

VYUŽITÍ SYSTÉMŮ $\text{NaOCl}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{HOCl}/\text{Fe}^{2+}$ A $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOCl}/\text{Fe}^{2+}$ NA OXIDAČNÍ DEGRADACI VODNÝCH ROZTOKŮ BARVIV

JOSEF PROUSEK a JUDITA DÖMÖTÖROVÁ

Katedra životného prostredia, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Došlo dne 2.VII.1999

Klíčová slova: Fentonova reakce, oxidačná degradácia, barviva

Úvod

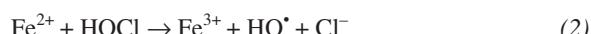
Paralelně s klasickými metodami čištění odpadních vod se v současnosti stále více uplatňují různé pokročilé čistící metody. K nim patří především technologie AOTs (Advanced Oxidation Technologies), které jsou schopny degradovat i značně odolné látky. AOTs můžeme rozdělit na chemické^{2,3} a fotochemické^{4,5} metody. Postupy AOT se uplatňují buď jednotlivě nebo v kombinaci tak, aby se ve výsledné vodě dosáhly co nejlepší finální parametry. Do skupiny technologií AOT patří i Fentonova^{6,7} a fotochemická Fentonova^{8,9} reakce. Tyto reakce jsme využili v naší předcházející práci na oxidační degradaci polyethylenglykolů a 6-kaprolaktamu¹⁰ a na čištění barevných modelových a reálných odpadních vod¹¹. Podobným způsobem lze využít i různé analogické oxidačně-degradacní postupy (Fenton-like reactions, FLR).

Fentonovu reakci a reakce podobné Fentonově reakci (FLR) můžeme rozdělit principiálně na dvě skupiny. V první skupině reakcí FLR jde především o použití jiných kovových kationtů než je Fe^{2+} . V této souvislosti jsou nejčastěji diskutovány Cu^+ , Ti^{3+} , Cr^{2+} , Co^{2+} a jiné. Směsi těchto kationtů reagují s peroxidem vodíku analogicky jako ve vlastní Fentonově reakci¹²:



($\text{M}^{\text{n}+} = \text{Fe}^{2+}$ = Fentonova reakce)

Jiným typem reakcí FLR jsou takové, ve kterých je peroxid vodíku nahrazen sloučeninou, která může reagovat analogicky ve smyslu klasické Fentonovy reakce. Takové reakce byly objeveny v biologických obranných systémech¹³. Jednou z takových sloučenin je i kyselina chlorná (HOCl) případně její anion (ClO^-). V biologických systémech reaguje HOCl ve FLR reakci následujícím způsobem:



Bыло зjištěno¹⁴, že komplexy Fe^{2+} reagují s HOCl až o tři rády rychleji než s H_2O_2 . V této reakci, podobně jako ve Fentonově reakci, vzniká jako oxidační agens hydroxylový radikál HO^\cdot . Na rozdíl od Fentonovy reakce vzniká rovněž chloridový anion (Cl^-). Jak bylo zjištěno^{15,16}, chloridy pozitivně ovlivňují reakční rychlosť Fentonovy reakce. Je ironičtí osudu, že výše

uváděnou reakci popsal už Fenton ve své původní práci¹⁷. Teprve současná zjištění biologická však nás inspirovala k odzkoušení tohoto a podobných oxidačních systémů.

V předkládané práci jsme se zaměřili na průzkum možného praktického využití těchto oxidačních systémů: $\text{NaOCl}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{HOCl}/\text{Fe}^{2+}$ a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOCl}/\text{Fe}^{2+}$. Jak z výše uvedeného vyplývá, produkuje tyto systémy radikály HO^\cdot v reakci Fentonové ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$), v FLR reakci ($\text{HOCl} + \text{Fe}^{2+}$) a chlornan případně HOCl v reakci s H_2O_2 produkuje navíc ještě singletový kyslík (${}^1\text{O}_2$) (cit.¹⁸). Prakticky byly tyto systémy testovány na odbarvování a odstranění chemické spotřeby kyslíku (CHSK) z vodných roztoků skupiny barviv vyráběných firmou Bayer (Isolan Orange S-RL, Isolan Marineblau S-RL a Isolan Gelb S-GL). Reakce byly opět prováděny v experimentálním uspořádání zvaném koagulace iniciovaná Fentonovou nebo FLR reakcí^{10,11}.

