

Odstranění polyvinylalkoholu z odpadní vody

Klára Klofáčová

Bakalářská práce
2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Klára Klofáčová
Osobní číslo: T16391
Studijní program: B2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Inženýrství ochrany životního prostředí
Forma studia: prezenční

Téma práce: Odstranění polyvinylalkoholu z odpadní vody

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární studii zaměřenou na degradaci polyvinylalkoholu (PVA) pomocí Fentonovy reakce.
2. Proveďte testy rozkladu PVA pomocí Fentonovy reakce s reálnou odpadní vodou obsahující těžké kovy a navrhnete nejúčinnější způsob pro odstranění PVA.
3. Veškerá naměřená data přehledně zpracujte v bakalářské práci.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. Dušek L.: Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chemické listy*, 104 (9), 846 (2010).
2. Nidheesh P.V., Gandhimathi R.: Trends in electro-Fenton process for waste and waterwerer tratment: An overviev. *Desalination* 299, 1-15 (2012).
3. Bauphtista P. a kol.: An overwiev of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*: 83 (10), 1323-1338 (2008).
4. Dušek L, Krejčová A., Herink P., Kováč D., : The reduction of COD in wash waterwater from regeneration of sand filters. *Waste Forum*, 2, 98-106 (2018).
5. Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

1. února 2019

Termín odevzdání bakalářské práce:

17. května 2019

Ve Zlíně dne 1. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Klofačová Klára

Obor: IOŽP

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 ¹⁾;
- 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 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ 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 ³⁾ 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, považuji 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 14.5.2019

¹⁾ 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 nevyjádřené 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 nahlédnutí 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.

²⁾ 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 díla vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³¹ 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 a užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-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 užit 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 jim dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložil, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Odstranění polyvinylalkoholu (PVA) z reálných vzorků odpadních vod pomocí Fentonovy reakce byla prováděna za laboratorních podmínek (22 – 35 °C, pH 2-4 a denního světla). Odpadní voda (WW1) obsahovala 11,87 g/l PVA, 2,040 mg/l nikelnatých iontů a 13,28 mg/l kademnatých iontů. Odpadní voda (WW2) obsahovala 2,80 g/l PVA, 0,620 mg/l nikelnatých iontů a 10,70 kademnatých iontů. Cílem práce bylo hledat optimální molární poměr reaktantů (PVA: H₂O₂: Fe⁺²) a podmínky pro odstranění TOC obsaženého v těchto dvou odpadních vodách. Účinnost FR byla sledována pomocí úbytku celkového organického uhlíku (TOC). Při molárním poměru PVA:H₂O₂: FeSO₄·7H₂O 1:10:0,2 bylo u WW1 odstraněno až 88 % TOC po 23 hodinách a WW2 až 90 % po 23 hodinách. Současně bylo prokázáno, že při vyšší teplotě byla účinnost odstranění TOC ze vzorku až 90 %, zatímco při 22 °C byla účinnost 60 – 70 %.

Klíčová slova: Polyvinylalkohol (PVA), Fentonova reakce, pokročilé oxidační procesy (AOP), odpadní průmyslová voda

ABSTRACT

The degradation of polyvinyl alcohol (PVA) from real wastewaters by Fenton reaction was studied in laboratory scale (22 – 35 °C, pH 2-4 and daylight). The first wastewater (WW1) contained 11,87 g/l PVA, 2,040 Ni⁺² and 13,28 mg/l Cd⁺². The second wastewater (WW2) contained 2,80 g/l PVA, 0,620 mg/l Ni⁺² and 10,70 mg/l Cd⁺². The aim of this thesis was testing FR and finding out optimal molar ratio of reactants to remove PVA in two wastewaters. Efficiency of FR was monitored by analyzing the total organic carbon concentration (TOC) in the solutions. Effect of molar ratio PVA:H₂O₂: FeSO₄·7H₂O 1:10:0,2 was 88 % TOC after 23 hours and for WW1 and 90 % after 23 hours for WW2. It was found that with higher temperature was efficiency of removal TOC higher and with temperature 22 °C was efficiency about 60 – 70 %.

Keywords: Polyvinyl alcohol (PVA), Fenton reaction, advanced oxidation process (AOP), industrial wastewater

Ráda bych moc poděkovala své rodině a přátelům za nestálou podporu ve studiu a především paní Ing. Marii Dvořáčkové, Ph.D. za její úžasné vedení a cenné rady v průběhu vzniku této bakalářské práce.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYVINYLALKOHOL	12
1.1 VÝROBA.....	12
1.2 STRUKTURA	12
1.3 VLASTNOSTI.....	12
1.4 VYUŽITÍ	12
2 DEGRADACE PVA OXIDAČNÍMI PROCESY	13
2.1 OXIDAČNÍ PROCESY.....	13
2.2 ROZKLAD PVA FENTONOVOU REAKCÍ.....	13
3 FENTONOVA REAKCE	16
3.1 CHEMISMUS FENTONOVY REAKCE	16
3.2 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ FENTONOVU REAKCI.....	17
3.2.1 pH.....	17
3.2.2 Reakční teplota.....	18
3.2.3 Dávky peroxidu vodíku, železnatých iontů a jejich poměry.....	18
3.2.4 Reakční doba	18
3.3 MODIFIKACE FENTONOVY REAKCE	19
3.3.1 Foto-Fentonova reakce (FFR).....	19
3.3.2 Elektro-Fentonova reakce (EFR)	19
3.3.3 Fotoelektro-Fentonova reakce PEF.....	19
4 CÍL PRÁCE	21
II PRAKTICKÁ ČÁST	22
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
5.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	23
5.2 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ	23
5.3 DODANÉ REÁLNÉ VZORKY.....	24
5.4 METODY STANOVENÍ.....	24
5.4.1 Stanovení sušiny.....	24
5.4.2 Stanovení ztráty žíháním.....	25
5.4.3 Stanovení elementárního složení pomocí rentgenové fluorescenční analýzy	25
5.4.4 Stanovení obsahu Ni, Cd pomocí atomové absorpční spektrometrie spektrometrie na spektrometru GBC 933 AA.....	25
5.4.5 Příprava použitých roztoků	26
5.4.6 Spektrofotometrické stanovení koncentrace PVA na mikrotitrační destičce	26
5.4.7 Stanovení celkového organického uhlíku na přístroji Schimadzu, model TOC – 5000A.....	27
5.4.8 Stanovení pH.....	27
5.4.9 Odstranění PVA Fentonovou reakcí	27
5.5 VÝPOČET MNOŽSTVÍ H ₂ O ₂ POTŘEBNÉHO PRO FENTONOVU REAKCI	28
5.5.1 Výpočet molární hmotnosti vzorku.....	28

5.5.2	Výpočet Fentonových činidel o molárním poměru PVA:H ₂ O ₂ :FeSO ₄ .7H ₂ O, který je roven 1:10:1, pro 100 ml vzorku	28
6	VÝSLEDKY A DISKUZE	31
6.1	ANALÝZA VZORKŮ ODPADNÍ VODY	31
6.1.1	Spektrofotometrické stanovení koncentrace PVA na mikrotitrační destičce	31
6.1.2	Stanovení ztráty žíháním	32
6.1.3	Stanovení obsahu Ni, Cd	32
6.1.4	Stanovení celkového organického uhlíku ve vzorcích	32
6.2	ANALÝZA GELU	33
6.2.1	Stanovení sušiny	33
6.2.2	Stanovení elementárního složení pomocí rentgenové fluorescenční analýzy	33
6.2.3	Stanovení obsahu Ni, Cd v gelu PVA	33
6.3	ROZKLAD PVA VE VZORCÍCH ODPADNÍ VODY FENTONOVOU REAKCÍ	34
6.3.1	Odstranění PVA ze vzorku reálné odpadní vody WW1	34
6.3.1.1	Molární poměr PVA: H ₂ O ₂ : Fe ⁺² (1:10:0,2)	34
6.3.1.2	Molární poměr PVA: H ₂ O ₂ (1:10) bez přídavku FeSO ₄ .7H ₂ O	35
6.3.1.3	Molární poměr PVA: H ₂ O ₂ : Fe ⁺² (1:5:0,2)	36
6.3.1.4	WW1 ₂ molární poměr PVA: H ₂ O ₂ : Fe ⁺² (1:10:0,2)	37
6.3.1.5	Odstranění PVA ze vzorku reálné vody Fentonovou reakcí při teplotě 50 °C (simulace reálných provozních podmínek)	38
6.3.2	Odstranění PVA ze vzorku reálné odpadní vody WW2	39
6.3.2.1	Molární poměr PVA: H ₂ O ₂ : Fe ⁺² (1:10:0,2)	40
6.3.2.2	Molární poměr PVA: H ₂ O ₂ (1:10) bez přídavku FeSO ₄ .7H ₂ O	41
6.3.2.3	Molární poměr 1:5:0,2	41
6.3.3	Odstranění PVA z komerčního roztoku PVA 3-85 používaného pro zalepení perforovaného akumulátorového pásu při výrobě	43
6.3.4	Monitoring TOC a IC	44
6.3.5	Tvorba sraženin při ukončování Fentonovy reakce	45
	ZÁVĚR	48
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	50
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	53
	SEZNAM OBRÁZKŮ	54
	SEZNAM TABULEK	55
	SEZNAM PŘÍLOH	56

ÚVOD

V současné době mají ve všech průmyslových odvětvích velký význam syntetické chemické látky, kterých vzniká vysoké množství. Mnohdy jsou špatně biologicky rozložitelné, tudíž dochází k akumulaci v životním prostředí a tím pádem rostou požadavky na kvalitu životního prostředí. Lidstvo se stále snaží najít co nejvíce účinné metody odstranění polutantů, které jsou často obsažené v odpadech z průmyslu.

Polyvinylalkohol (PVA) je polymerní látka, která je typická pro svou dobrou rozpustnost ve vodě. Právě díky této vlastnosti se velmi snadno dostává do životního prostředí. Má hojné využití v různých průmyslových oblastech, např. v textilním, farmaceutickém nebo potravinářském. Průmyslové odpadní vody mají často vysokou koncentraci PVA a ta brání biologickému rozkladu, proto jsou potřeba chemické metody odstranění PVA z odpadních vod alespoň z části, aby dále bylo možné biologické odstranění.

V posledních letech se velmi často využívají pokročilé oxidační procesy (AOP) pro odstraňování polutantů z odpadních vod. Významným zástupcem je Fentonova reakce, během které vzniká hydroxylový radikál, který účinně odstraňuje škodliviny z odpadních vod.

Tato práce se zaměřuje na odstranění polyvinylalkoholu z reálného vzorku odpadní vody dodané společností, která vyrábí nikl-kadmiové baterie.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYVINYLALKOHOL

Polyvinylalkohol (PVA) byl poprvé syntetizován počátkem 20. let 20. století, konkrétně roku 1924. Tento polymer se nevyrábí ze svého monomeru, protože vinylalkohol není stabilní sloučenina a rychle přechází na stabilní acetaldehyd. Je rozpustný ve vodě a má krystalický charakter. [1][2][3]

1.1 Výroba

Pro výrobu PVA se nejčastěji využívá hydrolyza roztoku polyvinylacetátu v acidickém nebo bazickém prostředí a produktem je bílý prášek. [3][4]

1.2 Struktura

Nejdeálnější strukturou PVA je uhlíkový řetězec s bočními hydroxylovými skupinami, které vytváří 1,3-glykolovou strukturu, ta vzniká jako důsledek polymerace monomeru ve sledu hlava-pata. Ve struktuře se v menší míře objevují také acetylové zbytky, které tvoří 1,2-glykolovu strukturu. Ta vzniká jako důsledek polymerace monomeru ve sledu hlava-hlava. [5]

1.3 Vlastnosti

Jak již bylo zmíněno, PVA je bílý krystalický prášek bez zápachu. Je vhodný na tvorbu filmu, který se připravuje rozpuštěním ve vodě a následným odpařením. Tento film má vysokou odolnost k trhání a pevnost. Je to vysoce odolný polymer. Je odolný vůči oděru, také je nerozpustný v tucích a olejích, netoxický a nekarcinogenní. Nebezpečným může být pouze při spalování. Je málo termoplastický, lze jej použít při teplotách od -50 °C do 130 °C, nad 200 °C se rozkládá [1][6]

1.4 Využití

PVA se běžně používá jako zahušťovadlo nebo stabilizátor suspenzí, potravin, k přípravě lepidel, pro impregnaci papíru proti tukům a rozpouštědlům, v textilním průmyslu, ve farmaceutickém průmyslu jako kapsle léčiv, v potravinářském průmyslu jako obalový materiál. Velice dobře také tvoří vlákna a fólie rozpustné ve vodě. [3][4][5]

2 DEGRADACE PVA OXIDAČNÍMI PROCESY

PVA je jako jeden z mála polymerů, které jsou rozpustné ve vodě. Jeho vliv na životní prostředí byl důsledně prozkoumán, jelikož má obrovské využití v papírenském a textilním průmyslu. Zde se produkuje značné množství odpadních vod s vysokým obsahem PVA. Bylo třeba toto znečištění co nejvýhodněji odstranit z technologického i ekonomického hlediska. Odborníci se zabývali různými postupy založených na biologických, chemických i fyzikálních principech či jejich kombinaci.

