

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ

Environmentální aplikace fotochemických a
elektrochemických procesů

Habilitační práce v oboru Chemie a technologie ochrany životního
prostředí

Ing. Pavel Krystyník, Ph.D.

Brno 2023

Na tomto místě bych chtěl poděkovat všem blízkým, přátelům a známým. Největší díl patří mé rodině, zejména partnerce Jarce a dceři Ivě, které mě v mém úsilí vždy podporovaly, motivovaly a umožnily mi sepsat tuto práci. Obzvláště pak v období dokončování této práce to se mnou nebylo jednoduché.

Velmi důležitým člověkem a článkem v celém řetězci vědeckých kariérních krůčků od počátku byl a stále je můj školitel disertační práce, mentor a dobrý přítel, Petr Klusoň, který mě přivedl k vědě. Byl to on, kdo mě naučil vědecky pracovat a motivoval mě posouvat se dál. Další velké díky patří mnohým kolegům z Ústavu chemických procesů AV ČR, v.v.i., kde jsem od počátku svých doktorských studií působil a strávil zde krásných 12 let.

V neposlední řadě bych velmi rád poděkoval všem spolupracovníkům na Fakultě životního prostředí UJEP, jimž se snažím být dobrým vedoucím a také kolegům z Ústavu pro hydrodynamiku AV ČR, v.v.i., kteří mi předávají další zkušenosti na novém pracovišti od září 2022.

SOUHRN

Předložená habilitační práce se zabývá vývojem a aplikací jednotek využívaných při odstraňování průmyslového znečištění z podzemních, případně procesních vod. První z prezentovaných technologií se zaměřuje na odstraňování organických látek, kam můžeme zařadit fenolické látky a další aromatické uhlovodíky, chlorované uhlovodíky nebo dusíkaté aromatické sloučeniny. Metoda je založena na přímé fotolýze peroxidu vodíku UV-C zářením, jež generuje hydroxylový radikál jako oxidační činidlo. V rámci postupného vývoje od stádia laboratorního prototypu se podařilo jednotku vyvinout do stupně funkční pilotní technologie umístěné v kontejneru, která byla úspěšně provozována na kontaminované lokalitě v Ústí nad Labem – Předlicích k řešení znečištění podzemních vod chlorovanými uhlovodíky s vysokou účinností.

Druhou metodou je technologie elektrochemické koagulace. Ta se soustředí na odstraňování zejména anorganických látek ve formě rozpuštěných kovových iontů. Metoda je založena na *in-situ* generaci koagulačního činidla elektrochemickým rozpouštěním obětované elektrody a následné separaci vysráženého kalu, který rozpuštěné nečistoty adsorbuje, nebo jsou v něm ko-precipitovány. Elektrokoagulační jednotka byla, podobně jako v předchozím případě, vyvinuta z laboratorního měřítka do stadia pilotní technologie umístěné v kontejneru. Byla úspěšně provozována na evropsky významné lokalitě Natura 2000 ve Zlatých Horách kontaminované dvojmocnými ionty niklu a šestimocnými ionty chromu. Elektrochemickou jednotku se dále podařilo aplikovat do plného průmyslového měřítka, je provozována v zařízení pro energetické využití odpadů v Liberci a kontroluje výstupní koncentrace zinečnatých iontů v procesních vodách.

Habilitační práce sleduje vývojovou cestu obou technologií od laboratorního výzkumu až po konečnou aplikaci v praktickém využití. Jednotlivé vývojové stupně jsou komentovány z hlediska dosažení nejvýznamnějších výsledků a nejvyšší efektivity. Prezentované metody jsou podloženy příslušnými odbornými publikacemi a spisy deklarujícími ochranu duševního vlastnictví. Jedná se tedy o soubor uveřejněných prací, doplněný průvodním komentářem.

Chronologický seznam komentovaných publikací, patentů a užitečných vzorů

- 1) **KRYSTYNÍK, P.**, JANOS, P., KLUSOŇ, P., TITO, D. N. Zařízení pro výrobu pitné vody. Užitečný vzor 28831. 16. 11. 2015. Dostupné z: <https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0028/uv028831.pdf>
- 2) **KRYSTYNÍK, P.**, KLUSOŇ, P., HEJDA, S., MAŠÍN, P., TITO, D.N. A Highly Effective Photochemical System for Complex Treatment of Heavily Contaminated Wastewaters. *Water Environment Research*. 2014, 86(11), 2212-2220. ISSN 1061-4303. E-ISSN 1554-7531. Dostupné z: doi: 10.2175/106143014X14062131178510.
- 3) **KRYSTYNÍK, P.**, KLUSOŇ, P., HEJDA, S., BŮŽEK, D., MAŠÍN, P., TITO, D.N. Semi-pilot Scale Environment Friendly Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol with Singlet Oxygen Species - Direct Comparison with H₂O₂/UV-C Reaction System. *Applied Catalysis B - Environmental*. 2014, 160(NOV), 506-513. ISSN 0926-3373. E-ISSN 1873-3883. Dostupné z: doi: 10.1016/j.apcatb.2014.05.051.
- 4) ŽEBRÁK, R., WIMMEROVÁ, L., MAŠÍN, P., KLUSOŇ, P., **KRYSTYNÍK, P.**, DOMÍN, T., HEJDA, S. Zařízení pro dekontaminaci odpadní vody s obsahem rozpuštěných organických látek. Patentový spis 304222. 27. 11. 2013. Dostupné z: <http://isdv.upv.cz/portal/pls/portal/portlets.pts.det?xprim=1902620&lan=cs>
- 5) MAŠÍN, P., **KRYSTYNÍK, P.**, ŽEBRÁK, R. Praktická aplikace techniky fotochemické oxidace H₂O₂/UVC pro čištění kontaminovaných podzemních vod. *Chemické listy*. 2015, 109(11), 885-891. ISSN 0009-2770. E-ISSN 1213-7103.
- 6) WIMMEROVÁ, L., ŽEBRÁK, R., DOMÍN, T., KLUSOŇ, P., **KRYSTYNÍK, P.** Zařízení pro čištění odpadních vod obsahujících organické látky. Užitečný vzor 24538. 12. 11. 2012. Dostupné z: <http://isdv.upv.cz/portal/pls/portal/portlets.pts.det?xprim=1844158&lan=cs>
- 7) **KRYSTYNÍK, P.**, MAŠÍN, P., KLUSOŇ, P. Pilot Scale Application of UV-C/H₂O₂ for Removal of Chlorinated Ethens from Contaminated Groundwater. *Journal of Water Supply Research and Technology. AQUA*. 2018, 67(4), 414-422. ISSN 0003-7214. E-ISSN 1365-2087. Dostupné z: doi: 10.2166/aqua.2018.144.
- 8) TITO, D. N., **KRYSTYNÍK, P.**, KLUSOŇ, P. Notes on Process and Data Analysis in Electro-Coagulation—The Importance of Standardisation and Clarity. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2016, 104(JUN 2016), 22-28. ISSN 0255-2701. E-ISSN 1873-3204. Dostupné z: doi: 10.1016/j.cep.2016.02.011.
- 9) **KRYSTYNÍK, P.**, TITO, D. N. Key Process Parameters Affecting Performance of Electro-Coagulation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2017, 117(JUL), 106-112. ISSN 0255-2701. E-ISSN 1873-3204. Dostupné z: doi: 10.1016/j.cep.2017.03.022.
- 10) **KRYSTYNÍK, P.**, KLUSOŇ, P., TITO, D.N. Water Treatment Process Intensification by Combination of Electrochemical and Photochemical Methods. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2015, 94(SI), 85-92. ISSN 0255-2701. E-ISSN 1873-3204. Dostupné z: doi: 10.1016/j.cep.2015.01.004.
- 11) GAÁLOVÁ, J., **KRYSTYNÍK, P.**, DYTRYCH, P., KLUSOŇ, P. Elimination of Dissolved Fe³⁺ Ions from Water by Electrocoagulation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2018, 88(1), 49-56. ISSN 0928-0707. E-ISSN 1573-4846. Dostupné z: doi: 10.1007/s10971-018-4669-z.
- 12) **KRYSTYNÍK, P.**, MAŠÍN, P., KRUŠINOVÁ, Z., KLUSOŇ, P. Application of Electrocoagulation for Removal of Toxic Metals from Industrial Effluents. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2019, 16(8), 4167-4172. ISSN 1735-1472. E-ISSN 1735-2630. Dostupné z: doi: 10.1007/s13762-018-2074-3.
- 13) **KRYSTYNÍK, P.**, MAŠÍN, P., KRUŠINOVÁ, Z., KLUSOŇ, P. Ecologically Non-Invasive Decontamination of Natura 2000 Locality from Old Deposits of Hexavalent Chromium and Bivalent Nickel by Modular Electrocoagulation Combined with Ca(OH)₂ Addition. *Water*. 2020, 12(10), 2894. E-ISSN 2073-4441. Dostupné z: doi: 10.3390/w12102894.
- 14) KLUSOŇ, P., **KRYSTYNÍK, P.**, TITO, D. N., MAŠÍN, P., KROUŽEK, J. Zařízení pro dekontaminaci vody s obsahem toxických kovů. Užitečný vzor 29833. 27. 9. 2016. Dostupné z: <https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0029/uv029833.pdf>.
- 15) **KRYSTYNÍK, P.**, KLUSOŇ, P., MAŠÍN, P., ŠYC, M., JADRNÝ, J., KRUŠINOVÁ, Z.: Implementation of electrocoagulation for reduction of Zn in an outlet stream from waste incineration plant. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2023, **188**. ISSN 02552701. Dostupné z: doi:10.1016/j.cep.2023.109368.

Obsah

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Úvod | 6 |
| 2 | Fotochemické procesy | 9 |
| 2.1 | Teoretický úvod..... | 9 |
| 2.1.1 | UV-C/H ₂ O ₂ | 9 |
| 2.2 | Oxidační systémy | 10 |
| 2.2.1 | Laboratorní prototyp..... | 10 |
| 2.2.2 | Laboratorně-čtvrťprovozní jednotka..... | 12 |
| 2.2.3 | Poloprovozní jednotka..... | 18 |
| 2.2.4 | Pilotní jednotka..... | 21 |
| 3 | Elektrochemické procesy | 26 |
| 3.1 | Teoretický úvod..... | 26 |
| 3.2 | Elektrokoagulační systémy..... | 27 |
| 3.2.1 | Laboratorní jednotka | 27 |
| 3.2.2 | Čtvrťprovozní jednotka..... | 33 |
| 3.2.3 | Pilotní jednotka..... | 36 |
| 3.2.4 | Provozní jednotka..... | 43 |
| 4 | Závěr | 49 |
| 5 | Literatura | 51 |
| 6 | Seznam symbolů a zkratek | 58 |

1 ÚVOD

V důsledku prudkého rozvoje společnosti spjatého nejen s průmyslovou revolucí se přibližně od poloviny 19. století neustále vyvíjely průmyslové technologie vedoucí k usnadnění každodenního života člověka [1]. V dobách největšího rozmachu se příliš nedbalo na ochranu životního prostředí, čímž byly postupně položeny základy znečištění životního prostředí v masivním měřítku [2,3]. Až v polovině 20. století se začalo řešit tzv. vypouštěné znečištění z průmyslových podniků formou ředění procesních proudů. V 70. letech 20. století byla zavedena metoda tzv. čištění na konci trubky (end-of-pipe), zatímco komplexní řešení jsou neustále vyvíjena [4,5].

V současné době se v mnoha regionech světa vyskytují staré ekologické zátěže ve znečištěných a nevyužitých lokalitách, jejichž opětovné využití není prakticky možné bez řádné dekontaminace nebo sanace. Často se jedná o odstranění kontaminantů z půdy nebo podzemní vody [6]. Prezentované technologie v habilitační práci jsou sice zaměřeny pouze na některé typy znečištění podzemních, případně procesních vod, avšak mohou přinést nové možnosti oživení zasažených míst.

V průběhu své akademické kariéry jsem se zabýval především aplikovanými fotochemickými a elektrochemickými procesy pro čištění kontaminovaných vod. V oblasti fotochemických procesů se můj výzkum zaměřoval výhradně na fotochemické oxidace využívající rozklad peroxidu vodíku iniciovaného UV-C zářením [7]. Při nich dochází ke genezi jednoho z nejsilnějších oxidačních činidel, hydroxylového radikálu, s jehož pomocí dochází k eliminaci organického znečištění [8]. Zmiňovaná problematika byla předmětem mého odborného zájmu od počátku mého doktorského studia, kdy jsem společně s dalšími kolegy publikoval sedm odborných článků v impaktovaných periodikách, dále jsem spoludržitelem dvou užitných vzorů a jednoho patentu.

Druhým vyvíjeným procesem je elektrokoagulace. Jedná se o metodu založenou na využití srážecích postupů, při nichž dochází k odstraňování především anorganického znečištění z kontaminovaných vod ve formě rozpuštěných kovů [9]. Elektrokoagulace je tedy v podstatě alternativní metoda ke klasickému chemickému srážení, nicméně bez použití koagulačních činidel, ale řízeným elektrochemickým rozpouštěním obětované elektrody [10]. V rámci této tematiky jsem s dalšími kolegy zatím publikoval sedm odborných článků v impaktovaných periodikách – dva z nich se věnují možné kombinaci s fotochemickými nebo jinými oxidačními procesy. Dále jsme získali dva užité vzory, z nichž jeden se zabývá kombinací obou tematik.

Oba procesy jsou zaměřené na řešení kontaminací ohrožujících lidské zdraví v případě znečištění zdrojů pitné vody. Stávající procesy probíhající na úpravárnách a čistírnách vody je v současné konfiguraci nejsou schopny odstraňovat s dostatečnou účinností. Znalosti vlivu účinků takových typů kontaminací na lidské zdraví jsem následně v praxi uplatnil při svém pedagogickém působení na FŽP UJEP. Od roku 2014 přednáším kurzy soustředěné na obecnou i speciální toxikologii, ve kterých se věnuji jednak obecným aspektům účinků chemických látek na lidské zdraví, jednak konkrétním příkladům. V nových studijních programech přednáším lekce související s tématy speciálních technologií pro ochranu životního prostředí, kde jsou zařazeny konkrétní poznatky získané při vývoji obou popisovaných technologií. V rámci zkoumané problematiky bylo úspěšně doposud obhájeno několik bakalářských a diplomových prací, které jsem vedl nebo u nich působil jako konzultant. Většina těchto prací byla vedena na FŽP UJEP, v několika případech pak formou externího školitele či konzultanta na Ústavu pro životní prostředí PřF UK.

Předmětem předkládané habilitační práce jsou dvě vzájemně se doplňující témata, která sledují společný cíl v podobě zvětšování měřítka a následné aplikace v reálných podmínkách. V rámci postupného vývoje byly řešeny specifické praktické problémy, vedoucí k implementaci větších vývojových stupňů. Příkladem lze uvést jednotlivá úskalí při zvětšování měřítka fotochemického stupně, kde se jako limit ukázala komerční dostupnost rozměrů křemenných trubíc tvořících srdce reaktorů. Křemenné trubice byly nutné z důvodu vysoké propustnosti záření v UV-C oblasti. U elektrokoagulace naopak bylo nutné využít existujících materiálů (měkká, neušlechtilá ocel) pro vytvoření elektrodových kazet a jejich implementace do elektrokoagulačních reaktorů. Jednoznačným úspěchem při vývoji obou technologií bylo dosažení funkčních pilotních jednotek pracujících s vysokou účinností blízkých ideálním podmínkám v laboratorním prostředí. Byly umístěny ve standardizovaném transportovatelném kontejneru umožňujícím převoz běžným nákladním automobilem do konkrétní znečištěné oblasti bez omezení. V této podobě byly provedeny pilotní experimenty na kontaminovaných lokalitách v Ústí nad Labem, Předlicích a Zlatých Horách.

Oxidační jednotka byla provozována v Předlicích v areálu společnosti RWE Energie, a.s., která sousedí s areálem bývalé chemické prádely a čistírny, kde se používaly trichlorethylen a tetrachlorethylen. Tato rozpouštědla tvořila hlavní kontaminanty znečištění podzemních vod. Elektrokoagulační jednotka byla provozována v areálu společnosti Velobel, s.r.o. ve Zlatých Horách, protože podzemní vody byly znečištěny primárně šestimocnými ionty chromu a dvojmocnými ionty niklu.

Po úspěšném testování a dosažení výborných výsledků v terénu byly tyto jednotky zařazeny do komerčního nabídkového portfolia společnosti Dekonta, a.s., která je naším dlouholetým průmyslovým partnerem ve vývojových projektech. U elektrokoagulace se podařilo dosáhnout ještě vyššího vývojového stupně, neboť byla úspěšně implementována do plného provozu zařízení pro energetické využití odpadů (ZEVO) v Liberci, kde kontroluje výstupní koncentraci Zn ve vypouštěných procesních vodách. Tato technologie je stále provozována s požadovanou účinností.

V průběhu vývoje obou technik se ukázala nutnost hledat komplexnější řešení odstraňování kontaminantů, tedy jak anorganického, tak i organického charakteru, proto jejich vývoj i testování často probíhaly paralelně. Pro větší přehlednost jsou nicméně v předkládané práci diskutovány oba procesy zvlášť kvůli logické posloupnosti z hlediska jejich vývoje. Elektrochemické procesy by v případě společné aplikace obou metod v reálném provozu s největší pravděpodobností předcházely fotochemickým, přesto jsou v předložené práci diskutovány až jako druhé. Jejich vývoj se zastavil ve fázi finální provozní aplikace. Fotochemický stupeň se podařilo vyvinout nejvýše do stadia pilotní jednotky umístěné v kontejneru a otestované na konkrétní kontaminované lokalitě.

Habilitační práce sleduje celou vývojovou cestu od prvotního teoretického nápadu k jeho postupnému hlubšímu zkoumání v jednotlivých vývojových fázích a postupný přechod z ideálního laboratorního prostředí k plně funkčním aplikacím v reálném provozu po finální komerční nabídce na trhu. Jedná se tak o „příběh“ obou technologií „z laboratoře k aplikacím“ v podobě komentáře již publikovaných výsledků mapujících jednotlivé vývojové stupně. Práce je formou přílohy doplněna plnými texty příslušných publikací v impaktovaných periodících, které byly podrobeny recenznímu řízení. Tam, kde je to vhodné, jsou také přiloženy příslušné spisy deklarující získanou ochranu duševního vlastnictví. Výstupy jsou v příloze chronologicky seřazeny tak, jak jsou zmiňovány v předkládaném textu pro snazší orientaci.

2 FOTOCHEMICKÉ PROCESY

2.1 Teoretický úvod

Pokročilé oxidační procesy (z anglického Advanced Oxidation Processes, AOP) představují skupinu metod chemické oxidace v kapalně fázi, které se používají k likvidaci rozpuštěných organických sloučenin [11]. AOP byly vyvinuty za účelem oxidace organických sloučenin, které mohou být odolné nebo jsou schopny deaktivovat tradičně používaný biologický stupeň v čistírnách odpadních vod (tyto sloučeniny jsou biologicky nerozložitelné) [12]. Pokud jsou konečnými produkty chemické oxidace pouze CO_2 , H_2O a další neškodné anorganické sloučeniny, hovoříme o úplné mineralizaci nebo totální oxidaci. AOP se používají k nahrazení standardních oxidačních technologií, jako je oxidace za použití KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, protože zmíněné metody nevykazují reaktivitu vedoucí k totální oxidaci polutantů nebo je reakční doba nepřiměřeně dlouhá [13]. Tyto oxidanty mohou také sloužit jako sekundární zdroje znečištění, např. ionty šestimocného chromu vykazují značnou toxicitu. Mezi společné znaky AOP můžeme zařadit např. [7,14,15]:

- AOP pracují při okolní teplotě a atmosférickém tlaku; není vyžadována stavba nákladných tlakových zařízení.
- Hydroxylový radikál ($\bullet\text{OH}$), jež slouží jako oxidační činidlo, lze generovat několika způsoby, takže poskytuje flexibilitu využití AOP pro různé praktické problémy.
- $\bullet\text{OH}$ vykazuje nízkou selektivitu a vysokou rychlostní konstantu $10^9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, což mu poskytuje vysoké předpoklady pro odbourávání široké škály biologicky nerozložitelných kontaminantů.

Hlavní nevýhodou AOP jsou relativně vysoké provozní náklady (spotřeba elektřiny v případě světlem indukovaných procesů) a speciální požadavky na bezpečnost z důvodu použití velmi reaktivních chemikálií (ozon, peroxid vodíku) atd.

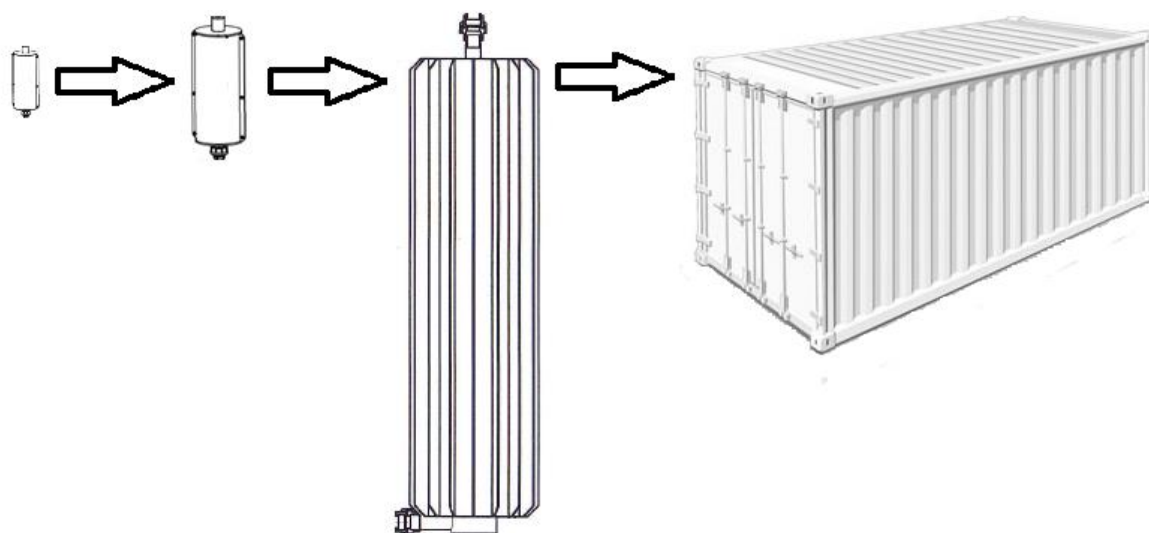
2.1.1 UV-C/ H_2O_2

Přímá fotolýza peroxidu vodíku ultrafialovým zářením (UV-C/ H_2O_2) je jedním z nejúčinnějších typů AOP. Systém UV-C/ H_2O_2 je založen na rozkladu peroxidu vodíku produkující hydroxylové radikály pomocí záření o vlnových délkách kratších než 280 nm [8]. Mechanismus vzniku hydroxylových radikálů je popisován homolytickým štěpením molekuly peroxidu vodíku za vzniku dvou radikálů z jedné molekuly [16]. Peroxid vodíku nicméně má nízký molární absorpční koeficient ve vodě ($18,6 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ při 254 nm), v jehož důsledku

může být u silně znečištěných vod snížena účinnost procesu díky absorpci záření organickými látkami, které se tak mohou chovat jako optický filtr [17].

2.2 Oxidační systémy

V této části již budou představeny vyvinuté fotochemické oxidační systémy, které směřovaly k praktickému využití pro likvidaci různých typů organického znečištění. Představení jednotlivých oxidačních systémů bude korespondovat s jejich rostoucím měřítkem podobně, jako schematicky znázorňuje Obr. 1., podrobněji rozepsáno v Tab. 1.



Obr. 1 Schematické znázornění zvětšování měřítka.

