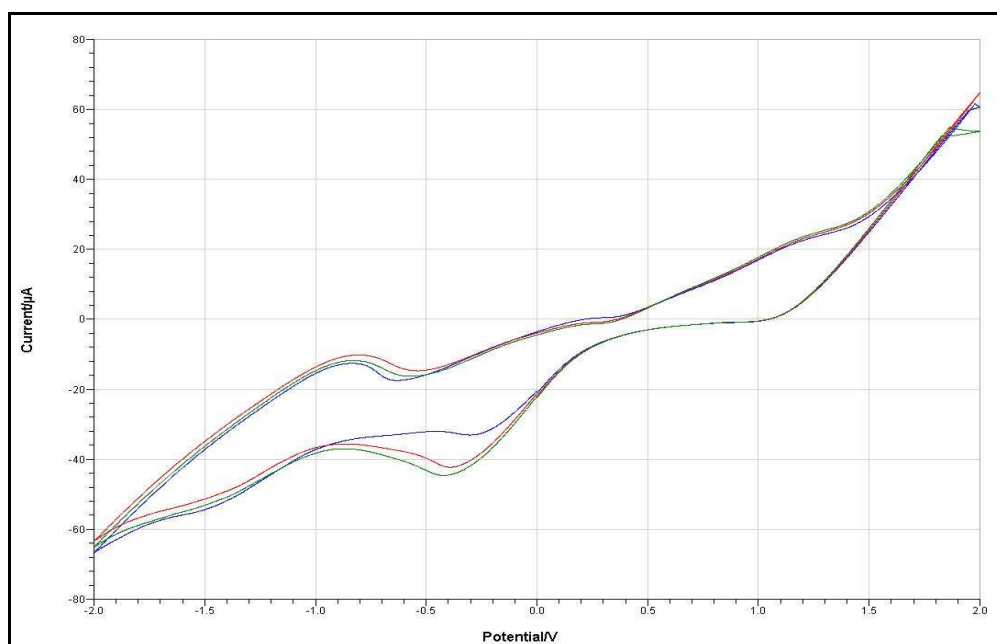
#### 4.2.3 Uhlíková kompozitní elektroda

Na **Obr. 17** je znázorněn průběh koncentrace fenolu při elektrochemické oxidaci za použití uhlíkové kompozitní elektrody ve statickém uspořádání aparatury. Na obrázku lze vidět, že během experimentu dochází k poklesu koncentrace fenolu.

Při studiu oxidace fenolu pomocí cyklické voltametrie (**Obr. 18.**) bylo zjištěno, že na voltamogramu se nacházejí píky jak v oblasti oxidace, tak v oblasti redukce. Při sledování redukční části voltamogramu lze vidět, že v oblasti potenciálu  $-0,25 \text{ V}$  až  $-0,4 \text{ V}$  dochází k postupnému zvyšování velikosti katodického proudu a vrchol redukčního píku se s počtem cyklů mírně posunuje do zápornějších hodnot potenciálu. Lze tedy usuzovat, že se v reakčním systému snižuje koncentrace fenolu a zvyšuje koncentrace produktů oxidace.



Obr. 17. Průběh koncentrace fenolu při použití uhlíkové kompozitní elektrody ( $c_{\text{fenol}} = 248,2 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $I = 100 \text{ mA}$ ,  $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ).



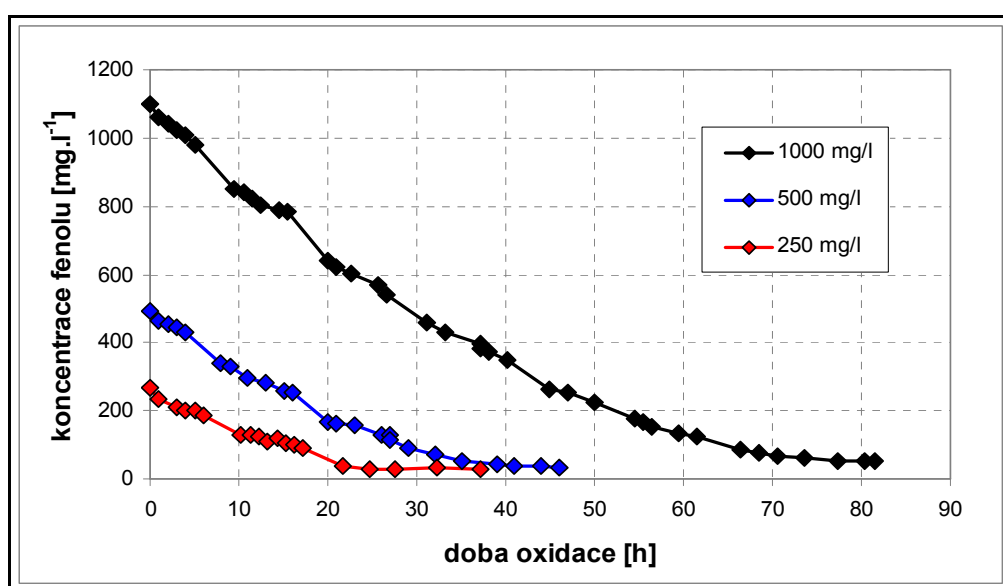
Obr. 18. Cyklický voltamogram pro uhlíkovou kompozitní anodu (vs SCE,  $c_{\text{fenol}} = 62,5 \text{ μg.l}^{-1}$ ,  $45 \text{ μM H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{vext}1} = -2 \text{ V}$ ,  $E_{\text{vext}2} = 2 \text{ V}$ ,  $E_{\text{step}} = 0,01 \text{ V}$ , počet skenů = 3, rychlost polarizace =  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ ).