2.1 Oxidační procesy

Jedním z nejvýznamnějších oxidačních procesů jsou pokročilé oxidační metody (AOP). V posledních desetiletích se hojně používají v praxi zejména v oblasti úpravy vod, jelikož dokáží přeměnit antropogenní polutanty na biologicky rozložitelné sloučeniny. Zároveň mohou dezinfikovat, odbarvovat a také částečně odstranit případný zápach. AOP jsou založeny na procesu tvorby hydroxylových radikálů, které mají silné oxidační účinky. Vzniknout mohou např. fotolýzou, peroxidem vodíku nebo také homogenními/heterogenními katalytickými procesy. [7][8]

Kompletní oxidace PVA persulfátem ($S_2O_8^{2-}$) aktivovaným teplem s Fe^{+2} a nulovým železem (Fe^0) může nastat za 10-30 minut při teplotě 60-80 °C. Při laboratorní teplotě 20 °C nastává kompletní oxidace při dodržení stejného molárního poměru $Fe^{+2}:Fe^0$ (1:1) po 2 hodinách. Pomocí této oxidace byla PVA produktem kyselina vinyloctová, která se snadno biologicky odbourává. [9]

2.2 Rozklad PVA Fentonovou reakcí

V roce 1997 Lin SH a kolektiv studovali úpravu odpadních vod Fentonovým procesem. Jejich cílem bylo stanovit optimální podmínky pro co nejvyšší odstranění organického uhlíku a zabarvení odpadní vody z textilního průmyslu. Tyto sloučeniny je velmi obtížné biologicky odbourat a získat tradiční aktivovaný kal. Jejich experiment probíhal na modelovém vzorku o obsahu PVA 1500 mg/l, což je obvyklý obsah, nacházející se v odpadní vodě z textilního průmyslu. Dále byly do modelového vzorku přidány barviva Blue-G a Black-B. Poměr koncentrací barviv a CHSK PVA byl 158,71 mg/l: 100 mg/l nebo 100 mg/l: 100 mg/l. Během experimentu bylo upraveno pH na hodnotu 2-5. Doba

trvání oxidace pomocí Fentonovy reakce byla v rozmezí 20 až 120 minut. Po proběhnutí reakce bylo pH roztoku opět upraveno, tentokrát na hodnotu 7-10. Po sedimentaci vzniklé sraženiny bylo změřeno CHSK a BSK. Zjistilo se, že hydroxylová skupina napadá organické sloučeniny a způsobuje jejich chemický rozklad. Jako optimální pH bylo uvedeno pH 3, při kterém je odstranění TOC asi 80%. Při studiu došlo k závěru, že velice důležitá je při reakci peroxidu vodíku se síranem železnatým teplota, která je jako nejvhodnější navržena 30 °C. Pro urychlení sedimentace sraženiny ve formě vloček byly přidány povrchově aktivní látky. Při studiu reakční kinetiky bylo zjištěno, že reakce této odpadní vody popisuje kinetická rovnice prvního řádu, což znamená, že rychlostní koeficient byl velmi závislý na teplotě a koncentraci H_2O_2 a $FeSO_4$, a že závislost teploty popisuje Arrheniova rovnice. [10]

Mezi hlavní složky odpadních vod z textilního průmyslu patří PVA a barviva. Čištění biologickými postupy s následnou chemickou koagulací není příliš efektivní. Právě proto se v roce 2000 Kang SF a kol. pokusili aplikovat foto-Fentonovu reakci pro odbarvení odpadní vody z textilního průmyslu. Do odpadní vody se uměle přidalo PVA a reaktivní barvivo R94H. Hydroxylový radikál účinně odstranil zbarvení z vody, avšak chemická spotřeba kyslíku (CHSK) se snížila jen v malé míře. Odbarvení vody souviselo s množstvím hydroxylového radikálu. pH pro vytvoření radikálu bylo nejvhodnější 3-5. Za takto nastavených podmínek se podařilo odstranit 96% barviva během prvních 30 minut reakce. Účinnost reakce pozitivně ovlivňovala dávka dvojmocného železa a také výkon UV záření. [11]

Poté v roce 2002 zkoušeli Kang a kol. předběžnou oxidaci a koagulaci odpadní vody z textilního průmyslu za pomoci Fentonovy reakce bez ozáření. Barvivo, které se snažili odstranit, se podařilo rozložit převážně díky Fentonově oxidaci. I při nízkých koncentracích peroxidu vodíku a dvojmocného železa se podařilo odstranit až 90 % barviva během 5 minut. Naopak při velmi vysokých koncentracích peroxidu vodíku a dvojmocného železa bylo zaznamenáno účinné odstranění chemické spotřeby kyslíku (CHSK). Významným procesem pro odstranění CHSK byla vedle Fentonovy reakce také koagulace. Právě vzniklé železité ionty při Fentonově reakci měli koagulační funkci a při ní se lépe odstraňovalo CHSK. [12]

Lei L a kol. v roce 1999 zkoumali oxidační degradaci PVA pomocí foto-Fentonovy reakce, která účinně odstraňuje PVA. Pokusy se prováděly v sádkovém reaktoru se střed-

nětlakou rtuťovou výbojkou, reakční doba byla 2 hodiny při teplotě 40 °C a pH 4. Prokázali, že při molárním poměru Fe^{+2} :PVA 1:20 a po přidavku ekvimolárního množství peroxidu vodíku potřebné pro úplnou oxidaci PVA bylo 90% organického rozpuštěného uhlíku mineralizováno 30 minut po nastavení daných podmínek. Průběh reakce se analyzoval měřením rozpuštěného organického uhlíku. Ze získaných výsledků zjistili, že se jedná o jednoduchý redoxní mechanismus, během kterého je dvojmocné železo oxidováno na trojmocné a peroxidu vodíku se redukuje na hydroxidový iont. Zároveň vzniká hydroxylový radikál. [13]

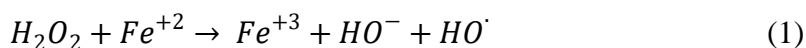
3 FENTONOVA REAKCE

Fentonova reakce patří mezi široce využívané AOP pro odstraňování biologicky těžko rozložitelných organických polutantů. Tato technika je velice univerzální, má výbornou účinnost, vysokou přístupnost a hlavně slučitelnost s životním prostředím. Tím se odlišuje od ostatních AOP. Reakce je založena na procesu vzniku vysoce reaktivních hydroxylových radikálů. Tvorba těchto radikálů v průběhu Fentonovy reakce se zakládá na reakci iontů železa s peroxidem vodíku v alkalickém prostředí. [14]

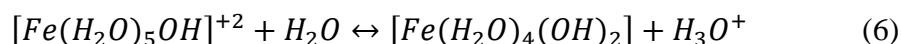
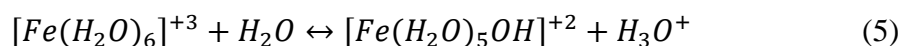
3.1 Chemismus Fentonovy reakce

Mechanismus Fentonovy reakce spočívá ve vzniku hydroxylového radikálu ($\text{HO}\cdot$). Ten vzniká reakcí H_2O_2 s ionty Fe^{+2} . Tento proces je velice účinný pro úplnou degradaci a mineralizaci syntetických i reálných odpadních vod, které byly kontaminovány různými organickými polutanty, jako např. léčiva, pesticidy, odpadní látky z textilií, polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH), endokrinní disruptory, povrchově aktivní látky nebo výluhy ze skládky.

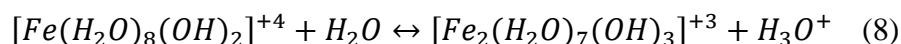
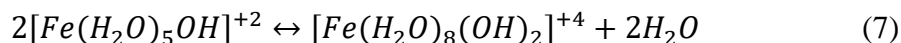
Produkce hydroxylových radikálů nastává podle rovnice (1), poté hydroxylová skupina napadá organické látky RH (např. PVA) (2) a způsobuje chemický rozklad této sloučeniny. (3-4) [10]

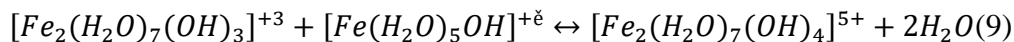


Železité ionty generované ve výše uvedených redoxních reakcích reagují s hydroxidovými ionty za vzniku komplexu hydroxidu železitého podle rovnic (5-6)



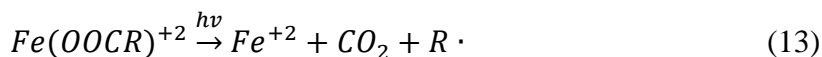
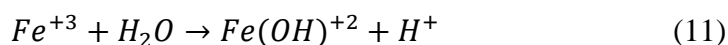
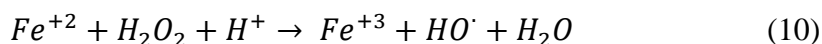
Při pH 3 se výše uvedené komplexy stávají





Rovnice (5-9) představují koagulační schopnost Fentonovým činidlem. Odstraňovaná molekula je zachycena a vysrážena. Takové srážení může být důležité při snížení CHSK pomocí Fentonovy reakce.

Fentonova reakce má vyšší účinnost při vystavení záření, a to v UV a viditelné oblasti. Toto záření způsobuje v acidickém prostředí fotolýzu H_2O_2 za vzniku hydroxylových radikálů (10-13) [10][14]



3.2 Faktory ovlivňující Fentonovu reakci

Průběh a účinnost Fentonovy reakce závisí na spoustě parametrů, které se musejí brát v úvahu při experimentech i v praxi. Klíčové faktory jsou především hodnota pH, poměr peroxidu vodíku s železnatými ionty a jejich koncentrace, doba reakce, struktura odstraňovaného polutantu, charakter odpadní vody a reakční teplota.

3.2.1 pH

Fentonova reakce je významně závislá na hodnotě pH. S rostoucím pH klesá reakční rychlost i účinnost rozkladných procesů. Jako zdroj železnatých kationtů je nejčastěji používán síran železnatý a vhodné pH bývá hodnota 3. Maximální katalytická aktivita se dosahuje při pH 2,8-3. Pokud se hodnota pH dostane nad hranici hodnoty 3, železnaté ionty se přemění na železité a vysráží se v podobě hydroxidu železitého. To vede k přednostnímu rozkladu peroxidu vodíku na vodu a kyslík. Naopak pokud hodnota pH klesne pod hodnotu 2, dochází k inhibici redukční reakce železitých iontů s peroxidem vodíku a tím dojde k regeneraci železnatých iontů. [15]

Pokud je při Fentonově reakci použit vhodný zdroj železnatých iontů, může reakce probíhat i za neutrálního pH. Příkladem tohoto zdroje je např. Mohrova sůl $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, která je dostatečně stálá proti oxidaci vzdušným kyslíkem. [16]

3.2.2 Reakční teplota

Na kinetiku a účinnost Fentonovy reakce má velmi pozitivní vliv zvýšená teplota. Vliv teploty není však tak výrazný při porovnání s jinými faktory, které reakci ovlivňují. Nejlepší jsou vhodné teploty příliš nízké ani příliš vysoké. Pokud je teplota nižší než 8,3 °C dochází ke snížení reakční rychlosti počátečních stádií reakce a tím je negativně ovlivněna celková rychlost reakce. Naopak pokud je teplota vyšší než 50 °C dochází k poklesu účinnosti kvůli rozkladu peroxidu vodíku na kyslík a vodu. Jako nejvhodnější hodnoty jsou uváděny teploty v rozmezí 20-30 °C. V tomto rozmezí se prokázala nejvyšší reakční účinnost. [15][17]

3.2.3 Dávky peroxidu vodíku, železnatých iontů a jejich poměry

Fentonovu reakci velmi ovlivňuje množství peroxidu vodíku a železnatých iontů. Tyto dva faktory spolu velmi úzce souvisejí, neboť jejich vzájemný poměr ovlivňuje zachytávání hydroxylových radikálů a rychlost produkce. Jejich optimální molární poměr je uváděn $\text{Fe}^{+2}:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:10. Oxidace organického polutantu je silně ovlivněna dávkou peroxidu vodíku, což se velmi uplatňuje u látek, u jejichž meziproduktů je prokázána toxicita. Obvykle množství peroxidu vodíku odpovídá teoretickému stechiometrickému koeficientu, které je potřebné k produkci kyslíku. V praxi se množství běžně zjišťuje experimentálně v závislosti na počátečním obsahu daného polutantu. [15][17]

3.2.4 Reakční doba

Vhodnou reakční dobu Fentonovy reakce určuje mnoho faktorů. Patří mezi ně koncentrace a struktura daného polutantu, množství katalyzátoru a také stupeň znečištění odpadní vody. Pokud má polutant jednodušší strukturu je vhodná reakční doba v řádech desítek minut. U polutantů se složitější strukturou, či vyšší koncentrací bývá vhodná reakční doba v řádech hodin. Konec reakce se určuje poměrně obtížně, jelikož do mnoha analýz může zasahovat zbytkový H_2O_2 . Může se však odstranit zvýšením pH nad hodnotu 7 nebo neutralizací pomocí roztoku hydrogensířičitanu.

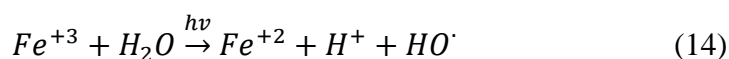
Po přidání peroxidu vodíku do odpadní vody je možno pozorovat barevnou změnu (ztmavnutí) a v průběhu reakce roztok postupně zesvětlá. [18]

3.3 Modifikace Fentonovy reakce

Fentonova reakce je velmi populární metoda při čištění odpadní vod znečištěných především organickými polutanty. Právě díky její obrovské aplikaci se stále vyvíjejí nové způsoby a modifikace. Nejvýznamnějšími jsou foto-Fentonovy reakce a elektro-Fentonovy reakce. [14]

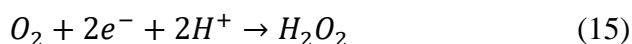
3.3.1 Foto-Fentonova reakce (FFR)

Jedná se o fotokatalytickou reakci, která patří mezi nejúčinnější metody používané pro generování hydroxylových radikálů. Realizovala se zjištěním, že UV záření podporuje disociaci oxidantu a tvorbu vysoce reaktivního radikálu. Bylo prokázáno, že při ozáření světelným zdrojem o vlnové délce (180-400 nm), existují železité ionty jako katalyzátor při tvorbě reaktivních radikálů a tím se významně zvýší reakční rychlost Fentonovy reakce. Reakce, která probíhá, se nazývá foto-Fentonova reakce a dochází při ní k produkci hydroxylových radikálů a souběžně k obnově Fe^{+2} . [19]



3.3.2 Elektro-Fentonova reakce (EFR)

Tato reakce se využívá pro degradaci většiny organických sloučenin, včetně toxických a biologicky těžko odbouratelných látek. Na katodě dochází k redukci rozpuštěného kyslíku, kterým je daný roztok probubláván, v průběhu vzniká peroxid vodíku.



Vzniklý peroxid vodíku poté může reagovat s přidávanými železnatými ionty a následně produkovat hydroxylové radikály. EFR má výhodu oproti klasické Fentonově reakci takovou, že se velmi přesně dávkuje peroxid vodíku podle toho, kolik se dodává proudu a díky tomu je dosaženo snadnější manipulace a kontroly nad používaným množstvím peroxidu vodíku. [20]

3.3.3 Fotoelektro-Fentonova reakce PEF

Prokázaly se pozitivní účinky UV záření na EFR. Pokud dochází během elektrolýzy k vystavení UV zářením nebo viditelným světlem, výrazně se zvýší účinnost reakce. Generace železnatých iontů je podporována UV zářením a tím pádem se zvyšuje katalytický efekt.