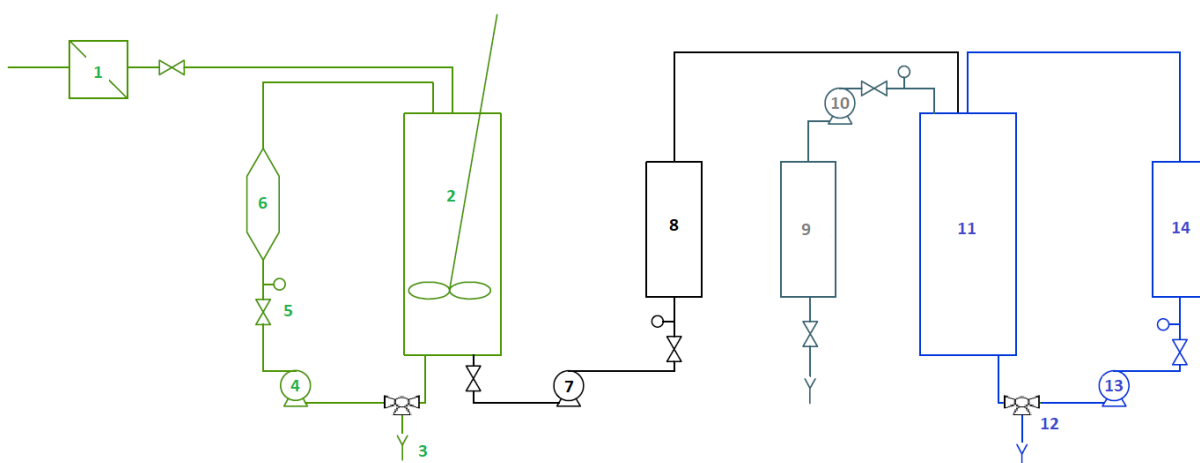
Tab. 1 Porovnání měřítek jednotlivých vývojových stupňů fotochemického reaktoru.

| Jednotka | Rozměry reaktoru (mm) | Zářivý výkon (W) | Zpracovávaný objem (l) |
|----------------------|-----------------------|------------------|------------------------|
| Laboratorní prototyp | 245 × 34 | 1 × 14 | 2-10 |
| RECHEBA-A | 300 × 50 | 12 × 8 | 10-60 |
| RECHEBA-B | 590 × 56 | 10 × 18 | 10-60 |
| RECHEBA-L | 1200 × 153 | 20 × 32 | 50-150 |
| RECHEBA-XL | 2 × (1200 × 153) | 40 × 32 | 160-1000 |

2.2.1 Laboratorní prototyp

Nejmenší systém z hlediska velikosti byl v rámci budoucího vývoje součástí vícesložkového systému, jehož primárním účelem bylo zajištění několika litrů pitné vody denně

v různých katastrofických scénářích (živelné pohromy, válečné konflikty apod.) [18]. Tyto a podobné situace se vyznačují omezenou dostupností čisté, mikrobiálně neškodné vody. Vyvinuté zařízení obsahuje elektrokoagulační stupeň, filtrační mezistupeň a oxidační stupeň. Při těchto jednotlivých stupních zpracování dojde k postupnému odstranění rozpuštěných anorganických kontaminantů elektrokoagulací, mechanických nečistot (v podobě vysráženého kalu nebo přítomných nečistot z původního náběru), a v posledním stupni dojde k oxidačnímu rozložení organických látek přímou fotolýzou peroxidu vodíku UV-C zářením, které zároveň pomůže eliminovat mikrobiální znečištění. Blokové schéma této kombinované jednotky, podle které probíhal detailní návrh, je znázorněno na Obr. 2.

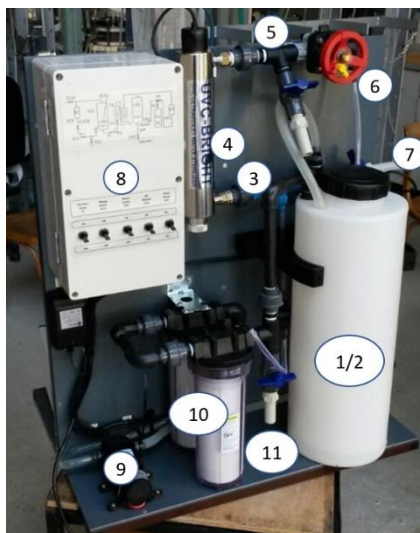


Obr. 2 Blokové schéma vyvinutého vícesložkového systému: Zeleně – elektrochemický člen; černě – filtrační mezistupeň; modře – oxidační člen. 1) předúprava filtrací, 2) míchaná zásobní nádrž, 3) vzorkovací/výpustní ventil, 4) oběhové čerpadlo, 5) regulace průtoku, 6) elektrokoagulační cela, 7) přečerpávací pumpa, 8) filtrační mezistupeň, 9) zásobník H₂O₂, 10) dávkovací pumpa, 11) zásobní nádrž, 12) vzorkovací/výpustní ventil, 13) oběhové čerpadlo, 14) fotochemický reaktor.

Fotochemický stupeň je v tomto případě tvořen reaktorem, v jehož středu je umístěna nízkotlaká germicidní výbojka o zářivém výkonu 14 W, je umístěna v křemenném rukávu (fused silica) o průměru 30 mm. Délka ozařované zóny činí 245 mm, vnitřní průměr 64 mm a celkový ozařovaný objem zpracovávané vody je 614,47 mm.

Celý systém byl navržen tak, aby byl schopen připravit až 10 l·den⁻¹ pitné vody, což v případě nouze je zcela dostačující množství pro 4-5 člennou rodinu. Jednotka spojuje odstranění organických i anorganických kontaminantů s vysokou účinností, včetně mikrobiální desinfekce díky aplikovanému UV-C záření, navíc v „user-friendly“ podobě. V zařízení lze jako surový zdroj použít vodu nalezenou např. v kaluži, v řece, ve vodní nádrži, zachycené dešťové vody apod. Největším nedostatkem jednotky je nutnost použití elektrického proudu, a tudíž připojení k elektrické síti [18]. V původním návrhu jednotky byla myšlenka celý systém opatřit buďto solárním panelem pro získání potřebné energie, nebo systémem dynamo a ruční

otáčivé kliky, pomocí které by bylo zařízení napájeno a provozováno. K finální realizaci návrhů alternativního pohonu nedošlo, ale jedná se jistě o zajímavý, do budoucna využitelný koncept. Elektrochemický stupeň bude podrobněji popsán v kapitole pojednávající o elektrokoagulaci. Oxidační část prototypového zařízení je uvedena na Obr. 3.



Obr. 3 Prototyp jednotky vyvinuté k zajištění pitné vody – oxidační člen (dle komentované položky 1). 1) zásobní nádrž s ponorným oběhovým čerpadlem (2), 3) směšovací ventil pro dávkování H_2O_2 , 4) UV-C reaktor, 5) vzorkovací ventil, 6) regulační ventil, 7) výpusť, 8) elektrický rozvaděč, 9) přečerpávací pumpa z elektrokoagulační části, 10) filtrační mezistupeň, 11) vzorkovací ventil filtrátu. Vlastní foto.

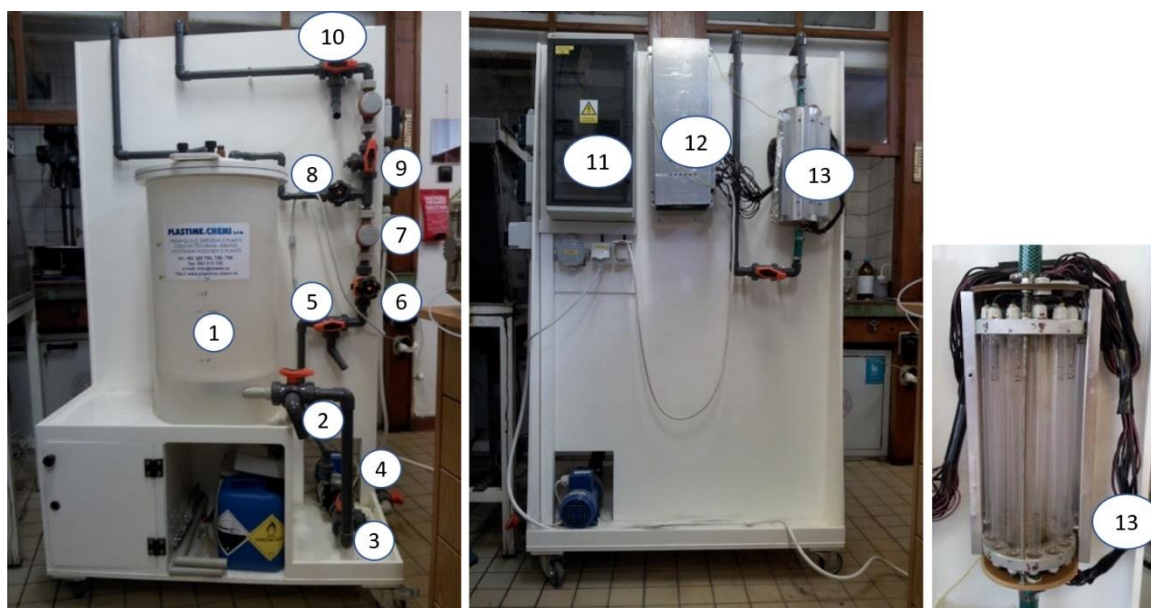
V rámci laboratorního výzkumu byl také zkoumán a optimalizován reakční systém s využitím světlocitlivých ftalocyaninů, které po osvitě vhodnou vlnovou délkou viditelného záření generují singletní kyslík, jakožto další silné oxidační činidlo. Pro výzkumné účely vlastností světlocitlivých ftalocyaninů pro genezi singletního kyslíku byl využit fotochemický mikroreaktor, jehož unikátní konstrukce umožňuje velmi přesná kinetická měření [19].

2.2.2 Laboratorně-čtvrťprovozní jednotka

Druhým fotochemickým stupněm vyvinutým v našich laboratořích byl fotochemický reaktor, pracovně nazvaný, RECHEBA (dle akronymu projektu, v rámci kterého jeho vývoj probíhal; Reaktivní chemické bariéry pro dekontaminaci silně znečištěných podzemních vod). Jedná se taktéž o systém využívající přímou fotolýzu peroxidu vodíku UV-C zářením, přičemž vývojovým cílem byla eliminace širokého spektra kontaminantů v průmyslově znečištěných vodách nebo v podzemních vodách kontaminovaných v důsledku dřívější průmyslové činnosti (likvidace starých ekologických zátěží). Při vhodném nastavení reakčních podmínek je možné vést oxidační reakce směrem k úplné eliminaci organických kontaminantů na neškodné

anorganické produkty [20,21]. Laboratorně-čtvrtprovozní systém založený na UV-C záření byl pracovně nazván RECHEMA-A a je zdokumentován na Obr. 4.

Oxidační člen byl navržen jako křemenná trubice o průměru 50 mm, která je po svém obvodu obklopena dvanácti nízkotlakými germicidními výbojkami o zářivém výkonu 8 W, přičemž celkový výkon pak činil 96 W. Délka reakční zóny činila 290 mm, celkový ozářený objem byl 569 ml. Vnější plášť byl tvořen hliníkovým plátem, který reaktor obklopoval v kruhovitém uspořádání, jež zajišťoval maximální odrazivost UV-C záření zpět do ozařované zóny uvnitř křemenné trubice. Plášť byl opatřen žebrováním zajišťující odvod přebytečného tepla generovaného zářivkami. Reaktor byl vybaven také elektronickým předřadníkem, který umožňoval spouštění libovolného počtu germicidních výbojek, čímž byl umožněn také podrobný výzkum vlivu intenzity záření na rychlost a účinnost probíhajících reakcí.

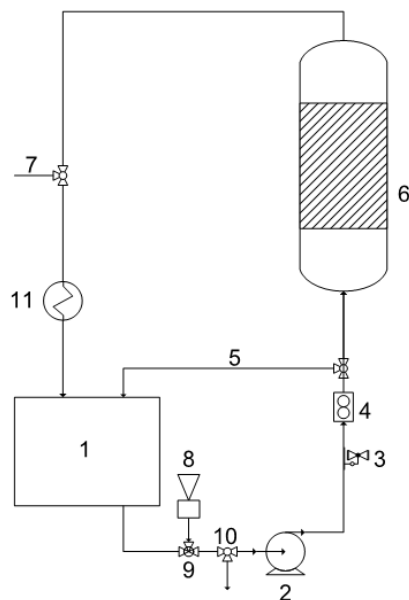


Obr. 4 Vzhled a uspořádání laboratorně-čtvrtprovozní jednotky: vlevo – přední strana; uprostřed – zadní strana; vpravo – detail reaktorové části (dle komentovaných položek 2 a 3). 1) zásobní nádrž, 2) výpusť, 3) dávkovací ventil, 4) oběhové čerpadlo, 5) vzorkovací ventil, 6) regulační ventil, 7) průtokoměr, 8) by-pass, 9) dávkovací ventil, 10) vzorkovací ventil, 11) rozvaděč, 12) předřadník, 13) UV-C reaktor. Vlastní foto.

Na laboratorně-čtvrtprovozní jednotce proběhl detailní výzkum a optimalizace procesních parametrů pro odbourávání organických látek na modelových kontaminacích 4-chlorfenolu, anilínu a nitrobenzenu. Kromě modelových kontaminací bylo následně provedeno ověření s reálně znečištěnými podzemními vodami dokazující vhodnost a účinnost zvolené metody. Mezi testované procesní parametry, které významným způsobem ovlivňují rychlost a účinnost odbourávání kontaminantů, můžeme zařadit např. vstupní koncentrace polutantu,

objem reakční směsi, koncentrace peroxidu vodíku nebo intenzita záření [22]. Oproti tomu, způsob dávkování peroxidu vodíku měl pouze částečný vliv – z hlediska odbourávání výchozího kontaminantu byl jeho efekt značný, zatímco z hlediska úplné oxidace nebyl efekt při vhodně zvolené koncentraci významný. Rychlost průtoku reakční směsi aparaturou naopak vliv na účinnost odbourávání polutantu neměla, neboť se jedná o reaktor pracující v recirkulačním režimu. Snížení průtoku sice vede k menšímu počtu průchodu reakční zónou, na druhou stranu se ale zvýší doba zdržení v ozařované části. Díky recirkulačnímu uspořádání se v podstatě jedná o vsádkový reaktor, ve kterém celková doba reakce hraje primární vliv. Při zachování konstantního reakčního času se nemění celková doba zdržení v ozařované zóně reaktoru, a proto účinnost odbourávání celkového organického uhlíku je totožná.

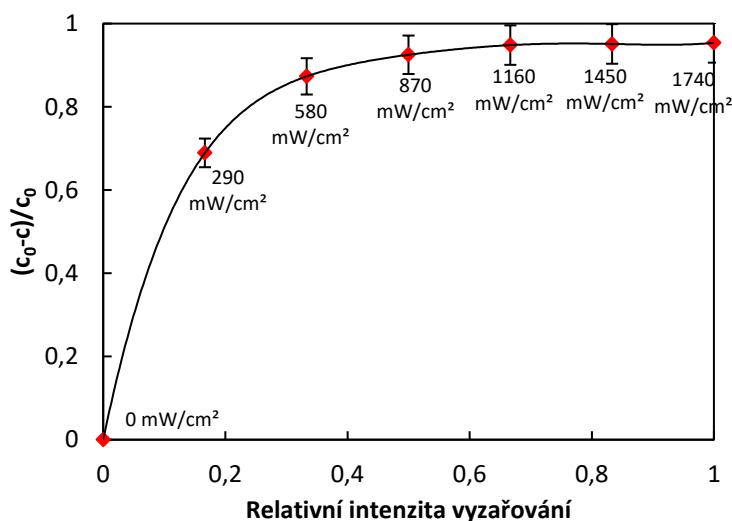
Dalo by se říci, že jednotka pracuje na principu diferenciálního reaktoru, kdy jeden průchod ozařovanou zónou způsobí malou změnu v celkové koncentraci TOC (z angl. Total Organic Carbon, celkový organický uhlík), a proto se musí pracovat v opakovaném režimu mnoha průchodů. To se může jevit jako nevýhodné z hlediska úplného odbourání organického znečištění, nicméně i tak má reaktorová jednotka potenciál pro reálné využití. Často totiž stačí pouze částečná oxidace organických látek, kdy „narušením“ původní struktury může u obtížně odbouratelných kontaminantů dojít ke zvýšení jejich biodegradability [17]. Proto je možné uvažovat využití takového reaktoru před biologickým stupněm zpracování odpadních vod [23]. Nákres procesního zapojení oxidačního reaktoru ukazuje Obr. 5. Dle podobného schématu byly sestaveny oxidační jednotky všech vývojových stupňů.



Obr. 5 Schéma uspořádání oxidačních reaktorů ve všech vývojových stupních: 1) zásobní nádrž, 2) oběhové čerpadlo, 3) regulační ventil, 4) průtokoměr, 5) by-pass, 6) oxidační reaktor, 7) vzorkovací ventil, 8) zásobník peroxidu vodíku, 9) mísič peroxidu vodíku a zpracovávané vody, 10) výpusť, 11) volitelné zapojení tepelného výměníku.

Pro účely charakterizace fotochemického reaktoru, u kterého je možné libovolně upravovat zářivý výkon, byl navržen test vnitřní integrity (angl. Internal Integrity Test), pomocí kterého je možné spolehlivě určit výkon reaktoru. V experimentu se stanovuje účinnost rozkladu peroxidu vodíku v předem definované reakční době v závislosti na intenzitě záření. Účelem tohoto experimentu je jednoduché ověření, že fotochemický reaktor pracuje v tzv. režimu maximálního výkonu. Je přirozené, že každá zářivka jakéhokoliv druhu má omezenou životnost, během níž dochází k postupnému poklesu zářivého výkonu.

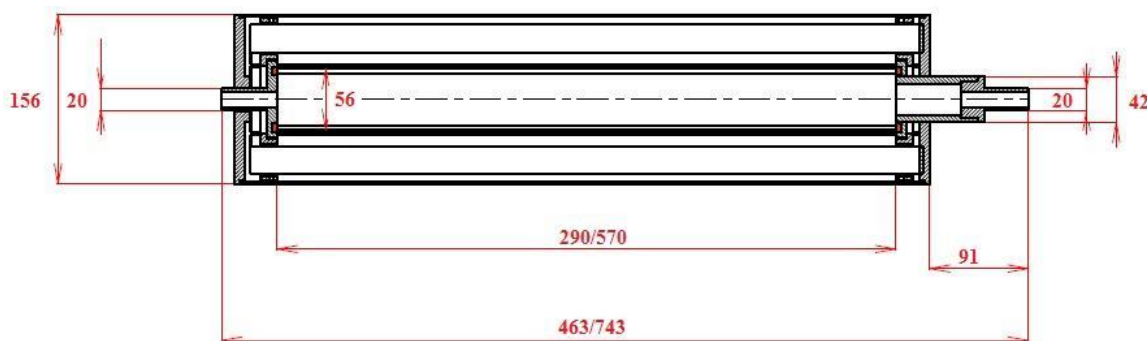
Tento jednoduchý test provedený jednou za čas umožní sledovat, zdali se jednotka stále pohybuje v režimu maximálního výkonu, či již nastalo takové snížení účinnosti, že je třeba instalované zářivky vyměnit. Závislost účinnosti rozkladu peroxidu vodíku v definovaném čase reakce na intenzitě vyzařování je znázorněna na Obr. 6. Z křivky je zřejmé, že při poklesu intenzity vyzařování z původních $1740 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ o cca 30 % nedojde k ovlivnění účinnosti rozkladu peroxidu vodíku, zatímco při dalším poklesu zářivého výkonu už ke snížení dochází. Jednotlivé hodnoty intenzity jsou pak odpovídající počtu lamp, kdy $1740 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ odpovídá všem 12 lampám. Každá další hodnota odpovídá snížení počtu aktivních lamp o dvě. Při snižování počtu rozsvícených lamp se postupovalo rovnoměrně, aby nebyl ohrožen rovnoměrný osvit reakční směsi. Detailní experimentální optimalizační data je pak možné shlédnout v příložené publikaci. [24]



Obr. 6 Test vnitřní integrity pro laboratorně-čtvrtprovozní jednotku. Měřeno pomocí UV-VIS spektrofotometrie v UV oblasti při vlnové délce 220 nm. Relativní intenzita 1 odpovídá $1740 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

V rámci laboratorně-čtvrtprovozního stupně byla také vyvinuta sesterská jednotka RECHEBA-B, která pracuje na principu osvitů světlocitlivých molekul ftalocyaninů viditelným

záření, při kterých dochází ke genezi primárně singletního kyslíku jako oxidačního činidla, přičemž konstrukce jednotky byla identická s jednotkou RECHEMA-A s výjimkou reaktorového stupně [25]. Zde byla využita skleněná trubice o délce 570 mm, po obvodu obklopena deseti zářivkami Narva LT 18W/015 HRA 4348 RED o délce 60 cm, s maximem vyzařování v 630-670 nm. Vnější plášť byl tvořen zaoblenou hliníkovou deskou o tloušťce 2 mm k zajištění maximální odrazivosti záření zpět do ozařované zóny. Rozdíly v rozměrech reaktorové části jednotek RECHEMA-A a RECHEMA-B jsou uvedeny na Obr. 7.



Obr. 7 Porovnání rozměrů reaktorové části RECHEMA-A a RECHEMA-B (kratší délka reaktorové části náleží jednotce RECHEMA-A). Rozměry jsou uvedeny v mm (dle komentované položky 3).

Jednotky A a B byly využity k přímému srovnání účinnosti odbourávání 4-chlorfenolu jako modelové sloučeniny, včetně úbytku celkového organického uhlíku. V rámci srovnávací studie byly vzájemně porovnávány dvě nejsilnější oxidační činidla (hydroxylový radikál a singletní kyslík) s výjimkou nejreaktivnějšího prvku vůbec, fluoru. Komparace obou oxidačních činidel je uvedena v Tab. 2.

Tab. 2 Standardní redoxní potenciál (E°) vybraných oxidačních činidel při teplotě 25 °C.

| Oxidační činidlo | Reakce | E° (V) |
|---------------------|--|---------------|
| Hydroxylový radikál | $\text{OH}\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ | 2,8 |
| Singletní kyslík | ${}^1\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ | 2,42 |

Je zřejmé, že dle hodnot jejich redoxního potenciálu se jedná o velmi reaktivní oxidační činidla a jejich přímé srovnání v homogenních reakčních systémech bylo předmětem komparativní studie [26]. Zde byla provedena nejprve důkladná optimalizace procesních parametrů (optimalizace jednotky RECHEMA-A vycházela z již výše diskutované studie [24] a posloužila jako základ pro oxidační systém s ftalocyaninem) a při optimálním režimu provozu obou reaktorů bylo provedeno kinetické a ekonomické srovnání obou procesů.

Jednotka RECHEBA-A byla samozřejmě charakterizována vnitřním testem integrity, jednotka RECHEBA-B byla charakterizována dlouhodobým osvitem vodného roztoku rozpuštěného ftalocyaninu Zn viditelným zářením, přičemž na absorbanci v oblasti 630-670 nm se sledoval úbytek absorbance. Protože čerstvě připravený roztok ani po 10 h osvitu nevykazoval pokles sledovaného parametru, byl ftalocyanin Zn považován za dostatečně stabilní pro provedení degradačních experimentů se 4-chlorfenolem (4-CP). Byla pozorována jednak účinnost odstranění výchozího kontaminantu, jednak účinnost odstranění celkového organického uhlíku, kinetické parametry obou procesů a jejich ekonomické zhodnocení. Ukázalo se, že jak úbytek výchozí koncentrace kontaminantu, tak pokles celkového organického uhlíku je silně závislý na koncentraci peroxidu vodíku nebo ftalocyaninu (dle očekávání) a docházelo také k poklesu rychlostních konstant (dle předpokladů). Srovnání obou technologií shrnují Tab. 3 a Tab. 4. Rychlostní konstanty byly vypočteny s využitím matematického programu ERA pro počáteční koncentrace 4-CP 0,5-2 mmol·l⁻¹. Dále je v tabulce uveden stupeň odbourání TOC v příslušných experimentech.

