

PRAKTICKÉ POUŽITÍ KOVOVÉHO ŽELEZA VE FENTONOVÉ REAKCI NA ČIŠTĚNÍ BAREVNÝCH ODPADNÍCH VOD

JOSEF PROUSEK a SOŇA PRIESOLOVÁ

*Katedra environmentálního inženýrství, Fakulta chemické a potravinářské technologie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: prousek@chtf.stuba.sk*

Došlo dne 27.V.2002

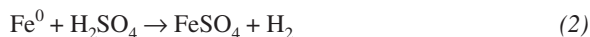
Klíčová slova: Fentonova reakce, kovové železo, oxidační degradace barviv

Úvod

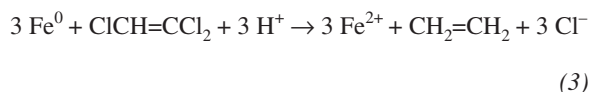
Fentonova reakce patří mezi úspěšné a v současnosti stále častěji používané technologie čištění vod¹⁻⁴. Nejúčinnějšími jsou takové postupy, ve kterých je generován reaktivní hydroxylový radikál. Fentonova reakce představuje právě takový oxidační systém. Vlastní Fentonova reakce spočívá v reakci H₂O₂ a solí Fe²⁺ (Fentonovo činidlo) za produkce radikálu HO[•] podle rovnice⁵⁻⁷



Jak z rovnice (1) vyplývá, představuje síran železnatý (nebo jiná železnatá sůl) vedle peroxidu vodíku nejdražší složku Fentonova činidla. V předložené práci jsme se proto zaměřili na prozkoumání možnosti využití odpadních železných hoblin (Fe⁰) jako zdroje iontů Fe²⁺ (FeSO₄), který vzniká reakcí Fe⁰ s kyselinou sírovou:



Systém Fe⁰/H₂O₂/H₂SO₄ potom představuje novou modifikaci Fentonovy reakce a můžeme jej zařadit mezi reakce FLR (Fenton-like reactions). Většinou je Fe⁰ využíváno jako redukční a dehalogenační činidlo. Tímto postupem byly redukovány především halogenovaná rozpouštědla a aromatické sloučeniny (chlorfenoly a PCB)⁸. Redukční dehalogenace (hydrogenolýza) byla popsána v práci⁹. Úplnou dechloraci trichlorethenu až na ethen představuje sumární rovnice^{10,11}



Podobně byly Fe⁰ redukovány i mono-, di-, a trichloroctové kyseliny¹². Ve všech případech běží postupná dehalogenace, což vede ke vzniku početných intermediátů. Rizikovým intermediátem dehalogenace chlorethylenů je vinylchlorid, látka vykazující karcinogenní účinky.

Analogicky byly Fe⁰ redukovány nitroaromáty. Například z nitrobenzenu vzniká anilin¹³. Rizikovými intermediáty jsou v tomto případě nitrosobenzen a fenylhydroxylamin. Kontinuální systém využívající Fe⁰ na redukci nitrobenzenu byl popsán v práci¹⁴. Jako v mnoha jiných pracích se i zde autoři snažili zvýšit výkonnost systému zvětšením povrchu Fe⁰, a to použitím práškového železa, které se používá ve většině popsaných prací.

Redukční dehalogenace bylo použito i k degradaci azobarviv^{15,16}. V práci¹⁶ bylo testováno 9 různých azobarviv. Bylo zjištěno, že jejich redukcí vznikají podle charakteru příslušného azobarviva 2 různé aromatické aminy. Zvýšení účinnosti bylo dosaženo ozařováním systému UV zářením¹⁷ nebo použitím ultrazvuku¹⁸.

Fe⁰ je jako velmi dobrý donor elektronů i dobrým redukčním činidlem široké škály různých organických sloučenin. Těto skutečnosti se rovněž využívá i k remediaci znečištěné půdy¹⁹⁻²². Například půda kontaminovaná²³ metolachlorem byla čištěna systémy Fe⁰/Al₂(SO₄)₃ nebo Fe⁰/CH₃COOH. Kinetikou dehalogenace trichlorethenu se zabývá nová práce²⁴.