Kombinace metody EFR a UV záření byla poprvé navržena pro rozklad 4-chlorfenolu [20]

4 CÍL PRÁCE

Práce je zaměřena na stanovení vhodných podmínek pro co nejúčinnější oxidační degradaci dvou reálných odpadních oplachových vod s obsahem polyvinylalkoholu pomocí Fentonovy reakce. Odpadní vody byly získány ze společnosti, která vyrábí nikl-kadmiové baterie a Polyvinylalkohol používá pro zalepení části baterie během její výroby z důvodu ochrany svých zaměstnanců před únikem těžkých kovů do okolí. Úkolem bylo najít vhodný molární poměr mezi polyvinylalkoholem, peroxidem vodíku a železnatých iontů, pro co nejvyšší odstranění polyvinylalkoholu.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Použité chemikálie

Uvedené chemikálie byly distribuovány firmami Lachema a.s. Brno, Fluka a Penta.

H_3BO_3	-	kyselina boritá
KI	-	jodid draselný
$FeSO_4 \cdot 7 H_2O$	-	síran železnatý heptahydrát
H_2SO_4	-	kyselina sírová
NaOH	-	hydroxid sodný
H_2O_2	-	peroxid vodíku
HNO_3	-	kyselina dusičná

Poval 405 – vzorek PVA, 81 % hydrolyzy, molární hmotnost 25 000 – 30 000 g/mol

5.2 Přístrojové vybavení

Spektrofotometr Sunrise (Tecan)

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

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

pH metr CPH 51 SET-1 (Elteca)

Elektroda pro měření pH 1230 (Hanna instruments, s.r.o)

Atomový absorpční spektrometr GBC 933 AA s plamenem acetylen-vzduch (Scientific aquipment PTY LTD, Austrálie)

Energiově disperzní přístroj ElvaX SER-01

Míchačka MM2A (Laboratorní přístroje Praha)

Mikropipeta 100 – 1000 μ l (Biohit OY Finsko)

Mikropipeta 20 – 200 μ l (Biohit OY Finsko)

Špičky (Brand Německo; Biohit Norsko)

Běžné laboratorní pomůcky a vybavení

5.3 Dodané reálné vzorky

Byly dodány vzorky reálných odpadních vod ze společnosti, která vyrábí nikl-kadmiové baterie. Ta používá 11 % roztok PVA (s 2 g/l KNO_3) připravený z polyvinylalkoholu Poval 3-85, který je přímo určený pro potažení perforovaného akumulátorového pásu. Poval 3-85 má stupeň hydrolyzy 86 % a viskozitu 4,0 mPa.s. Tento roztok se používá na zalepení části baterie během jejího vzniku, aby do okolí v průběhu výroby neunikaly těžké kovy. Před aktivací je nutné akumulátor vyprat ve vodě o teplotě 60 °C a tím odstranit PVA. Praní se provádí ve 2 stupních. V prvním stupni se odstraní značná část polyvinylalkoholového filmu a vzniká tak vzorek WW1. Poté následuje druhý stupeň praní, při kterém se z akumulátoru odstraní zbytek PVA a vzniká tak WW2. Tyto odpadní vody se poté čistí na čističce odpadních vod a dále vypouští do blízkého vodního toku. Po opuštění čističky začal někdy vznikat gel. Práce vychází z myšlenky, že pokud se podaří odstranit dostatečné množství PVA, neměl by gel vznikat. Tyto vzorky odpadních vod (WW1 a WW2) byly získány v květnu 2018. V říjnu 2018 byly získány další vzorky odpadní vody WW1₂ a 11 % roztok Poval 3-85, u kterých byla také provedena Fentonova reakce pro odstranění TOC.

5.4 Metody stanovení

5.4.1 Stanovení sušiny

Stanovení sušiny bylo provedeno do konstantní hmotnosti třikrát vedle sebe při teplotě 105 °C na analytických vahách s indukčním ohřevem. Odparek byl po ustálení hmotnosti zvážen a byla vypočítána sušina dle rovnice:

$$s = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \quad (16)$$

kde:

m_1 hmotnost odparku (g)

m_2 hmotnost naváženého vzorku (g)

s sušina (%)

5.4.2 Stanovení ztráty žiháním

Stanovení sušiny vzorku o objemu 15 ml bylo provedeno v porcelánových kelímcích v peci do konstantní hmotnosti třikrát vedle sebe při teplotě 550 °C. Odparek byl po vychladnutí v eksikátoru zvážen a vypočítala se hmotnostní koncentrace veškerých látek a ztráta žiháním dle rovnic:

$$VL_{105} = \frac{(m_2 - m_1)}{V_0} \cdot 100 \quad (17)$$

$$Z\check{Z}_{550} = \frac{100 \cdot (m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \quad (18)$$

kde:

VL_{105} hmotnostní koncentrace veškerých látek (%)

$Z\check{Z}_{550}$ ztráta žiháním (%)

m_1 hmotnost porcelánového kelímku (g)

m_2 hmotnost porcelánového kelímku s odparkem (g)

m_3 hmotnost porcelánového kelímku se zbytkem po žihání (g)

V_0 objem vzorku použitý pro stanovení (dm³)

5.4.3 Stanovení elementárního složení pomocí rentgenové fluorescenční analýzy

Vysušený vzorek se podrobil analýze na energiově disperzním přístroji ElvaX SER-01.

5.4.4 Stanovení obsahu Ni, Cd pomocí atomové absorpční spektrometrie spektrometrie na spektrometru GBC 933 AA

Předem zvážený vzorek byl mineralizován v roztoku kyseliny dusičné, peroxidu vodíku a destilované vody. Vzorek se povařil do rozpuštění usazeniny a následně byl zchlazen a kvantitativně převeden do 100 ml odměrné baňky. Koncentrace iontů Ni⁺² a Cd⁺² v roztoku byla změřena pomocí atomové absorpční spektrometrie na spektrometru GBC 933 AA s plamenem acetylen-vzduch. Pro stanovení Cd⁺² byla použita vlnová délka 228,2 nm a pro Ni⁺² 232,0 nm. Šířka spektrálního intervalu 0,2 nm a normální výška štěrbin. Korekce na pozadí byla prováděna pomocí deuteriové lampy. Kalibrační křivka byla počítána pomocí metody nejmenších čtverců, přičemž kalibrační roztoky byly připraveny naředěním certifikovaného kalibračního standardu firmy ASTASOL o koncentraci 1 g/l v rozsahu 2-80 mg/l pro Ni⁺² a v rozsahu 10-200 mg/l pro Cd⁺². Měření

probíhalo metodou integrace a čas měření vzorku byl 3 sekundy s trojnásobným opakováním.

5.4.5 Příprava použitých roztoků

Kyseliny borité bylo připraveno 500 ml o koncentraci 40 g.l^{-1} .

Kyselina boritá se navážila přesně na analytických vahách a navážka byla převedena do odměrné baňky o objemu 500 ml spolu s destilovanou vodou (asi polovina objemu) a rozpustila. Rozpouštění nebylo snadné, kyselina boritá se špatně rozpouští. Po rozpouštění byla baňka doplněna destilovanou vodou po rysku a dokonale promíchána.

Roztok polyvinylalkoholu Poval 405 o koncentraci 1 g.l^{-1} a o objemu 100 ml. Vypočetla se navážka 100 mg vzorku. Navážka byla převedena do odměrné baňky o objemu 100 ml a přidala se destilovaná voda, aby se vzorek rozpustil. Poval 405 se velmi špatně rozpouští, tvořila se pěna, která ani po delší době stání nemizela. Bylo nutné na povrch přiložit tyčinku, aby pěna zmizela a roztok byl doplněn po rysku.

5.4.6 Spektrofotometrické stanovení koncentrace PVA na mikrotitrační destičce

V přístroji byla změřena prázdná destička při vlnové délce 660 nm a byly zaznamenány hodnoty pro pozdější odečet od výsledků. Určené objemy vzorků, standardu, kyseliny borité, jodu a destilované vody byly nadávkovány do jamek mikrotitrační destičky, každá kalibrace do pěti jamek mikrotitrační destičky (Tab. 1). Pipetování probíhalo v pořadí standard, poté vzorek, roztok kyseliny borité, roztok jodu a na závěr voda. Bylo nutné pipetovat opatrně. Při vypouštění byla špička přiložena ke stěně jamky a její obsah byl vypouštěn pomalu a plynule. Takto připravená destička se lehce poklepala, aby se její obsah promíchal. Byla změřena absorbance při 660 nm. Na základě kalibrační křivky se stanovila koncentrace PVA ve vzorcích. U vzorku 1 (WW1) byla stanovena koncentrace $5,30 \text{ g.l}^{-1}$ a u vzorku 2 (WW2) byla stanovena koncentrace $1,85 \text{ g.l}^{-1}$ PVA. Pro stanovení byly vzorky naředěny padesátkrát a standard (Poval 405) pětikrát.

Tab. 1: Schéma pipetování jednotlivých roztoků

Objem (μl)	Blank	Kal1	Kal2	Kal3	Kal4	Kal5	Kal6	Kal7	Kal8	Vzorek1	Vzorek2
Standard	-	10	20	30	40	50	60	70	80	-	-
Vzorek	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100
Kys. boritá	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Jod	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Voda	160	150	140	130	120	110	100	90	80	60	60

5.4.7 Stanovení celkového organického uhlíku na přístroji Shimadzu, model TOC – 5000A

Celkový organický uhlík (TOC) se stanovuje rozdílem celkového uhlíku (TC) a anorganického uhlíku (IC).

Princip stanovení TC je založen na oxidaci veškerého uhlíku ve vzorku ve spalovací trubici s platinovým katalyzátorem 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.

5.4.8 Stanovení pH

Pomocí dvou tlumivých roztoků s přesnými hodnotami pH 7,00 a pH 10,00 byl pH metr zkalibrován. Po kalibraci byla stanovena hodnota pH reakčního roztoku za stálého míchání.

5.4.9 Odstranění PVA Fentonovou reakcí

Rozklad PVA byl prováděn v odpadní vodě, která mimo PVA obsahovala také nikl, kadmium, dusičnan draselný a další látky. K dispozici byly dva vzorky o koncentracích 11,6 g.l⁻¹ (tzv. WW1) a 2,8 g.l⁻¹ (WW2) PVA a roztok PVA Poval 3-85. U těchto vzorků byly prováděny pokusy, kde byl sledován vliv molárního poměru Fentonových činidel na účinnost odstranění TOC ze vzorků.

Experimenty byly prováděny za denního světla a laboratorní teploty v 250 ml vysokých skleněných kádinkách. Nejprve bylo 50 ml vzorku okyseleno kyselinou sírovou na pH 3 – 4. Poté byla v roztoku rozpuštěna navážka heptahydrátu síranu železnatého a roztok

byl míchán na elektromagnetickém míchadle až do úplného rozpuštění navážky. Následně byl přidán vypočtený objem peroxidu vodíku a začal se měřit čas. Po přidavku peroxidu získal roztok rezavo-hnědou barvu. Odběr vzorků byl prováděn v 10, 20, 30, 40, 60, 120, 240 min a 24 hodinových intervalech. Reakce byla ukončena přidavkem 1M NaOH na pH 7-9. Při úpravě pH se v roztoku tvořila rezavá sraženina ve formě vloček, která různými způsoby sedimentovala. Některé vzorky bylo nutno filtrovat pomocí mikrofiltrů. Na závěr byly vzorky ředěny 10x nebo 50x, pro lepší měřitelnost na přístrojích. Takto připravené vzorky byly podrobeny TC, IC, TOC analýze na přístroji pro stanovení celkového organického uhlíku (Shimadzu) a spektrofotometrickému stanovení PVA.

Jelikož vzorky WW1 a WW2 obsahovaly mimo jiné také železo, byl vyzkoušen experiment bez přidavku $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Kromě vynechání přidavku navážky heptahydrátu síranu železnatého byl postup naprosto stejný.