Tab. 3 Porovnání rychlostních konstant a účinnosti odstranění TOC. Koncentrace 4-CP měřena pomocí HPLC, TOC bylo měřeno spalovací metodou. Standardní chyby měření činila ± 20 %.

| 4-CP (mmol·l ⁻¹) | RECHEBA-A | | RECHEBA-B | |
|------------------------------|---|-----------------------------|---|-----------------------------|
| | Rychlostní konstanta (l·s ⁻¹) | Účinnost odstranění TOC (%) | Rychlostní konstanta (l·s ⁻¹) | Účinnost odstranění TOC (%) |
| 0,5 | 0,141 ± 0,028 | > 99 | 0,015 ± 0,003 | 29 |
| 1 | 0,076 ± 0,015 | 78 | 0,016 ± 0,003 | 21 |
| 1,5 | 0,068 ± 0,013 | 55 | 0,015 ± 0,003 | 15 |
| 2 | 0,039 ± 0,007 | 32 | 0,009 ± 0,002 | 10 |

Tab. 4 Porovnání ekonomických parametrů procesu na jednotkách RECHEBA-A a RECHEBA-B.

| | RECHEBA-A | | RECHEBA-B | |
|--------------------|---|--|---|--|
| | Spotřeba energie na 1 m ³ vody | Náklady na 1 m ³ vody (EUR) | Spotřeba energie na 1 m ³ vody | Náklady na 1 m ³ vody (EUR) |
| Elektrická energie | 10 kWh | 1,53 | 75 kWh | 11,54 |
| Peroxid vodíku | 1000 ml | 0,35 | × | × |
| Ftalocyanin Zn | × | × | 4,1 kg | 0,047 |
| Náklady na údržbu | | 0,08 | | 0,02 |
| Celkové náklady | | 1,96 | | 12,03 |

Ačkoliv bylo již před studií zřejmé, že účinnost systému RECHEBA-A bude jednoznačně vyšší, než u jednotky RECHEBA-B, výsledky s ftalocyaninovou jednotkou nebyly vůbec špatné. Zejména ekonomická náročnost však v případě ftalocyaninu byla značná. Procesní náklady vykazovala řádově vyšší než jednotka pracující s peroxidem vodíku. V takto velkém měřítku byl ftalocyanin, v rámci srovnávací studie, jako iniciátor geneze singletního kyslíku aplikován vůbec poprvé [26]. Ftalocyaninová jednotka pak byla předmětem ochrany duševního vlastnictví [25].

2.2.3 Poloprovozní jednotka

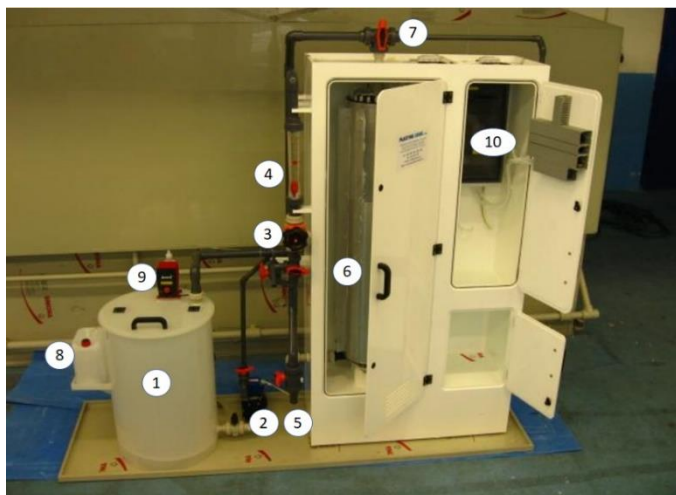
Dalším vývojovým stupněm byla poloprovozní jednotka, která vycházela z jednotky RECHEBA-A a pracovně byla nazvána RECHEBA-L. Jednotka byla navržena na hodinový výkon 50-150 l·h⁻¹. Oxidační systém již byl sestaven jako velká procesní jednotka, jejíž srdce bylo tvořeno fotoreaktorem ze 1200 mm dlouhé a 153 mm široké křemenné trubice, která byla po obvodu osazena celkem 20 nízkotlakými germicidními zářivkami o okamžitém výkonu 36 W (Narva, LT 36W/UV-C), viz Obr. 8.



Obr. 8 Detail reaktorové části jednotky RECHEBA-L (dle komentované položky 5 a 6). Průměr křemenné trubice je 153 mm. Vlastní foto.

Vstupní nároková část reaktoru je opatřena redistributorem a sérií plastových sít, která zajišťují rovnoměrný tok ozařovanou zónou v reaktoru. Vnější plášť fotoreaktoru je tvořen hliníkem a jeho vnitřní strana je potažena vyleštěnou hliníkovou fólií zaručující minimální ztráty při odrazu krátkovlnného UV-C záření [27]. Vnější část reaktorového pláště je opatřena

podélnými žebry v celé délce reaktoru a jsou vyhrazeny pro částečný odvod tepla generovaného zářivkami, zbylé teplo je poté regulováno chladícím hadem umístěným v zásobní nádrži. Reaktorová komora byla také odvětrávána ventilátorem, čímž došlo ke snížení náročnosti na externí chlazení. Vzhled jednotky je znázorněn na Obr. 9. Experimentálně byla uspořádána podle Obr. 5.



Obr. 9 Jednotka RECHEBA-L (dle komentované položky 5 a 6). 1) zásobní nádrž, 2) oběhové čerpadlo, 3) regulační ventil, 4) průtokoměr, 5) výpust', 6) UV-C reaktor, 7) vzorkovací ventil, 8) zásobník H₂O₂, 9) dávkovací čerpadlo, 10) rozvaděč. Vlastní foto.

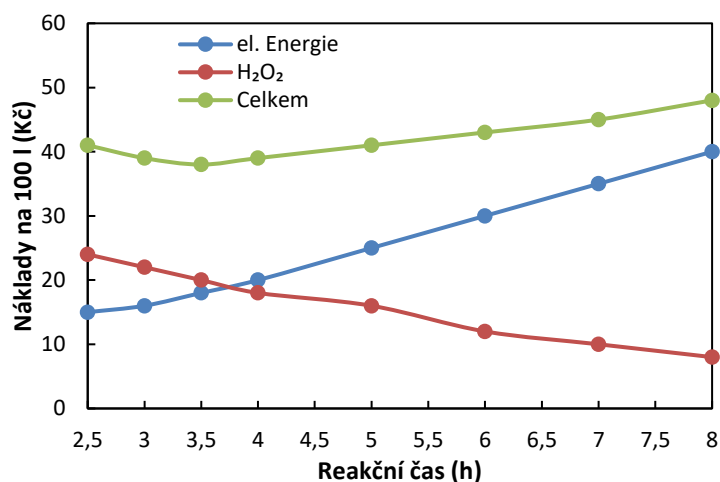
Jednotka byla po sestavení a základním odzkoušení testována na třech typech organického znečištění [28]:

- Chlorované alifatické uhlovodíky (PCE – tetrachlorethylen, TCE – trichlorethylen, DCE – dichlorethylen).
- Ropné látky a polyaromatické uhlovodíky.
- Anilin, nitrobenzen.

Systém byl provozován v semikontinuálním a semiautomatickém režimu, tzn. obsluha vždy byla přítomna. Byly optimalizovány jednotlivé parametry procesu fotochemické oxidace, jako jsou průtok fotochemickým reaktorem, doba cirkulace čištěné vody fotoreaktorem, množství a způsob dávkování H₂O₂ (jednorázové, kontinuální, kombinované). Ve vzorcích byl sledován úbytek kontaminace jednak pomocí skupinových ukazatelů TOC, NEL (nepolární extrahovatelné látky) a dále byly analyzovány jednotlivé kontaminující látky.

Poloprovozní ověřování na reálně kontaminovaných lokalitách ukázalo vhodné konstrukční uspořádání, vysokou technologickou spolehlivost a účinnost na odstranění vybraných kontaminantů. Vyhodnocením ekonomické náročnosti bylo zjištěno, že největší

položku provozních nákladů představuje, dle očekávání, spotřeba elektrická energie využívaná zejména k napájení zářivek a na druhém místě jsou náklady na peroxid vodíku, jakožto zdroje oxidačního činidla. Náklady na cirkulaci zpracovávané vody pomocí cirkulačního čerpadla byly minoritního charakteru v porovnání s náklady na elektrickou energii. Příklad vývoje provozních nákladů v průběhu experimentu při odbourávání anilinu a nitrobenzenu ukazuje Obr. 10.



Obr. 10 Příklad vývoje provozních nákladů na 100 l vyčištěné vody v závislosti na délce experimentu a dávce peroxidu vodíku při odbourávání anilinu a nitrobenzenu.

Při dlouhodobých testech pro odbourávání sledovaných kontaminantů se mj. ukázalo, že zvyšující se dávka peroxidu vodíku zkracuje celkovou reakční dobu, což v konečném důsledku vede ke snížení celkových provozních nákladů. Nicméně snížení nákladů pomocí vyšších dávek peroxidu vodíku je možné dosáhnout pouze do určité limitní hodnoty, při jejímž překročení již nedojde k urychlení reakcí. Následně tak dochází k opětovnému růstu provozních nákladů a zvýšené náklady na peroxid vodíku pak převýší náklady na elektrickou energii. K urychlení nedojde např. z toho důvodu, že příliš vysoké dávky peroxidu vodíku způsobí nadměrný výskyt nežádoucích rekombinačních reakcí, kdy vzniklé radikály již nejsou efektivně využity k likvidaci organických kontaminantů, ale zanikají ve formě molekul vody a kyslíku [7,15,29]. Tab. 5 pak ukazuje souhrn provozních nákladů pro testované typy kontaminantů, přičemž cílová účinnost jejich odstranění byla 99 %.

Tab. 5 Náklady na dekontaminaci 1 m³ vody v závislosti na typu kontaminace.

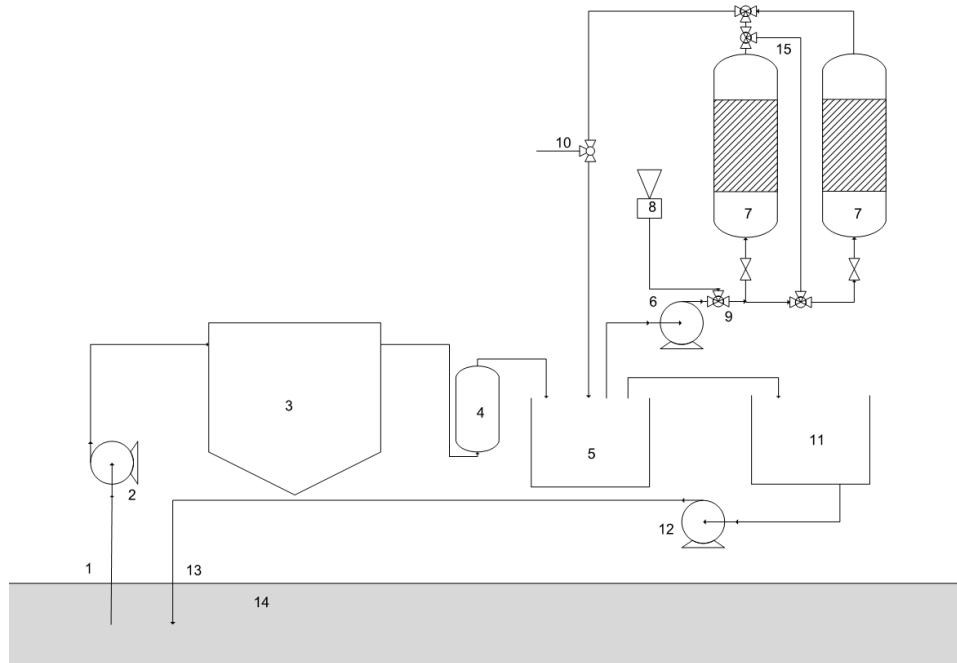
| Typ kontaminantu/náklady (Kč) | El. energie | H ₂ O ₂ | Celkem |
|------------------------------------|-------------|-------------------------------|--------|
| Polychlorované uhlovodíky | 25 | 10 | 35 |
| Polycyklické aromatické uhlovodíky | 150 | 60 | 210 |
| Anilin, nitrobenzen | 250 | 150 | 400 |

Výše provozních nákladů plně koreluje se složením a množstvím odstraňovaných kontaminantů. Je pravděpodobné, že v praktickém řešení by byla dostačující nižší účinnost odstranění, protože fotochemický stupeň by mohl být např. „předřazen“ biologickému stupni zpracování takto znečištěných vod. Nižší celková účinnost by polutanty částečně odbourala, částečně naoxidovala a tím by umožnila jejich dodatečné biologické zpracování pomocí mikroorganismů. Na druhou stranu, takto vypočtené provozní náklady jsou zcela závislé na vstupní koncentraci sledovaných kontaminantů.

V rámci konečné aplikace by bylo žádoucí rozšířit výkonovou kapacitu jednotky, která je nicméně limitována geometrickými rozměry komerčně dodávaných křemenných trubic – takto navržená jednotka je optimální z hlediska průniku UV-C záření do zpracovávané vody. Zvýšení kapacity reaktoru bylo provedeno znásobením reakční zóny a je prezentováno v následující kapitole.

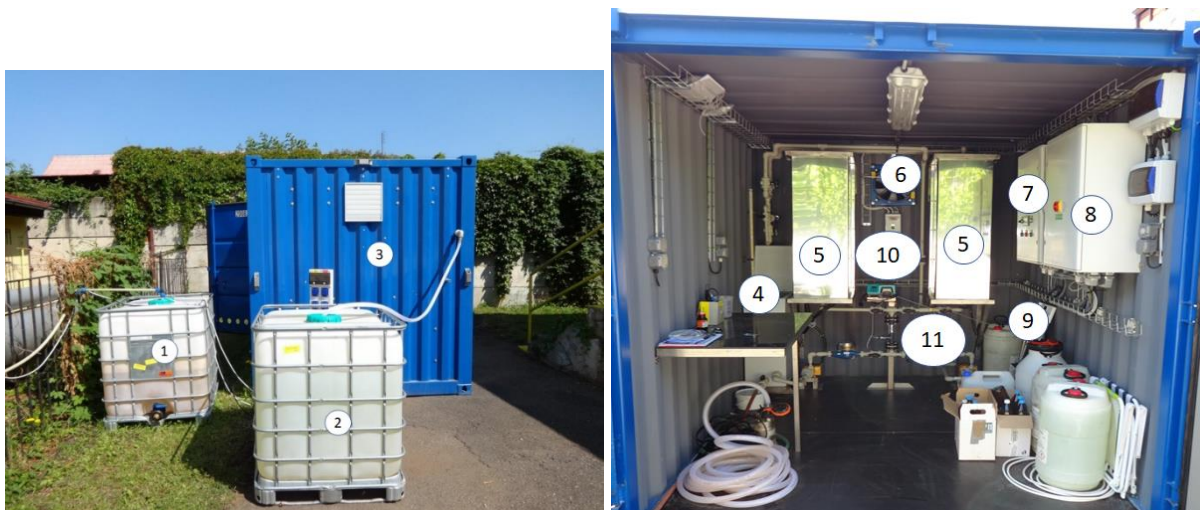
2.2.4 Pilotní jednotka

Posledním vývojovým stupněm oxidační jednotky byla tzv. RECHEBA-XL, jejíž reaktorová část konstrukčně vycházela z jednotky RECHEBA-L, nicméně v případě RECHEBA-XL došlo duplikaci. Tzn., že zářivý výkon i ozařovaná zóna byly zdvojnásobené, což je v případě germicidních zářivek s ohledem na komerční dostupnost křemenných trubic jediný způsob, jak zvětšit požadované měřítko. Výrazným posunem kupředu bylo umístění celé jednotky do standardního kontejneru, který je možno velmi snadno převézt na konkrétní znečištěnou lokalitu a systémem „*plug-and-play*“ provozovat. Jednotka RECHEBA-XL pracuje v uspořádání *on-site*, kde je napojená na čerpanou podzemní vodu z vrtu, která je po vyčištění injektována zpět do horninového podloží. Využití lze spatřovat zejména na menších lokalitách s obtížně rozložitelnými kontaminanty, pro které dnes neexistují spolehlivé, ekonomicky zajímavé, technologie.



Obr. 11 Procesní schéma zapojení pilotní jednotky RECHEMA-XL v kontejneru. 1) čerpání podzemní vody, 2) ponorné čerpadlo, 3) usazovací nádrž, 4) filtrační mezistupeň, 5) recirkulační nádrž, 6) oběhové čerpadlo, 7) fotoreaktory, 8) zásobník H₂O₂, 9) směšovací ventil, 10) vzorkovací ventil, 11) vyrovnávací nádrž, 12) zasakovací čerpadlo, 13) zasakovací vrt, 14) horninové podloží

Na základě studie v poloprovozním měřítku byla vybrána lokalita se silně znečištěnou podzemní vodou polychlorovanými uhlovodíky nacházející se v Ústí nad Labem, Předlicích. Jednotka v kontejneru byla převezena na kontaminovanou lokalitu, kde byly provedeny nezbytné úpravy z hlediska čerpání podzemní vody [30]. Principem provozu jednotky bylo načerpání kontaminované vody do vyrovnávací nádrže (3), její přečerpání do cirkulační nádrže (5), přičemž mezistupeň byl opatřen mechanickým filtrem pro odstranění načerpaných nečistot a zabránění zanesení reaktorové části (4). Jednotka pracovala v obdobném systému recirkulace reakční směsi, jako tomu bylo v předchozích vývojových stupních a po ukončení experimentu je voda zasakována zpět do horninového podloží. Potrubní systém je dále opatřen přípojkou nádrže na peroxid vodíku (8), ze které je do zpracovávané vody dávkováno oxidační činidlo jako zdroj hydroxylových radikálů (9). Lokality jsou vybírány podle soustavy vnitřních vrtů, které zabraňují smísení kontaminované surové a vyčištěné vody. Schematické zapojení kontejnerové jednotky je znázorněno na Obr. 11, instalaci na konkrétní čišťené lokalitě a vnitřní uspořádání pak ukazuje Obr. 12.



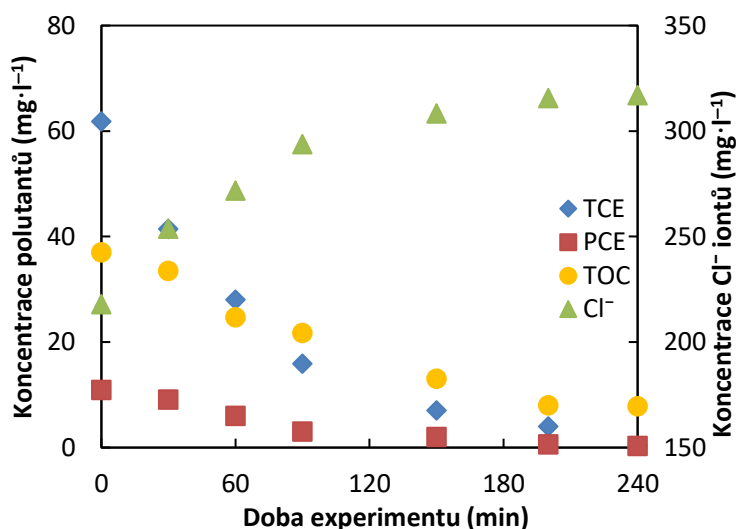
Obr. 12 Vnější uspořádání jednotky RECHEBA-XL (dle komentované položky 7). 1) sedimentační nádrž, 2) vnější recirkulační nádrž, 3) reaktorový kontejner, 4) vnitřní nádrž, 5) fotoreaktory, 6) by-pass, 7) elektronický předřadník, 8) rozvaděč, 9) zásobník H₂O₂, 10) dávkovací pumpa, 11) směšovací ventil. Vlastní foto.

Potrubní systém jednotky RECHEBA-XL umožňoval provoz UV reaktorů v režimu sériového nebo paralelního zapojení. Testy na kontaminované lokalitě byly samozřejmě provedeny v obou režimech a následně bylo také provedeno ekonomické zhodnocení účinnosti technologie při odstraňování zájmové kontaminace. Tak jako ve všech předchozích oxidačních jednotkách, i v této jednotce byl proveden test vnitřní integrity s degradací peroxidu vodíku v obou režimech zapojení, přičemž provedení tohoto testu indikovalo, že sériové zapojení reaktorů bude vykazovat lepší účinnost odstranění než paralelní zapojení. Rychlost degradace peroxidu vodíku byla přibližně o 10-15 % vyšší při sériovém zapojení než při paralelním. U testů s kontaminovanou podzemní vodou se projevila přirozená variabilita koncentrace kontaminantů, která se může měnit v závislosti na lokálních meteorologických podmínkách. Vstupní charakterizace kontaminované vody pro jednotlivé experimenty odrážející jejich přirozenou variabilitu je uvedena v Tab. 6.

Tab. 6 Charakterizace vstupní kontaminace při jednotlivých experimentech (mg·l⁻¹). PCE, TCE měřeny pomocí SPME – GC/MS s nejistotou stanovení ± 20 %. TOC stanoveno spalovací metodou, Chloridy stanoveny titračně.

| Test | pH | Měrná vodivost (mS·cm ⁻¹) | TCE | PCE | TOC | Cl ⁻ |
|------|------|--|-------|------|------|-----------------|
| Is | 6,85 | 1324 | 94,8 | 16,5 | 66,4 | 180,4 |
| Ip | 7,15 | 1255 | 107,6 | 28,7 | 81,2 | 195,6 |
| IIs | 7,12 | 1318 | 61,8 | 10,9 | 37,3 | 221,5 |
| Iip | 6,95 | 1226 | 102,4 | 20,7 | 66,6 | 201,6 |

Testy Is a IIs byly provedeny se sériovým zapojením reaktoru, testy Ip a IIp s paralelním zapojením reaktorů. Oba typy experimentů byly provedeny s již předem optimalizovaným dávkováním peroxidu vodíku, přičemž odlišnosti mezi Is a IIs, potažmo Ip a IIp spočívala v tom, že testy s číselným označením „I“ probíhaly s konstantním dávkováním peroxidu, zatímco testy s číselným označením „II“ byly provedeny s proporčně klesajícím dávkováním peroxidu. Cílem těchto experimentů byla snaha snížit celkové množství dávkovaného peroxidu vodíku tak, aby výsledné ekonomické náklady byly, pokud možno, co nejnižší. Každý z experimentů byl vždy proveden s čerstvě načerpanou vodou, vždy bylo možno provést pouze jeden experiment denně (s ohledem na množství čerpané vody, které vždy činilo 1 m³ a vydatnost vrtu). Načerpaná podzemní voda byla nejprve zpracována sedimentací k oddělení pevných částic načerpaných s vodou (písek, hlína, jííl, kameny).



Obr. 13 Ukázka průběhu experimentu (v tomto případě jsou prezentována data testu IIs). PCE, TCE měřeny pomocí SPME – GC/MS s nejistotou stanovení ± 20 %. TOC stanoveno spalovací metodou, Chloridy stanoveny titračně.

Na Obr. 13 jsou ukázána data z experimentu při sériovém zapojení fotoreaktorů a s progresivním postupným snižováním kontinuální dávky peroxidu vodíku. Myšlenka byla založena na předpokladu, že postupné snižování obsahu kontaminantů spojené s poklesem celkového organického uhlíku nebude vyžadovat dávku peroxidu vodíku optimalizovanou na původní koncentraci polutantů. Tím dojde, mj. k omezení výskytu nežádoucích rekombinačních reakcí, které by snižovali využitelnost peroxidu vodíku pro degradační reakce. Počáteční dávka 2 mmol·l⁻¹·h⁻¹ byla každou hodinu snížena o 0,5 mmol·l⁻¹·h⁻¹ až do finální hodnoty 0,5 mmol·l⁻¹·h⁻¹, při které by již experiment probíhal až do konce. Nárůst koncentrace chloridových iontů je pozorován díky účinnému rozkladu vstupních kontaminantů.

Jak vidno z Obr. 13, výchozí kontaminanty v podobě TCE a PCE byly odstraňovány velice účinně. Jasně pozorovatelný je také postupný pokles TOC naznačující totální oxidaci reakčních meziproductů doprovázené nárůstem obsahu chloridových iontů. Nejen v tomto, ale ve všech dalších experimentech byla po určité době dosažena minimální koncentrace TOC v řádu jednotek $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a ani prodloužení doby oxidace nezpůsobilo jeho další snížení. Tento jev byl pozorován u všech experimentů s kontaminovanou podzemní vodou indikující přítomnost obtížně rozložitelné organické matrice, kam mohou v podzemních vodách patřit tzv. přírodní organické látky (NOM – Natural Organic Matter) [31]. Jedná se o vysokomolekulární polycyklické sloučeniny s vysokou relativní molekulovou hmotností, které oxidačními metodami nelze zcela odstranit [32]. Proto byla voda po dosažení této limitní hodnoty TOC považována za vyčištěnou a následně byla zasakována zpět do horninového podloží. Provozní náklady vztažené na vyčištění 1 m^3 pro každý typ prováděného experimentu shrnuje Tab. 7.