Elektrody obsahující uhlík a grafit v různých modifikacích i odlišném uspořádání aparatury byly použity pro elektrochemickou oxidaci fenolu v řadě pracích [23],[27],[28],[32],[34]-[37],[40],[42],[43]. Záznamy cyklických voltamogramů v literatuře (tvar oxidačního píku, potenciál oxidace či redukce, atd.) se velmi různí vzhledem k použitým pracovním

podmínkách, avšak podstatou je shodná anodická oxidace fenolu a katodická redukce produktů. Výsledky získané v tomto experimentu potvrzují vhodnost použití uhlíkové kompozitní elektrody při oxidacích, a proto byla používána při všech dalších experimentech.

### 4.3 Vliv koncentrace fenolu na elektrochemickou oxidaci

Na **Obr. 19** je znázorněn vliv koncentrace fenolu na jeho elektrooxidaci při průtočném uspořádání aparatury za použití uhlíkové kompozitní elektrody a proudové hustoty  $3,32 \text{ A.cm}^{-2}$ .



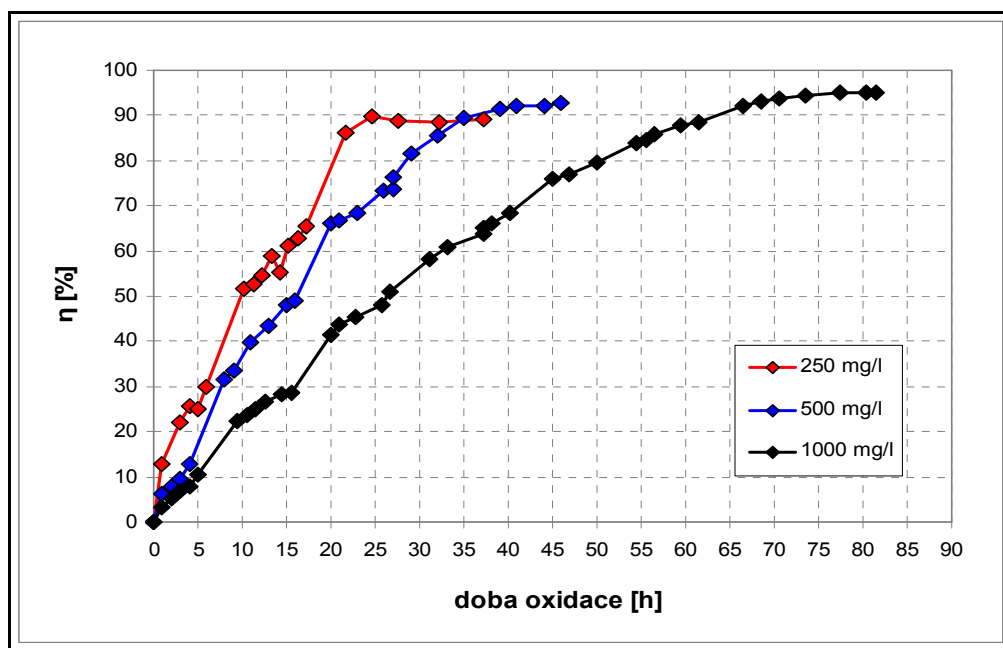
**Obr. 19.** Vliv počáteční koncentrace fenolu na jeho degradaci (uhlíková kompozitní elektroda,  $J = 3,32 \text{ A.cm}^{-2}$ ,  $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , doba zdržení 3 min).

Při počáteční koncentraci fenolu  $1097,78 \text{ mg.l}^{-1}$  došlo během 77,44 h k poklesu na  $54,96 \text{ mg.l}^{-1}$ . Během dalších 4 h oxidace (celková doba oxidace 81,44 h) se již koncentrace příliš neměnila ( $52,93 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Celková účinnost činila 95 %. Při počáteční koncentraci  $494,54 \text{ mg.l}^{-1}$  byl sledován pokles po 46 h na  $35,60 \text{ mg.l}^{-1}$  s účinností 93 %. Při počáteční koncentraci  $268,89 \text{ mg.l}^{-1}$  došlo po 24,63 h k poklesu na  $27,01 \text{ mg.l}^{-1}$ . Během dalších 12,62 h (celková doba oxidace 37,25 h) se koncentrace opět téměř neměnila ( $29,18 \text{ mg.l}^{-1}$ ) a celková účinnost byla 89%.