5.5 Výpočet množství H_2O_2 potřebného pro Fentonovu reakci

5.5.1 Výpočet molární hmotnosti vzorku

Výpočet molární hmotnosti pro WW1 s 86 % hydrolyzy:

$$Mr_{WW1} = \%_{hydrolyzy} \cdot Mr_{PVA} + (1 - \%_{hydrolyzy}) \cdot Mr_{PVAc}$$

po dosazení:

$$Mr_{WW1} = 0,86 \cdot 44,053 + (1 - 0,86) \cdot 86,09 = 49,94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

kde:

Mr_{PVA} molární hmotnost vinylalkoholové jednotky [$44,053 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

Mr_{PVAc} molární hmotnosti vinylacetátové jednotky [$86,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

$\%_{hydrolyzy}$ stupeň hydrolyzy polymerního řetězce PVA [1]

5.5.2 Výpočet Fentonových činidel o molárním poměru

PVA:H₂O₂:FeSO₄·7H₂O, který je roven 1:10:1, pro 100 ml vzorku

Výpočet látkového množství PVA:

$$n_{PVA} = \frac{c_{PVA} \cdot V_{PVA}}{M_{PVA}}$$

po dosazení:

$$n_{PVA} = \frac{c_{PVA} \cdot V_{PVA}}{M_{PVA}} = \frac{2,8 \cdot 0,1}{49,94} = 5,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

kde:

n_{PVA}	látkové množství PVA [mol]
c_{PVA}	hmotnostní koncentrace PVA [g.l ⁻¹]
V_{PVA}	objem roztoku [l]
M_{PVA}	molární hmotnost [g.mol ⁻¹]

Z molárního objemu je zřejmé, že látkové množství H₂O₂ bude desetkrát vyšší.

$$n_{H_2O_2} = n_{PVA} \cdot 10 = 5,61 \cdot 10^{-3} \cdot 10 = 5,61 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Potřebný objem byl vypočten dle rovnice:

$$V_{H_2O_2} = \frac{n_{H_2O_2} \cdot M_{H_2O_2} \cdot 100}{\rho_{H_2O_2} \cdot \%_{H_2O_2}}$$

po dosazení:

$$V_{H_2O_2} = \frac{n_{H_2O_2} \cdot M_{H_2O_2} \cdot 100}{\rho_{H_2O_2} \cdot \%_{H_2O_2}} = \frac{5,61 \cdot 10^{-2} \cdot 34,0147 \cdot 100}{1,11 \cdot 30} = 5,73 \text{ ml}$$

kde:

$V_{H_2O_2}$	objem 30% peroxidu vodíku [ml]
$n_{H_2O_2}$	látkové množství peroxidu vodíku [mol]
$M_{H_2O_2}$	molární hmotnost peroxidu vodíku [g.mol ⁻¹]
$\rho_{H_2O_2}$	hustota peroxidu vodíku [g.cm ⁻³]
$\%_{H_2O_2}$	hmotnostní koncentrace peroxidu vodíku [%]

Výpočet navážky heptahydrátu síranu železnatého:

Látkové množství bude totožné s látkovým množstvím PVA

$$n_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{PVA}} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Hmotnost navážky byla vypočtena dosazením do rovnice:

$$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$$

po dosazení:

$$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 5,4 \cdot 10^{-4} \cdot 278,02 = 1,56 \text{ g}$$

kde:

$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$ hmotnost navážky $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [g]

$n_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$ látkové množství $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [mol]

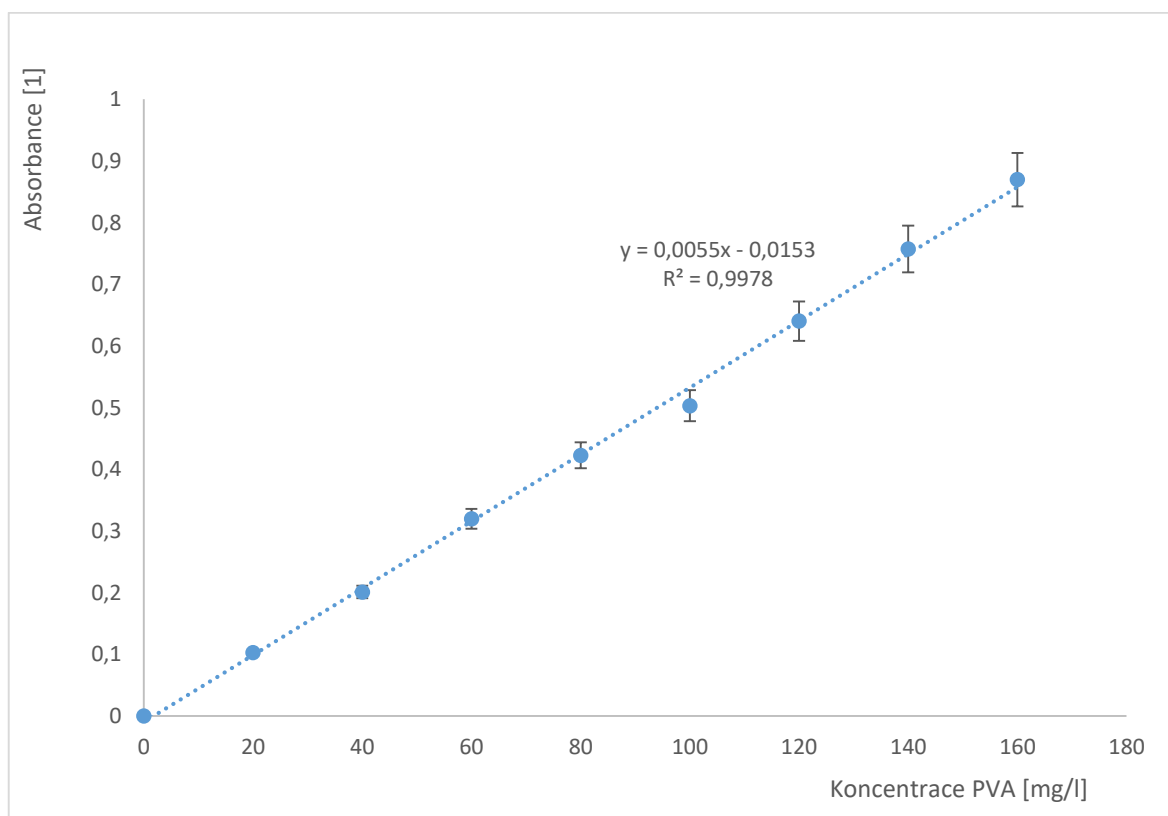
$M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$ molární hmotnost $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 Analýza vzorků odpadní vody

6.1.1 Spektrofotometrické stanovení koncentrace PVA na mikrotitrační destičce

Byla naměřena kalibrační přímka v rozsahu koncentrací PVA 0 – 160 mg/l. Kalibrační roztoky byly připraveny ze standardu Poval 405 o koncentraci PVA 200 mg/l. Roztoky byly připraveny na mikrotitrační destičce smícháním 40 μ l kyseliny borité, 10 μ l roztoku jodu, přídatkem určitého množství destilované vody a standardu. Pipetovaný objem vzorku byl 100 μ l a přidávaný objem destilované vody 60 μ l. Každá koncentrace byla připravena pětkrát vedle sebe. Absorbance byla měřena při vlnové délce 660 nm na přístroji Tecan Sunrise. Bylo stanoveno, že vzorek WW1 obsahoval 11,87 g/l PVA, WW2 2,80 g/l PVA a Poval 3-85 99,87 g/l PVA. Kalibrační křivka je znázorněna na Obr. 1.



Obr. 1: Závislost absorpance na koncentraci PVA při vlnové délce 660 nm

6.1.2 Stanovení ztráty žiháním

Vzorek o objemu 15 ml byl převeden do porcelánového kelímku a byl ponechán v peci při teplotě 550 °C do konstantní hmotnosti. Po ochlazení vzorku v eksikátoru byl odpařek zvážen a vypočítala se koncentrace veškerých látek a ztráta žiháním. Stanovení byla provedena vždy třikrát vedle sebe. Hmotnostní koncentrace veškerých látek byla u WW1 13,63 g/l a ztráta žiháním 59,6 %. Hmotnostní koncentrace veškerých látek u WW2 byla 6,23 g/l a ztráta žiháním 38,8 %.

6.1.3 Stanovení obsahu Ni, Cd

Koncentrace Ni^{+2} a Cd^{+2} iontů v odslepových vodách byla změřena pomocí AAS. Zjištěné koncentrace jsou shrnuty v Tab. 2.

6.1.4 Stanovení celkového organického uhlíku ve vzorcích

Stanovení celkového organického uhlíku bylo prováděno na přístroji Shimadzu TOC-5000A. Vzorky odslepových vod bylo nutné před měřením 50x zředit, aby koncentrace byly pro přístroj měřitelné. Přístroj zanalyzoval celkový uhlík a anorganický uhlík. Celkový organický uhlík byl získán rozdílem těchto dvou hodnot. Výsledky jsou znázorněny v Tab. 2.

Tab. 2: Stanovené koncentrace sledovaných iontů, obsah PVA a celkový organický uhlík v odslepových vodách, Povalu 405 a původním roztoku Poval 3-85

Vzorek	pH	$c_{Ni^{+2}}$ (mg.l ⁻¹)	$c_{Cd^{+2}}$ (mg.l ⁻¹)	PVA (mg.l ⁻¹)	TC (mg.l ⁻¹)	IC (mg.l ⁻¹)	TOC (mg.l ⁻¹)
WW1	12,21	2,040	13,28	11869	5340	3,5	5335
WW2	12,08	0,620	10,7	2801	1891	3,5	1887
Poval 405 11,87 g/l	5,32	--	--	--	5890	3,5	5887
Poval 405 2,80 g/l	5,31	--	--	--	1623	3,5	1620
Poval 3-85	5,69	--	--	99870	5345	14	5331

6.2 Analýza gelu

6.2.1 Stanovení sušiny

Vzorek vysušený při 105 °C byl po ustálení hmotnosti zvážen a stanovila se sušina. Stanovení bylo provedeno třikrát vedle sebe. Sušina byla stanovena na hodnotu 4,99.

6.2.2 Stanovení elementárního složení pomocí rentgenové fluorescenční analýzy

Vysušený vzorek byl podroben analýze na energiově disperzním přístroji. Vzorek obsahoval nikl, kadmium, železo, vápník, draslík chrom a zinek. Navíc obsahoval cca 45 hm. % „neviditelných prvků“ pro přístroj (C, O, H).

6.2.3 Stanovení obsahu Ni, Cd v gelu PVA

Předem zvážený vzorek (1,1366 g) byl mineralizován v roztoku kyseliny dusičné (3 ml 65 % HNO₃), peroxidu vodíku (2 ml 30 % H₂O₂) a destilované vody (cca 10 ml). Vzorek byl povařen, dokud se nerozpustila usazenina, poté zchlazen a kvantitativně převeden do 100 ml odměrné baňky. Koncentrace Ni⁺² a Cd⁺² iontů byla změřena pomocí AAS a bylo zjištěno, že koncentrace nikelnatých iontů v roztoku byla 29,82 mg/l a koncentrace

kademnatých iontů v roztoku byla 5,33 mg/l, což znamená, že v 1 kg vzorku byla koncentrace Ni^{+2} 2412 mg/kg a koncentrace Cd^{+2} 469 mg/kg.

6.3 Rozklad PVA ve vzorcích odpadní vody Fentonovou reakcí

Rozklad PVA byl prováděn v odpadní vodě, která mimo PVA obsahovala také nikl, kadmium, dusičnan draselný a další látky. K dispozici byly dva vzorky o koncentracích 11,6 g.l⁻¹ a 2,8 g.l⁻¹ PVA. U těchto vzorků byly prováděny pokusy, kde byl sledován vliv molárního poměru Fentonových činidel na účinnost odstranění TOC ze vzorků.

6.3.1 Odstranění PVA ze vzorku reálné odpadní vody WW1

Vzorek oplachové vody WW1 obsahoval 11,70 g/l PVA, 2,040 mg/l Ni^{+2} a 13,28 mg/l Cd^{+2} , jak je uvedeno v Tab. 2. Stanovení byla prováděna při molárním poměru PVA:H₂O₂: FeSO₄.7H₂O a to 1:10:0,2 nebo 1:5:0,2.

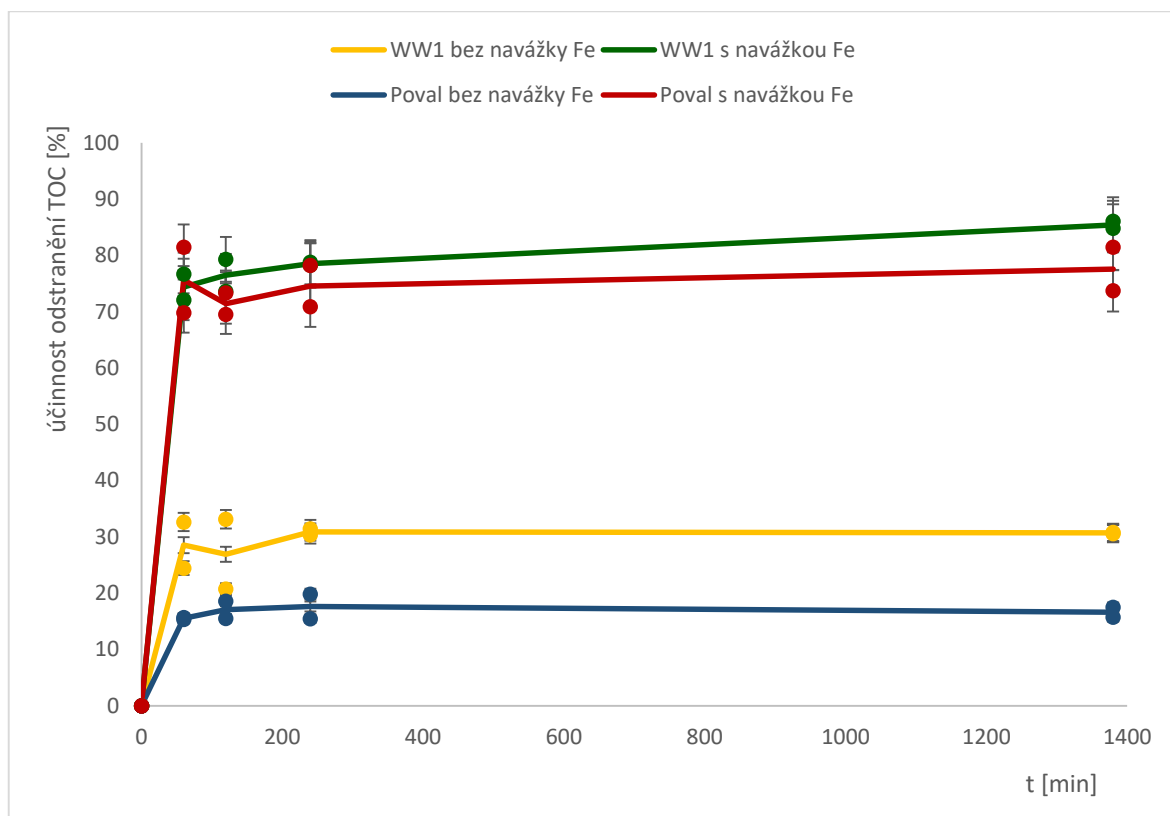
6.3.1.1 Molární poměr PVA: H₂O₂: Fe⁺² (1:10:0,2)

50 ml reálného vzorku odpadní vody WW1 obsahující PVA o koncentraci 11,86 g.l⁻¹ bylo odměřeno do 250 ml vysoké skleněné kádinky s míchadlem, která byla umístěna na elektromagnetické míchadlo, zapnulo se míchání a změřilo se pH pomocí pH metru a skleněné elektrody. Bylo zjištěno, že roztok měl pH 12,20, tudíž bylo nutné roztok okyselit H₂SO₄ o koncentraci 1:3 na pH 4,24. Na takovou změnu pH bylo potřeba 0,25 ml kyseliny. Poté byla přidána navážka 0,6369 g FeSO₄.7H₂O. Po rozpuštění bylo do takto připraveného roztoku opatrně přidáno 11,70 ml peroxidu vodíku. Roztok se zbarvil do hnědo-černé barvy, šuměl a pěnil. Započalo měření času doby reakce. V průběhu reakce probíhaly v roztoku změny. Barva roztoku se postupně měnila až na žlutou a roztok, který od začátku reakce šuměl, během prvních 30 minut šumět přestal. Odběry vzorků byly prováděny v časovém intervalu 60, 120, 240 minut a 23 hodin. Odebranému vzorku bylo změřeno pH, které bylo 1,96 a poté upraveno pomocí 1M NaOH (42 kapek) na pH 8,77, aby došlo k zastavení reakce. Po přidavku hydroxidu vznikla ve vzorku hnědo-černá sraženina ve formě zákalu. Bylo nutné chvíli počkat, než sraženina sedimentovala, aby se odebral roztok s co nejmenším obsahem sraženiny. Byly odebrány 2 ml roztoku, převedeny do mikrofiltru a zfiltrovány do 100 ml odměrné baňky. Baňka byla doplněna destilovanou vodou po rysku a promíchána. Takto byl získán 50x ředěný roztok, který se následně použil pro stanovení celkového organického uhlíku a spektrofotometrické stanovení PVA ve vzorku. Stanovení bylo prováděno 2x vedle sebe.