Tab. 7 Provozní náklady experimentů prováděných v jednotce RECHEBA-XL. TOC stanoveno spalovací metodou s nejistotou stanovení $\pm 20 \%$.

| Test | Provozní náklady ($\text{€}\cdot\text{m}^{-3}$) | Celková doba experimentu (min) | Finální hodnota TOC ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) | Totální oxidace TCE, PCE |
|------|--|-----------------------------------|--|-----------------------------|
| Is | 3,60 | 300 | 7,8 | ano |
| IIs | 2,05 | 240 | 7,9 | ano |
| Ip | 3,82 | 360 | 18 | ne |
| IIp | 2,23 | 240 | 32 | ne |

Z tabulky je zřejmé, že provozní náklady technologie značně kolísají, což je v kontextu vstupní kontaminace (viz Tab. 6) očekávatelné. S ohledem na výsledky v Tab. 7 by se dalo říci, že provozní náklady jsou nižší pro experimenty s postupným snižováním dávkování peroxidu vodíku a že mezi sériovým, nebo paralelním zapojením není přílišný rozdíl. Při pohledu na Tab. 6 je nicméně zřejmé, že test IIs vykazuje nižší náklady než IIp při takřka poloviční koncentraci kontaminantů. Je nutné však zdůraznit, že u experimentu IIp ani zdaleka nedošlo ke kompletnímu odstranění jak výchozích kontaminantů, tak celkového organického uhlíku a celková reakční doba by pro uspokojivé výsledky byla mnohem delší. Proto lze z testovací kampaně usoudit, že sériové zapojení reaktorů je pro příznivější ekonomický provoz s vyšší celkovou účinností výhodnější.

Takto vyvinutá oxidační jednotka byla zařazena do nabídkového portfolia společnosti Dekonta, a.s., produktový list je přiložen v příloze.

3 ELEKTROCHEMICKÉ PROCESY

Technologické znečištění organickými látkami je velmi často doprovázeno také anorganickými nečistotami, obvykle ve formě rozpuštěných kovových iontů [33]. Takové kontaminanty nelze z vody odstraňovat fotochemickými metodami a v případě fotochemických oxidací představených v předcházejícím oddílu mohou dokonce působit negativně na celkovou účinnost procesu. Srdcem fotochemických reaktorů je totiž křemenná trubice, jež ze zpracovávaného roztoku selektivně vycytává zejména železnaté a železité ionty, které se usazují na vnitřním povrchu a postupně snižují průchodnost UV záření křemenným sklem [34]. Tím by docházelo ke snižování účinnosti procesu, prodloužení reakční doby, zvýšení spotřeby energie a s tím související zvýšení celkových provozních nákladů. Jedním z nejlepších způsobů, jak rozpuštěné kovové ionty odstraňovat je chemická koagulace neboli srážení. V rámci výzkumných aktivit pak byla vyvinuta elektrokoagulace, kterou lze chápat jako alternativu ke standardní chemické koagulaci [35,36]. Zdrojem koagulačního činidla je obětovaná elektroda, která se do zpracovávané vody řízeně rozpouští v důsledku aplikace elektrického proudu [37,38]. Koagulační činidlo ve formě roztoku kovové soli může dále působit jako sekundární zdroj znečištění díky rozpouštění příslušných aniontů.

3.1 Teoretický úvod

Principem elektrokoagulace je řízené rozpouštění tzv. obětované elektrody (anody), která v důsledku aplikace elektrického proudu uvolňuje kationty příslušného kovového materiálu (nejčastěji železo nebo hliník jako alternativa k chloridu a síranu železitému a síranu hlinitému nebo polyaluminiumchloridu) [39–41]. Tyto kationty následně reagují s hydroxidovými anionty vzniklými v důsledku elektrolyzy vody na katodě a společně vytvářejí nerozpustné kovové hydroxidy, které pomáhají odstraňovat rozpuštěné nečistoty [42]. K tomu dochází pomocí adsorpce nebo se objevuje tzv. simultánní ko-precipitace, což znamená, že dochází k současnému vytváření nerozpustných směsných oxo-hydroxidů příslušných kontaminantů [43]. Jednotlivé mechanismy odstranění rozpuštěných kontaminantů je v zásadě nemožné od sebe oddělit. Celý proces lze charakterizovat následovně [10,39,44]:

- Tvorba koagulačního činidla vlivem elektrochemického rozpouštění obětované elektrody (anody).
- Interakce částic koagulačního činidla s kontaminanty a jejich destabilizace.
- Shlukování destabilizovaných částic, tvorba oxo-hydroxidů koagulačního činidla a kontaminantů.

- Vytváření agregátů (vloček), které lze odstranit sedimentací nebo filtrací.

Vločky lze popsat jako porézní shluky částic vytvořených z menších útvarů. Jsou tvořeny převážně hydroxidy a polyhydroxidy příslušných iontů, dále pak jejich oxidy a směsnými oxo-hydroxidy [45]. Elektrokoagulační reaktor pak obsahuje minimálně jeden elektrodový pár (anoda-katoda), který je připojený k externímu zdroji elektrické energie [46]. Aplikací elektrického proudu pak dojde k oxidačním reakcím na anodě a redukčním reakcím na katodě. Na anodě dojde k vytvoření příslušných kationtů a v důsledku štěpení vody také uvolňování kyslíku. Na katodě je pozorována evoluce vodíku současně s tvorbou hydroxidových aniontů [47]. Na závěr pak dojde k vytvoření již dříve zmiňovaných vloček [37].

3.2 Elektrokoagulační systémy

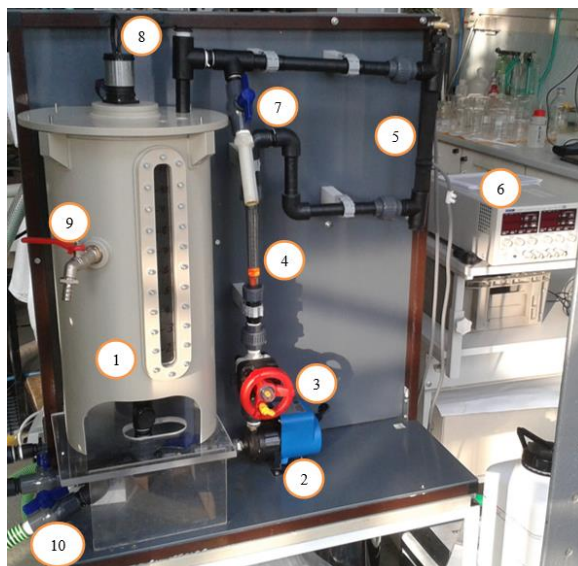
V této části budou popsány vyvinuté elektrokoagulační systémy. Budou diskutovány nejvýznamnější výsledky získané na každé z nich podobným způsobem, jako v kapitole pojednávající o fotochemických systémech, shrnutí je uvedeno v Tab. 8.

Tab. 8 Porovnání měřítek elektrokoagulačních reaktorů.

| Jednotka | Rozměry elektrod (mm) | Počet elektrod | Zpracovávaný objem (l) |
|------------------------|--------------------------|----------------|---------------------------|
| Laboratorní jednotka | 190 × 10 | 1+1 | 10-40 |
| Čtvrťprovozní jednotka | 460 × 55 × 3 | 4+4 | 50-150 |
| Pilotní jednotka | 750 × 75 × 5 | 4+4 | 200-500 |
| Provozní jednotka | 960 × 100 × 6 | 7+7 | 600-1200 |

3.2.1 Laboratorní jednotka

Laboratorní jednotka byla součástí vícestupňového systému zmiňovaného v kapitole 2.2.1, kde byla popisována jeho fotochemická část. Elektrochemická část laboratorního prototypu je představena na Obr. 14.



Obr. 14 Laboratorní elektrokoagulační jednotka (dle komentovaných položek 1, 8 a 9). Vlastní foto.

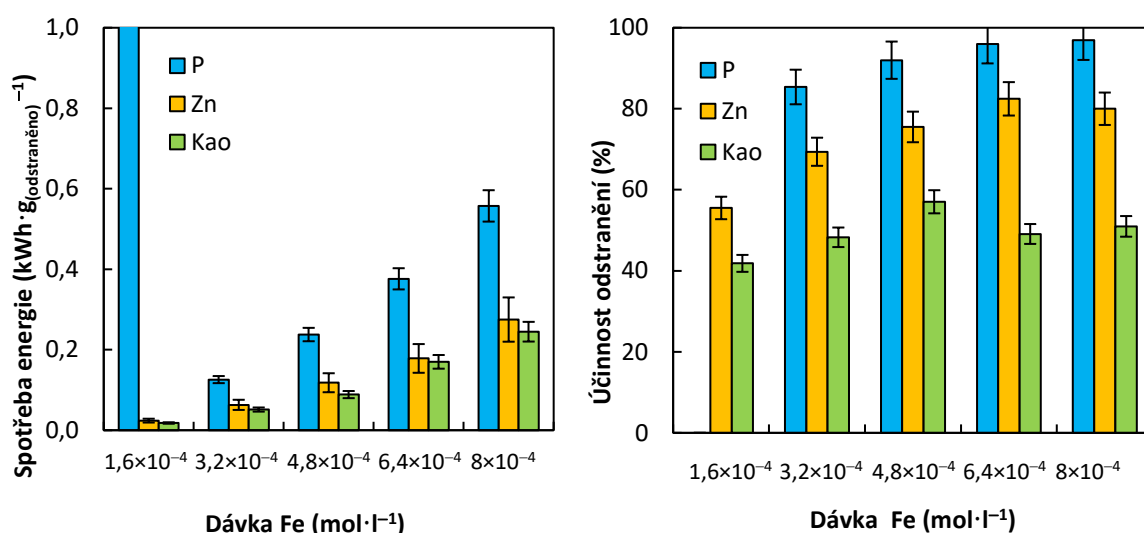
Tato jednotka byla prvním vývojovým stupněm elektrokoagulačních systémů a obsahovala 10l zásobní/sedimentační nádrž s kónickým dnem, míchanou dvoulopatkovým míchadlem (1), voda byla oběhováno čerpadlem (2) vedena přes škrtkovací ventil (3) a průtokoměr (4) do elektrokoagulační cely (5) napájené elektrickým zdrojem energie (6; CPX 400 DP). Po průchodu elektrokoagulační celou byla voda vedena zpět do zásobní nádrže. Aparatura dále obsahuje vzorkovací ventily (7 a 9), motor míchadla (8) a výpusť (10).

Na laboratorní jednotce probíhal detailní optimalizační výzkum vlivu procesních parametrů na účinnost odstranění různých typů kontaminantů, mezi které můžeme zařadit například těžké nebo toxické kovy (Zn), nutrienty (P) nebo zákal (kaolin) [48]. V rámci tohoto laboratorního výzkumu proběhlo, kromě detailní optimalizace, představení návrhu unifikace vyhodnocování dat laboratorních studií a sjednocování příslušného odborného názvosloví. To může být demonstrováno na anglických výrazech pro účinnost procesu [49]. Zatímco v českém jazyce v podstatě neexistuje synonymum s dostatečně odlišným vyzněním (např. efektivita procesu), v anglickém jazyce rozlišujeme výrazy „process efficiency“ a „process efficacy“. V literatuře bývají často tyto výrazy nesprávně používány jako synonyma, přesto lze hovořit o jejich odlišném významu:

- “Process efficiency” – tento výraz lze definovat jako schopnost konkrétního procesu dosáhnout požadovaného efektu bez ohledu na vynaložené úsilí; souvisí tedy s množstvím odstraněného kontaminantu [50].

- „Process efficacy“ – tento obrat pak může být definován jako energie vynaložená k dosažení požadovaného efektu; souvisí tedy s využitím zdrojů pro požadovanou účinnost a zohledňuje tak procesní náklady [51].

Provázanost a rozdílnost obou technických výrazů pak lze demonstrovat pomocí výsledků prezentovaných na Obr. 15. Jednalo se o elektrokoagulační experimenty prováděné s železnou elektrodou pro odstraňování nutrientů (P), kovů (Zn) a zákalu (kaolín).



Obr. 15 Vlevo – Spotřeba elektrické energie pro odstranění jednotlivých kontaminantů; Vpravo – účinnost odstranění jednotlivých kontaminantů při souvisejících spotřebách energie; experimenty byly prováděny při konstantní proudové hustotě. P a Zn měřeny pomocí ICP-OES s nejistotou stanovení ± 20 %, zákal pomocí UV-VIS spektrofotometrie při vlnové délce 550 nm.

Ke zhodnocení celkové účinnosti procesu je nutná srovnávací analýza, podle které je zapotřebí určit, zda lze stejného výkonu dosáhnout na úkor větší či menší spotřeby energie a peněz. Účinnost však může být kvantitativně stanovena zaznamenáním koncentrace cílového kontaminantu před a po zpracování a jednoduchým výpočtem rozsahu jeho odstranění. Nicméně, abychom dospěli k závěru o vhodnosti techniky pro zpracování konkrétního technologického proudu, je zapotřebí rovnováha mezi oběma parametry.

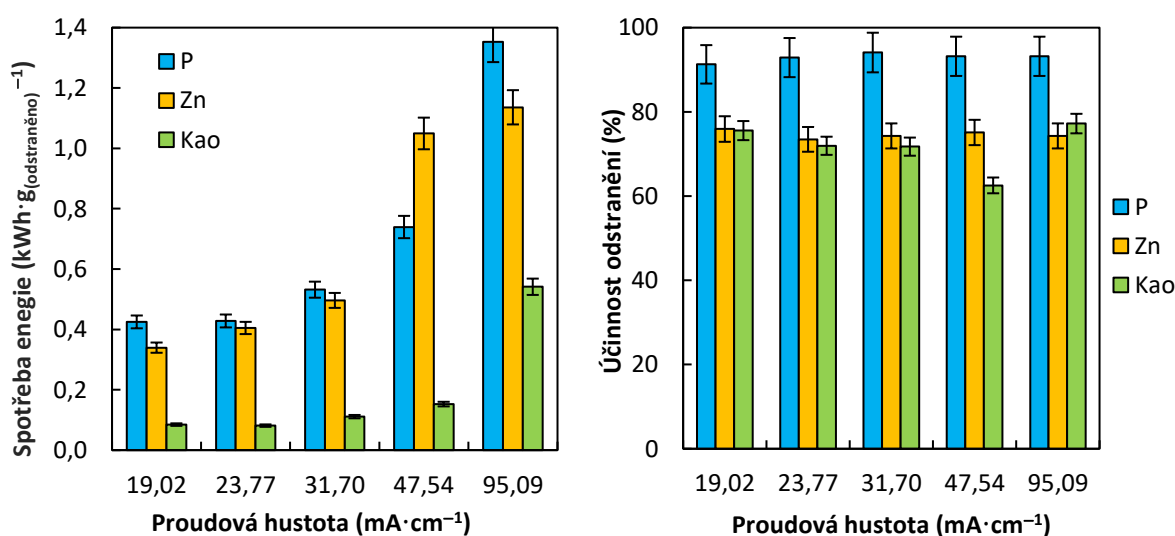
Při pohledu na výsledky Obr. 15 se jasně ukazuje, že při nejnižších spotřebách energie samozřejmě nedochází k nejvyšším účinnostem odstranění, protože procesní parametry nebyly dostatečně dobře nastaveny. S rostoucí spotřebou energie se však účinnost odstranění modelových kontaminantů zvyšuje až do bodu, kdy vyšší spotřeba energie už nevede k vyšší účinnosti odstranění. Zdánlivě tak dochází ke snižování energetické účinnosti procesu, protože rychlost nárůstu spotřeby energie je vyšší než rychlost nárůstu účinnosti odstranění až do bodu, kdy účinnost odstranění se už nezvyšuje, zatímco spotřeba energie neustále roste. Spotřeba

energie je v tomto případě vztažena na množství nadávkovaného koagulačního činidla, kdy rostoucí dávka koagulačního činidla vede k vyšší účinnosti odstranění sledovaných kontaminantů, ale jen do určitého bodu, kdy další zvyšování koncentrace koagulantu již nevede k vyšší účinnosti odstranění. Nalezení tohoto energeticky účinnostního optima je z procesního hlediska velice důležité, neboť dokáže určit jakousi rovnováhu mezi množstvím odstraněných kontaminantů a spotřebou energie, potažmo procesními náklady. Je nasnadě zmínit, že v průmyslu mohou nastat různé situace = požadavky pro zpracování technologického proudu:

- Preference procesních nákladů.
- Preference maximální účinnosti procesu.

Každá průmyslová aplikace má svá specifika a při zvažování vhodnosti rozsahu procesu je nutno vzít v úvahu mnoho externích vlivů, které v laboratoři nelze simulovat. Často se tak technolog může dostat do situace, kdy je po něm požadována maximální úspora vynaložených zdrojů, a tudíž nejnižší procesní náklady při „rozumné“ celkové účinnosti („rozumná“ hranice účinnosti nelze kvantifikovat). Tato situace je nezáviděníhodná a jistě velmi obtížná k řešení. Nebo může dojít k požadavku maximální účinnosti odstranění bez ohledu na procesní náklady. V tomto případě je práce technologa o mnoho příjemnější.

Dále bylo ve stejné [48] a navazující studii [52] prokázáno, že parametr proudové hustoty je z hlediska celkové účinnosti procesu sekundárního významu a intenzita vstupujícího proudu (potažmo celková dávka koagulantu) je parametrem primárního významu.

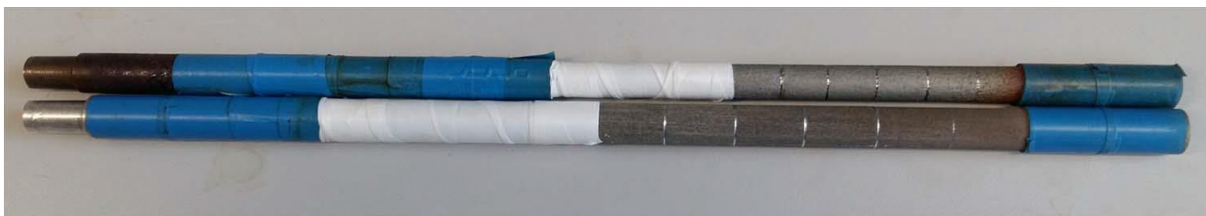


Obr. 16 Spotřeba energie pro odstranění jednotlivých kontaminantů; Vpravo – účinnost odstranění jednotlivých kontaminantů při souvisejících spotřebách energie; experimenty byly prováděny při konstantním vstupujícím proudu (dávce koagulantu). P a Zn měřen pomocí ICP-OES s nejistotou stanovení ± 20 %, zákal pomocí UV-VIS spektrofotometrie při vlnové délce 550 nm.

Proudová hustota je v mnoha studiích týkající se elektrochemických experimentů popisována jako nejdůležitější parametr a v řadě elektrochemických procesů tomu tak skutečně je [53–56]. V elektrokoagulaci je nicméně situace jiná. Jednou z prvních indicií může být znění Faradayova zákona, kde se množství koagulačního činidla uvolněného z obětované elektrody vypočítá ze vztahu [57–59]:

$$w = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F}$$

kde w je množství vydávkovaného koagulantu při konkrétním vstupním proudu I , t je doba zdržení v elektrokoagulační cele, M je molární hmotnost příslušného kovu materiálu elektrody, z je množství elektronů účastnící se elektrochemické koroze a F je Faradayova konstanta ($96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$). Už z tohoto vztahu je zřejmé, že parametr proudové hustoty zde nevystupuje, a navíc bylo prokázáno, že množství nadávkovaného koagulantu je určujícím parametrem pro rozsah odstranění kontaminantu [60,61]. Proudová hustota hraje významnou roli z hlediska funkčnosti procesu. Existuje zde tzv. horní a dolní hranice, kdy nad horní hranicí probíhá elektrochemická produkce magnetitu, který snižuje rozsah odstranění kontaminantu [62,63]. Když proudová hustota naopak nedosáhne na minimální účinnou hodnotu, elektrochemická koroze elektrody neprobíhá a dávkování koagulantu je tudíž nefunkční [64]. Ve sledovaném rozsahu hodnot proudové hustoty se pak ukázalo, že její efekt na celkovou účinnost procesu je zanedbatelný. Z Obr. 16 je pak patrné, že účinnost odstranění sledovaných kontaminantů je prakticky neměnná, zatímco levá část obrázku ukazuje, že celková spotřeba energie k dosažení získaných účinností úměrně roste s rostoucí proudovou hustotou. Ve všech případech bylo zachováno konstantní dávkování koagulantu. Toho bylo dosaženo postupným zakrýváním povrchu elektrody teflonovou páskou při zachování konstantního proudu, viz Obr. 17.

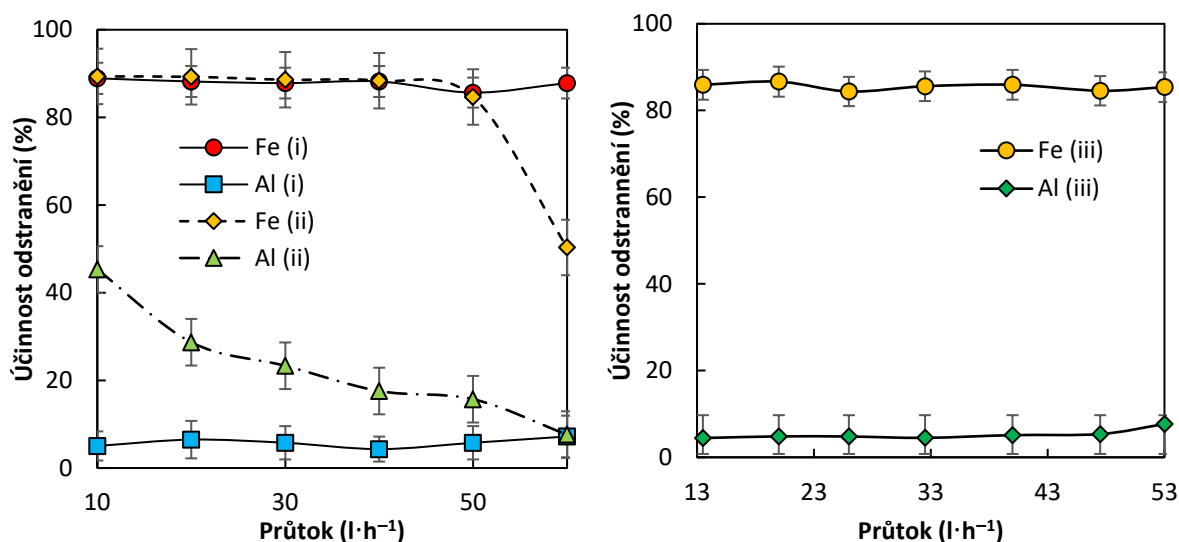


Obr. 17 Částečně zakrývaný povrch elektrod teflonovou páskou (dle komentované položky 9), délka 250 mm, průměr 12 mm. Vlastní foto.

Lze tedy prohlásit, že proudová hustota sice neovlivňuje účinnost procesu ve smyslu „process efficiency“, ale významně ovlivňuje účinnost ve smyslu „process efficacy“, protože spotřeba energie pro dosažení stejného rozsahu odstranění kontaminantů je značně rozdílná.

Výše uvedená studie [48] prezentovala výsledky, které lze dosáhnout ve vsádkovém i kontinuálním uspořádání. Protože ale pro průmyslové aplikace je důležité zejména kontinuální provedení, byla důkladně testována rychlost průtoku elektrokoagulační celou s přihlédnutím k předchozím zjištěním tak, aby byly jednotlivé dílčí parametry od sebe dostatečně odděleny a byl testován vliv každého zvláště v kontinuálním provedení. Toho bylo dosaženo za pomoci tří různých scénářů [52]:

- Scénář (i): Změna průtoku byla doprovázena změnou vstupujícího proudu tak, aby množství nadávkovaného činidla bylo konstantní. Povrch elektrody nebyl zakrýván, takže se měnila proudová hustota.
- Scénář (ii): Vstupní proud byl konstantní, zatímco průtok se měnil, to způsobilo změnu v celkovém nadávkovaném množství koagulantu. Povrch elektrody nebyl zakrýván, takže proudová hustota zůstávala konstantní.
- Scénář (iii): Změna průtoku byla doprovázena změnou vstupujícího proudu a zakrýváním celkového povrchu elektrody tak, aby proudová hustota i množství nadávkovaného koagulantu bylo konstantní.