Z grafu můžeme pozorovat, že koncentrace fenolu se snížila na určitou hodnotu a již se dále téměř nemění (ve stanovené době oxidace). Tato hodnota je s rostoucí počáteční koncentrací fenolu vyšší. Nepodařilo se tedy prokázat jeho úplnou degradaci, což může být způsobeno tím, že zároveň dochází k oxidaci vytvořeného benzochinonu a bylo dosaženo

rovnováhy mezi těmito dvěma složkami. Dále lze vyčíst, že počáteční koncentrace má na rychlost degradace jen nepatrný vliv, jak bylo publikováno Wu a Zhou [26].

Na **Obr. 20** je znázorněno srovnání jednotlivých koncentrací z hlediska účinnosti odstranění fenolu.



**Obr. 20.** Vliv počáteční koncentrace fenolu na účinnost jeho odstranění (uhlíková kompozitní elektroda,  $J = 3,32 \text{ A.cm}^{-2}$ ,  $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , doba zdržení 3 min).

Pokud bychom porovnali účinnost např. při 80 % odbourání fenolu můžeme říci, že při nižší koncentraci je jí dosaženo v kratší době. Z pohledu celkové účinnosti degradace probíhá nejlépe při nejvyšší počáteční koncentraci, avšak výrazně narůstá doba oxidace.

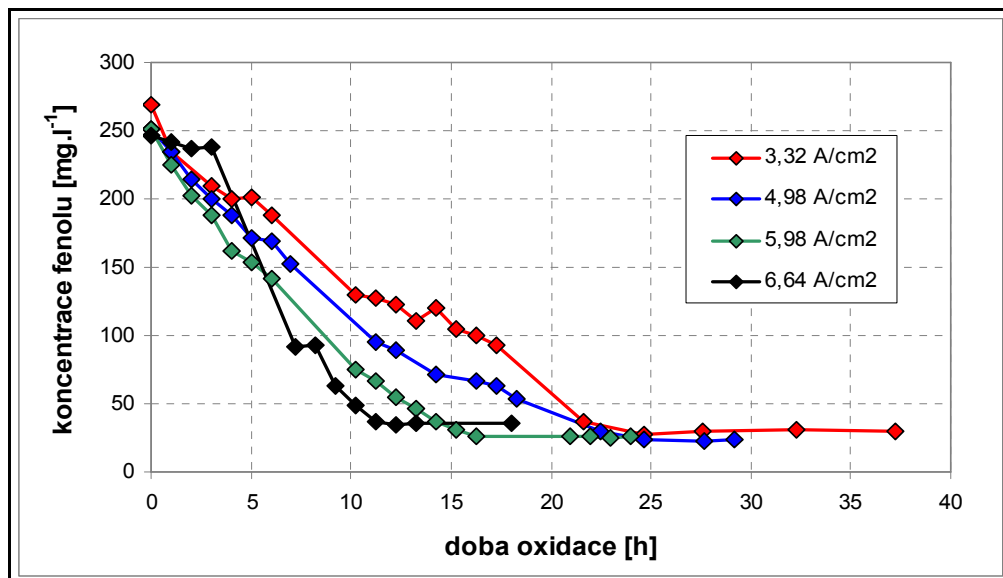
#### 4.4 Vliv proudové hustoty na elektrochemickou oxidaci fenolu

Dle **rovnice 4.1** byla pro uhlíkovou kompozitní elektrodu vypočítána proudová hustota:

$$J = \frac{I}{S} \quad (4.1)$$

kde:  $J$  - proudová hustota [ $\text{A.cm}^{-2}$ ];  $I$  - proud [ $\text{A}$ ];  $S$  - průřez vodiče ( $0,0301 \text{ cm}^2$ ).

Na **Obr. 21** je znázorněn vliv proudové hustoty ( $3,32$ ;  $4,98$ ;  $5,98$  a  $6,64 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) na degradaci fenolu při jeho počáteční koncentraci  $250 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  za použití uhlíkové kompozitní elektrody v průtočném uspořádání aparatury.