Dále byl proveden srovnávací experiment se syntetickým vzorkem Poval 405 o stejné koncentraci PVA ve vzorku. Pokus byl prováděn stejným postupem a byla porovnána účinnost reakce s reálným vzorkem.

6.3.1.2 Molární poměr PVA: H_2O_2 (1:10) bez přídavku $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Postup práce byl naprosto stejný jako při běžné Fentonově reakci, s rozdílem vynechání přídavku navážky heptahydrátu síranu železnatého. Stanovení bylo také prováděno 2x vedle sebe, jejich průběh je znázorněn na Obr. 2.

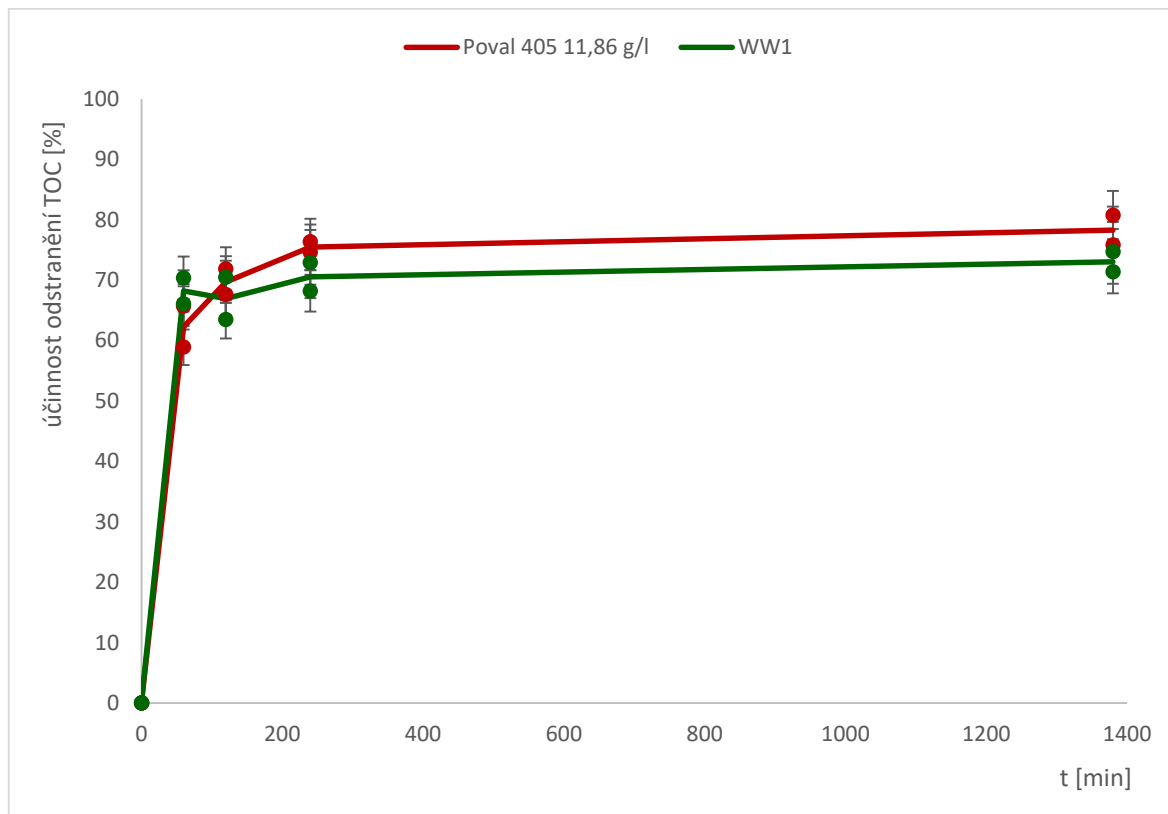


Obr. 2: Účinnost odstranění TOC ze vzorku WW1 a Poval 405 Fentonovou reakcí při molárním poměru PVA: H_2O_2 : Fe^{+2} (1:10:0,2) a bez přídavku Fe^{+2} , teplota 32 °C, pH 2,02

Jak je patrné z Obr. 2 účinnost odstranění TOC bez přídavku Fe^{+2} je výrazně nižší, a proto byly další pokusy prováděny pouze s přídavkem Fe^{+2} .

6.3.1.3 Molární poměr PVA: H_2O_2 : Fe^{+2} (1:5:0,2)

Při stanovení molárního poměru 1:5:0,2 byl pracovní postup obdobný, avšak se použil poloviční objem peroxidu vodíku, který se do roztoku nakapal pomocí byrety. Důsledkem pomalého přidávání peroxidu vodíku roztok méně pěnil.

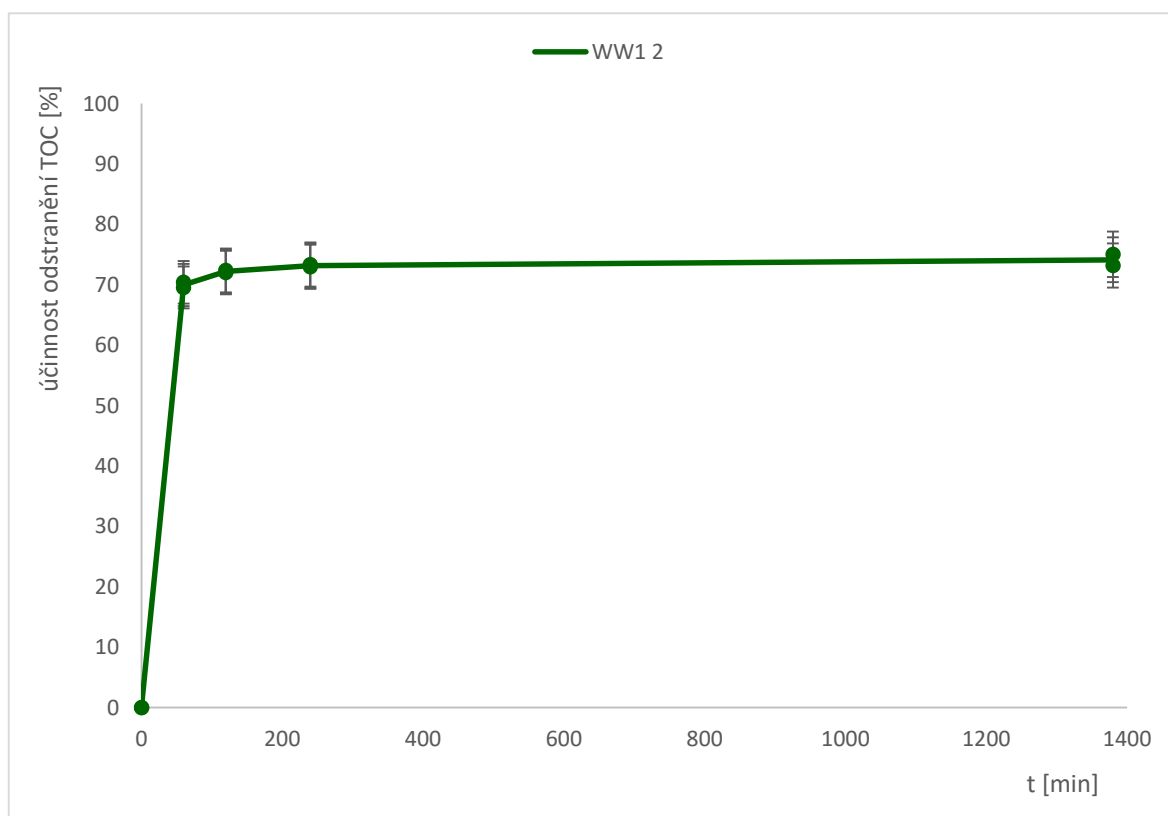


Obr. 3: Účinnost odstranění TOC ze vzorku WW1 a Poval 405 Fentonovou reakcí při molárním poměru PVA: H_2O_2 : Fe^{+2} (1:5:0,2), teplota 30 °C, pH 1,98

Z naměřených dat na Obr. 3 vyplývá, že účinnost odstranění TOC je vyšší z reálného vzorku, kde dochází k odstranění TOC po hodině 72,12 %, po 4 hodinách dochází k odstranění 76,44 % a po 23 hodinách byla účinnost až 83,96 %. Syntetický vzorek Poval 405 měl účinnost odstranění po 4 hodinách 74,53 % a po 23 hodinách byla účinnost 80,76 %. Při molárním poměru 1:5:0,2 byla účinnost reálného vzorku po hodině 66,07 %, po 4 hodinách 68,22 % a po 23 hodinách 71,40 % a modelového vzorku po 4 hodinách 76,34 % a po 23 hodinách 83,96 %, z čehož vyplývá, že každému vzorku vyhovuje jiný molární poměr.

6.3.1.4 $WW1_2$ molární poměr PVA: H_2O_2 : Fe^{+2} (1:10:0,2)

V průběhu experimentu byly dodány další vzorky odpadní vody $WW1$, které pochopitelně měly patřičně jiné složení, takže mají označení $WW1_2$. Koncentrace PVA ve vzorku byla 8,03 g/l. Pracovní postup byl obdobný jako pro původní vzorek $WW1$. Rozdíl byl v laboratorní teplotě. Tento experiment byl prováděn při laboratorní teplotě 22 °C a je možné, že z toho důvodu byla účinnost nižší než u původního vzorku.

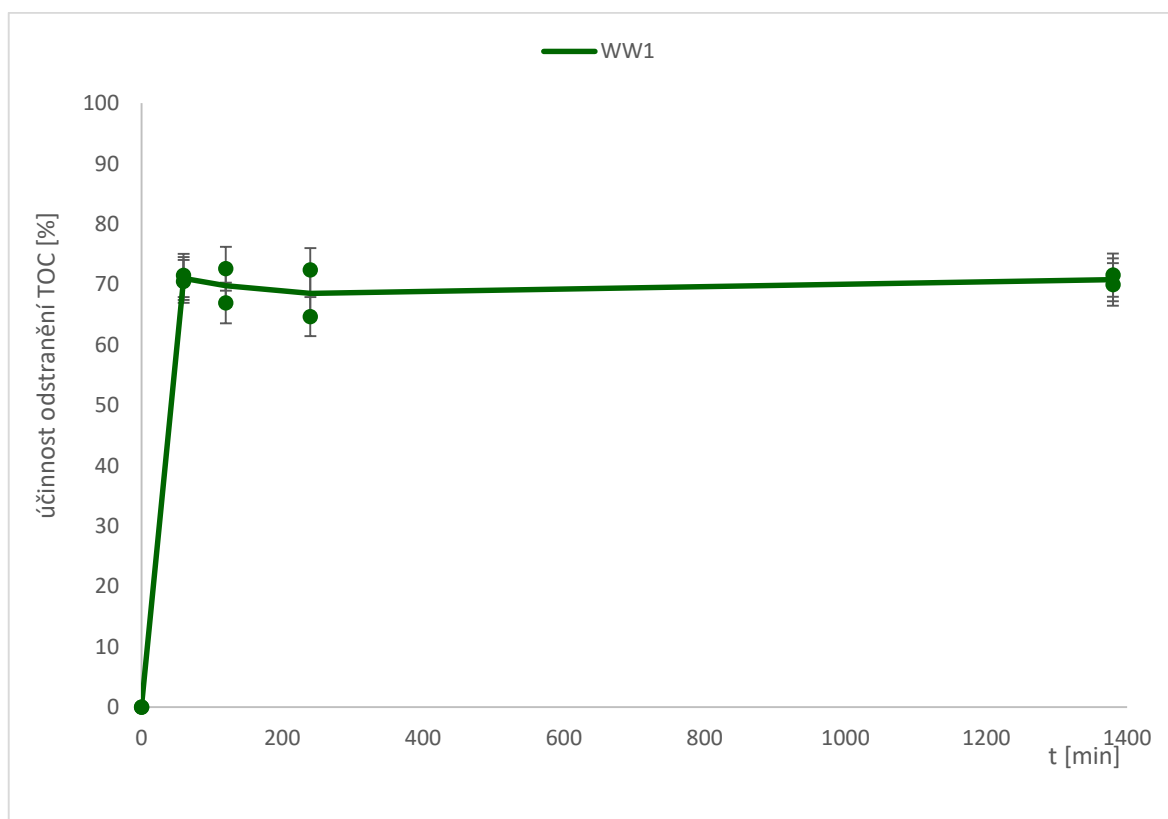


Obr. 4: Účinnost odstranění TOC ze vzorku $WW1_2$ o vstupní koncentraci 8,03 g/l Fentonovou reakcí při molárním poměru PVA: H_2O_2 : Fe^{+2} (1:10:0,2), teplota 22 °C, pH 1,96