Obr. 18 Účinnost odstranění As při různých scénářích kontinuálního provedení elektrokoagulace. As měřen pomocí ICP-OES s nejistotou stanovení $\pm 20\%$.

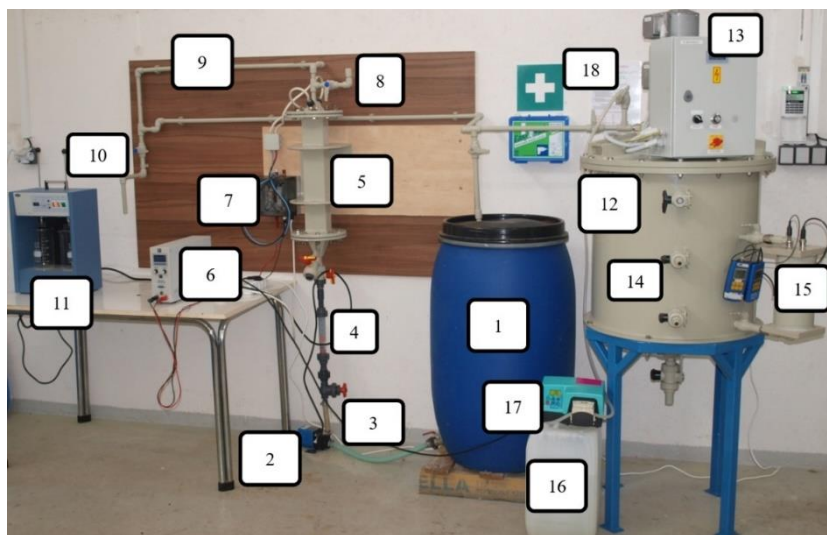
Jak je z Obr. 18 zřejmé, účinnost odstranění kontaminantů z hlediska rozsahu odstranění kontaminantu při scénáři (i) konstantní navzdory měnící se proudové hustotě. To bylo v souladu s předchozími studiemi a v poměrně širokém rozsahu proudové hustoty se její efekt na rozsah odstranění kontaminantu ukázal jako marginální. Ve scénáři (ii), kdy se množství nadávkovaného koagulantu měnilo v důsledku měnícího se průtoku (vstupní proud, a tudíž proudová hustota byla konstantní), při vyšších průtocích, a proto při nižších dávkách

koagulantu byl pozorován pokles rozsahu odstranění kontaminantu. To je opět ve shodě se zjištěním, že dávka koagulačního činidla je rozhodujícím parametrem určujícím rozsah odstranění polutantu. A konečně, scénář (iii) prokázal, že měnící se průtok společně se změnou vstupujícího proudu zajišťující konstantní dávku koagulantu vykazuje konstantní rozsah odstranění kontaminantu. Povrch elektrody byl souběžně se změnou proudu zakrýván nebo odkrýván, takže proudová hustota byla konstantní a neměla tak synergický efekt na změnu rozsahu odstranění sledovaného znečištění.

Bylo tedy spolehlivě prokázáno, že průtok je, podobně jako proudová hustota, parametr druhotného významu s ohledem na množství nadávkovaného koagulantu – když je se zvýšením průtoku snížena dávka koagulačního činidla v důsledku konstantního proudu, účinnost klesne, ale když se zvýší proud tak, aby se dávka zachovala konstantní, účinnost neklesne. Role průtoku elektrokoagulační celou je poněkud jiná. Při kontinuálních experimentech musí být dosaženo tzv. minimální rychlosti proudění, při které nedochází k usazování vysrážených vloček v elektrokoagulační cele – tato oblast se často pohybuje při hodnotách Reynoldsova čísla > 4000 , čili v turbulentní oblasti [65]. Rozpětí sledovaného průtoku v této studii vždy převyšovalo tuto hodnotu. V laboratoři to však bylo experimentálně prokázáno.

3.2.2 Čtvrťprovozní jednotka

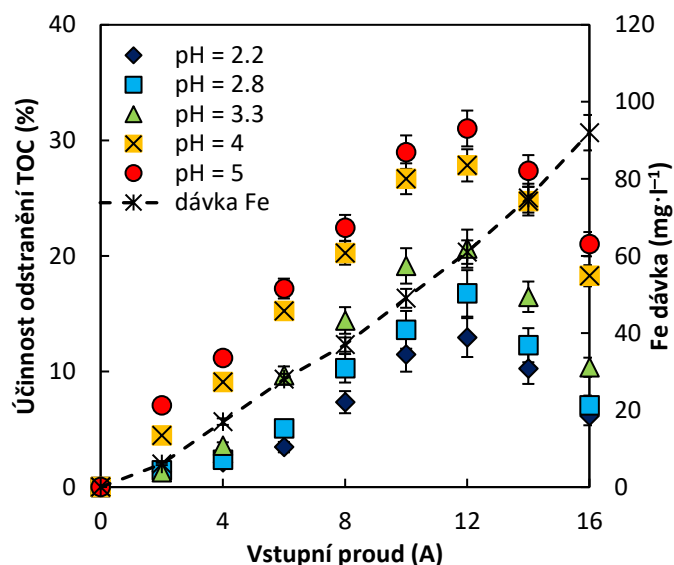
Čtvrťprovozní jednotka tvořila jakýsi mezistupeň, který sloužil k ověřování experimentů zejména s průmyslově kontaminovanými vodami před tím, než s nimi bude operováno v pilotním měřítku. Čtvrťprovozní jednotka byla navržena podobně jako laboratorní aparatura a umožňovala jednak vsádkové a jednak kontinuální provedení experimentů.



Obr. 19 Čtvrťprovozní jednotka elektrokoagulace.

Jednotka obsahuje zásobní nádrž (1), ze které je voda oběhovým čerpadlem (2) přes škrtící ventil (3) a rotametr (4) čerpána do elektrokoagulační cely (5) tvořené soustavou deskových elektrod z měkké oceli nebo hliníku. Rozměr elektrod činil 460×55 mm s tloušťkou 3 mm. Cela je napájena elektrickým zdrojem (6) o maximálním výstupním proudu 40 A a je vybavena přepínačem polarity (7), který slouží k pravidelnému přepínání mezi anodou a katodou zajišťující rovnoměrné opotřebení elektrod. Voda dále putuje odvodovým porubím (9) přes vzorkovací ventil (10) k provedení sklenicové zkoušky (Jar-test) v laboratorní míchací lavici. Následně voda putuje do sedimentační nádrže (12) s pomalým agregačním mícháním (13) a kónickým dnem. Dále jsou zde vzorkovací ventily (14), nádržka na měření pH a vodivosti (15), zásobní nádrž s neutralizačním činidlem (16) a peristaltickým čerpadlem pro případné dávkování (17) se vstupem na horní části sedimentační nádrže (18). Elektrokoagulační cela je ještě opatřena odvzdušňovacím ventilem (8) umožňujícím také nátok kyseliny fosforečné pro regeneraci elektrod.

Ačkoliv tato cela sloužila primárně k ověřovacím experimentům s reálně kontaminovanými vodami, které vykazovaly příznivé výsledky na laboratorní aparatuře, byla tato jednotka používána v kombinaci se čtvrtprovozním fotochemickým stupněm pro kombinované zpracování. Účelem bylo odstranit ze zpracovávané vody rozpuštěné kovové ionty, zejména ionty železa, které je selektivně vychytáváno křemennou trubicí ve fotoreaktoru [34]. Pokrytí vnitřního povrchu křemenného skla by vedlo ke snížení průchodnosti UV záření a tím ke snížení celkové účinnosti fotochemických reakcí. Vzhledem k tomu, že v laboratorních experimentech bylo dosaženo příznivých výsledků s odstraňováním kovových kontaminantů, nebyly pochyby, že ve čtvrtprovozním měřítku by tomu mělo být jinak. Naopak se ukázalo, že kromě rozpuštěných kovů dochází také k částečnému snížení obsahu organických látek.



Obr. 20 Účinnost odstranění organických látek při elektrokoagulaci před oxidačním zpracováním. TOC měřeno spalovací metodou, Fe pomocí ICP-OES s nejistotou stanovení $\pm 20\%$.

V kombinovaném uspořádání elektrokoagulace a fotochemické oxidace byla testována účinnost odstranění rozpuštěných Fe iontů a nitrobenzenu [66]. Obr. 20 ukazuje vliv vstupujícího proudu/dávky koagulantu na množství odstraněného celkového organického uhlíku ze zpracovávané vody. Ukázalo se, že nejvyšších účinností se dosahovalo při pH = 4-5, maximum účinnosti odstranění nitrobenzenu se pohybuje kolem 30 %, což je významné snížení jeho koncentrace. Zároveň při vyšších dávkách dochází k poklesu účinnosti, což může být způsobené nežádoucí pasivací povrchu elektrody nebo možnou produkcí magnetitu, který vykazuje zhoršené adsorpční vlastnosti než vločky směsných oxo-hydroxidů, protože mají nižší specifický povrch [62]. Rozpuštěné Fe pak bylo odstraněno z více než 99 % při vstupujících hodnotách $Fe_{in} = 50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $TOC_{in} = 50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. V konečném důsledku toto snížení pak má za následek snížení spotřeby oxidačního činidla při navazující fotooxidační eliminaci organického znečištění, k čemuž ve sledované studii skutečně došlo. Při navazujících oxidačních experimentech pak nejenže došlo ke snížené spotřebě peroxidu vodíku, ale díky sníženému počátečnímu obsahu nitrobenzenu při fotooxidaci se zkrátil reakční čas, což s sebou jako jeden z hlavních benefitů přináší sníženou spotřebu energie a následně celkových provozních nákladů. Při kombinovaném zpracování znečištěných vod lze hledat optimum a přináší tak technologům více možností z hlediska úspory.

3.2.3 Pilotní jednotka

Pilotní elektrokoagulační jednotka představuje třetí vývojový stupeň a byla podobně, jako oxidační pilotní jednotka, umístěna v přepravním kontejneru. Tím je bylo umožněno, aby v případě potřeby mohla být převezena na kontaminovanou lokalitu a tam být systémem „plug and play“ provozována. V tomto stupni už byl kladen důraz na větší část automatizace a oproti předchozím vývojovým stupňům zde byly zahrnuty prvky jako teplotní čidla nebo hladinové senzory, které automaticky umožňovaly přizpůsobit dekontaminační práce aktuálnímu stavu. Zároveň byla tato jednotka opatřena dotykovým ovládacím PLC panelem s možností ovládat jednotlivé součásti celkového kontejnerového systému včetně dálkového připojení.

Technologická linka pilotní jednotky elektrokoagulace byla uspořádána ve dvou mobilních kontejnerech délky 6 m, kde v prvním byla technologie elektrokoagulace a přidružených míchaných a sedimentačních nádrží. Ve druhém byl kalolis, jež sloužil pro odvodnění elektrokoagulačního kalu. Návrh elektrokoagulačních cel vycházel ze čtvrtprovozní jednotky a sestával se z 3D tištěného vnějšího pláště s otvory pro nátok a výtok zpracovávané vody a obsahoval elektrické úchyty k propojení elektrod se zdrojem energie. Uvnitř byla umístěna elektrodová kazeta s deskovými obdélníkovými elektrodami, viz Obr. 21.



Obr. 21 3D tištěná elektrokoagulační cela v pilotní jednotce. Vlevo – vnější plášť; vpravo – detail (dle komentovaných položek 12 a 13). Vlastní foto.

Cela byla navržena pro práci při průtocích $200-500 \text{ l}\cdot\text{hod}^{-1}$. Uvnitř se nacházely elektrodové kazety tvořené osmi železnými elektrodami o rozměrech $(750 \times 75 \times 5 \text{ mm})$ s deskovým uspořádáním umístěnými v kompaktním vyjímatelném bloku. Mezi jednotlivými elektrodami jsou štěrbiny o tloušťce 5 mm, jimiž protéká čištěná voda. Deskové elektrody jsou vzájemně střídány jako katoda (4 ks) a anoda (4 ks). Celou elektrodovou kazetou může protékat maximální proud 90 A, poté již dochází k výraznému přehřívání přívodních vodičů, což by mohlo mít za následek vypnutí zdroje napětí. Obě elektrokoagulační cely byly připojeny

na programovatelný napájecí zdroj (typ EA PSI 8080 120 2U), poskytující stejnosměrný elektrický proud s plynulou regulací v intervalu 0-120 A, a napětí v intervalu 0-80 V. Pomocí střídače polarity pak byly automaticky přepínány bloky katody a anody, což umožňuje rovnoměrné spotřebovávání elektrod a prodloužení životnosti celé kazety. Střídač polarity využívá třífázové stykače o maximálním proudu 115 A (typ LC1D115P7), kdy jednotlivé kontakty jsou zapojeny tak, aby při sepnutí obrátily polaritu stejnosměrného napětí ze říditelného zdroje. Vzhled pilotní jednotky je znázorněn na Obr. 22. Procesní schéma kontejnerové jednotky je uvedeno na Obr. 24.

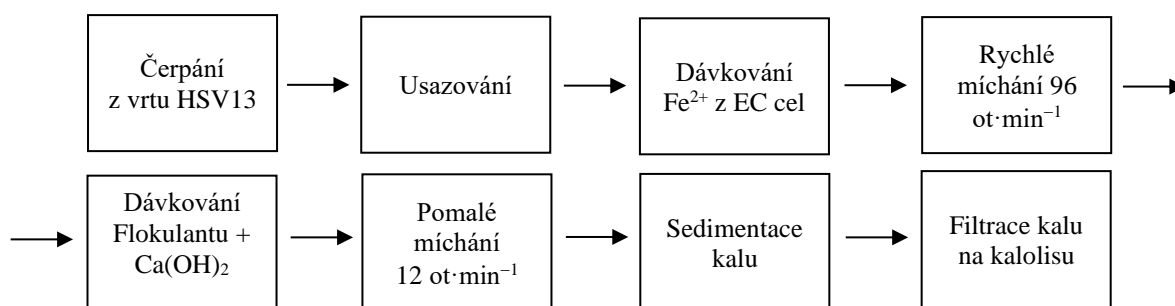


Obr. 22 Pohled na vnitřní součásti kontejneru. 1) zásobní nádrž, 2) průtokoměry, 3) zásobníky regeneračních roztoků, 4) elektrokoagulační cely (na obr. Vlevo schované za hadicemi), 5) rychle míchaná nádrž, 6) zásobník flokulantu, 7) pomalu míchaná nádrž, 8) vzorkovací ventily, 9) přepad do usazovací nádrže (dle komentovaných položek 12 a 13). Vlastní foto.

Zařízení podle tohoto technického řešení pak bylo předmětem ochrany formou užitého vzoru [67]. Jednotka pak na základě laboratorních a čtvrtprovozních výsledků byla převezena na kontaminovanou lokalitu, kde byla provozována za účelem řešení kontaminace podzemních vod šestimocným chromem a dvojmocným niklem [68,69].

Čerpaná kontaminovaná voda vstupovala přes mechanický filtr s kovovou sítkou do zásobníku vstupní vody (1), o objemu 500 l, vybaveného hladinoměry snímajícími minimální a maximální hladinu kontaminované vody. Ze zásobníku byla kontaminovaná voda čerpána dle požadovaného průtoku jedním ze dvou volitelných vzduchomembránových čerpadel s plynulou regulací výkonu přes indukční průtokoměr do dvou větví vybavených mechanickými rotametry (2) vedoucích vodu do obou elektrokoagulačních cel A a B (4). Elektrokoagulační cely musely být pravidelně po 4 až 6 hod promývány cirkulací vstupní vody při průtoku $1200 \text{ l} \cdot \text{hod}^{-1}$ a 1× denně pak byly regenerovány cirkulací 8% roztokem H_3PO_4 . Čištěná voda po opuštění elektrokoagulačních cel vstupovala do koagulačního zásobníku (5)

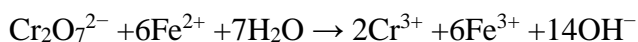
o objemu 15 l, ve kterém dochází k intenzivnímu promíchávání dávkovaných vloček Fe v čištěné vodě, pomocí vrtulového míchadla, při otáčkách $96 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$. Doba zdržení vody je zde v řádu 1 až 2 minut dle aktuálního průtoku. Následně voda procházela spirálovým směšovacím elementem, a vstupovala do míchaného zásobníku (7) o objemu 180 l, který je pomalu promícháván kotvovým míchadlem při otáčkách $12 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$. Ve směšovači byla do čištěné vody dávkována pomocí peristaltických čerpadel přídavná činidla – anionický flokulant, pro lepší agregaci a sedimentaci vloček kalu a roztok $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pro úpravu pH výstupní vody. Vyčištěná voda se shluklými vločkami kalu byla postupně vynášena do sedimentační nádrže o objemu 3 300 l (zdola nahoru), v níž je umístěn speciální vnitřní kužel zabraňující víření kalu a odsazená vyčištěná voda odcházela přelivnou hranou (s pilovým přepadem), umístěnou po celém obvodu nádrže do cílového recipientu. Před vstupem čištěné vody do sedimentační nádrže byly měřeny hodnoty pH a vodivosti, aby bylo možné včas přizpůsobit dávkování $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Schéma postupu prací při pilotním testování ukazuje Obr. 23., technologické zapojení Obr. 24.



Obr. 23 Schéma pilotního testování na lokalitě Zlaté hory.

Pilotní jednotka byla po sérii laboratorních optimalizací s vodou z kontaminované lokality dovezena do znečištěné oblasti, kde byla nejprve otestována, následně optimalizována [68]. Po provedení všech potřebných zkoušek a vyřešení provozních problémů byla jednotka spuštěna k dlouhodobému testování v periodě přibližně jeden měsíc (24. 7. – 18. 8. 2017) v jednosměnném provozu, kdy hlavním účelem bylo prokázat vhodnost a způsobilost elektrokoagulační metody pro odstraňování vysokých koncentrací Cr^{6+} a Ni^{2+} z podzemní vody. Jednotka byla instalována v areálu firmy Velobel ve Zlatých Horách, což je lokalita s označením Natura 2000 (evropsky významná lokalita). Taková lokalita často z historického hlediska obsahuje průmyslové kontaminace a vyžaduje zvláštní zacházení, co se týče řešení historického znečištění. Běžné dekontaminační technologie mnohdy bývají nešetrné

Kontaminovaná podzemní voda byla nejprve čerpána do vstupního zásobníku, pro odsazení nečistot (jílovité částice apod.) a poté procházela přes elektrokoagulační cely, kde působením elektrického proudu docházelo k dávkování koagulačního činidla. Zde pak téměř kvantitativně probíhala redukce iontů Cr^{6+} na Cr^{3+} při hodnotě pH vstupní vody 4,5 až 4,8 dle rovnice:



Celý provoz jednotky byl koncipován tak, aby v dlouhodobém horizontu výstupní koncentrace kontaminantů nepřesahovala povolené hodnoty místním vodohospodářským úřadem, které činily $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ pro Cr_{tot} , $0,8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ pro Ni^{2+} a $0,8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ pro Fe^{2+} . Charakteristické vstupní koncentrace kontaminantů běžně se nacházející v podzemních vodách prezentuje Tab. 9. V průběhu měřicí kampaně se složení měnilo v intervalu $\pm 30 \%$, neboť je závislé na lokálních klimatických podmínkách, stupni nasycení půdy atd.

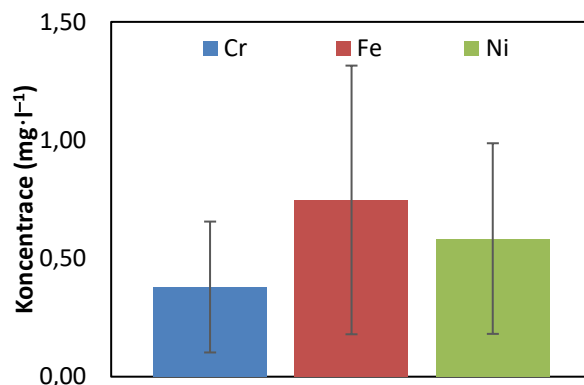
Tab. 9 Příklad složení kontaminované vody. Kovy měřeny pomocí ICP-OES s nejistotou stanovení $\pm 20 \%$.

| | Cr_{tot} | Cr^{6+} | Ni | Zn | Fe | Mn | pH | $\kappa \text{ (mS}\cdot\text{cm}^{-1}\text{)}$ |
|---|--------------------------|------------------|------|-----|-----|------|-----|---|
| Koncentrace ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) | 43 | 41,9 | 91,6 | 8,9 | 1,3 | 10,7 | 4,4 | 3,5 |

Jedním z nejčastějších problémů, který se vyskytuje nejen při testování před náběhem technologie do ostrého provozu, ale vyskytuje se také naprosto běžně při provozu, je zanášení elektrodoých kazet pasivační vrstvou (směs shluků vloček a solí obsažených ve zpracovávané vodě) snižující celkovou účinnost procesu. Byla proto věnována zvýšená pozornost systematickému způsobu regenerace elektrodoých kazet. Celkem byly prováděny regenerace elektrodoých kazet několika způsoby:

1. Periodický proplach elektrokoagulačních cel velkým průtokem 1000 až $1300 \text{ l}\cdot\text{hod}^{-1}$ kontaminované vody, cirkulující ze vstupní nádrže přes EC cely zpět do vstupní nádrže. Tento proplach byl prováděn každé 4 hod.
2. Napuštění 4% roztoku H_3PO_4 z 25 l barelu do elektrokoagulačních cel a ponechání po dobu 1 hodiny, poté vypláchnutí roztoku množstvím 50 l vody zpět do barelu. Tento způsob regenerace se příliš neosvědčil.
3. Demontáž elektrokoagulační cely, vyjmutí elektrodové kazety a její oplach tlakovou ruční myčkou, případně mechanické obroušení. Tento způsob byl neúčinnější, ale časově zdlouhavý a pracný.

Pilotní jednotka proto obsahovala dvě cely – když jedna cela vyžaduje regeneraci elektrod, uvede se do provozu identická druhá cela, aby první mohla být regenerována a naopak. Po nastavení vhodných procesních parametrů pak probíhal dlouhodobý provoz, kdy byly sledovány výstupní koncentrace zájmových kontaminantů.



Obr. 25 Průměrné výstupní koncentrace sledovaných kontaminantů při testovací kampani. Měřeno pomocí ICP-OES s nejistotou stanovení $\pm 20\%$.

Jak je patrné z Obr. 25, cílové koncentrace monitorovaných kontaminantů byly z dlouhodobého hlediska dosaženy. V průběhu testovací kampaně se samozřejmě vyskytovaly určité výkyvy od průměrné účinnosti, a to jak k lepším, tak k horším hodnotám. To se samozřejmě dá očekávat při provozu každé technologie. Z dlouhodobého hlediska je nicméně důležité, že procesní parametry lze nastavit takovým způsobem, aby mohlo dojít k úspěšnému vyčištění lokality. Byla sledována spotřeba energie k vyčištění celkových procesních nákladů. Jejich odhad s uvážením ceny na 1 m³ je znázorněn v Tab. 10.

Tab. 10 Provozní náklady na zpracování 1 m³ na lokalitě Zlaté Hory.

| Jednotková součást | Množství | Cena (EUR) |
|--|------------------------|-------------|
| Energie dodaná elektrokoagulačním celám | 1,28 kWh | 0,19 |
| Celková energie zahrnující všechny aparáty | 8,8 kWh | 1,35 |
| Elektrodová kazeta (1.58 EUR/ks) | 1 ks/70 m ³ | 0,02 |
| Ca(OH) ₂ | 0,8 kg | 0,09 |
| Flokulant | 4 g | 0,02 |
| H ₃ PO ₄ | × | 0,11 |
| Zpracování kalu | 2,97 kg | 0,11 |
| Nepřímé náklady | × | 0,08 |
| Celkem | × | 1,97 |

Při pohledu na cenu za jednotlivé položky je patrné, že elektrická energie tvoří dominantní položku, nicméně elektrická energie dodaná na elektrodové kazety je v celkovém objemu použité energie pouze zlomková. Významnější spotřebu mají další připojené aparáty, jako míchadlové motory, oběhová vzduchomembránová čerpadla a samozřejmě kalolis. Je zřejmé, že cena za vyčištění 1 m³ není nejnižší, nicméně s ohledem na fakt, že se jedná o evropsky významnou lokalitu vyžadující zvláštní zacházení se jedná o zajímavý výsledek.