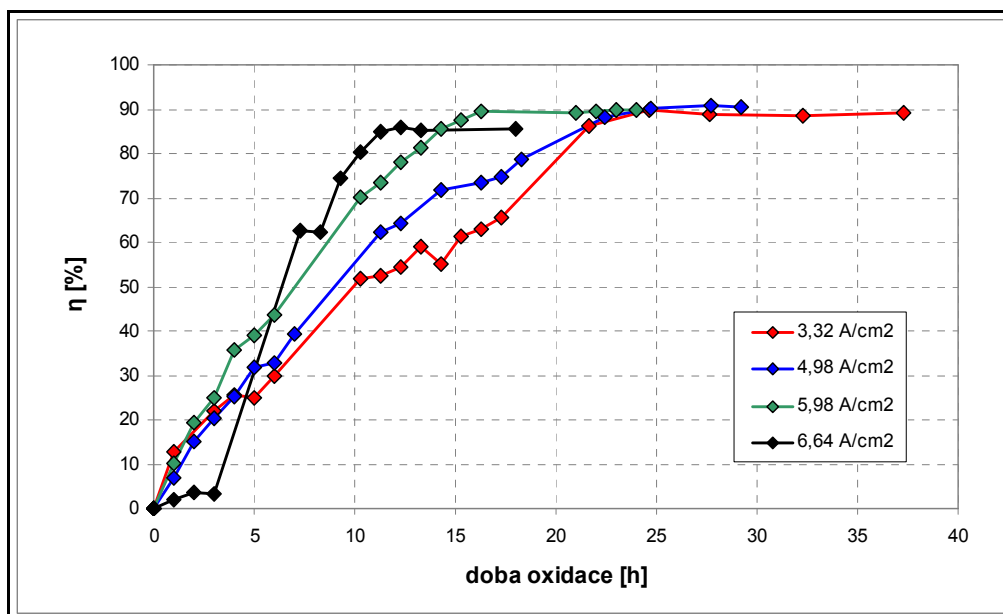


**Obr. 21.** Vliv proudové hustoty na degradaci fenolu (uhlíková kompozitní elektroda,  $c_{\text{fenol}} = 250 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , doba zdržení 3 min).

Při proudové hustotě  $3,32 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  bylo pozorováno odstranění fenolu z počáteční koncentrace  $268,89 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  na  $29,18 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  s dobou oxidace  $37,25 \text{ h}$  a účinností  $89 \%$ . Při  $4,98 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  došlo během  $29,19 \text{ h}$  k poklesu z počáteční hodnoty  $251,78 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  na  $23,72 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  s účinností  $91 \%$ , při  $5,98 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  během  $24 \text{ h}$  byl pokles koncentrace fenolu z počátečních  $250,89 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  na  $25,68 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  s účinností  $90 \%$  a pro  $6,64 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  byl pokles z  $246,03 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  na  $35,30 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  s účinností  $86 \%$ .

Z grafu je patrné, že při nejvyšší proudové hustotě ( $6,64 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) je doba oxidace sice kratší, avšak není dosaženo takového snížení koncentrace fenolu jako při nižších hodnotách proudové hustoty.

Na **Obr. 22** je znázorněno srovnání jednotlivých proudových hustot z hlediska účinnosti odstranění fenolu.



**Obr. 22.** Vliv proudové hustoty na účinnost odstranění fenolu (uhlíková kompozitní elektroda,  $c_{\text{fenol}} = 250 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , doba zdržení 3 min).

Pro srovnání jednotlivých proudových hustot použijeme hodnoty celkové účinnosti a účinnosti ve vybraném čase oxidace (11,25 h), které jsou shrnuty v **Tab. 3**.

**Tab. 3.** Hodnoty účinnosti pro jednotlivé proudové hustoty.

Proudová hustota [A.cm <sup>-2</sup> ]	Účinnost v době oxidace 11,25 h [%]	Celková účinnost [%]
3,32	53	89
4,98	62	91
5,98	73	90
6,64	85	86

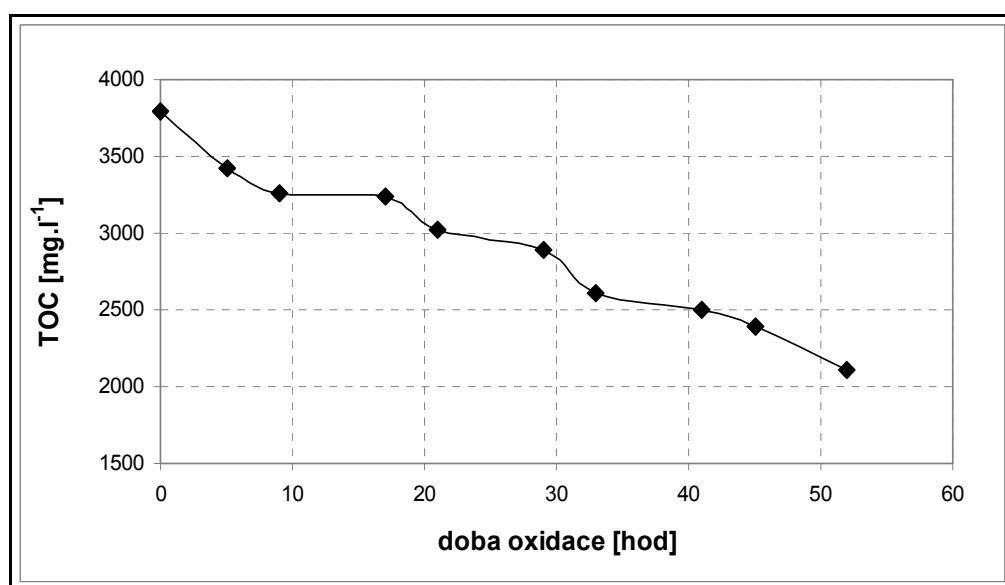
Z hodnot v době oxidace 11,25 h je patrné, že s rostoucí proudovou hustotou se účinnost zvyšuje, avšak z pohledu celkové účinnosti bylo nejvyšší hodnoty dosaženo při  $4,98 \text{ A.cm}^{-2}$ . Rozdíly u  $3,32$ ;  $4,98$  a  $5,98 \text{ A.cm}^{-2}$  nejsou výrazné.