Experimentální část

Všechny použité chemikálie byly čistoty p.a. Vodné roztoky byly připraveny z demineralizované vody. Stanovení CHSK se uskutečnilo pomocí modifikované semimikrometody¹⁹. Stanovení koncentrace barviva bylo provedeno podle¹¹. Stanovení chloridů se uskutečnilo argentometricky¹⁹ a stanovení aktivního chloru jodometricky²⁰. Výsledná měření odstranění barevnosti byla naměřena na spektrofotometru Specol 11. Hodnoty pH byly naměřeny pH-metrem 3150 JENWAY (U.K.). Jako koagulant byl použit polyaluminiumchlorid PAC-10 NOVAFLOC (NCHZ Novák) a jako flokulant 0,1 % vodný roztok ZETAG 57 (Allied Colloids). Jednotlivé experimenty byly prováděny v 500 ml Erlenmayerově baňce uzavřené zábrusovou redukcí s hadicí, která byla vyvedena do vodovodního odpadu (možnost vzniku chloru), na elektromagnetickém míchadle MM2A při 300 ot.min⁻¹. Potřebná množství oxidačních činidel byla přepočítána na použité chemikálie (30 % H_2O_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a NaOCl s obsahem aktivního chloru 66 g.l⁻¹) a objem vzorku 300 ml. Obsah aktivního chloru zodpovídá 139 g.l⁻¹ NaOCl . Po reakci byla stanovena prakticky vždy stejná koncentrace chloridů (550–600 mg.l⁻¹) pocházejících jednak z vlastní reakce a rovněž z technického vodného roztoku NaOCl .

Oxidační reakcí podobné Fentonově byla degradována 3 barviva a to Isolan Orange S-RL, Isolan Marineblau S-RL a Isolan Gelb S-GL (Bayer) při třech různých koncentracích 100, 200 a 300 mg.l⁻¹.

Odbarvení a odstranění CHSK

Na degradaci barviv a odstranění CHSK byl použit pro jednotlivé oxidační systémy následující obecný postup: Odebralo se 300 ml roztoku příslušného vzorku barviva a k němu se za míchání přidalo potřebné množství chlornanu sodného (NaOCl) a síranu železnatého ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Směs se 2 h míchala při laboratorní teplotě (21 °C). Po reakci se pH směsi upravilo 20 % NaOH na pH 7, přidala se 1 kapka koagulantu PAC a po rozmíchání 1 kapka flokulantu. Směs 1 h sedimentovala a po přefiltrování (Filtrak 390) se ve filtrátu stanovila zbytková koncentrace barviva a zbytková CHSK.

V případě úpravy pH se po přidání chlornanu sodného upravilo pH kyselinou sírovou na hodnotu pH 3.

Tabulka I

Odstranění barviva (η , %) a CHSK (η_{CHSK} %) pro Isolan Orange S-RL/Isolan Marineblau S-RL/Isolan Gelb S-GL při pH 3

c^a [mg.l ⁻¹]	H ₂ O ₂ : FeSO ₄ : NaOCl [mg.l ⁻¹]	η^b , %	η_{CHSK}^b , %
100	0 : 500 : 417	97/98/97	54/67/44
	0 : 1000 : 417	96/97/94	62/72/53
	219 : 500 : 417	100/98/100	100/89/100
	438 : 500 : 417	100/99/100	100/94/100
	219 : 1000 : 417	100/100/100	100/100/100
	438 : 1000 : 417	100/100/100	100/100/100
200	0 : 500 : 417	97/98/90	65/73/38
	0 : 1000 : 417	98/99/87	69/74/42
	219 : 500 : 417	100/99/100	69/82/74
	438 : 500 : 417	100/98/100	90/86/77
	219 : 1000 : 417	100/99/100	78/87/86
	438 : 1000 : 417	100/99/100	88/94/88
300	0 : 500 : 417	95/99/84	58/69/47
	0 : 1000 : 417	95/99/88	67/75/58
	219 : 500 : 417	90/98/100	76/81/84
	438 : 500 : 417	100/93/100	80/77/82
	219 : 1000 : 417	100/99/100	73/93/83
	438 : 1000 : 417	100/99/100	84/87/76

^a c Výchozí koncentrace barviva, ^b η – účinnost odstranění barviva nebo CHSK

Když že se přidával i peroxid vodíku, byl postup takový, že po úpravě na pH 3 se přidalo potřebné množství FeSO₄ . 7 H₂O a potom peroxid vodíku (30 %) (viz tabulka I).