Podle dostupných literárních údajů existuje doposud jediná práce, která využívá Fe⁰ podobně, jako je tomu v případě našeho postupu. V této práci²⁵ autoři použili systém H₂O₂/práškové železo na degradaci různých barviv při optimálním pH 2–3. V závěru této práce autoři zdůrazňují, že tento postup je lepší než klasická Fentonova reakce (Fe²⁺/H₂O₂), protože rozpouštěním Fe⁰ v kyselině je průběžně zajišťován přísun potřebných iontů Fe²⁺ po celý čas reakce. Hlavní praktickou nevýhodou tohoto postupu je potřeba centrifugace práškového železa po skončení reakce. Tato nevýhoda byla odstraněna v naší práci pevně uchycenými hoblinami Fe, což přispělo k jednoduché manipulaci s kovovým Fe⁰. Rovněž aplikace postupu zvaného koagulace, iniciovaná Fentonovou reakcí^{26,27}, tj. neutralizace a přidavek koagulantu a flokulantu ve finálním stupni reakce, vedla k podstatně lepším výsledkům.

Experimentální část

Všechny použité chemikálie byly čistoty p.a. Vodné roztoky byly připraveny z demineralizované vody. Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK) se uskutečnilo modifikovanou semimikrometodou podle²⁸. Odstraněná barevnost byla měřena na spektrofotometru Specol 11 a stanovení koncentrace barviva bylo provedeno podle²⁹. Hodnoty pH byly změněny pH-metrem 3150 Jenway (U.K.). Jako koagulant byl použit polyaluminiumchlorid (PAC-10 Novafloc, NCHZ Nováky) a jako flokulant 0,1% vodný roztok Zetag 57 (Allied Colloids). Jednotlivé experimenty se prováděly v 500 ml Erlenmayerově baňce na elektromagnetickém míchadle MM2A při 300 ot.min⁻¹. Jako kovové železo byly použity odpadní železné hobliny z obráběcích procesů. Před vlastním použitím byly hobliny nejdříve odmaštěny pomocí saponátu, několikrát promyty vodou a před vlastním použitím krátce aktivovány ve zředěné kyselině sírové. Po ukončení experimentu byly opláchnuty deionizovanou vodou a bez další aktivace opět použity v následující reakci. Hobliny byly navlečeny na skleněnou tyčinku tvaru velkého písmena J (v její dolní části), která se po aktivaci vložila přímo do reagujícího roztoku. Tímto postupem se zabránilo brzdění až zastavení magnetické

kého míchadla způsobenému k němu přichycenými železnými hoblinami.

Touto reakcí byla degradována 3 komerčně dostupná barviva, a to ostazinová žluť H-5G (C.I. Reactive Yellow 3), ostazinová modř H-P (C.I. Reactive Blue 13) a ostazinová zeleň H-3G (C.I. Reactive Green 8).

Odbarvení a odstranění organických látek

K degradaci barviv a organických látek byl použit následující obecný postup: Do 300 ml vodného roztoku barviva se při 20 °C za míchání na elektromagnetickém míchadle přidalo 0,05 ml koncentrované kyseliny sírové a přibližně 2 g železných hoblin přichycených na skleněné tyčince. Po 10 minutovém indukčním čase se po částech přidávaly příslušné dávky 30% H₂O₂ (poznámka A). Po 2 (1 a 0,5) hodinách (poznámka B) míchání reakce 30 minut stálo. Potom se pH upravilo 20% roztokem NaOH na hodnotu 7. Ke vzniklé sraženině byla za intenzivního míchání přidána 1 kapka koagulantu PAC 10 a 1 kapka flokulantu a směs byla ponechána 1 h sedimentovat. Z čiré kapaliny se potom stanovila hodnota CHSK a odstraněné barevnosti (poznámka C, viz tabulka I).

Poznámka A: 0,8 ml 30% H₂O₂ bylo přidáno v pravidelných intervalech po 0,2 ml dávkách, 0,4 ml a 0,2 ml H₂O₂ bylo přidáno po 0,1 ml dávkách.

Poznámka B: Pro barvivo ostazinová modř H-P s koncentrací 300 mg.l⁻¹ byly zkoušeny reakční časy 2, 1 a 0,5 h (viz tabulka II).

Poznámka C: Jak ukázala měření zbytkové barevnosti, ve všech experimentech byla barevnost odstraněna prakticky na 100 %.