Z těchto výsledků můžeme říci, že nejvyšší použitá proudová hustota nemá na degradaci fenolu příliš pozitivní vliv, neboť nedosahuje takové účinnosti odstranění jako bylo např. při  $4,98 \text{ A.cm}^{-2}$ . Také je zapotřebí větší množství energie a zvyšují se tak provozní náklady.

## 4.5 Experiment s reálnou odpadní vodou

Vzorek reálné odpadní vody byl získán ve spolupráci se společností Deza, a. s. se sídlem ve Valašském Meziříčí, která je zpracovatelem surového dehtu a benzolu pro výrobu základních aromatických sloučenin, fenolových homologů a dalších organických intermediátů. V odpadních vodách z výrobních provozů jsou tak mimo jiné přítomny i fenolické látky (fenol, kresoly, xylenoly, ethylfenoly). Je nutno konstatovat, že i přes jejich vysokou koncentraci má společnost Deza, a. s. zaveden velmi účinný proces detoxikace pomocí chemického čištění (extrakce benzolem) s následným biologickým dočištěním. Celková účinnost odstranění fenolických látek je tedy 99,9 %. [44]

Vzhledem k chemickému složení odpadní vody byla u tohoto experimentu zvolena analýza TOC, jejíž výsledky jsou zobrazeny na **Obr. 23**.



**Obr. 23.** Elektrochemická oxidace reálného vzorku odpadní vody sledovaná pomocí analýzy TOC (uhlíková kompozitní elektroda,  $J = 6,64 \text{ A.cm}^{-2}$ ,  $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ).

K elektrochemické oxidaci pomocí uhlíkové kompozitní elektrody bylo použito 500 ml odpadní vody a elektrolýza probíhala ve statickém uspořádání aparatury. Z předpokladu vysokého množství organických látek byla zvolena nejvyšší proudová hustota použitá v předchozích měřeních ( $6,64 \text{ A.cm}^{-2}$ ). Z grafu je patrné, že dochází k poklesu celkového organického uhlíku z původní hodnoty  $3800 \text{ mg.l}^{-1}$  na  $2100 \text{ mg.l}^{-1}$  (52 h měře-



ní), avšak pro průmyslové čištění fenolických odpadních vod je tato metoda v současném uspořádání z hlediska provozních nákladů málo vhodná.

## ZÁVĚR

Tématem této diplomové práce byla elektrochemická oxidace fenolu v kyselém prostředí za využití různých experimentálních podmínek (materiál anody, koncentrace fenolu, proudová hustota). Stanovení koncentrace fenolu bylo prováděno spektrofotometricky při vlnové délce 270 nm a byla také sledována změna UV spekter v průběhu oxidace.

Analýzou UV spekter bylo prokázáno, že fenol je postupně oxidován na benzochinon. V okamžiku, kdy se koncentrace fenolu ustálí a osciluje kolem určité hodnoty, dochází k poklesu vrcholu maximální absorbance benzochinonu. Další průběh oxidace na organické kyseliny nebyl z důvodu složitého mechanismu a proveditelnosti jejich stanovení předmětem studia.

Vliv použitého materiálu anody na oxidaci fenolu byl zhodnocen pomocí výsledků z cyklické voltametrie a elektrolýzy při statickém (vsádkovém) uspořádání aparatury. Při použití měděné a železné elektrody nedocházelo k poklesu koncentrace fenolu vzhledem k pasivaci elektrod, a proto byla dále používána pouze uhlíková kompozitní elektroda.

Z hlediska vlivu koncentrace fenolu ( $250-1000 \text{ mg.l}^{-1}$ ) na jeho elektrochemickou oxidaci v průtočném (dynamickém) uspořádání aparatury můžeme říci, že se zvyšující se koncentrací roste doba oxidace, avšak její rychlost se příliš nemění. Při počáteční koncentraci  $270 \text{ mg.l}^{-1}$  byla účinnost odstranění 89 %, při  $495 \text{ mg.l}^{-1}$  93 % a při  $1098 \text{ mg.l}^{-1}$  již 95 %. Ve všech experimentech bylo pozorováno, že koncentrace fenolu poklesne na určitou hodnotu a již se dále ve stanovené době oxidace téměř nemění. Nepodařilo se tedy prokázat jeho úplnou degradaci, což je pravděpodobně způsobeno následnou oxidací vytvořeného benzochinonu.