Výsledky a diskuse

Barevnost představuje vážný problém odpadních vod. Je známo, že právě barevné vody lze klasickými čistícími postupy odbarvit jen obtížně nebo vůbec. Z toho důvodu se hledají různé technologie AOTs, které jsou schopny barevné odpadní vody úplně odbarvit a svojí oxidační silou i v značné míře odstranit organické znečištění. V předkládané práci jsme se proto zaměřili na prozkoumání nových oxidačních systémů jako jsou NaOCl/Fe²⁺, HOCl/Fe²⁺ a H₂O₂/HOCl/Fe²⁺. Cílem bylo odstranění barviva a CHSK v modelových barevných roztocích. Ze získaných výsledků jasné vyplývá, že podstatným pro oxidativní vlastnosti těchto systémů je použití Fe²⁺ jako katalyzátoru. V daném experimentálním provedení oxidační vznikající Fe³⁺ svými koagulačními vlastnostmi dále přispívá k hodnotě odstraněné CHSK. Tento finální krok lze z hlediska technologických parametrů, jakými jsou sedimentační rychlosť, tvar a velikost kalových vloček a pod., ještě zlepšit přídavkem koagulantu a flokulantu.

Isolan Orange S - RL

V úvodní serii pokusů bylo jako první testováno barvivo Isolan Orange S-RL a to o koncentracích 100, 200 a 300 mg.l⁻¹. Jako oxidační systém byla nejdříve zkoumána směs NaOCl/

Fe²⁺. Jak ze získaných výsledků vyplývá, vedly reakce bez úpravy pH a pro navážky barviva 100, 200 a 300 mg.l⁻¹ k poměrně dobrému odbarvení (s účinností 86–96 %), ale CHSK byla odstraněna jen průměrně (s účinností 40–56 %). Podstatně lepších výsledků bylo dosaženo po úpravě pH na hodnotu 3 (stabilizace kationtu Fe²⁺), kdy se podle rovnice (2) mohou uplatnit vznikající hydroxylové radikály při odbarvení i degradaci barviva. Tak například pro navážku barviva 300 mg.l⁻¹ a poměr FeSO₄ : NaOCl = 1000 : 417 mg.l⁻¹ se zvýšilo odstranění CHSK z původní hodnoty 46 % na 67 % a odstranění barviva z 88 % na 95 %. Proto jsme další experimenty s tímto a dalšími dvěma barvivy prováděli jen při pH 3.

Jako další, ještě silnější oxidační systém, byla testována směs H₂O₂/HOCl/FeSO₄, ve které byly použity dvě různé koncentrace peroxidu vodíku (219 a 438 mg.l⁻¹) a síranu železnatého (500 a 1000 mg.l⁻¹). Jak z výsledků uvedených v tabulce I vyplývá, byla pro všechny tři koncentrace barviva odstraněna barevnost prakticky na 100 % a rovněž CHSK byla odstraněna ve vysoké míře.

Isolan Marineblau S - RL

Dalším testovaným barvivem byl Isolan Marineblau S-RL, který byl oxidován pomocí systému HOCl/Fe²⁺ a H₂O₂/HOCl/Fe²⁺. Jak vyplývá ze získaných hodnot, už první oxidační systém vedl pro všechny tři navážky k prakticky úplnému odbarvení a hodnoty odstraněné CHSK se pohybovaly v rozmezí 67–75 %. Ještě vyšších hodnot bylo dosaženo aplikací druhého oxidačního systému. Jak z tabulky I vyplývá, byla barevnost i CHSK v mnohých případech odstraněna na 100 %. Pro navážku barviva 300 mg.l⁻¹ byla CHSK odstraněna v rozmezí 81–93 %.

Isolan Gelb S - GL

Posledním testovaným barvivem byl Isolan Gelb S-GL. Jak vyplývá z tabulky I, byla CHSK pro systém HOCl/Fe²⁺ odstraněna nejméně ze všech zkoumaných barviv (38–58 %). Na straně druhé, použitím systému H₂O₂/HOCl/Fe²⁺ se dosáhly velmi dobré výsledky jak v odstranění barviva, tak i v odstranění CHSK.