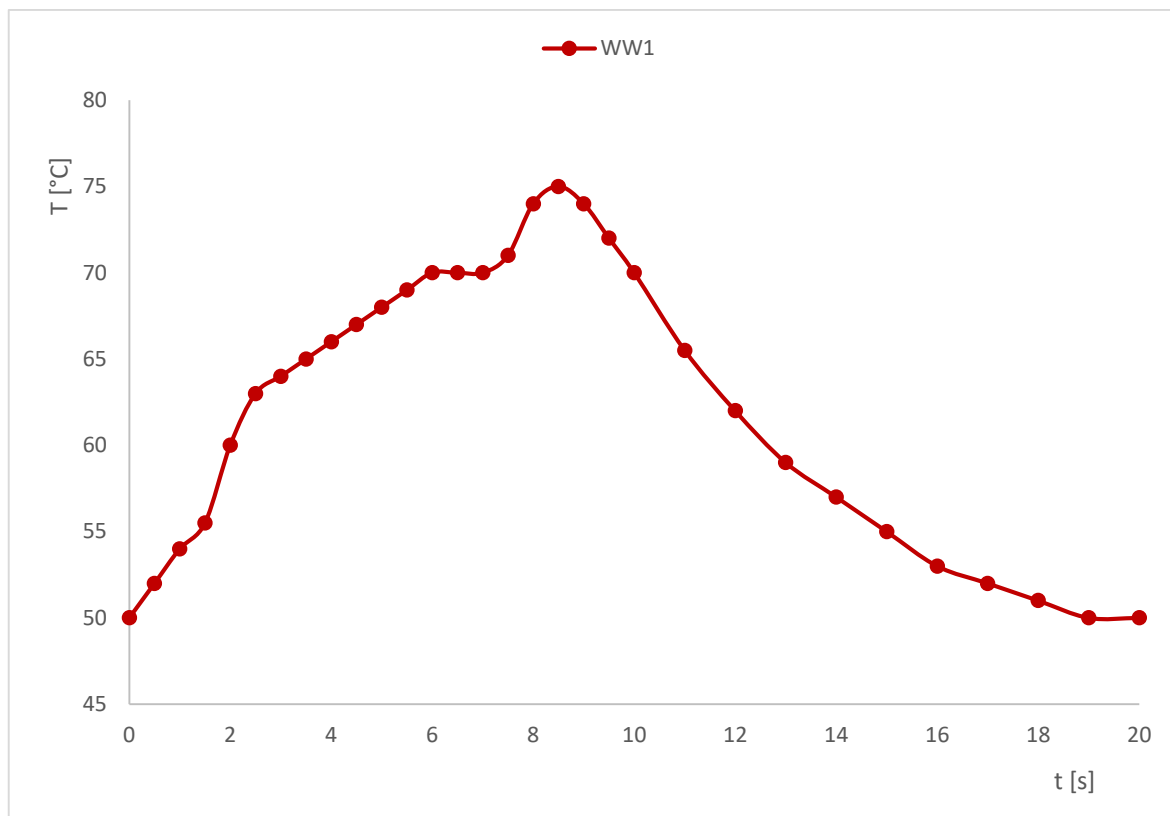
Účinnost při tomto stanovení byla po hodině v průměru z obou stanovení 70 %, po 4 hodinách 73,18 % a po 23 hodinách 74,13 %. Z Obr. 4 je patrné, že je reakce téměř dokončená již po první hodině reakce.

6.3.1.5 Odstranění PVA ze vzorku reálné vody Fentonovou reakcí při teplotě 50 °C (simulace reálných provozních podmínek)

Pro vzorek WW1 byla také provedena simulace reálných provozních podmínek (praní při teplotě 60 °C), tedy nastavení počáteční teploty na 50 °C a poté byl monitorován a zaznamenáván teplotní průběh během prvních 20 minut reakce.



Obr. 5: Účinnost odstranění TOC ze vzorku WW1 Fentonovou reakcí při molárním poměru PVA: H_2O_2 : Fe^{+2} (1:5:0,2), teplota 50 °C, pH 2,13



Obr. 6: Monitoring vývoje teploty reakčního roztoku v průběhu odstraňování PVA ze vzorku WW1 při molárním poměru PVA: H_2O_2 : Fe^{+2} (1:5:0,2) za počáteční teploty 50 °C

Z Obr. 5 vyplývá, že na účinnost odstranění TOC při molárním poměru 1:5:0,2 nemá zvýšení počáteční teploty v podstatě žádný vliv, jelikož účinnost odstranění TOC byla po hodině 70,50 %, po 4 hodinách 72,39 % a po 23 hodinách 71,55 %, což je velmi podobné výsledkům bez regulace teploty. Na Obr. 6 je možné vidět vývoj teploty během prvních 20 minut reakce. Teplota dosáhla maxima 75 °C po 8,5 minutách a poté se postupně vracela na původních 50 °C, obrázek tedy ukazuje, že mezi šestou až desátou minutou nastává největší úbytek PVA.

6.3.2 Odstranění PVA ze vzorku reálné odpadní vody WW2

Vzorek WW2 obsahoval 2,80 g/l PVA, 0,620 mg/l Ni^{+2} a 10,70 mg/l Cd^{+2} . Stanovení byla prováděna při molárním poměru PVA: H_2O_2 : $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ a to 1:10:0,2 nebo 1:5:0,2.

6.3.2.1 Molární poměr PVA: H₂O₂: Fe⁺² (1:10:0,2)

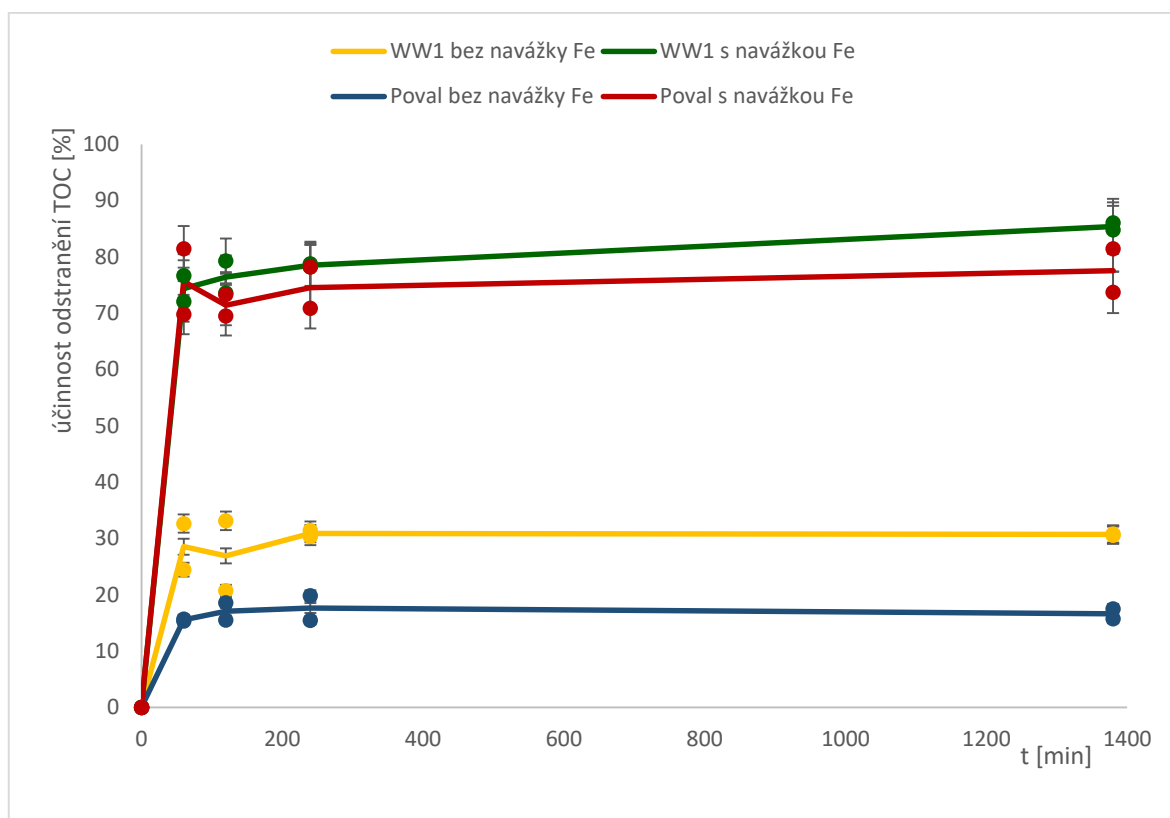
50 ml reálného vzorku odpadní vody WW2 obsahující PVA o koncentraci 2,8 g.l⁻¹ bylo odměřeno do 250 ml vysoké skleněné kádinky s míchadlem a byla převedena do elektromagnetické míchadlo, zapnulo se míchání a změřilo se pH pomocí pH metru a skleněné elektrody. Bylo zjištěno, že roztok měl pH 12,21, tudíž bylo nutné roztok okyselit H₂SO₄ o koncentraci 1:3 na pH 3,64. Na takovou změnu pH bylo potřeba 0,25 ml kyseliny. Poté byla přidána navážka 0,15 g FeSO₄.7H₂O, Po rozpuštění bylo do takto připraveného roztoku opatrně přidáno 2,75 ml peroxidu vodíku. Roztok se vybarvoval a lehce šuměl. Započalo měření času doby reakce. V průběhu reakce probíhaly v roztoku změny. Barva roztoku se postupně měnila z tmavě hnědé až na žlutou a roztok, který od začátku reakce šuměl, během prvních 30 minut šumět přestal. Odebranému vzorku bylo změřeno pH, které bylo 2,21 a poté upraveno pomocí 1M NaOH (15 kapek) na pH 9 k zastavení reakce. Po přidavku hydroxidu vznikla ve vzorku rezavě-hnědá sraženina ve formě vloček. Bylo nutné chvíli počkat, než sraženina sedimentovala, aby se odebral roztok s co nejmenším obsahem sraženiny. Byl odebrán 1 ml roztoku, převeden do 50 ml odměrné baňky, doplněn vodou po rysku a promíchán. Takto byl získán 50x ředěný roztok, který se následně použil pro stanovení celkového organického uhlíku a spektrofotometrické stanovení PVA ve vzorku. Také byl odebrán 1 ml vzorku z reakční směsi a zředěn 50x pro srovnání. Při stanovení celkového organického uhlíku bylo zjištěno, že anorganický uhlík (IC) je v nealkalizovaném vzorku vyšší.

Dále se prováděl stejný experiment, při kterém se navážka FeSO₄.7H₂O rozpustila ve vzorku před okyselením kyselinou. Železnaté ionty během chvíle přešly na železité ionty a roztok zezelenal, ovšem po přidavku kyseliny na pH 3,75 roztok zrezivěl a sraženina se rozpustila. Postup stanovení byl stejný, avšak po přidavku peroxidu vodíku byl roztok tmavší než předchozí a při odebrání vzorku a úpravě jeho pH na 7,34 nevznikly vločky, ale zákal, který obtížněji sedimentoval.

Na závěr byl proveden srovnávací experiment se syntetickým vzorkem Poval 405 o stejné koncentraci PVA ve vzorku. Pokus byl prováděn stejným postupem a byla porovnána účinnost reakce s reálným vzorkem.

6.3.2.2 Molární poměr PVA: H₂O₂ (1:10) bez přídavku FeSO₄·7H₂O

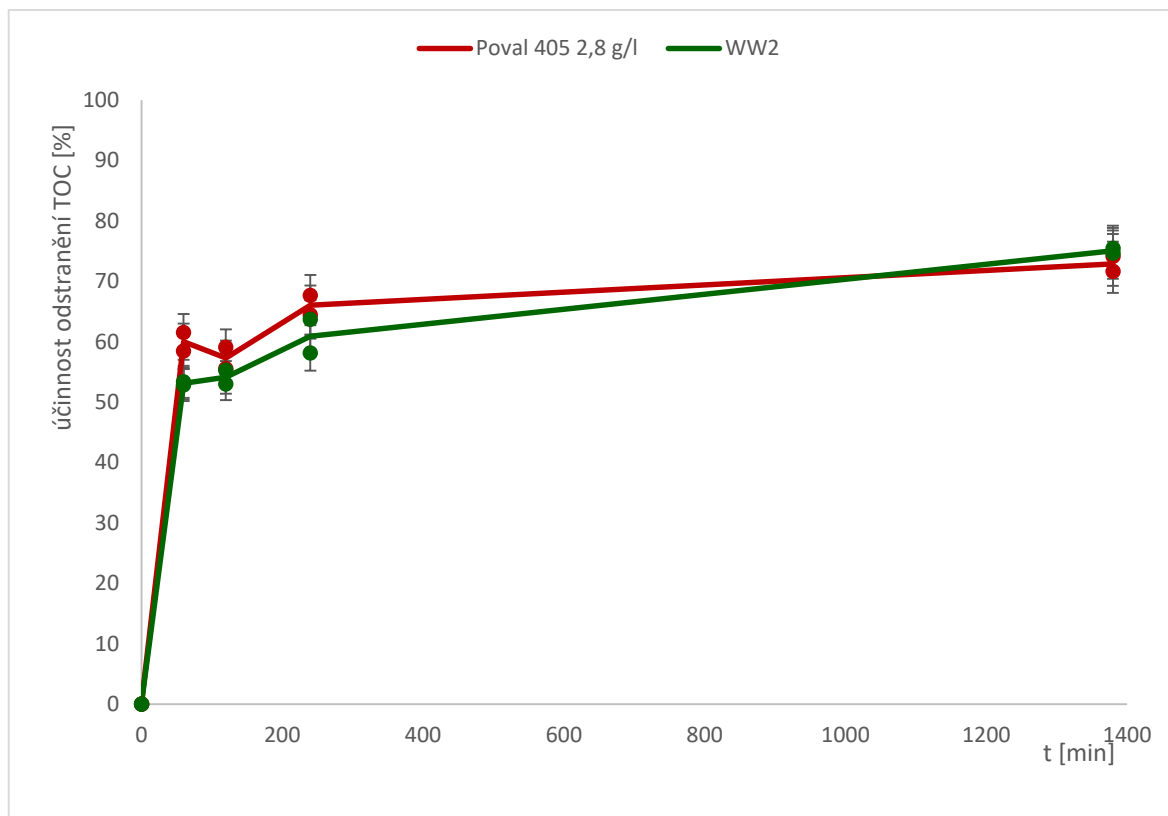
Postup práce byl naprosto stejný jako při běžné Fentonově reakci, s rozdílem vynechání přídavku navážky heptahydrátu síranu železnatého. Stanovení bylo také prováděno 2x vedle sebe, jejich průběh je znázorněn na Obr. 7.



Obr. 7: Účinnost odstranění TOC z reálné odpadní vzorku WW2 a Poval 405 Fentonovou reakcí při molárním poměru PVA: H₂O₂: Fe⁺² (1:10:0,2) a bez přídavku Fe⁺², teplota 32 °C, pH 2,08

6.3.2.3 Molární poměr 1:5:0,2

Při stanovení molárního poměru 1:5:0,2 byl pracovní postup obdobný, avšak se použil poloviční objem peroxidu vodíku, který se do roztoku nakapal pomocí byrety. Důsledkem pomalého přidávání peroxidu vodíku roztok méně pěníl.