Tabulka I

Redukce CHSK (η_{CHSK} %) pro ostazinovou žluť H-5G/ostazinovou modř H-P/ostazinovou zeleň H-3G

H ₂ O ₂ [ml]	η_{CHSK} [%] při koncentraci barviv [mg.l ⁻¹]			
	200	300	400	500
0,8	67/79/73	70/81/89	79/82/89	80/91/85
0,4	63/65/32	63/71/80	77/57/76	77/84/64
0,2	46/56/64	54/89/67	73/73/66	75/72/48

Tabulka II

Redukce CHSK (η_{CHSK} %) pro ostazinovou modř H-P s koncentrací $c = 300 \text{ mg.l}^{-1}$ a pro různé reakční časy

H ₂ O ₂ [ml]	η_{CHSK} [%] za dobu reakce [h]		
	2,0	1,0	0,5
0,8	64	61	83
0,4	92	92	72
0,2	75	67	–

Výsledky a diskuse

Problémy spojené s čištěním barevných odpadních vod lze principiálně rozdělit na dvě velké skupiny, a to na problém spojený s vhodnou technologií čištění, která tyto vody především odbarví a svojí oxidační silou rovněž v podstatné míře odstraní organické znečištění; druhým problémem je ekonomická náročnost použitého postupu, tedy za jakou cenu a v jaké kvalitě bude voda vyčištěna. Právě Fentonova reakce patří k ekonomicky i technologicky málo náročným postupům. V souvislosti s tím patří peroxid vodíku a síran železnatý k principiálním a současně i nejdrazším chemikáliím při aplikaci Fentonovy reakce. Navíc byl v minulém roce síran železnatý vyhlášen za strategickou surovinu, jeho cena se podstatně zvýšila a naopak jeho dostupnost se podstatně snížila. Vzhledem k tomu, že se Fentonova reakce provádí v kyselém prostředí zředěné kyseliny sírové (optimální rozsah pH 2–4), bylo této okolnosti využito v této práci ke generování FeSO₄ (Fe²⁺) *in situ*, a to v průběhu celé reakce. V souvislosti s tím bylo nutno vyřešit otázku potřebné dávky koncentrované H₂SO₄ a délky reakčního času, a to tak, aby byl Fe²⁺ skutečně generován po celou reakční dobu a aby zbytková koncentrace kyseliny na konci reakce byla co nejnižší z důvodu finální neutralizace. Na základě odzkoušených postupů lze předběžně učinit tyto závěry: Použité množství kovového železa 2 g bylo dostatečné, podobně jako přídavek 0,05 ml konc. H₂SO₄ takže výchozí hodnota pH roztoku se pohybovala okolo 2. Při zvoleném reakčním čase 2 h byly všechny barevné roztoky úplně odbarveny. Z výsledků s ostazinovou modř H-P vyplývá, že je možné reakční čas ještě zkrátit. I použití nejmenšího množství 30% H₂O₂ 0,2 ml (tj. $c = 219 \text{ mg.l}^{-1}$) vedlo k úplnému odbarvení roztoků a k podstatnému snížení CHSK. Všeobecně lze rovněž konstatovat, že k redukčnímu odbarvení barevných roztoků přispívá i uvolněný vodík, který se vyvíjí v průběhu celé reakce.

Ostazinová žluť H-5G

V případě ostazinové žluti H-5G (C.I. Reactive Yellow 3, $\lambda_{\text{max}} = 422 \text{ nm}$) při její koncentraci $c = 300 \text{ mg.l}^{-1}$ bylo při použití 0,1 ml konc. H₂SO₄ testováno i množství použitého H₂O₂ a způsob jeho přidávání. Z výsledků této série pokusů vyplývá, že jednorázový přídavek se zvyšováním použitého množství peroxidu vede k snížení CHSK. Tak pro uvedenou koncentraci $c = 300 \text{ mg.l}^{-1}$ byla CHSK redukována na 53 % (0,4 ml H₂O₂), 43 % (0,8 ml H₂O₂) a 35 % (1,6 ml H₂O₂). Když byl peroxid přidáván po částech, byla CHSK pro stejnou koncentraci barviva redukována na 42 % (0,8 ml) a na 64 % (0,2 ml). Proto byl ve všech dalších experimentech H₂O₂ přidáván po částech v pravidelných časových intervalech, aby byl vedle trvale přítomných iontů Fe²⁺ rovněž H₂O₂ přítomen po celý reakční čas.

Z dalších pokusů vyplynulo, že přídavek 0,05 ml konc. kyseliny sírové a postupné přidávání H₂O₂ v průběhu 2 h reakce vedlo prakticky ke 100% odstranění barevnosti a rovněž k výraznému poklesu CHSK (viz tabulka I).

Ostazinová modř H-P

Dalším testovaným barvivem byla ostazinová modř H-P (C.I. Reactive Blue 13, $\lambda_{\text{max}} = 603 \text{ nm}$). Pro koncentraci $c =$

300 mg.l⁻¹ byly podle výše uvedeného experimentálního postupu přidány nejdříve 1 ml konc. H₂SO₄ a 0,8 ml 30% H₂O₂. V tomto případě byla účinnost snížení CHSK 92 % a barevnosti 100 %.