Při studiu vlivu proudové hustoty ( $3,32-6,64 \text{ A.cm}^{-2}$ ) na elektrooxidaci fenolu bylo zjištěno, že účinnost procesu nejprve s její rostoucí hodnotou roste, dosáhne maxima a dále klesá. Při  $6,64 \text{ A.cm}^{-2}$  bylo dosaženo účinnosti 86 %, zatímco při  $4,98 \text{ A.cm}^{-2}$  91 %.

Na závěr byl proveden experiment se vzorkem reálné odpadní vody, který byl silně znečištěn nejen fenolickými sloučeninami. Analýzou TOC byl prokázán pokles organických polutantů, avšak pro průmyslové čištění je tato metoda v nynější podobě z hlediska provozních nákladů prozatím nedostačující.

Ze získaných výsledků byla tedy prokázána vhodnost použití uhlíkové kompozitní elektrody pro elektrochemickou oxidaci fenolu, avšak je dále nutné více se zabývat experimentálními podmínkami a samotným mechanismem degradace pro případné efektivní využití v průmyslové praxi.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] BUSCA, G., et al. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, vol. 160, p. 265-288.
- [2] MA, H., et al. Electrochemical catalytic treatment of phenol wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, vol. 165, p. 475-480.
- [3] WANG, Y., et al. Electro-catalytic degradation of phenol on several metal-oxide anodes. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, vol. 162, p. 1159-1164.
- [4] MALÝ, J., HLAVÍNEK P. *Čištění průmyslových odpadních vod*. 1. vydání. Brno: NOEL 2000 s.r.o., 1996. 255 str. ISBN 80-86020-05-3.
- [5] PANIZZA, M., CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*. 2009, vol. 109, no. 12, p. 6541-6569.
- [6] MAHMOUD, S. S., AHMED, M. M. Electrocatalytic oxidation of phenol using Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite-coating electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, vol. 477, p. 570-575.
- [7] DUŠEK, L. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chemické Listy*. 2010, vol. 104, p. 846-854.
- [8] JEONG, J., et al. The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes. *Water Research*. 2009, vol. 43, p. 895-901.
- [9] MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B : Environmental*. 2009, vol. 87, p. 105-14.
- [10] ANGLADA, Á., et al. Contribution of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2009, vol. 84, p. 1747-1755.
- [11] XAVIER, J. L. N. et al. An electrochemical study of phenol oxidation in acidic medium. *International Journal of Electrochemical Science*. 2011, vol. 6, p. 622-636.

- [12] ARSLAN, G., et al. The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol. *Journal of Hazardous Materials*. 2005, vol. B124, p. 37-43.
- [13] BASHA, C. A., et al. Electro-degradation and biological oxidation of non-biodegradable organic contaminants. *Chemical Engineering Journal*. 2009, vol. 149, p. 25-34.
- [14] BRILLAS, E., et al. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.*. 2009, vol. 109, p. 6570-6631.
- [15] MATILAINEN, A., SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation process. *Chemosphere*. 2010, vol. 80, p. 351-365.
- [16] TRÖSTER, I., et al. Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem<sup>®</sup> electrodes. *Diamond and Related Materials*. 2002, vol. 11, p. 640-645.
- [17] MAO, X., et al. Enhanced electrochemical oxidation of phenol by introducing ferric ions and UV radiation. *Journal of Environmental Sciences*. 2008, vol. 20, p. 1386-1391.
- [18] ZHAO, G., et al. Ultrasound enhanced electrochemical oxidation of phenol and phthalic acid on boron-doped diamond electrode. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, vol. 172, p. 1076-1081.
- [19] BALAJI, S., et al. Mediated electrochemical oxidation process: Electro-oxidation of cerium (III) to cerium (IV) in nitric acid medium and a study on phenol degradation by cerium (IV) oxidant. *Chemical Engineering Journal*. 2007, vol. 126, p. 51-57.
- [20] MATHESWARAN, M., et al. Mineralization of phenol by Ce(IV)-mediated electrochemical oxidation in methanesulphonic acid medium: A preliminary study. *Chemosphere*. 2007, vol. 69, p. 325-331.