Byl také stanoven scénář k vyčištění celé lokality, přičemž tento scénář je založen na řadě zjednodušujících předpokladů, aby jeho realizace byla proveditelná. Orientační zjednodušení byla následující:

- Na sledované lokalitě je znemožněno mísení kontaminované vody s vyčištěnou a její objem se považuje za konstantní.
- Toho lze docílit sérií hydraulických vrtů tvořících hydraulickou bariéru.
- Kontaminovaná zóna je dobře popsána a není považována za brownfield.
- Kontaminace je konstantní a čištěním lokality se snižuje až do úplného vyčištění.
- Půda je již dekontaminována a nedochází tak k vyluhování z nasycené zeminy.

Na základě těchto předpokladů byla odhadnuta celková kontaminovaná plocha a odhadnut celkový objem znečištěné podzemní vody, u kterého bylo dle použitých procesních parametrů odhadnuta celková doba nutná pro úplné vyčištění podzemní vody. Kontejnerové jednotky mají ale velkou výhodu v tom, že jejich multiplikací dojde k velmi elegantnímu zvýšení kapacity a tím následně ke zkrácení celkové doby čištění lokality.

Ještě je třeba nastínit, proč může být elektrokoagulace v některých případech vhodnější, než klasická chemická koagulace. K tomu poslouží Tab. 11 s modelovým příkladem dávky 1000 kg Fe do zpracovávané vody. Chemická koagulace se nejčastěji provádí se síranem nebo chloridem železitým, ve kterém je hmotnostní koncentrace Fe necelých 14 % hm, zatímco při elektrokoagulaci se použije elektroda z měkké oceli obsahující 99,95 % hm. Fe. Rozdíl v hustotách obou materiálů je zřejmý na první pohled a je tak snadno odvoditelné, že pro teoretickou dávku 1000 kg Fe je potřeba 7246 kg 40% roztoku FeCl₃, což je běžná komerčně dostupná koncentrace. Pro elektrokoagulaci je naopak třeba „pouze“ 1001 kg oceli pro stejnou dávku Fe. To činí 7× méně oproti chemické koagulaci. Při přepočtu na teoretický objem suroviny nutného dopravit na zájmovou lokalitu je v případě FeCl₃ je zapotřebí více než 5 m³, což je v celkovém vyjádření 41× více než v případě ocelových elektrod, kdy je nutné přepřavit „pouze“ 127 l objemu.

Tab. 11 Srovnání chemické koagulace a elektrokoagulace pro modelový příklad dávky 1000 kg Fe.

| | FeCl ₃ (40% roztok) | Ocelová elektroda | Rozdíl |
|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|--------|
| Hm. koncentrace Fe | 13,8 | 99,95 | |
| Hustota (g·cm ⁻³) | 1,4 | 7,85 | |
| Hmotnost (kg) | 7246 | 1001 | 7× |
| Objem (l) | 5176 | 127 | 41× |

3.2.4 Provozní jednotka

Kontejnerová jednotka byla dále otestována v areálu ZEVO v Liberci, kde po úspěšných pilotních testech byla navržena provozní technologie [70]. Její využití spočívá ve snižování výstupní koncentrace Zn ve vypouštěných vodách. Hlavním cílem a motivací bylo dodržet emisní limity pro Zn 2,1 mg·l⁻¹ (platné v době testování) a zajistit tak, aby vypouštěná voda nemusela být podrobena nákladnému membránovému čištění. Dnes jsou emisní limity 1,5 mg·l⁻¹ a očekává se jejich zpřísnění na 1 mg·l⁻¹. Cela je tvořena rourou z PVC o průměru 200 mm a délce 1200 mm, s kónickým dnem, opatřeným roštem a nátokem znečištěné vody. Voda s nadávkovanými vločkami Fe²⁺ iontů pak odchází hlavou cely (proudění zdola nahoru). Tím je zajištěno optimální proudění a kontakt vody s deskovými elektrodami a snadné odvodušňování během provozu. Uvnitř cely je vložena elektrodová kazeta skládající se z katodického a anodického bloku, celkem o počtu 7 + 7 ocelových desek, vyrobených z konstrukční neúšlechtilé oceli tř. 11 (tř.11 373) o rozměru 960 × 100 × 6 mm. Každá cela je navržena na průtok čištěné vody 500-1200 l·hod⁻¹ a je napájena ze zdroje proudu (typ EA-PSI-9080-120-2U) s plynulou regulací od 0-120 A.

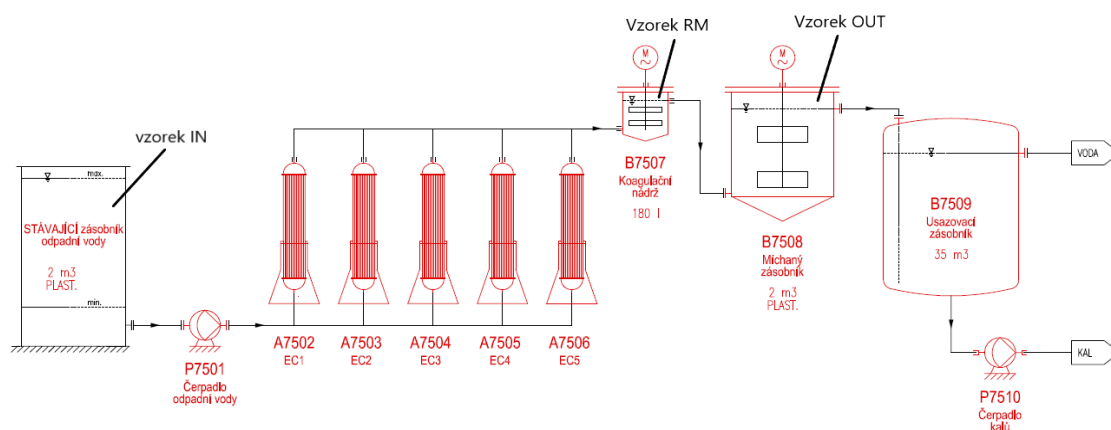
Vstupní kontaminovaná voda je čerpána vzduchomembránovým čerpadlem z nádrže o objemu 6 m³. Průtok vstupní vody je regulován změnou otáček (výkonu) čerpadla. Na potrubní trase je před každou celou umístěn ventil a rotametr k indikaci aktuálního průtoku. Na výstupní potrubí z elektrokoagulačních cel navazuje rychle míchaná nádrž o objemu 180 l, vybavená lopatkovým míchadlem s regulací otáček (60-200 ot·min⁻¹), která slouží pro nukleaci zárodečných vloček dávkovaného Fe. Při nukleaci dochází k pomalému růstu vloček z uvolněných Fe²⁺ iontů, které jsou v intenzivním kontaktu s čištěnou vodou. Na tyto vločky jsou ionty toxických kovů (zejména Zn²⁺) vázány adsorpčními silami, případně probíhají další interakce např. oxidačně redukční nebo ko-precipitační pochody [71,72]. Vzhled provozních cel je uveden na Obr. 26. Procesní schéma elektrokoagulační linky je znázorněno na Obr. 27.



Obr. 26 Vlevo – provozní linka elektrokoagulace; Vpravo – detail na umístění elektrodové kazety (dle komentované položky 15). Vlastní foto.

V dalším kroku vstupuje voda do pomalu míchané nádrže o objemu 2 m³, kde dochází k agregaci a růstu vloček do dobře sedimentujících aglomerátů. Současně dochází k jejich oxidaci z Fe²⁺ na Fe³⁺. Na výstupním potrubí z rychle míchané nádrže je dávkován roztok anionického flokulantu podporující shlukování a sedimentaci vloček Fe kalu.

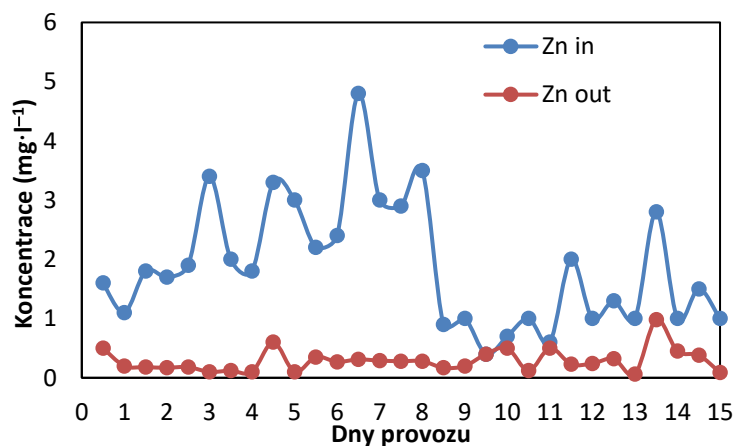
Nakonec probíhá sedimentace vloček železitého kalu v sedimentační nádrži (35 m³), z níž odchází vyčištěná voda přepadem a zahuštěný kal je odtahován vzduchomembránovým čerpadlem do svíčkových filtrů. Sedimentační nádrž je vybavena ultrazvukovým snímačem, který měří výšku sloupce kalu (rozhraní vody a suspenze kalu). Na základě předem nastavených hodnot mocnosti kalu je spínáno vzduchomembránové kalové čerpadlo. Součástí technologie je autonomní řídicí systém, umožňující pomocí dotykového PLC panelu ovládání jednotlivých komponent celé technologie – čerpadel vody, elektrokoagulačních cel, trojcestných ventilů a míchadel, zobrazování a ukládání dat.



Obr. 27 Procesní schéma provozní elektrokoagulační linky v ZEVO.

Při ostrém provozu byly v chodu vždy 2 cely, na každou byl vkládán proud 50 A, při průtoku vody 600-1000 l·hod⁻¹ dle předem stanovených optimalizovaných podmínek. Během provozu docházelo k postupnému zanášení elektrodových kazet vločkami Fe a mírnému poklesu napětí, proto byly prováděny v periodických intervalech po 48 h proplachy Quench vodou (vodný roztok 8 % HCl vznikající po vypírce spalin), po němž následoval proplach vodou. Roztok Quench vody je v ZEVO veden v uzavřeném okruhu a používán k loužení popílku. Tento okruh je propojen s linkou elektrokoagulace.

Hodnocení účinnosti odstranění Zn a případných dalších kovů (As a Pb) procesem elektrokoagulace bylo provedeno na základě analýz vzorků vstupní a výstupní (vyčištěné) vody. Vzorkování bylo prováděno v pravidelných 12hodinových intervalech na vstupu a výstupu z technologie. Na základě pilotních experimentů a složení zpracovávané vody byla dávka Fe stanovena na přibližně 40 ± 5 mg·l⁻¹, přičemž během provozu jsou očekávány výkyvy směrem dolů k hodnotám kolem 20 ± 5 mg·l⁻¹. Tyto hodnoty však stále představují dostatečný poměr dávky koagulačního činidla vs. kontaminanty k jejich efektivnímu odstranění. K poklesu koncentrací Fe docházelo především vlivem ucpávání elektrodových kazet mezi jejich periodickými regeneracemi.



Obr. 28 Vstupní a výstupní koncentrace Zn v provozní jednotce. Stanoveno pomocí ICP-OES s nejistotou stanovení 20 %.

Průběh koncentrací Zn na vstupu a výstupu z linky elektrokoagulace je představen na Obr. 28. Koncentrace Zn ve vyčištěné vodě byly trvale nižší než 0,5 mg·l⁻¹ s výjimkou 13. dne provozu, kde koncentrace Zn dosáhla až 1 mg·l⁻¹. Nicméně i přes tuto skutečnost je bezpečně splněn limit 2,1 mg·l⁻¹ obsahu Zn ve vyčištěné vodě, vypouštěné do kanalizačního řádu. Vstupní koncentrace Zn jsou proměnlivé a závisejí na druhu spalovaného odpadu, na režimech extrakcí popílku atd. Ukázalo se však, že jednotku je při vhodném nastavení možno

provozovat dlouhodobě a je připravena na budoucí zpřísnění emisních limitů pro Zn v hodnotě $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Z hlediska zbytkových koncentrací Fe se jeho hodnoty většinou pohybovaly do $3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, v ojedinělých případech pak koncentrace vzrostly, nejvýše až na $6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Důvodem může být zhoršená sedimentace vloček Fe, které zůstávají ve vznosu. Pro eliminaci tohoto jevu bylo otestováno více druhů anionických flokulantů různé síly, režimy pomalého a rychlého míchání apod. Vzorkování v sedimentační nádrži ukázalo účinnou separaci vysráženého kalu od vyčištěné vody, což dokládá Tab. 12, která ukazuje průměrné hodnoty sledovaných kontaminantů na výstupu procesu v průběhu dalších týdnů provozu.

Tab. 12 Charakteristika výstupních proudů. Průměrné týdenní hodnoty. Nejistota stanovení 25 %. Kovy měřeny pomocí ICP-OES, anionty měřeny titračně, RAS (rozpuštěné anorganické soli) stanoveno gravimetricky.

| Kontaminant | As | Zn | Cr | Cd | Cu | Fe | Pb | Hg | F ⁻ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | RAS | pH | Q |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|----------------|-----------------|-------------------------------|------|------|-------|
| | | | | | | | | | | | | | | |
| Limit | 0,15 | 2,1 | 0,7 | 0,07 | 0,7 | 8 | 0,3 | 0,04 | 28 | 56 | 6,3 | 112 | 6-9 | 3000 |
| Max. | 0,13 | 0,76 | 0,13 | 0,04 | 0,19 | 5,84 | 0,05 | <0,04 | 5,07 | 43,4 | 2,42 | 76,9 | 8,91 | 1367 |
| Týden 0 | 0,05 | 0,39 | 0,08 | 0,02 | 0,07 | 1,31 | 0,05 | <0,04 | 5,07 | 2,82 | 2,42 | 54,2 | 8,54 | 1139 |
| Týden 1 | 0,05 | 0,28 | 0,08 | 0,02 | 0,12 | 5,84 | 0,05 | <0,04 | 3,25 | 43,4 | 1,49 | 76,9 | 7,92 | 1131 |
| Týden 2 | 0,13 | 0,28 | 0,08 | 0,02 | 0,11 | 1,35 | 0,05 | <0,04 | 2,7 | 37,7 | 1,33 | 68,1 | 8,91 | 1282 |
| Týden 3 | 0,1 | 0,22 | 0,11 | 0,04 | 0,19 | 0,98 | 0,05 | <0,04 | 4,38 | 33,7 | 1,45 | 61,8 | 8,61 | 1367 |
| Týden 4 | 0,08 | 0,76 | 0,07 | 0,04 | 0,13 | 1,04 | 0,05 | <0,04 | 2,8 | 26,5 | 0,983 | 49,9 | 8,14 | 961,5 |
| Týden 5 | 0,12 | 0,64 | 0,08 | 0,04 | 0,15 | 0,47 | 0,05 | <0,04 | 2,82 | 39,1 | 1,8 | 72,1 | 7,39 | 961,5 |
| Týden 6 | 0,04 | 0,69 | 0,07 | 0,01 | 0,08 | 0,98 | 0,05 | <0,04 | 2,08 | 9,73 | 0,899 | 20,4 | 7,55 | 1269 |
| Týden 7 | 0,08 | 0,58 | 0,13 | 0,02 | 0,15 | 1,26 | 0,05 | <0,04 | 2,85 | 32,8 | 1,22 | 63 | 7,98 | 1295 |
| Týden 8 | 0,12 | 0,59 | 0,09 | 0,02 | 0,13 | 0,68 | 0,05 | <0,04 | 2,81 | 31,3 | 1,17 | 60,5 | 8,41 | 1324 |
| Týden 9 | 0,09 | 0,38 | 0,13 | 0,04 | 0,14 | 0,78 | 0,05 | <0,04 | 2,06 | 33,1 | 1,13 | 64,1 | 8,34 | 1360 |
| Týden 10 | 0,11 | 0,64 | 0,1 | 0,04 | 0,17 | 0,74 | 0,05 | <0,04 | 2,63 | 38,2 | 1,95 | 69,1 | 8,5 | 1154 |
| Týden 11 | 0,05 | 0,7 | 0,11 | 0,02 | 0,1 | 0,98 | 0,05 | <0,04 | 2,81 | 26,7 | 1,13 | 50,4 | 8,25 | 1256 |

Spotřeba elektrické energie pro provoz elektrokoagulačních cel činila 0,75-1,1 kWh·m⁻³ čištěné vody. Významnější položkou byly náklady na výrobu elektrodových kazet. Životnost elektrodových patron s tloušťkou desky 5 mm je cca 1 000 m³ vody, což představuje náklady kolem 0,8 EUR·m⁻³ vyčištěné vody. Celkové procesní náklady shrnuje Tab. 13. Velkou výhodou aplikace elektrokoagulace v zařízení pro energetické využití odpadů je autonomní výroba elektřiny přes zpracování odpadu na energii. Díky tomu je proces konkurenceschopný, protože cena elektřiny je obvykle dominantním parametrem při určování procesní ceny, zatímco aplikace v ZEVO tuto nevýhodu úplně eliminuje. Proces elektrokoagulace je stále úspěšně kontinuálně provozován.

Tab. 13 Procesní náklady provozní jednotky.

| Jednotková součást | Množství·m ⁻³ | Cena (EUR) |
|--|--------------------------|-------------|
| Energie dodaná elektrokoagulačním celám | 0,75-1,1 kWh | 0 |
| Celková energie zahrnující všechny aparáty | 11,4 kWh | 0 |
| Elektrodová kazeta | 1 ks/1000 m ³ | 0,8 |
| Flokulant | 4 g | 0,12 |
| HCl pro regeneraci | / | 0,1 |
| Zpracování kalu | 0,4 kg | 0,2 |
| Nepřímé náklady | / | 0,28 |
| Celkem | / | 1,60 |

Ještě je vhodné zmínit, že u všech studií prezentovaných výše a kde probíhalo orientační stanovení provozních nákladů, se jedná o provozní náklady v době získání konkrétních experimentálních dat. Období zisku těchto dat se pohybuje v letech 2013-2020, čili v době cen energií velice nízkých, nicméně srovnatelných s cenami energií v první polovině roku 2021. V roce 2022, zejména v důsledku nestabilních a neúměrně vysokých cen energií vyvolaných vojenským konfliktem na Ukrajině by se provozní náklady pohybovaly nesrovnatelně výše. Vysoké ceny energií totiž ovlivňují všechna průmyslová odvětví a v podstatě všechny komodity na trhu čelí výraznému nárůstu cen v důsledku vysokých hodnot inflace. V současnosti je sice již pozorován pokles cen energetických komodit, přesto se neočekává návrat na hodnoty běžné před rokem 2022 a budou se tak pravděpodobně pohybovat na dvoj – až trojnásobku.

4 ZÁVĚR

Předložená habilitační práce ve formě komentáře původních výsledků shrnuje popis vývoje a aplikace technologií uplatněných při ochraně životního prostředí se zaměřením na odstraňování znečištění podzemních, případně procesních vod. Technologické postupy byly diskutovány z hlediska jejich vývoje, který probíhal od laboratoře směrem k reálným aplikacím, a to na základě postupného zvětšování měřítka s vyhodnocením dosažených výsledků. V práci jsou diskutovány nejvýznamnější milníky a výsledky pro každý vývojový stupeň, přičemž tyto výsledky jsou v příloze doloženy plnými texty publikačních výstupů a dokumentů deklarujících ochranu duševního vlastnictví a přicházejících ve stejném chronologickém pořadí, ve kterém jsou v předloženém textu diskutovány.

V prvním případě jde o fotochemické oxidace využívající přímou fotolýzu peroxidu vodíku, která byla aplikována na odstraňování širokého spektra organických látek z podzemních vod. Tyto látky se v podzemních vodách nacházely v důsledku průmyslové činnosti. Průmyslovým partnerem pro aplikovaný výzkum byla společnost Dekonta, a.s., která technologii fotochemické oxidace v pilotním měřítku umístěnou v kontejneru, zařadila do svého portfolia nabízených služeb. Funkčnost oxidační jednotky byla reálně ověřena na lokalitě Předlice, kde byla v rámci pilotní testovací kampaně odstraňována kontaminace podzemní vody chlorovanými uhlovodíky. Celkové provozní náklady na 1 m³ při optimálních podmínkách činily 2 €, což podtrhuje ekonomickou efektivitu provozu. Lokalita neumožňuje výstavbu specializovaných čisticích linek, proto se kontejnerová jednotka jeví jako ideální řešení pro dekontaminaci místa s omezenou prostorovou dispozicí.

Ve druhém případě byl sledován vývoj elektrokoagulační jednotky pro odstraňování rozpuštěných kovů ze znečištěných vod. Ačkoliv byla primárním účelem této jednotky ochrana fotochemického systému, ukázalo se, že na některé aplikace je vhodné využít ji zcela samostatně. V pilotním měřítku byla jednotka provozována na lokalitě Zlaté Hory, kde úspěšně odstraňovala kontaminaci šestimocnými ionty chromu a dvojmocnými ionty niklu z podzemních vod při nákladech přibližně 2 €·m⁻³. Takové náklady jsou, s ohledem na provoz v evropsky významné lokalitě velice příznivé, neboť takové oblasti neumožňují invazivní zásahy do okolí při výstavbě specializovaných čistíren. Takto se kontejner doveze na lokalitu, spustí se jeho provoz a po ukončení činnosti se opět odveze, čímž zůstane okolní prostředí nedotčené. Elektrokoagulační jednotka byla následně úspěšně převedena do provozního měřítka v autonomním režimu. Provozní jednotka kontroluje výstupní koncentrace Zn

ze zařízení pro energetické využití odpadů v Liberci při provozních nákladech cca $1,6 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ a je stále úspěšně kontinuálně provozována i v současné době.

Vývoj obou jednotek byl diskutován na úrovni všech měřítek – od laboratorního přes poloprovozní a pilotní stadium – a zabýval se řešením jednotlivých technologických aspektů. Důraz byl kladen mj. také na ekonomickou náročnost z hlediska jednotkových procesních nákladů, které v konečném důsledku tvoří tu nejpodstatnější položku pro průmyslový podnik s ohledem na její provoz.

Problematice fotochemických a elektrochemických procesů se budu věnovat i v další fázi své akademické kariéry, neboť existuje řada oblastí, kde lze studované technologie uplatnit. V případě fotochemických technologií se jedná např. o vývoj jednotky zaměřené na odstraňování mikropolutantů a farmaceutických reziduí ze specifických maloobjemových zdrojů. V současnosti již pracujeme na výzkumu společně s vybraným průmyslovým partnerem, avšak detaily této spolupráce jsou prozatím v režimu utajení. U elektrochemických technologií se jedná o možnost jejich uplatnění při úpravě pitné vody, zejména pak odstraňování rozpuštěných organických látek v podobě přírodní organické matrice (NOM – natural organic matter, AOM – algal organic matter) [73].