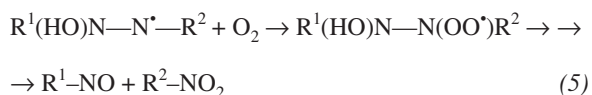
Další zkoušenou koncentrací byl přírůstek 0,1 ml konc. H₂SO₄. V tomto případě byla účinnost odstranění CHSK 78 % (0,8 ml H₂O₂), 83 % (0,4 ml H₂O₂) a 89 % (0,2 ml H₂O₂). Jak se v dalších experimentech ukázalo, vedl přírůstek 0,05 ml konc. H₂SO₄ k optimálnímu počátečnímu pH ≈ 2,0. Toto množství H₂SO₄ rovněž stačilo na rozpouštění Fe⁰ v průběhu celé reakce a konečná úprava pH na neutrální vedla k dalšímu snížení spotřeby roztoku NaOH.

Pro toto barvivo byla testována i potřebná reakční doba. Jak vyplývá z výsledků uvedených v tabulce II, z testovaných reakčních časů 2,0, 1,0 a 0,5 h byl i poslední uvedený dostatečným reakčním intervalem na úplné odbarvení roztoků a účinné snížení CHSK. Rozdíl hodnot pro $c = 300 \text{ mg.l}^{-1}$ uvedené v tabulce I a II pro reakční čas 2 h svědčí o poměrně malé reprodukovatelnosti stanovení CHSK.

Ostazinová zeleň H-3G

Posledním testovaným barvivem byla ostazinová zeleň H-3G (C.I. Reactive Green 8, $\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$). Jak vyplývá z tabulky I, byla CHSK pro použité koncentrace 200–500 mg.l⁻¹ výrazně snížena. I v případě tohoto barviva nebyla pozorována žádná zbytková barevnost.

Z hlediska chemického složení představují ostazinová žluť H-5G a ostazinová zeleň H-3G azobarviva, zatímco ostazinová modř H-P je antrachinonové barvivo (2 molekuly barviva jsou komplexovány do Cu-komplexu). Chemická struktura degradovaných barviv může významně ovlivňovat i vlastní průběh Fentonovy reakce. Pro degradaci azobarviva můžeme předpokládat v prvním kroku reakce adici radikálu HO[•] na vazbu –N=N– s následným oxidačním štěpením po reakci s O₂ takto:



Pro tento průběh svědčí i velmi rychlé odbarvení roztoku na začátku reakce (adice radikálu HO[•] na chromofor).

Závěr

V předložené práci byl testován nový oxidační systém Fe⁰/H₂O₂/H₂SO₄. Degradaci byla podrobena komerčně dostupná barviva ostazinová žluť H-5G, ostazinová modř H-P a ostazinová zeleň H-3G. Pro všechny testované koncentrace použitého barviva (200–500 mg.l⁻¹), jakož i pro všechna použítá množství H₂O₂ bylo dosaženo prakticky úplného odbarvení výchozích barevných roztoků a rovněž byla ve vysoké míře snížena hodnota CHSK. Odpadní železné hobliny se tak jeví jako vhodný zdroj solí Fe²⁺ v takto modifikované Fentonově reakci.

Tato práce vznikla s podporou projektu VEGA evid. č. 1-7346/20 a projektu CHTF evid. č. A-39/2000. Autoři děkují panu doc. Ing. P. Hodulovi, PhD., za poskytnutí testovaných barviv.