Při degradaci výše uvedených barviv byly použitím oxidačního systému H₂O₂/HOCl/Fe²⁺ dosaženy lepší výsledky, jako při použití Fentonovy reakce samotné¹¹. Je zřejmé, že při pH v kyslé oblasti se uplatňují tři oxidační reakce a to Fentonova reakce a FLR reakce, které generují jako oxidovalo hydroxylové radikály a reakce vzniku singletového kyslíku (¹O₂). Z výsledků rovněž vyplývá, že testovaná barviva podléhají oxidativní degradaci v různé míře.

Závěr

V práci byly prozkoumány možnosti využití oxidačních systémů NaOCl/Fe²⁺, HOCl/Fe²⁺ a H₂O₂/HOCl/Fe²⁺ na degradaci vybraných barviv a odstranění CHSK. Z výsledků jednoznačně vyplývá, že systém HOCl/Fe²⁺, ale především systém H₂O₂/HOCl/Fe²⁺ má velmi dobré oxidační vlastnosti, které v mnohých případech vedly k úplnému odbarvení roztoků a rovněž k 100 %-nímu odstranění CHSK. Proto můžeme závěrem konstatovat, že uvedené systémy jsou vhodnými pro

praktické čištění barevných modelových i reálných vod. Zdá se, že podobně jako v případě Fentonovy reakce^{10,11}, bude pro reálné odpadní vody potřebné znova hledat optimální poměry jednotlivých reagencí.

LITERATURA

1. Malý J., Malá J.: *Chemie a technologie vody*. Noel 2000, Brno 1996.
2. Prousek J.: Chem. Listy 90, 229 (1996).
3. Vogelpohl A., Geissen S.-U.: Water Sci. Technol. 35, 1 (1997).
4. Prousek J.: Chem. Listy 90, 307 (1996).
5. Legrini O., Oliveros E., Braun A. M.: Chem. Rev. 93, 671 (1993).
6. Prousek J.: Chem. Listy 89, 11 (1995).
7. Symons M. C. R., Gutteridge J. M. C.: *Free Radicals and Iron: Chemistry, Biology, and Medicine*. Oxford University Press, Oxford 1998.
8. Bauer R., Fallmann H.: Res. Chem. Intermed. 23, 341 (1997).
9. Maletzky P., Bauer R., Lahnsteiner J., Pouresmael B.: Chemosphere 38, 2315 (1999).
10. Prousek J., Ďurišková I.: Chem. Listy 92, 218 (1998).
11. Prousek J., Ivanová E., Kocmaníková M.: Chem. Listy 91, 48 (1997).
12. Goldstein S., Meyerstein D., Czapski G.: Free Radical Biol. Med. 15, 435 (1993).
13. Wardman P., Candeias L. P.: Radiat. Res. 145, 523 (1996).
14. Candeias L. P., Stratford M. R. L., Wardman P.: Free Radical Res. 20, 241 (1994).
15. Wells C. F., Salam M. A.: Trans. Faraday Soc. 63, 620 (1967).
16. Wells C. F., Salam M. A.: Nature 203, 751 (1964).
17. Fenton H. J. H.: J. Chem. Soc. 65, 899 (1894).
18. Foote C. S., Wexler S., Ando W., Higgins R.: J. Am. Chem. Soc. 90, 975 (1968).
19. Horáková M., Lischke P., Grünwald A.: *Chemické a fyzičkální metody analýzy vod*. SNTL, Praha 1986.
20. NCHZ, a.s.: Podniková norma PND 10-017-94. NCHZ a.s., Nováky 1999.

J. Prousek and J. Dömötörlová (*Department of Environmental Science, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **Utilization of NaOCl/Fe²⁺, HOCl/Fe²⁺, and H₂O₂/HOCl/Fe²⁺ Systems for Oxidative Degradation of Water Solutions of Dyes**

Water solutions of some dyes produced by Bayer (Isolan Orange S-RL, Isolan Marineblau S-RL, and Isolan Gelb S-GL) were decolorized by the NaOCl/Fe²⁺, HOCl/Fe²⁺, and H₂O₂/HOCl/Fe²⁺ systems. These Fenton-like reactions also show a very good efficiency in lowering COD. The best results were obtained using coagulation initiated by the Fenton or Fenton-like reaction. The oxidation systems used led to better results than in a simple Fenton reaction.