5 LITERATURA

- [1] GLASNOVIC, Zvonimir, Karmen MARGETA a Krunoslav PREMEC. Could Key Engine, as a new open-source for RES technology development, start the third industrial revolution?. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016, **57**, 1194-1209. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2015.12.152.
- [2] WHELAN, M.J., C. LINSTEAD, F. WORRALL, et al. Is water quality in British rivers “better than at any time since the end of the Industrial Revolution”?. *Science of The Total Environment* 2022, **843**. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2022.157014.
- [3] DOGARU, Lucreția. The Main Goals of the Fourth Industrial Revolution. *Renewable Energy Perspectives. Procedia Manufacturing*. 2020, **46**, 397-401. ISSN 23519789. Dostupné z: doi:10.1016/j.promfg.2020.03.058.
- [4] HOFFMAN, A. J. INSTITUTIONAL EVOLUTION AND CHANGE: ENVIRONMENTALISM AND THE U.S. CHEMICAL INDUSTRY. *Academy of Management Journal*. 1999, **42**(4), 351-371. ISSN 0001-4273. Dostupné z: doi:10.2307/257008.
- [5] LEE, Su-Yol a Seung-Kyu RHEE. From end-of-pipe technology towards pollution preventive approach: the evolution of corporate environmentalism in Korea. *Journal of Cleaner Production*. 2005, **13**(4), 387-395. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2003.10.010.
- [6] STEVENS, Lawrence E., Anwar A. ALY, Sarah M. ARPIN, et al. The Ecological Integrity of Spring Ecosystems: A Global Review. In: *Imperiled: The Encyclopedia of Conservation*. Elsevier, 2022, 2022, s. 436-451. ISBN 9780128211397. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-821139-7.00111-2.
- [7] LEGRINI, O., E. OLIVEROS a A. M. BRAUN. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*. 1993, **93**(2), 671-698. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr00018a003.
- [8] BAXENDALE, J. H. a J. A. WILSON. The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Transactions of the Faraday Society*. 1957, **53**. ISSN 0014-7672. Dostupné z: doi:10.1039/tf9575300344.
- [9] MOLLAH, M. Yousuf A, Robert SCHENNACH, Jose R PARGA a David L COCKE. Electrocoagulation (EC) — science and applications. *Journal of Hazardous Materials*. 2001, **84**(1), 29-41. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/S0304-3894(01)00176-5.
- [10] MOLLAH, M, P MORKOVSKY, J GOMES, M KESMEZ, J PARGA a D COCKE. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*. 2004, **114**(1-3), 199-210. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2004.08.009
- [11] ANDREOZZI, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*. **53**(1), 51-59. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/S0920-5861(99)00102-9.
- [12] VILHUNEN, Sari, Miia VILVE, Mikko VEPSÄLÄINEN a Mika SILLANPÄÄ. Removal of organic matter from a variety of water matrices by UV photolysis and UV/H₂O₂ method. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, **179**(1-3), 776-782. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2010.03.070.

- [13] SÝKORA, Vladimír, Hana KUJALOVÁ a Pavel PITTER. *Hydrochemie pro studenty bakalářského studia*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2016. ISBN 978-80-7080-949-5.
- [14] BADAWY, M.I., Montaser Y. GHALY a Tarek A. GAD-ALLAH. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination*. 2006, **194**(1-3), 166-175. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2005.09.027.
- [15] JIMÉNEZ, Silvia, Mario ANDREOZZI, María M. MICÓ, Mayra G. ÁLVAREZ a Sandra CONTRERAS. Produced water treatment by advanced oxidation processes. *Science of The Total Environment*. 2019, **666**, 12-21. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2019.02.128.
- [16] SONG, Yan-Li, Cheng-Xing CUI a Ya-Jun LIU. Theoretical study of the homolytic photolysis of hydrogen peroxide at the state-of-the-art level. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016, **317**, 68-71. ISSN 10106030. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotochem.2015.11.014.
- [17] TAOUFIK, Nawal, Wafaa BOUMYA, Mounia ACHAK, Mika SILLANPÄÄ a Nouredine BARKA. Comparative overview of advanced oxidation processes and biological approaches for the removal pharmaceuticals. *Journal of Environmental Management*. 2021, **288**. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2021.112404.
- [18] KRYSTYNÍK, Pavel, JANOŠ, Pavel, KLUSON, Petr, TITO, Duarte Novaes. Zařízení pro výrobu pitné vody. Užitiný vzor 28831. 16. 11. 2015. Dostupné z: <https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0028/uv028831.pdf>
- [19] HEJDA, S., M. DRHOVA, J. KRISTAL, D. BUZEK, P. KRYSTYNIK a P. KLUSON. Microreactor as efficient tool for light induced oxidation reactions. *Chemical Engineering Journal*. 2014, **255**, 178-184. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2014.06.052.
- [20] GMUREK, Marta, Magdalena OLAK-KUCHARCZYK a Stanisław LEDAKOWICZ. Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds – A review. *Chemical Engineering Journal*. 2017, **310**, 437-456. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2016.05.014.
- [21] OLAK-KUCHARCZYK, Magdalena a Stanisław LEDAKOWICZ. Advanced oxidation of preservative agents in H₂O₂/UVC system – Kinetics study, transformation products and toxicity assessment. *Journal of Hazardous Materials*. 2017, **333**, 348-357. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2017.03.047.
- [22] WANG, Dong, Xiaodi DUAN, Xuexiang HE a Dionysios D. DIONYSIOU. Degradation of dibutyl phthalate (DBP) by UV-254 nm/H₂O₂ photochemical oxidation: kinetics and influence of various process parameters. *Environmental Science and Pollution Research* 2016, **23**(23), 23772-23780. ISSN 0944-1344. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-016-7569-1.
- [23] TAOUFIK, N., W. BOUMYA, F.Z. JANANI, A. ELHALIL, F.Z. MAHJOUBI a N. BARKA. Removal of emerging pharmaceutical pollutants: A systematic mapping study review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020, **8**(5). ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2020.104251.
- [24] KRYSTYNIK, Pavel, Petr KLUSON, Stanislav HEJDA, Pavel MASIN a Duarte Novaes TITO. A Highly Effective Photochemical System for Complex Treatment of Heavily

- Contaminated Wastewaters. *Water Environment Research*. 2014, **86**(11), 2212-2220. ISSN 1061-4303. Dostupné z: doi:10.2175/106143014X14062131178510.
- [25] ŽEBRÁK, Radim, WIMMEROVÁ, Lenka, MAŠÍN, Pavel, KLUSOŇ, Petr, KRYSTYŇÍK, Pavel, DOMÍN, Tomáš, HEJDA, Stanislav. Zařízení pro dekontaminaci odpadní vody s obsahem rozpuštěných organických látek. Patentový spis 304222. 27. 11. 2013. Dostupné z: <http://isdv.upv.cz/portal/pls/portal/portlets.pts.det?xprim=1902620&lan=cs>.
- [26] KRYSTYŇÍK, Pavel, Petr KLUSOŇ, Stanislav HEJDA, Daniel BUZEK, Pavel MASIN a Duarte Novaes TITO. Semi-pilot scale environment friendly photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with singlet oxygen species—Direct comparison with H₂O₂/UV-C reaction system. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014, **160-161**, 506-513. ISSN 09263373. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcatb.2014.05.051.
- [27] WIMMEROVÁ, Lenka, ŽEBRÁK, Radim, DOMÍN, Tomáš, KLUSOŇ, Petr, KRYSTYŇÍK, Pavel. Zařízení pro čištění odpadních vod obsahujících organické látky. Užitný vzor 24538. 12. 11. 2012. Dostupné z: <http://isdv.upv.cz/portal/pls/portal/portlets.pts.det?xprim=1844158&lan=cs>.
- [28] MAŠÍN, P., KRYSTYŇÍK, P., ŽEBRÁK, R. Praktická aplikace techniky fotochemické oxidace H₂O₂/UVC pro čištění kontaminovaných podzemních vod. *Chemické listy*. 2015, **109**(11), 885-891. ISSN 0009-2770. E-ISSN 1213-7103.
- [29] OGATA, Yoshiro, Kohtaro TOMIZAWA a Kaoru TAKAGI. Photo-oxidation of formic, acetic, and propionic acids with aqueous hydrogen peroxide. *Canadian Journal of Chemistry*. 1981, **59**(1), 14-18. ISSN 0008-4042. Dostupné z: doi:10.1139/v81-003.
- [30] KRYSTYŇÍK, Pavel, Pavel MASIN a Petr KLUSOŇ. Pilot scale application of UV-C/H₂O₂ for removal of chlorinated ethenes from contaminated groundwater. *Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua*. 2018, **67**(4), 414-422. ISSN 0003-7214. Dostupné z: doi:10.2166/aqua.2018.144.
- [31] PIVOKONSKÝ, Martin, PIVOKONSKÁ, Lenka, BUBÁKOVÁ, Petra, JANDA, Václav. prava vody s obsahem huminových látek. *Chemické listy*. 2010, 104(11), 1015-1022. ISSN 0009-2770. E-ISSN 1213-7103.
- [32] ARSLAN-ALATON, Idil, Ayten KARATAS, Öznur PEHLIVAN, Olga KOBA UCUN a Tugba ÖLMEZ-HANCI. Effect of UV-A-assisted iron-based and UV-C-driven oxidation processes on organic matter and antibiotic resistance removal in tertiary treated urban wastewater. *Catalysis Today*. 2021, **361**, 152-158. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2020.02.037.
- [33] HUSSEIN, Munirah, Kenichi YONEDA, Zuhaida Mohd. ZAKI, Nor'Azizi OTHMAN a Amnorzahira AMIR. Leachate characterizations and pollution indices of active and closed unlined landfills in Malaysia. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2019, **12**. ISSN 22151532. Dostupné z: doi:10.1016/j.enmm.2019.100232.
- [34] LUO, Anruo a Jianhua CHEN. Effect of hydration and hydroxylation on the adsorption of metal ions on quartz surfaces: DFT study. *Applied Surface Science*. 2022, **595**. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2022.153553.
- [35] STYLIANOU, Marinos, Etienne MONTEL, Andreas ZISSIMOS, Irene CHRISTOFOROU, Konstantinos DERMENTZIS a Agapios AGAPIOU. Removal of toxic metals and anions from acid mine drainage (AMD) by electrocoagulation: The case of North Mathiatis open cast mine. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2022, **29**. ISSN 23525541. Dostupné z: doi:10.1016/j.scp.2022.100737.

- [36] SHAFAEI, Ashraf, Elmira PAJOOTAN, Manouchehr NIKAZAR a Mokhtar ARAMI. Removal of Co (II) from aqueous solution by electrocoagulation process using aluminum electrodes. *Desalination*. 2011, **279**(1-3), 121-126. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2011.05.070.
- [37] MORENO C., Hector A., David L. COCKE, Jewel A. G. GOMES, Paul MORKOVSKY, J. R. PARGA, Eric PETERSON a Cristina GARCIA. Electrochemical Reactions for Electrocoagulation Using Iron Electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009, **48**(4), 2275-2282. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie8013007
- [38] VIK, Eilen A., Dale A. CARLSON, Arild S. EIKUM a Egil T. GJESSING. Electrocoagulation of potable water. *Water Research*. 1984, **18**(11), 1355-1360. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/0043-1354(84)90003-4.
- [39] PARGA, J.R., D. L. COCKE, V. VALVERDE, J. A. G. GOMES, M. KESMEZ, H. MORENO, M. WEIR a D. MENCER. Characterization of Electrocoagulation for Removal of Chromium and Arsenic. *Chemical Engineering & Technology*. 2005, **28**(5), 605-612. ISSN 0930-7516. Dostupné z: doi:10.1002/ceat.200407035.
- [40] BAGGA, Ashima, Shankararaman CHELLAM a Dennis A. CLIFFORD. Evaluation of iron chemical coagulation and electrocoagulation pretreatment for surface water microfiltration. *Journal of Membrane Science*. 2008, **309**(1-2), 82-93. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2007.10.009.
- [41] LAKSHMANAN, Divagar, Dennis A. CLIFFORD a Gautam SAMANTA. Comparative study of arsenic removal by iron using electrocoagulation and chemical coagulation. *Water Research*. 2010, **44**(19), 5641-5652. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2010.06.018.
- [42] HAKIZIMANA, Jean Nepo, Bouchaib GOURICH, Mohammed CHAFI, Youssef STIRIBA, Christophe VIAL, Patrick DROGUI a Jamal NAJA. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination*. 2017, **404**, 1-21. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2016.10.011.
- [43] MOUSSA, Dina T., Muftah H. EL-NAAS, Mustafa NASSER a Mohammed J. AL-MARRI. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*. 2017, **186**, 24-41. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2016.10.032.
- [44] GOMES, Jewel A.G., Praveen DAIDA, Mehmet KESMEZ, et al. Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, **139**(2), 220-231. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.108.
- [45] PULKKA, Susanna, Mika MARTIKAINEN, Amit BHATNAGAR a Mika SILLANPÄÄ. Electrochemical methods for the removal of anionic contaminants from water – A review. *Separation and Purification Technology*. 2014, **132**, 252-271. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2014.05.021.
- [46] CHEN, Guohua. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*. 2004, **38**(1), 11-41. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2003.10.006.
- [47] KOBAYA, M., E. DEMIRBAS a F. ULU. Evaluation of operating parameters with respect to charge loading on the removal efficiency of arsenic from potable water by electrocoagulation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016, **4**(2), 1484-1494. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2016.02.016.

- [48] TITO, Duarte Novaes, Pavel KRYSTYNIK a Petr KLUSON. Notes on process and data analysis in electro-coagulation—The importance of standardisation and clarity. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2016, **104**, 22-28. ISSN 02552701. Dostupné z: doi:10.1016/j.cep.2016.02.011.
- [49] BOINPALLY, Sriram, Abhinav KOLLA, Jyoti KAINTHOLA, Ruthviz KODALI a Jayaprakash VEMURI. A state-of-the-art review of the electrocoagulation technology for wastewater treatment. *Water Cycle*. 2023, **4**, 26-36. ISSN 26664453. Dostupné z: doi:10.1016/j.watcyc.2023.01.001.
- [50] KUOKKANEN, Ville, Toivo KUOKKANEN, Jaakko RÄMÖ a Ulla LASSI. Recent Applications of Electrocoagulation in Treatment of Water and Wastewater—A Review. *Green and Sustainable Chemistry*. 2013, **03**(02), 89-121. ISSN 2160-6951. Dostupné z: doi:10.4236/gsc.2013.32013.
- [51] LAKSHMI KRUTHIKA, N., S. KARTHIKA, G. BHASKAR RAJU a S. PRABHAKAR. Efficacy of electrocoagulation and electrooxidation for the purification of wastewater generated from gelatin production plant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013, **1**(3), 183-188. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2013.04.017.
- [52] KRYSTYNIK, Pavel a Duarte Novaes TITO. Key process parameters affecting performance of electro-coagulation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2017, **117**, 106-112. ISSN 02552701. Dostupné z: doi:10.1016/j.cep.2017.03.022.
- [53] YANG, Yaxin, Xiang HUANG, Wang HU, Yongchao RAO, Yunwen WU a Shenghong JU. Electrodeposited 3D lithiophilic Ni microvia host for long cycling Li metal anode at high current density. *Electrochimica Acta*. 2023, **441**. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2022.141797.
- [54] WANG, Changhong, Kaiqi JIANG, Timothy W. JONES, Shenghai YANG, Hai YU, Paul FERON a Kangkang LI. Electrowinning-coupled CO₂ capture with energy-efficient absorbent regeneration: Towards practical application. *Chemical Engineering Journal*. 2022, **427**. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2021.131981.
- [55] LEE, Hyobin, Seungwon YANG, Suhwan KIM, et al. Understanding the effects of diffusion coefficient and exchange current density on the electrochemical model of lithium-ion batteries. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2022, **34**. ISSN 24519103. Dostupné z: doi:10.1016/j.coelec.2022.100986.
- [56] OSPINA-DELACRUZ, C.A., V. AGARWAL a W.L. MOCHÁN. Analytical model for the current density in the electrochemical synthesis of porous silicon structures with a lateral gradient. *Optical Materials*. 2021, **113**. ISSN 09253467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2021.110859.
- [57] AKBAL, F. a S. CAMCI. Comparison of Electrocoagulation and Chemical Coagulation for Heavy Metal Removal. *Chemical Engineering & Technology*. 2010, **33**(10), 1655-1664. ISSN 09307516. Dostupné z: doi:10.1002/ceat.201000091.
- [58] AKBAL, Feryal a Selva CAMCI. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desalination*. 2011, **269**(1-3), 214-222. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2010.11.001.
- [59] KUOKKANEN, V., T. KUOKKANEN, J. RÄMÖ a U. LASSI. Electrocoagulation treatment of peat bog drainage water containing humic substances. *Water Research*. 2015, **79**, 79-87. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2015.04.029.

- [60] KORNBOONRAKSA, Thipsuree, Seunghwan LEE, Songeok LEE a Hongshin LEE. On-line monitoring of floc formation in various flocculants for piggery wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*. 2012, **1**(1-3), 248-258. ISSN 1944-3994. Dostupné z: doi:10.5004/dwt.2009.127.
- [61] CHEN, Xueming, Guohua CHEN a Po Lock YUE. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*. 2000, **19**(1-2), 65-76. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/S1383-5866(99)00072-6.
- [62] GAALOVA, Jana, Pavel KRYSTYNIK, Pavel DYTRYCH a Petr KLUSON. Elimination of dissolved Fe³⁺ ions from water by electrocoagulation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2018, **88**(1), 49-56. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-018-4669-z.
- [63] CABRERA, L., S. GUTIERREZ, N. MENENDEZ, M.P. MORALES a P. HERRASTI. Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization. *Electrochimica Acta*. 2008, **53**(8), 3436-3441. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2007.12.006.
- [64] KIM, Seung-Hyun, Byung-Hyun MOON a Hyang-In LEE. Effects of pH and dosage on pollutant removal and floc structure during coagulation. *Microchemical Journal*. 2001, **68**(2-3), 197-203. ISSN 0026265X. Dostupné z: doi:10.1016/S0026-265X(00)00146-6.
- [65] NAJE, Ahmed Samir, Shreshivadasan CHELLIAPAN, Zuriati ZAKARIA a Saad A. ABBAS. Electrocoagulation using a rotated anode: A novel reactor design for textile wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*. 2016, **176**, 34-44. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2016.03.034.
- [66] KRYSTYNIK, Pavel, Petr KLUSON a Duarte Novaes TITO. Water treatment process intensification by combination of electrochemical and photochemical methods. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 2015, **94**, 85-92. ISSN 02552701. Dostupné z: doi:10.1016/j.cep.2015.01.004.
- [67] KLUSON, Petr, KRYSTYNIK, Pavel, TITO, Duarte Novaes, MAŠÍN, Pavel, KROUŽEK, Jiří. Zařízení pro dekontaminaci vody s obsahem toxických kovů. Užité vzor 29833. 27. 9. 2016. Dostupné z: <https://isdv.upv.cz/doc/FullFiles/UtilityModels/FullDocuments/FDUM0029/uv029833.pdf>.
- [68] KRYSTYNIK, P., P. MASIN, Z. KRUSINOVA a P. KLUSON. Application of electrocoagulation for removal of toxic metals from industrial effluents. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2019, **16**(8), 4167-4172. ISSN 1735-1472. Dostupné z: doi:10.1007/s13762-018-2074-3.
- [69] KRYSTYNIK, Pavel, Pavel MASIN, Zuzana KRUSINOVA a Petr KLUSON. Ecologically Non-Invasive Decontamination of Natura 2000 Locality from Old Deposits of Hexavalent Chromium and Bivalent Nickel by Modular Electrocoagulation Combined with Ca(OH)₂ Addition. *Water*. 2020, **12**(10). ISSN 2073-4441. Dostupné z: doi:10.3390/w12102894.
- [70] KRYSTYNIK, Pavel, Petr KLUSON, Pavel MASIN, Michal SYC, Josef JADRNY a Zuzana KRUSINOVA. Implementation of electrocoagulation for reduction of Zn in an outlet stream from waste incineration plant. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 2023. ISSN 02552701. Dostupné z: doi:10.1016/j.cep.2023.109368.

- [71] KIM, Taeyeon, Tae-Kyoung KIM a Kyung-Duk ZOH. Removal mechanism of heavy metal (Cu, Ni, Zn, and Cr) in the presence of cyanide during electrocoagulation using Fe and Al electrodes. *Journal of Water Process Engineering*. 2020, **33**. ISSN 22147144. Dostupné z: doi:10.1016/j.jwpe.2019.101109.
- [72] GATSIOS, Evangelos, John N. HAHLADAKIS a Evangelos GIDARAKOS. Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals. *Journal of Environmental Management*. 2015, **154**, 117-127. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2015.02.018.
- [73] KRUSINOVA, Zuzana, Michaela PROKOPOVA, Pavel KRYSTYNIK, Petr KLUSON a Martin PIVOKONSKY. Is Electrocoagulation a Promising Technology for Algal Organic Matter Removal? Current Knowledge and Open Questions. *ChemBioEng Reviews*. ISSN 2196-9744. Dostupné z: doi:10.1002/cben.202200049.

6 SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | |
|------------------------------------|--|
| •OH | Hydroxylový radikál |
| AOP | Pokročilé oxidační procesy (angl. Advanced Oxidation Processes) |
| AOM | Řasová složka organické matrice (angl. Algal Organic Matter) |
| DCE | Dichlorethylen |
| FŽP | Fakulta životního prostředí |
| NEL | Nepolární extrahovatelné látky |
| NOM | Přírodní organická matrice (Natural Organic Mater) |
| PCE | Tetrachlorethylen |
| PLC | Programovatelný logický automat (angl. Programmable Logic Controller) |
| PřF UK | Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy |
| RAS | Rozpuštěné anorganické soli |
| RECHEBA | Reaktivní chemické bariéry pro dekontaminaci silně znečištěných podzemních vod |
| RWE | Rýnsko-vestfálské elektrárny (něm. Rheinisch-Westfälische Elektrizitätswerke) |
| RPM | Otáček za minutu (angl. Rotation per minute) |
| TCE | Trichlorethylen |
| TOC | Celkový organický uhlík (angl. Total Organic Carbon) |
| UJEP | Univerzita Jana Evangelisty Purkyně |
| UV-C | Krátkovlnné ultrafialové záření |
| UV-C/H ₂ O ₂ | Přímá fotolýza peroxidu vodíku UV zářením |
| ZEVO | Zařízení pro energetické využití odpadů |

PŘÍLOHY

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

28 831

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

C02F 9/12 (2006.01)
C02F 9/06 (2006.01)
C02F 1/463 (2006.01)
C02F 1/32 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2015-31451**
(22) Přihlášeno: **26.08.2015**
(47) Zapsáno: **16.11.2015**

(73) Majitel:
Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad
Labem, Ústí nad Labem, CZ
Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha 6
Lysolaje, CZ

(72) Původce:
Ing. Pavel Krystyník, Ph.D., Praha 6 Lysolaje, CZ
prof. Ing. Pavel Janoš, CSc., Ústí nad Labem, CZ
doc. Dr. Ing. Petr Klusoň, Praha 4, CZ
Duarte Novaes Tito, MSc. Ph.D., Praha 6 Lysolaje ,
CZ

(74) Zástupce:
Mgr. Ing. Stanislav Babický, Ph.D., Budovatelů
2407, 434 01 Most

(54) Název užitného vzoru:
Zařízení pro výrobu pitné vody

CZ 28831 U1

Zařízení pro výrobu pitné vody

Oblast techniky

Technické řešení se týká zařízení pro výrobu chemicky a bakteriálně nezávadné pitné vody.

Dosavadní stav techniky

- 5 Některá dosavadní zařízení pro výrobu omezeného množství pitné vody jsou založena na využití membránových procesů typu reverzní osmózy, nicméně tato zařízení jsou energeticky vysoce náročná, membrány jsou velice citlivé na typ znečištění, což může být příčinou jejich brzké deaktivace, a jsou investičně velmi nákladná (US 4894154 (A)).

- 10 Další dosavadní zařízení využívají recirkulačně zapojený průtočný trubkový sterilizátor vody s UV zářením za současného použití ozonu. Tímto zařízením vyrobená voda je i s rozpuštěným ozonem uzavřena do lahví (Pat. RU 2014102026, RU 2013122621). Nevýhodou takového zařízení je především to, že neodstraňuje anorganické kontaminace. Další nevýhodou je manipulace s ozonem. Jako plynná látka vyžaduje těsné a odolné sofistikované nádoby a v případě úniku a vdechnutí působí velmi dráždivě na dýchací cesty.

- 15 Další zařízení jsou založena na průtočných trubkových nádobách s implementovanými nanotrubičkovými hliníkovými filtry využívající antibakteriálních kovových nanočástic, jako např. stříbro, měď a zinek, které však odstraňují pouze bakteriální znečištění (US 7390343).

- 20 Také je možné využít speciálních lahví s funkčními uzávěry obsahující trubičku zasahující do objemu vody, ve které jsou umístěny látky jako aktivní uhlí, antibakteriální nanočástice stříbra, iontoměniče, nicméně tato zařízení jsou vhodná především na doúpravu pitné vody, ale nejsou vhodná pro surové čištění (US 4695379).