LITERATURA

- Alaton I. A., Balcioglu I. A., Bahnemann D. W.: *Water Res.* 36, 1143 (2002).
- MacKay A. A., Pignatello J. J.: *Helv. Chim. Acta* 84, 2589 (2001).
- Prousek J.: *Vlákna Textil* 8, 218 (2001).
- Zoh K.-D., Stenstrom M. K.: *Water Res.* 36, 1331 (2002).
- Fenton H. J. H.: *J. Chem. Soc.* 65, 899 (1894).
- Prousek J.: *Vlákna Textil* 8, 190 (2001).
- Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S. N.: *Water Res.* 35, 2129 (2001).
- Matheson L. J., Tratnyek P. G.: *Environ. Sci. Technol.* 28, 2045 (1994).
- Gotpagar J., Grulke E., Tsang T., Bhattacharyya D.: *Environ. Progress* 16, 137 (1997).
- Boronina T., Klabunde K. J., Sergeev G.: *Environ. Sci. Technol.* 29, 1511 (1995).
- Orth W. S., Gillham R. W.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 66 (1996).
- Hozalski R. M., Zhang L., Arnold W. A.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 2258 (2001).
- Agrawal A., Tratnyek P. G.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 153 (1996).
- Mantha R., Taylor K. E., Biswas N., Bewtra J. K.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 3231 (2001).
- Cao J., Wei L., Huang Q., Wang L., Han S.: *Chemosphere* 38, 565 (1999).
- Nam S., Tratnyek P. G.: *Water Res.* 34, 1837 (2000).
- Deng N., Luo F., Wu F., Xiao M., Wu X.: *Water Res.* 34, 2408 (2000).
- Geiger C. L., Ruiz N. E., Clausen C. A., Reinhart D. R., Quinn J. W.: *Water Res.* 36, 1342 (2002).
- Hundal L. S., Singh J., Bier E. L., Shea P. J., Comfort S. D., Powers W. L.: *Environ. Pollut.* 97, 55 (1997).
- Singh J., Comfort S. D., Shea P. J.: *J. Environ. Qual.* 27, 1240 (1998).
- Singh J., Shea P. J., Hundal L. S., Comfort S. D., Zhang T. C., Hagl D. S.: *Weed Sci.* 46, 381 (1998).
- Singh J., Comfort S. D., Shea P. J.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 1488 (1999).
- Comfort S. D., Shea P. J., Machacek T. A., Gaber H., Oh B.-T.: *J. Environ. Qual.* 30, 1636 (2001).
- Venkatapathy R., Bessingpas D. G., Canonica S., Perlinger J. A.: *Appl. Catal., B* 37, 139 (2002).
- Tang W. Z., Chen R. Z.: *Chemosphere* 32, 947 (1996).
- Prousek J., Ivanová E., Kocmaníková M.: *Chem. Listy* 91, 48 (1997).
- Prousek J., Dömötörövá J.: *Chem. Listy* 94, 331 (2000).
- Horáková M., Lischke P., Grünwald A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. SNTL, Praha 1986.
- Vavreková L.: *Diplomová práce*. FCHPT-STU, Bratislava 2001.

J. Prousek and S. Priesolová (*Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **Practical Utilization of Zero-Valent Iron in Fenton Reaction for Treatment of Coloured Waste Waters**

Water solutions of direct dyes such as Ostazine Yellow H-5G (C.I. Reactive Yellow 3), Ostazine Blue H-P (C.I.

Reactive Blue 13), and Ostazine Green H-3G (C.I. Reactive Green 8) were decolourized by the Fenton reaction using zero-valent iron (Fe shavings) as a source of Fe²⁺ cations. The best results were obtained using 0.05 ml of conc. sulfuric acid, reaction time 2 h, and successive addition of hydrogen peroxide during the reaction. In all experiments the colour was completely removed. The used method also led to a significant decrease in chemical oxygen demand in waste waters.



SPEKTROSKOPICKÁ SPOLEČNOST JANA MARKA MARCI

odborná skupina vibrační spektroskopie
ve spolupráci s Ústavem analytické chemie VŠCHT

pořádá

- a) kurz **MĚŘENÍ VIBRAČNÍCH SPEKTER** (20.1.–24.1.2003)
- b) kurz **INTERPRETACE VIBRAČNÍCH SPEKTER** (27.1.–31.1.2003)
- c) kurz **KVANTITATIVNÍ MOLEKULOVÁ SPEKTROSKOPIE** (3.2.–6.2.2003)

Kurzy se budou konat na VŠCHT, Praha 6, Technická 5
Zahájení kurzů vždy v pondělí v 9.00 hodin
Program: dopoledne přednášky, odpoledne cvičení na přístrojích

Účastnický poplatek za jednotlivé kurzy
pro kolektivní členy Společnosti 3 000,- Kč
pro ostatní 3 900,- Kč

Pro účastníky všech kurzů je účastnický poplatek
pro kolektivní členy 7 000,- Kč
pro ostatní 9 100,- Kč

Závaznou přihlášku zašlete nejpozději do 6. prosince 2002 na adresu sekretariátu:
Spektroskopická společnost Jana Marka Marci
Thákurova 7
166 29 Praha 6
tel/fax: 233 332 343
e-mail: immss@spektroskopie.cz

Upozorňujeme, že počet účastníků je omezen.
Účastníci obdrží osvědčení o absolvování kurzu.

Přihlášeným účastníkům zašleme: program kurzu
fakturu na zaplacení účastnického poplatku.

Prof. Karel Volka, CSc
předseda
Spektroskopické společnosti
Jana Marka Marci