- [21] MATHESWARAN, M., et al. Mediated electrochemical oxidation of phenol in continuous feeding mode using Ag (II) and Ce (IV) mediator ions in nitric acid: A comparative study. *Chemical Engineering Journal*. 2008, vol. 144, p. 28-34.
- [22] INIESTA, J., et al. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*. 2001, vol. 46, p. 3573-3578.
- [23] TAHAR, N. B., SAVALL, A. Electrochemical removal of phenol in alkaline solution. Contribution of the anodic polymerization on different electrode materials. *Electrochimica Acta*. 2009, vol. 54, p. 4809-4816.
- [24] Integrovaný registr znečišťování. Látky v IRZ [online]. 2011 [citováno 2011-05-01]. Dostupné z WWW: <[www.irz.cz](http://www.irz.cz)>
- [25] Ministerstvo životního prostředí. Nařízení vlády č. 23/2011 Sb., příloha 1 [online]. 2011 [citováno 2011-05-01]. Dostupné z WWW: <[www.mzp.cz](http://www.mzp.cz)>
- [26] WU, Z., ZHOU, M. Partial degradation of phenol by advanced electrochemical oxidation process. *Environmental Science and Technology*. 2001, vol. 35, p. 2698-2703.
- [27] BOUDENNE, J. L., et al. Electrochemical oxidation of aqueous phenol at a carbon black slurry electrode. *Applied Catalysis A: General* 1996, vol. 143, p. 185-202.
- [28] AWAD, J. M., ABUZAID, N. S. Electrochemical oxidation of phenol using graphite anodes. *Separation Science and Technology*. 1999, vol. 34(4), p. 699-708.
- [29] BAO, L. et al. Electrochemical polymerization of phenol on 304 stainless steel anodes and subsequent coating structure analysis. *Electrochimica Acta*. 2010, vol. 55, p. 4030-4038.
- [30] LI, X.-Y., et al. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on the different electrodes. *Water Research*. 2005, vol. 39, p. 1972-1981.
- [31] SINGH, R. N., et al. Pd-1%Ni composite electrodes for electrooxidation of phenol in acid solution. *International Journal of Electrochemical Science*. 2009, vol. 4, p. 1638-1649.

- [32] SKOWROŃSKI, J. M., KRAWCZYK, P. Enhanced electrochemical activity of regenerated expanded graphite electrode after exhaustion in the process of phenol oxidation. *Chemical Engineering Journal*. 2009, vol. 152, p. 464-470.
- [33] CHATZISYMEON, E., et al. Anodic oxidation of phenol on Ti/IrO<sub>2</sub> electrode: Experimental studies. *Catalysis Today*. 2010, vol. 151, p. 185-189.
- [34] KONG, Y., et al. Palygorskite-expanded graphite electrodes for catalytic electro-oxidation of phenol. *Applied Clay Science*. 2010, vol. 49, p. 64-68.
- [35] SATHISH, M., VISWANATH, R. P. Electrochemical degradation of aqueous phenols using graphite electrode in a divided electrolytic cell. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2005, vol. 22(3), p. 358-363.
- [36] DULAL, S. M. S. I., et al. Carbon fiber supported platinum nanoparticles for electrooxidation of methanol and phenol. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, vol. 494, p. 463-467.
- [37] KRAWCZYK, P., SKOWROŃSKI, J. M. Modification of expanded graphite resulting in enhancement of electrochemical activity in the process of phenol oxidation. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2010, vol. 40, p. 90-98.
- [38] FINO, D., et al. Deactivation and regeneration of Pt anodes for the electro-oxidation of phenol. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2005, vol. 35, p. 405-411.
- [39] ABDELWAHAB, O., et al. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, vol. 163, p. 711-716.
- [40] CARVALHO, R. H., et al. Electro-oxidation of phenol on zeolite/graphite composite electrodes Part 1. Electrochemical behaviour over NaY zeolite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006, vol. 248, p. 48-52.
- [41] ROIG, B., et al. Monitoring of phenol photodegradation by ultraviolet spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A*. 2003, vol. 59, p. 303-307.
- [42] ENACHE, T. A., OLIVEIRA-BRETT, A. M. Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2011, vol. 655, p. 9-16.

- 
- [43] AVCI, G., et al. Determination of kinetic parameters and potential residence of phenol degradation on C-felt electrode. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2009, vol. 45, No. 3, p. 263-270. ISSN 1023-1935.
- [44] CIMALA, M. *Firemní materiály DEZA, a. s.*, Valašské Meziříčí, 2011.



**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

- AOP's** Pokročilé oxidační procesy.
- EAOP's** Elektrochemické pokročilé oxidační procesy.
- MEO** Zprostředkovaná elektrochemická oxidace.
- DSA** Rozměrově stabilní elektrody.
- BDD** Borem dopovaná diamantová elektroda.
- SCE** Nasycená kalomelová elektroda.
- EC<sub>50</sub>** Efektivní koncentrace (letální koncentrace).
- TOC** Celkový organický uhlík.