Obr. 8: Účinnost odstranění TOC ze vzorku WW2 a Poval 405 Fentonovou reakcí při molárním poměru PVA: H_2O_2 : Fe^{+2} (1:5:0,2), teplota 29 °C, pH 1,89

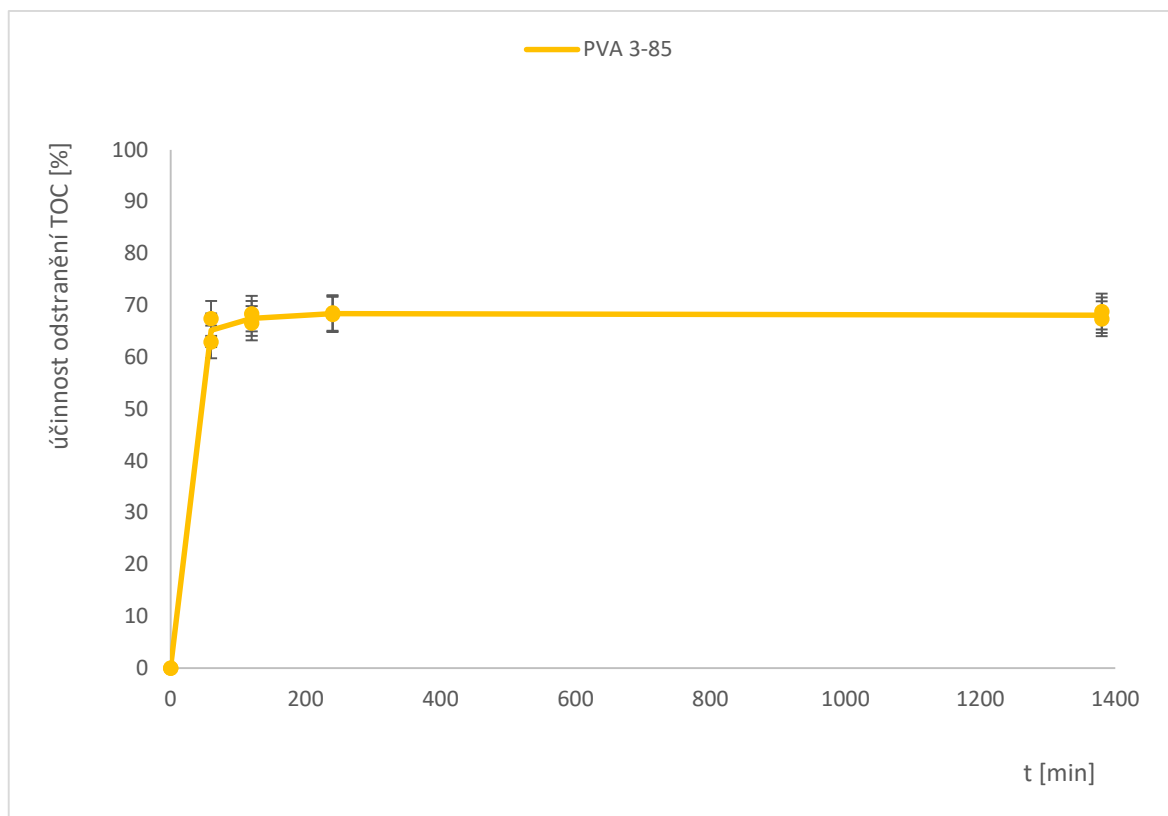
Z naměřených dat na Obr. 8 vyplývá, že účinnost odstranění TOC je o málo vyšší z reálného vzorku, kde dochází k odstranění TOC po 10 minutách 43,38 %, po 4 hodinách dochází k odstranění 74,68 % a po 23 hodinách byla účinnost až 85,86 %. Syntetický vzorek Poval 405 měl účinnost odstranění po 10 minutách pouze 31,62 %, poté po 4 hodinách 71,32 % a po 23 hodinách byla účinnost 75,07 %. Na Obr. 8 při molárním poměru 1:5:0,2 byla účinnost odstranění TOC z WW2 po hodině 53,37 %, po 4 hodinách 58,15 % a po 23 hodinách 74,69 %. Při odstraňování PVA z modelového vzorku byla účinnost po hodině 61,55 %, po 4 hodinách 64,42 % a po 23 hodinách 71,67 %.

U vzorku WW2 nebylo nutné kontrolovat průběh teploty, jelikož je jednalo o méně koncentrovaný vzorek, teplota se maximálně vyšplhala z 23 °C na 33 °C.

6.3.3 Odstranění PVA z komerčního roztoku PVA 3-85 používaného pro zalepení perforovaného akumulátorového pásu při výrobě

Byl také dodán vzorek původního roztoku PVA, který daná společnost používá na zalepení části baterie při výrobě. Tento roztok obsahoval 99,87 g/l polyvinylalkoholu a 2 g/l dusičnanu draselného, tudíž bylo nutné jej na experiment 10x ředit. Odstranění TOC pomocí Fentonovy reakce byla provedena obdobně jako pro vzorek WW1 při molárním poměru PVA:H₂O₂: FeSO₄.7H₂O 1:10:0,2, pro 10x zředěný roztok.

Bylo odpipetováno 5 ml roztoku PVA o obsahu 99,87 g/l do 250 ml vysoké skleněné kádinky s míchadlem. K roztoku bylo přidáno 45 ml destilované vody, aby se roztok 10x naředil. Kádinka byla umístěna na elektromagnetické míchadlo, zapnulo se míchání a změřilo se pH pomocí pH metru a skleněné elektrody. Bylo změřeno, že zředěný roztok měl pH 5,72. Roztok se okyselil jednou kapkou kyseliny sírové o koncentraci 1:3 na pH 2,41. Následoval přídavek navážky 0,6369 g FeSO₄.7H₂O. Po rozpuštění bylo do takto připraveného roztoku pomalu přidáno 11,70 ml 30 % peroxidu vodíku. Roztok ihned změnil barvu z čiré na hnědo-černou, šuměl a pěnil. Započalo měření času doby reakce. V průběhu reakce probíhaly v roztoku změny. Barva roztoku se postupně měnila až na světle žlutou a pěnil. Pěnění a šumění během prvních 30 minut reakce ustalo. Byly odebrány vzorky v určitém časovém intervalu po 60, 120, 240 minutách a 23 hodinách. Odebranému vzorku bylo změřeno pH, které bylo 1,63 a poté se upravilo pomocí 1M NaOH (43 kapek) na pH 9,07, aby došlo k zastavení reakce. Po přidavku hydroxidu sodného vznikla ve vzorku hnědo-černá sraženina ve formě zákalu. Bylo nutné chvíli počkat, než sraženina sedimentovala, aby se odebral roztok s co nejmenším obsahem sraženiny. Bylo odebráno 2 ml roztoku, převedeny do mikrofiltru a zfiltrovány do 100 ml odměrné baňky. Baňka byla doplněna destilovanou vodou po rysku a promíchána. Tímto způsobem byl získán 50x ředěný roztok, který se následně použil pro stanovení celkového organického uhlíku a spektrofotometrickému stanovení PVA ve vzorku. Stanovení bylo provedeno 2x vedle sebe, jejich průběh je znázorněn na Obr. 9.

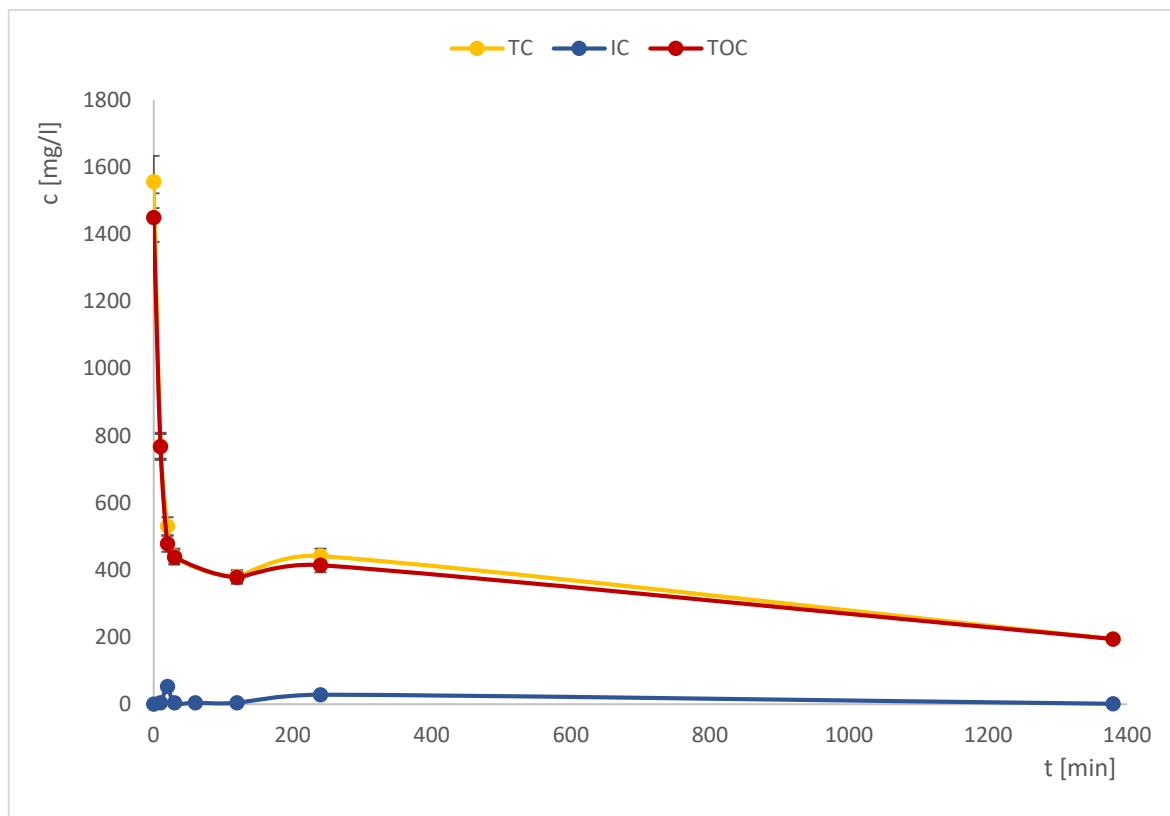


Obr. 9: Účinnost odstranění TOC z roztoku Poval 3-85 o obsahu PVA 99,87 g/l Fentonovou reakcí při molárním poměru PVA: H_2O_2 : Fe^{+2} (1:10:0,2), teplota 22 °C, pH 2,08

Účinnost odstranění TOC ze vzorku se podařila po hodině z 65,23 % a poté již k výrazným úbytkům koncentrace nedocházelo.

6.3.4 Monitoring TOC a IC

Byl monitorován průběh rozkladu PVA Fentonovou reakcí odběrem vzorků v určitých časových intervalech, ve kterých byla sledována koncentrace celkového organického uhlíku (TOC) a anorganického uhlíku (IC). Výsledky jsou znázorněny na Obr. 10.



Obr. 10: Monitoring TOC a IC v průběhu Fentonovy reakce pro vzorek WW2 při molárním poměru PVA: H_2O_2 : Fe^{+2} (1:10:0,2), teplota 32 °C, pH 2,08

6.3.5 Tvorba sraženin při ukončování Fentonovy reakce

Při odběrech vzorků v určitých časových intervalech a následném ukončení reakce vždy, po přidavku NaOH, vznikala v roztoku sraženina, či zákal. Barva sraženiny byla u každého vzorku trochu odlišná, stejně tak doba sedimentace vzniklé sraženiny. Po usazení sraženiny se roztok zfiltraval přes mikrofiltr a podrobil stanovení na analyzátoru TOC.

Tab. 3: Zbarvení sraženin vzniklých úpravou pH vzorku – reálné vzorky

vzorek	WW1				WW2			
čas	10 - 60 min	120 min	240 min	23 hod	10 - 60 min	120 min	240 min	23 hod
molární poměr	Barva sraženiny							
1:10:0,2	hnědo- černá	hnědo- černá	zeleno- černá	brčálově zelená	hnědo- oranžová světlá	hnědo- oranžová tmavá	zeleno- černá	zeleno- černá
1:5:0,2	hnědo- černá	hnědo- černá	zeleno- černá	brčálově zelená	hnědo- oranžová světlá	hnědo- oranžová tmavá	zeleno- černá	zeleno- černá

Tab. 4: Zbarvení sraženin vzniklých úpravou pH vzorku – modelové vzorky

vzorek	Poval 405 11,86 g/l				Poval 405 2,8 g/l			
čas	10 - 60 min	120 min	240 min	23 hod	10 - 60 min	120 min	240 min	23 hod
molární poměr	Barva sraženiny							
1:10:0,2	hnědo- černá	zeleno- černá	zeleno- černá	brčálově zelená	hnědo- oranžová	hnědo- oranžová	černá	zeleno- černá
1:5:0,2	hnědo- černá	zeleno- černá	zeleno- černá	brčálově zelená	hnědo- oranžová	hnědo- oranžová	černá	zeleno- černá

Tab. 5: Zbarvení sraženin vzniklých úpravou pH původního
vzorku Poval 3-85

vzorek	Poval 3-85			
čas	10 - 60 min	120 min	240 min	23 hod
molární poměr	Barva sraženiny			
1:10:0,2	hnědo- černá	hnědo- černá	zeleno- černá	brčálově zelená

Tabulky 3, 4 a 5 dokumentují barevnost vzniklých sraženin odebraných v různých časových intervalech. Barevné změny sraženin jsou dány určitým zastoupením železnatých a železitých iontů ve sraženině.

ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývala testováním účinnosti Fentonovy reakce na odstranění polyvinylalkoholu (PVA) z reálných vzorků odpadní vody získaných ze společnosti vyrábějící nikel-kadmiové akumulátory.