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Schéma přímé (a) a nepřímé (b) elektrolýzy. [10].....	13
Obr. 2. Fenol.....	18
Obr. 3. Schéma kompletní mineralizace fenolu. [27].....	22
Obr. 4. Možné způsoby oxidace fenolu v kyselém prostředí,.....	22
Obr. 5. Molekulární struktura polyfenolu. ....	23
Obr. 6. Schéma anodické polymerace fenolu. ....	24
Obr. 7. Vznik fenoxu dimerů. ....	24
Obr. 8. UV spektra fenolu a benzochinonu. ....	35
Obr. 9. Kalibrační křivka pro stanovení koncentrace fenolu pomocí UV/VIS spektrofotometrického měření. ....	35
Obr. 10. Schéma statického (vsádkového) uspořádání aparatury. ....	37
Obr. 11. Schéma průtočného (dynamického) uspořádání aparatury. ....	38
Obr. 12. Oxidace roztoku fenolu sledovaná UV/VIS spektrofotometrií (uhlíková kompozitní elektroda, $c_{\text{fenol}} = 250,89 \text{ mg.l}^{-1}$ , $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , $J = 5,98 \text{ A.cm}^{-2}$ , doba zdržení 3 min). ....	39
Obr. 13. Průběh oxidace benzochinonu (uhlíková kompozitní elektroda, $c_{\text{fenol}} = 250,89 \text{ mg.l}^{-1}$ , $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , $J = 5,98 \text{ A.cm}^{-2}$ , doba zdržení 3 min). ....	40
Obr. 14. Průběh koncentrace fenolu při použití železné elektrody ( $c_{\text{fenol}} = 252,3 \text{ mg.l}^{-1}$ , $I = 100 \text{ mA}$ , $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ). ....	41
Obr. 15. Cyklický voltamogram pro železnou anodu (vs SCE, $c_{\text{fenol}} = 62,5 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ , $45 \text{ } \mu\text{M H}_2\text{SO}_4$ , $E_{\text{vext1}} = -0,7 \text{ V}$ , $E_{\text{vext2}} = 1,5 \text{ V}$ , $E_{\text{step}} = 0,01 \text{ V}$ , počet skenů = 3, rychlost polarizace = $100 \text{ mV.s}^{-1}$ ). ....	41
Obr. 16. Průběh koncentrace fenolu při použití měděné elektrody ( $c_{\text{fenol}} = 247,1 \text{ mg.l}^{-1}$ , $I = 100 \text{ mA}$ , $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ). ....	42
Obr. 17. Průběh koncentrace fenolu při použití uhlíkové kompozitní elektrody ( $c_{\text{fenol}} = 248,2 \text{ mg.l}^{-1}$ , $I = 100 \text{ mA}$ , $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ). ....	43
Obr. 18. Cyklický voltamogram pro uhlíkovou kompozitní anodu (vs SCE, $c_{\text{fenol}} = 62,5 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ , $45 \text{ } \mu\text{M H}_2\text{SO}_4$ , $E_{\text{vext1}} = -2 \text{ V}$ , $E_{\text{vext2}} = 2 \text{ V}$ , $E_{\text{step}} = 0,01 \text{ V}$ , počet skenů = 3, rychlost polarizace = $100 \text{ mV.s}^{-1}$ ). ....	43
Obr. 19. Vliv počáteční koncentrace fenolu na jeho degradaci (uhlíková kompozitní elektroda, $J = 3,32 \text{ A.cm}^{-2}$ , $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , doba zdržení 3 min). ....	44

- Obr. 20. Vliv počáteční koncentrace fenolu na účinnost jeho odstranění (uhlíková kompozitní elektroda,  $J = 3,32 \text{ A.cm}^{-2}$ ,  $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , doba zdržení 3 min). ..... 45
- Obr. 21. Vliv proudové hustoty na degradaci fenolu (uhlíková kompozitní elektroda,  $c_{\text{fenol}} = 250 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , doba zdržení 3 min). ..... 46
- Obr. 22. Vliv proudové hustoty na účinnost odstranění fenolu (uhlíková kompozitní elektroda,  $c_{\text{fenol}} = 250 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , doba zdržení 3 min). ..... 47
- Obr. 23. Elektrochemická oxidace reálného vzorku odpadní vody sledovaná pomocí analýzy TOC (uhlíková kompozitní elektroda,  $J = 6,64 \text{ A.cm}^{-2}$ ,  $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ). ..... 48

**SEZNAM TABULEK**

<b>Tab. 1. Chemické a fyzikální vlastnosti fenolu. [1]</b> .....	18
<b>Tab. 2. Limity pro fenoly dle platné legislativy [24],[25]</b> .....	19
<b>Tab. 3. Hodnoty účinnosti pro jednotlivé proudové hustoty.</b> .....	47

## EVIDENČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

<b>Sigla</b> (místo uložení diplomové práce)	<b>Ústřední knihovna UTB ve Zlíně</b>
<b>Název diplomové práce</b>	<b>Elektrooxidace organických polutantů</b>
<b>Autor diplomové práce</b>	<b>Bc. Markéta Beranová</b>
<b>Vedoucí diplomové práce</b>	<b>Ing. Roman Slavík, Ph.D.</b>
<b>Vysoká škola</b>	<b>Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně</b>
<b>Adresa vysoké školy</b>	<b>nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín</b>
<b>Fakulta</b> (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	<b>Technologická</b> <b>nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín</b>
<b>Katedra</b> (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	<b>Ústav inženýrství ochrany životního prostředí</b> <b>nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín</b>
<b>Rok obhájení DP</b>	<b>2011</b>
<b>Počet stran</b>	<b>60</b>
<b>Počet svazků</b>	<b>3</b>
<b>Vybavení (obrázky, tabulky...)</b>	<b>23 obrázků, 3 tabulky</b>
<b>Klíčová slova</b>	<b>elektrochemická oxidace, fenol, degradace fenolu</b>