K dispozici byl roztok o koncentraci PVA 11 hm. % (Poval 3-85), který se používá na zaslepení perforovaného akumulátorového pásu, pro zajištění bezpečnosti práce během výroby. Dále odpadní tzv. odslepovací voda WW1, získaná po prvním vyprání PVA z hotového akumulátoru teplou vodou a odpadní voda WW2 z druhého oplachu. Analýzou vzorků bylo stanoveno 11,87 g/l PVA, 2,040 mg/l Ni^{+2} a 13,28 mg/l Cd^{+2} ve vzorku WW1 a 2,80 g/l PVA, 0,620 mg/l Ni^{+2} a 10,7 mg/l Cd^{+2} ve vzorku WW2.

Odstranění PVA z těchto odpadních vod bylo prováděno pokročilým oxidačním procesem (AOP) Fentonovou reakcí, při které reakcí peroxidu vodíku s heptahydrátem síranu železnatého vzniká vysoce reaktivní hydroxylový radikál ($\text{HO}\cdot$). Tento radikál má vysokou schopnost úplné degradace a mineralizace syntetických i reálných odpadních vod, které byly kontaminovány různými organickými polutanty.

Fentonovu oxidaci ovlivňuje celá řada faktorů. V této práci se zkoumal vliv poměru reaktantů, pH, doby reakce a teploty na celkovou účinnost reakce.

Fentonova reakce byla prováděna za laboratorních podmínek: teplota 22-35 °C, pH 2 – 4, molárních poměrech PVA:H₂O₂: FeSO₄.7H₂O 1:10:0,2 a 1:5:0,2 a denního světla. Reakce probíhala velmi rychle, docházelo k tvorbě bublin a výrazným změnám zabarvení roztoku. Stupeň odstranění PVA z odpadních vod pomocí Fentonovy reakce byl sledován stanovením úbytku koncentrace celkového organického uhlíku (TOC) v časových intervalech 1, 2, 4 a 23 hodin. Byla snaha výrazně snížit koncentraci PVA ve vzorcích reálných průmyslových odpadních vod WW1 a WW2, modelových roztoků připravených z Povalu 405 a roztoku Povalu 3-85, používaného pro zaslepení perforovaného akumulátorového pásu. Všechna stanovení byla prováděna dvakrát vedle sebe.

Účinnost odstranění organického uhlíku pro odpadní vodu WW1 po 23 hodinách dosahovala při teplotě 32 °C, pH 3, molárním poměru PVA:H₂O₂: FeSO₄.7H₂O 1:10:0,2 81,88 % a při molárním poměru 1:5:0,2 71,40 %, z čehož vyplývá, že nižší přídavek

peroxidu vodíku je postačující Během prvních 2 hodin bylo dosaženo odstranění TOC při molárním poměru PVA:H₂O₂: FeSO₄.7H₂O 1:10:0,2 z WW1 až 76,45 % a z WW2 74,44 %. Pro molární poměr PVA:H₂O₂: FeSO₄.7H₂O 1:5:0,2 bylo dosaženo odstranění TOC z WW1 66,98 % a z WW2 54,13 %, což je z hlediska provozního dostačující čas pro vyčištění odpadní vody. Fentonova reakce byla prováděna při teplotách 22-35 °C a bylo prokázáno, že při vyšší teplotě byla účinnost odstranění TOC ze vzorku téměř 90 %, zatímco při 22 °C byla účinnost 60 – 70 %.

Fentonova reakce je metoda velmi rychlá, účinná a nenáročná na zařízení a chemikálie. Z tohoto důvodu ji lze aplikovat na čištění odpadních vod, které obsahují vyšší koncentraci PVA.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN isbn80-7080-617-6
- [2] KULSHRESHTHA, A.K.; VASILE, C. (2002). Handbook of Polymer Blends and Composites, Volumes 1-4.. Smithers Rapra Technology. Online version available at:http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=2219&VerticalID=0
- [3] VESELÝ, Karel. Polymery: struktura, syntézy, vlastnosti, zpracování. Brno: ČSPCH, 1992. ISBN isbn:8002009517 str. 116
- [4] ZÁMORSKÝ Z.: Nauka o polymerech II. Ediční středisko VUT Brno, 1980. Vysoké učení technické v Brně, fakulta technologická, str. 96-97
- [5] MLEZIVA, Josef. Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití. Praha: Sobotáles, 1993. ISBN 80-901-5704-1.
- [6] SAXENA, S.K. Chemical and Technical Assessment : POLYVINYL ALCOHOL (PVA) Indie, 2004. 3 s. Dostupné z WWW: <<http://www.scribd.com/doc/53853685/CTA-61-PVA>>.
- [7] PROUSEK, J.: Advanced oxidation proces for water treatment. Photochemical processes. Chemické listy. Praha: Česká společnost chemická. ISSN issn:0009-2770. str. 307-315.
- [8] SIEVERS, M. (2010). Advanced Oxidation Processes. In Treatise on Water Science (Vol. 4, pp. 377–408). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53199-5.00093-2>
- [9] OH, S. Y., KIM, H. W., PARK, J. M., PARK, H. S., & YOON, C. (2009). Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe⁺², and zero-valent iron. Park, J. M., Park, H. S., & Yoon, C. (2009). Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe²⁺, and zero-valent iron. Journal of Hazardous Materials, 168(1), 346–351. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.065>
- [10] LIN, SH, & Lo, CC (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. Water Research , 31 (8), 2050-2056. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00024-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00024-9)

- [11] KANG, SF, LIAO CH, PO ST: Decolourization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology. *Chemosphere*, volume 41, Issue 8, pp. 1278-1294
- [12] KANG SF, LIAO CH, PO ST: Preoxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, volume 46, Issue 6, pp. 923-928
- [13] LEI, L. a kol.: Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by photochemically enhanced Fenton reaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* vol. 116, 1998, ISSN: 1010-6030, s. 159-166
- [14] GANIYU, S. O., ZHOU, M., & MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. (2018, November 5). Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.044>
- [15] BAUTISTA P., MOHEDANO A.F., CASAD 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 (2008), str. 1323-1338
- [16] PROUSEK J., PALACKOVÁ E.: Oxidační degradace 1,4-dioxanu, morfolinu, cyklohexanonu a herbicidu bentazonu Fentonovou a modifikovanou Fentonovou reakcí. *Chemické listy* (2004) str. 349-353
- [17] UMAR, M., AZIZ, H. A., & YUSOFF, M. S. (2010, November). Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste Management*. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.07.003>
- [18] Reference Library / Applications: Industrial Wastewater – Fenton's Reagent / Iron Catalyzed Hydrogen Peroxide. Dostupné z URL: <http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreagent.html> [cit. 8. 2. 2018]
- [19] RUPPERT G., BAUER R., HEISLER G.: The photo-Fenton reaction- an effective photochemical wastewater treatment proces. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (1993), str. 75-78

- [20] JIANG Ch., ZHANG J.: Progress and prospect in electro-Fenton process for wastewater treatment. Journal of Znajiang University SCIENCE A (2007), str. 1118-1125

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AOP	Advanced oxidation process – pokročilý oxidační proces
PVA	Polyvinylalkohol
TC	Total carbon – celkový uhlík
IC	Inorganic carbon – anorganický uhlík
TOC	Total organic carbon – celkový organický uhlík
FR	Fentonova reakce
FFR	Foto-Fentonova reakce
EFR	Elektro-Fentonova reakce
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
BSK	Biologická spotřeba kyslíku

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1: Závislost absorpance na koncentraci PVA při vlnové délce 660 nm31
- Obr. 2: Účinnost odstranění TOC ze vzorku WW1 a Poval 405 Fentonovou reakcí při molárním poměru PVA: H₂O₂: Fe⁺² (1:10:0,2) a bez přídavku Fe⁺², teplota 32 °C, pH 2,0235
- Obr. 3: Účinnost odstranění TOC ze vzorku WW1 a Poval 405 Fentonovou reakcí při molárním poměru PVA: H₂O₂: Fe⁺² (1:5:0,2), teplota 30 °C, pH 1,9836
- Obr. 4: Účinnost odstranění TOC ze vzorku WW1₂ o vstupní koncentraci 8,03 g/l Fentonovou reakcí při molárním poměru PVA: H₂O₂: Fe⁺² (1:10:0,2), teplota 22 °C, pH 1,9637
- Obr. 5: Účinnost odstranění TOC ze vzorku WW1 Fentonovou reakcí při molárním poměru PVA: H₂O₂: Fe⁺² (1:5:0,2), teplota 50 °C, pH 2,1338
- Obr. 6: Monitoring vývoje teploty reakčního roztoku v průběhu odstraňování PVA ze vzorku WW1 při molárním poměru PVA: H₂O₂: Fe⁺² (1:5:0,2) za počáteční teploty 50 °C39
- Obr. 7: Účinnost odstranění TOC z reálné odpadní vzorku WW2 a Poval 405 Fentonovou reakcí při molárním poměru PVA: H₂O₂: Fe⁺² (1:10:0,2) a bez přídavku Fe⁺², teplota 32 °C, pH 2,0841
- Obr. 8: Účinnost odstranění TOC ze vzorku WW2 a Poval 405 Fentonovou reakcí při molárním poměru PVA: H₂O₂: Fe⁺² (1:5:0,2), teplota 29 °C, pH 1,8942
- Obr. 9: Účinnost odstranění TOC z roztoku Poval 3-85 o obsahu PVA 99,87 g/l Fentonovou reakcí při molárním poměru PVA: H₂O₂: Fe⁺² (1:10:0,2), teplota 22 °C, pH 2,0844
- Obr. 10: Monitoring TOC a IC v průběhu Fentonovy reakce pro vzorek WW2 při molárním poměru PVA: H₂O₂: Fe⁺² (1:10:0,2), teplota 32 °C, pH 2,08 ..45

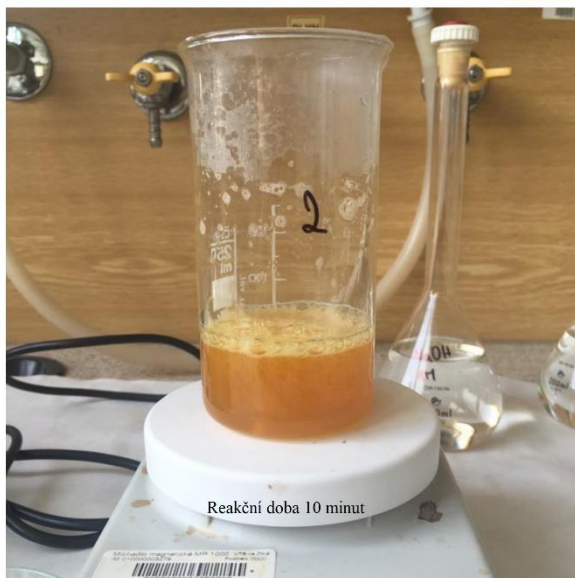
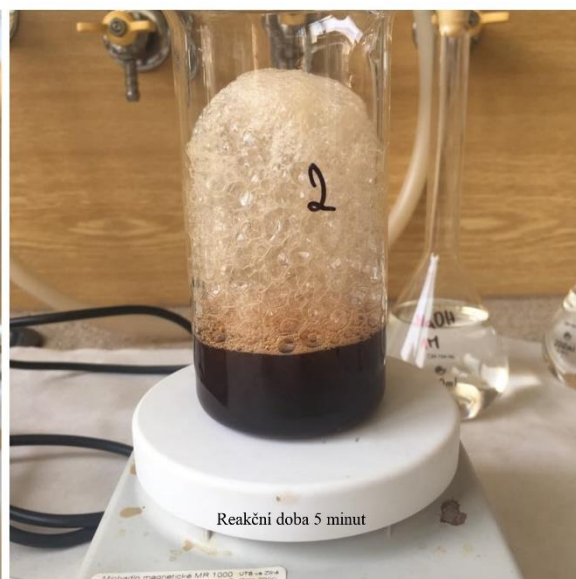
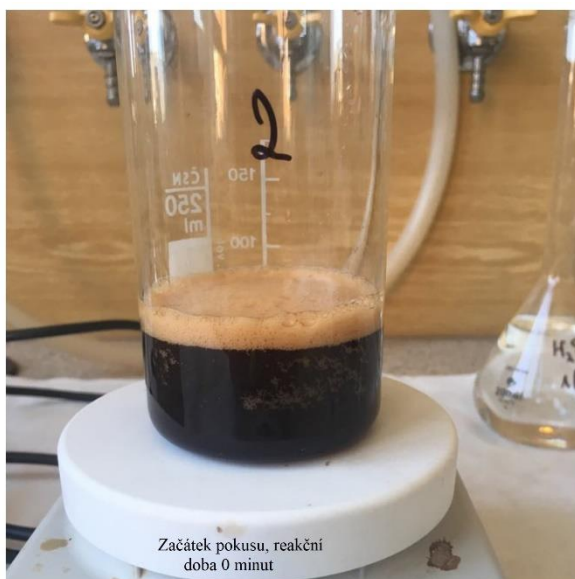
SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Schéma pipetování jednotlivých roztoků	27
Tab. 2: Stanovené koncentrace sledovaných iontů, obsah PVA a celkový organický uhlík v odslepových vodách, Povalu 405 a původním roztoku Poval 3-85.....	33
Tab. 3: Zbarvení sraženin vzniklých úpravou pH vzorku – reálné vzorky.....	46
Tab. 4: Zbarvení sraženin vzniklých úpravou pH vzorku – modelové vzorky....	46
Tab. 5: Zbarvení sraženin vzniklých úpravou pH původního vzorku Poval 3-85	46

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Stanovení vzorku WW1 při molárním poměru PVA: H ₂ O ₂ : Fe ⁺² (1:10:0,2), teplota 29 °C, pH 1,89	57
Příloha P II: Vzniklé sraženiny ve vzorcích po zastavení reakce pomocí 1M NaOH, molární poměr PVA: H ₂ O ₂ : Fe ⁺² (1:5:0,2), odběr po 240 minutách, teplota 27 °C	58

**PŘÍLOHA P I: STANOVENÍ VZORKU WW1 PŘI MOLÁRNÍM
POMĚRU PVA: H₂O₂: FE⁺² (1:10:0,2), TEPLOTA 29 °C, PH 1,89**



**PŘÍLOHA P II: VZNIKLÉ SRAŽENINY VE VZORCÍCH PO
ZASTAVENÍ REAKCE POMOCÍ 1M NAOH, MOLÁRNÍ POMĚR
PVA: H₂O₂: FE⁺² (1:5:0,2), ODBĚR PO 240 MINUTÁCH, TEPLOTA 27
°C**