Podstata technického řešení

- 25 Uvedené nedostatky alespoň z části odstraňuje zařízení pro výrobu pitné vody, charakterizované tím, že zahrnuje zásobní nádrž opatřenou míchadlem, jejíž jeden výstup je připojen přes výtokový ventil k vypouštěcímu ventilu a ke vstupu čerpadla, jehož výstup, opatřený regulačním ventilem a průtokoměrem, je připojen ke vstupu elektrokoagulační cely připojené ke zdroji elektrické energie, přičemž výstup elektrokoagulační cely je připojen ke vstupu zásobní nádrže, jejíž další výstup je připojen přes výtokový ventil ke vstupu čerpadla, jehož výstup, opatřený regulačním ventilem, je připojen ke vstupu alespoň jednoho filtru, jehož výstup je připojen ke vstupu 30 nádrže, jejíž výstup je připojen k vypouštěcímu ventilu a přes regulační ventil a čerpadlo ke vstupu Venturiho trubice, jejíž další vstup je připojen přes regulační ventil k výstupu nádržky peroxidu vodíku, přičemž výstup Venturiho trubice je připojen ke vstupu fotochemického reaktoru, opatřeného zdrojem UV-C záření, jehož výstup je připojen ke vstupu nádrže.

- 35 Výhodné zařízení pro výrobu pitné vody, charakterizované tím, že k výstupu elektrokoagulační cely je připojen vzorkovací ventil.

Další výhodné zařízení pro výrobu pitné vody, vyznačující se tím, že výstup jednoho filtru je připojen ke vstupu druhého filtru.

Další výhodné zařízení pro výrobu pitné vody, charakterizované tím, že přívod kontaminované vody do zásobní nádrže je opatřen napouštěcím ventilem.

- 40 Zařízení pro výrobu pitné vody z rozmanitých zdrojů znečištěné vody podle technického řešení je schopné produkovat pitnou vodu s použitím buď náhradních zdrojů elektrické energie (motorové agregáty, solární energie), nebo s využitím mechanického (ručního) pohonu. Zařízení pro výrobu pitné vody podle technického řešení využívá několika principů čištění vody a spojuje je do unikátního celku, kterým je kompaktní jednotka s jednoduchou obsluhou schopná dlouhodobě zásobovat 45 pitnou vodou omezenou skupinu lidí.

Jedna část zařízení pro výrobu pitné vody podle technického řešení obsahuje tzv. elektrokoagulační celu určenou k eliminaci znečišťujících anorganických iontů a ke snížení obsahu organických sloučenin. Tato část obsahuje též soustavu filtrů určenou pro odstraňování pevných částic vznikajících v elektrokoagulační cele.

5 Druhá část zařízení pro výrobu pitné vody podle technického řešení obsahuje fotochemický reaktor opatřený zdrojem UV-C záření odděleným křemennou objímkou. Tato část je určena pro čištění znečištěné vody peroxidem vodíku, který se ve fotochemickém reaktoru rozkládá na vysoce reaktivní částice. Zdroj UV-C záření je tedy určen především k vytváření superoxidových a hydroxylových radikálů z peroxidu vodíku, které jsou velice aktivní v oxidačních reakcích. Jejich účinkem dochází k rozkladu přítomných organických sloučenin až na oxid uhličitý a vodu. Fotochemický reaktor je tedy určen ke zneškodňování organických látek za současného působení peroxidu vodíku a ultrafialového záření.

Bakteriální kontaminace je primárně odstraňována UV-C zářením. Jeho efektivita je v tomto ohledu 100%. Podíl účinku peroxidu vodíku a vzniklých radikálů na dezinfekci je také značný.

15 Zařízení pro výrobu pitné vody podle technického řešení je určeno pro čištění kontaminované vody tím, že umožňuje odstraňování organických a anorganických látek a též vysoce účinnou dezinfekci. Zařízení pro výrobu pitné vody podle technického řešení je velmi robustní a jednoduché.

Zařízení pro výrobu pitné vody podle technického řešení je energeticky zcela autonomní, nevyžaduje přídavky chemických sloučenin s výjimkou peroxidu vodíku, je odolné mechanicky a pro svůj provoz nevyžaduje zvláštní znalosti, dovednosti nebo školení.

Zařízení pro výrobu pitné vody podle technického řešení je vybaveno zásobní nádrží pro kontaminovanou vodu. K ní je připojena elektrokoagulační cela uzavřená na obou stranách čely, z nichž jedno je určeno pro přívod kontaminované vody a druhé pro výtok vystupujícího média, které je přiváděno zpět do zásobní nádrže. Elektrický proud ze zdroje elektrické energie je určen k řízenému rozpouštění elektrody v elektrokoagulační cele, čímž zde dojde k vysrážení vloček, jejichž povrch je určen pro zachycování rozpuštěných anorganických nečistot. Tyto vločky se po ukončení prvního stupně čisticího cyklu nechají usadit na dno zásobní nádrže. K jejich odstranění je určen vypouštěcí ventil na dně zásobní nádrže. Ta je opatřena lopatkovým míchadlem pro vytvoření dobře oddělitelných vloček. Oběhové potrubí je dále opatřeno čerpadlem, regulačním ventilem, vzorkovacím ventilem, vypouštěcím ventilem, výtokovým ventilem a průtokoměrem. Navazující filtry jsou určeny k zachycování zbytků vysrážených vloček.

Další zásobní nádrž a fotochemický reaktor jsou určeny k oxidačnímu čištění zpracovávané vody působením ultrafialového záření a peroxidu vodíku na čištěnou vodu, přičemž jsou vytvářeny vysoce reaktivní hydroxylové radikály, které oxidují organické látky obsažené ve vodě postupně až na neškodné produkty v podobě oxidu uhličitého a vody. Ultrafialové záření působí na zpracovávanou vodu ve fotochemickém reaktoru opatřeném vnějším hliníkovým pláštěm určeným pro odraz UV-C záření do zpracovávané vody. Peroxid vodíku je dávkován Venturiho trubicí z uzavřené lahve. Oběhové potrubí je dále vybaveno ponorným čerpadlem, regulačním ventilem a vypouštěcím ventilem.

Zařízení pro výrobu pitné vody podle technického řešení je určeno pro efektivní čištění z konzumního hlediska nevhodných, kontaminovaných vod obsahujících rozpuštěné kovové ionty a organické látky, případně bakterie. Je založeno na kombinaci tří technologií, jejichž celkový efekt převyšuje účinky dosažené samostatně každou z nich.

45 Objasnění výkresu

Na výkrese, s jehož pomocí bude technické řešení blíže objasněno, je znázorněn následující obrázek:

Chyba! Nenalezen zdroj odkazů. znázorňuje schéma zařízení pro výrobu pitné vody.

Příklady uskutečnění technického řešení

Příklad 1

Jak je patrné z obrázku 1, zařízení pro výrobu pitné vody zahrnuje zásobní nádrž EC1 zhotovenou z polypropylenu, jež je opatřena lopatkovým míchadlem EC11 z nerezové oceli. Nádrž EC1 je opatřena výtokovým ventilem EC2, který je potrubním systémem připojen do vstupu odstředivého čerpadla EC4 pro dopravu čištěné vody, jehož výstup, opatřený regulačním ventilem EC5 a průtokoměrem EC6, je připojen ke vstupu do elektrokoagulační cely EC7, jež je opatřena na obou koncích čely sloužící k vtoku a výtoku čištěného media. Elektrokoagulační cely EC7 je zároveň připojena ke zdroji elektrické energie EC9 pro řízené elektrochemické rozpouštění elektrody a následnou tvorbu elektrochemicky vysrážených vloček, které na svůj povrch adsorbují rozpuštěné anorganické nečistoty z čištěného media. Výstup z elektrokoagulační cely EC7 je připojen přes vzorkovací ventil EC8 zpět do zásobní nádrže EC1 pro míchání čištěného media a agregaci vysrážených vloček ve větší částice, které se usadí na dně zásobní nádrže EC1. Ventily EC2 a EC3 jsou určeny pro vypuštění většiny usazených vloček.

Zásobní nádrž EC1 je dále opatřena výtokovým ventilem F1, připojeným k membránovému čerpadlu F2, jehož výstup je přes regulační ventil F3 připojen na soustavu filtrů F4 a F5 určených pro oddělení zbytku vysrážených vloček od zpracovávané vody. Výstup ze soustavy filtrů F4 a F5 je připojen do další zásobní nádrže UV1.

Výstup ze zásobní nádrže UV1 je připojen přes regulační ventil UV4 a odstředivé čerpadlo UV3 do fotochemického reaktoru UV2, který obsahuje alespoň jeden světelný zdroj emitující UV-C záření s energií odpovídající nízkotlakým energetickým hladinám rtuti emitující především při 254 nm a je od čištěného media oddělena křemennou objímkou zajišťující průchodnost UV-C záření do čištěného media. Výstup z fotochemického reaktoru je připojen do zásobní nádrže UV1. Fotochemický reaktor UV1 je kromě jiného opatřen vnějším pláštěm, který zabraňuje úniku UV-C záření do okolí a odráží je do ozařovaného media, čímž dochází k jeho lepšímu využití. Výstup ze zásobní nádrže UV1 je také opatřen vypustním ventilem UV5, který slouží k vypouštění vyčištěného media.

Zařízení také obsahuje zásobní nádržku H1 peroxidu vodíku připojenou přes regulační ventil H2 ke vstupu Venturiho trubice H3 určené pro dávkování peroxidu vodíku do čištěného media. Fotochemický reaktor je určen ke štěpení peroxidu vodíku na hydroxylové radikály, které řetězově reagují s organickými látkami, což vede k jejich úplnému rozkladu na neškodné anorganické produkty.

Průmyslová využitelnost

Zařízení pro výrobu pitné vody podle technického řešení je průmyslově využitelné pro výrobu omezeného množství pitné vody z rozmanitých zdrojů znečištěné vody, obsahující nežádoucí anorganické a organické chemické látky a případně též škodlivé bakterie.

N Á R O K Y N A O C H R A N U

1. Zařízení pro výrobu pitné vody, **v y z n a ě u j í s e t í m**, že zahrnuje zásobní nádrž (EC1) opatřenou míchadlem (EC11), jejíž jeden výstup je připojen přes výtokový ventil (EC2) k vypouštěcímu ventilu (EC3) a ke vstupu čerpadla (EC4), jehož výstup, opatřený regulačním ventilem (EC5) a průtokoměrem (EC6), je připojen ke vstupu elektrokoagulační cely (EC7) připojené ke zdroji (EC9) elektrické energie, přičemž výstup elektrokoagulační cely (EC7) je připojen ke vstupu zásobní nádrže (EC1), jejíž další výstup je připojen přes výtokový ventil (F1) ke vstupu čerpadla (F2), jehož výstup, opatřený regulačním ventilem (F3), je připojen ke vstupu alespoň jednoho filtru (F4, F5), jehož výstup je připojen ke vstupu nádrže (UV1), jejíž výstup je

připojen k vypouštěcímu ventilu (UV5) a přes regulační ventil (UV4) a čerpadlo (UV3) ke vstupu Venturiho trubice (H3), jejíž další vstup je připojen přes regulační ventil (H2) k výstupu nádržky (H1) peroxidu vodíku, přičemž výstup Venturiho trubice (H3) je připojen ke vstupu fotochemického reaktoru (UV2), opatřeného zdrojem UV-C záření, jehož výstup je připojen ke vstupu nádrže (UV1).

2. Zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že k výstupu elektrokoagulační cely (EC7) je připojen vzorkovací ventil (EC8).

3. Zařízení podle některého z nároků 1 až 2, **vyznačující se tím**, že výstup filtru (F4) je připojen ke vstupu filtru (F5).

4. Zařízení podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že přívod kontaminované vody do zásobní nádrže (EC1) je opatřen napouštěcím ventilem (EC10).

1 výkres

Seznam vztahových značek:

| | | |
|----|------|--------------------------|
| | EC1 | zásobní nádrž |
| 15 | EC2 | výtokový ventil |
| | EC3 | vypouštěcí ventil |
| | EC4 | čerpadlo |
| | EC5 | regulační ventil |
| | EC6 | průtokoměr |
| 20 | EC7 | elektrokoagulační cely |
| | EC8 | vzorkovací ventil |
| | EC9 | zdroj elektrické energie |
| | EC10 | napouštěcí ventil |
| | EC11 | míchadlo |
| 25 | F1 | výtokový ventil |
| | F2 | čerpadlo |
| | F3 | regulační ventil |
| | F4 | filtr |
| | F5 | filtr |
| 30 | H1 | nádržka peroxidu vodíku |
| | H2 | regulační ventil |
| | H3 | Venturiho trubice |
| | UV1 | nádrž |
| | UV2 | fotchemický reaktor |
| 35 | UV3 | čerpadlo |
| | UV4 | regulační ventil |
| | UV5 | vypouštěcí ventil. |

A Highly Effective Photochemical System for Complex Treatment of Heavily Contaminated Wastewaters

Pavel Krystynik^{1*}, Petr Kluson^{1,2}, Stanislav Hejda², Pavel Masin³, Duarte Novaes Tito⁴

ABSTRACT: Significant efforts have been committed to the research and development of many advanced oxidation processes, including photocatalytic oxidations with titanium dioxide or the hydrogen peroxide and ferrous/ferric ion ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$ (photo-assisted Fenton) process. This study reports the development of a novel photochemical system for complex treatment of heavily contaminated wastewaters based on the use of UV-C light and H_2O_2 . Special attention was focused on the technology employed, including the reactor design, process controls, and performance optimization. The effects of process parameters were studied using 4-chlorophenol (4CP) as model compound, and verification of this treatment technology was assessed using actual contaminated water. Among the most influential parameters were the 4CP concentration, reaction mixture volume, H_2O_2 concentration, and irradiation intensity. In contrast, for H_2O_2 dosing (proportional continuous or cumulative one-time), the flow rate did not significantly affect process efficacy. *Water Environ. Res.*, **86**, 2212 (2014).

KEYWORDS: advanced oxidation processes (AOPs), photochemical oxidation, wastewater, UV-C/ H_2O_2 system, water treatment.

doi:10.2175/106143014X14062131178510

Introduction

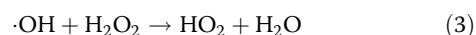
Massive industrial development and environment-unfriendly waste disposal practices in the past have led to non-negligible contamination of soil and groundwaters in many locations around the world. Contamination of subsurface suburban waters with a large variety of organic compounds can be found near many former chemical or refinery plants across Central Europe. The need for comprehensive decontamination treatment of such areas is obvious. Conventional approaches, such as biodegradation or sorption, are not always sufficient. In such cases, methods of chemical oxidation may be appropriate, including advanced oxidation processes (AOPs). Regarding AOP, it is important to consider the following treatment approaches: hydrogen peroxide/ferrous ion ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) (Fenton), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ (Fenton-like), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$ (photo-assisted Fen-

ton), titanium dioxide ($\text{TiO}_2/\text{hv}/\text{O}_2$), UV/ O_3 (UV-ozone), and UV/ H_2O_2 reaction systems (Andreozzi et al., 1999; Badawy et al., 2006; Dusek, 2010; Kubal et al., 2008; Legrini et al., 1993; Malato et al., 2003). Several features are common to each of these AOP processes, including (1) evolved active species that are highly reactive, (2) involved hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) radicals that react immediately with no considerations of special reaction mechanism, (3) radicals that react with organic molecules associated with extremely low activation energy, (4) low selectivity of the processes that enable oxidation of a wide range of organic molecules, and (5) processes that operate at ambient temperature and pressure.

Significant effort to date has been committed to researching photocatalytic oxidations with TiO_2 or to the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$ process. However, simpler, albeit less comparable but more effective systems have been often neglected. This study reports on a photochemical system for complex treatment of heavily contaminated wastewaters using short-wavelength ultraviolet radiation (UV-C light) and H_2O_2 . Special attention is provided to the technology, addressing in detail reactor design, process control, and process performance optimization considerations. Many types of organic compounds can be effectively removed from contaminated water by the UV-C/ H_2O_2 technique, including phenols or chlorophenols, dichloroacetic acid, nitro- and aminoaromatics, furfural, and others (Alnaizy et al., 2000; Borghei and Hossen, 2008; Crittenden et al., 1999; Huang and Shu, 1995; Pouloupoulos et al., 2008; Scheck and Frimmel, 1995; Zalazar et al., 2007, 2008; Zimbron and Reardon, 2004). 4-Chlorophenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCl}$)(4CP), a widely used model pollutant because of its persistence in the environment, was selected. The minimum stoichiometry amount needed for total oxidation of 4CP is given by eq 1 per Benitez et al. (2000)



Although the oxidation process is more efficient in the presence of an excess of H_2O_2 to prevent loss of performance as a result of consumption by side reactions that occur under UV irradiation, it is critical to optimize H_2O_2 excess in order to limit side reactions. The simplified mechanism of H_2O_2 decomposition with UV irradiation is expressed in eqs 2 to 5 per Ogata et al. (1981):



^{1*} Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Rozvojova 135, 165 28 Prague 6, Czech Republic; e-mail: krystynik@icpf.cas.cz.

² Faculty of Environment, University of J. E. Purkyne, Usti nad Labem, Czech Republic.

³ Dekonta a.s., Volutova 2523, 158 00 Prague, Czech Republic.

⁴ Elysium Projects, Stanton, LL59 5PE, Menai Bridge, U.K.

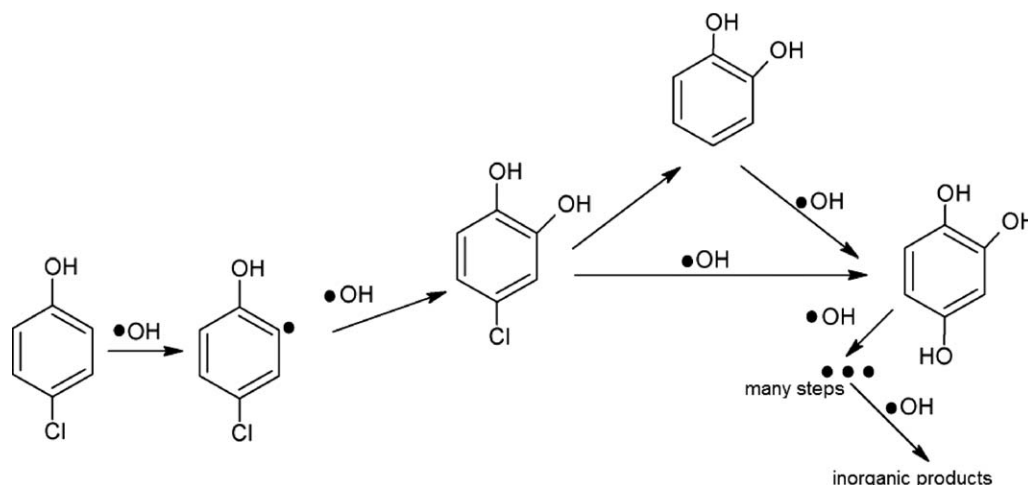
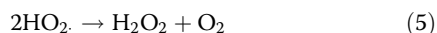


Figure 1—Proposed reaction pathway of 4-chlorophenol (4CP) photooxidation with hydroxyl radicals (Zhou et al., 2008).



It is important to note that the oxidation process is effective only when the UV source emits photons at wavelengths <280 nm (e.g., as provided by typical low-pressure mercury lamps). The hydroxyl radicals can react with organic molecules (4CP in this case) and lead to their oxidation through various intermediates toward inorganic products such as CO_2 , H_2O , and relevant mineral acids (hydrochloric acid [HCl] in the case of 4CP). The possible reaction pathway from 4CP toward inorganic products in the presence of hydroxyl radicals can occur as illustrated in Figure 1 (Zhou et al., 2008).

Methodology

Materials. 4-Chlorophenol (analytical grade, Sigma-Aldrich, Schnellendorf, Germany) and H_2O_2 (analytical grade, Lach-Ner, Neratovice, Czech Republic) were used for reactions without any further purification. 4-Chlorophenol solutions of different concentrations were prepared with high purity deionized water (conductivity <10 μS). Hydrochloric acid (analytical grade quality, Lach-Ner) and sodium hydroxide (analytical grade, Lach-Ner) were used to adjust pH.

Apparatus. Trials were performed using a novel photochemical experimental apparatus designed and developed in-house (Figure 2). In brief, contaminated water is circulated from the storage tank (1) with centrifugal pump (2) to the lower part of the photoreactor (6). Contaminated water passing through the quartz tube inside the photoreactor (6) is irradiated (active zone) and returned to the storage tank (1). The reaction apparatus also includes a reducing valve (3) for regulating flow rate, a flowmeter (4) and bypass (5) for blank experiments without irradiation, as well as a sampling valve (7). A batch tank (8) for single addition (dose) experiments was also used in which H_2O_2 was added via the mixing valve (9) before reaching the centrifugal pump (2), which can also serve as reaction mixture homogenizer. Finally, an outlet valve (10) was used to drain treated water while a heat exchanger (11) was employed to maintain a constant reaction temperature.

The reaction zone consisted of 290 mm \times 50 mm wide (inner diameter) cylindrical quartz tube (PeTra Turnov manufacturer, Turnov, Czech Republic) surrounded by 12 low-pressure germicidal UV lamps (8 W) with irradiation maximum at 253.7 nm (Phillips Lighting, Hamilton, Lanarkshire, Scotland). A sectional view of the photo-reactor is provided in Figure 3. As can be seen, the reaction zone is located in the middle of the tubular photoreactor and surrounded by UV lamps. Note that the outer jacket of the reactor is made from a polished aluminum sheet to ensure minimal irradiance losses; it also consists of lengthwise aluminum sheets to conduct heat away.

Two types of experimental modes regarding the dosing of H_2O_2 were performed—single addition and continuous dosing. During single addition experiments, the volume of H_2O_2 was dosed to the treated water at the beginning of the experiment, whereas in continuous dosing H_2O_2 was added to the treated water throughout the experiment at a constant rate. A continuous (1 to 999 mL/h) injection pump (AMW Technics, Brno-Maloměřice, Czech Republic) was used to maintain the dosing rate and to display the current volume of added H_2O_2 .

In most experiments, treated water was pumped back to the reactor in the next process loop. This allowed the tubular reactor to be operated in differential mode, meaning that a high number of process loops with low conversion per loop was performed. The typical volume of reaction mixture was 20 L, with a 4CP concentration of 0.5 mmol/L and 25 mL of H_2O_2 (either single dose or continuous addition). For example, the reaction mixture volume of 20 L with a 300-min experimental run resulted in approximately 380 loops at 25 L/min. The photoreactor was equipped with outer source of energy for UV lamps with diode indication of their function. The intensity of one germicidal lamp was 145 mW/cm^2 . The intensity was measured by radiometer (Multimeter M3850D, Metex; Si photodiode Hamamatsu S1337-BQ, detector 10 \times 10 mm, Seoul, South Korea). As can be seen in Figure 4, because the change in relative intensity was negligible during its lifetime, it can be considered constant throughout the experimental series.

A *blank experiment* on the degradation of H_2O_2 was repeatedly and periodically performed as internal integrity test.

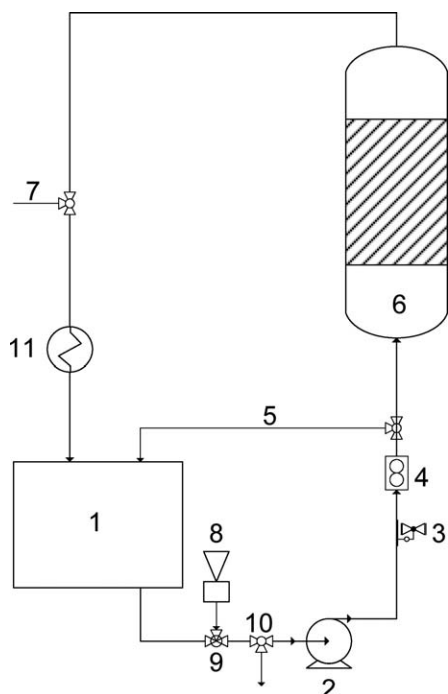


Figure 2—Diagram of the experimental set-up: (1) storage tank, (2) centrifugal pump, (3) membrane valve, (4) flow meter, (5) bypass, (6) photoreactor, (7) sampling, (8) hydrogen peroxide (H₂O₂) storage tank, (9) mixing valve, (10) outlet valve, and (11) heat exchanger.

It demonstrated the full functionality of the reaction system, and was based on UV-induced decomposition of H₂O₂ according to the mechanism summarized in eqs 2 to 5. The blank test was performed with 10 L of deionized water and with 5 mL of H₂O₂ added in a single dose.

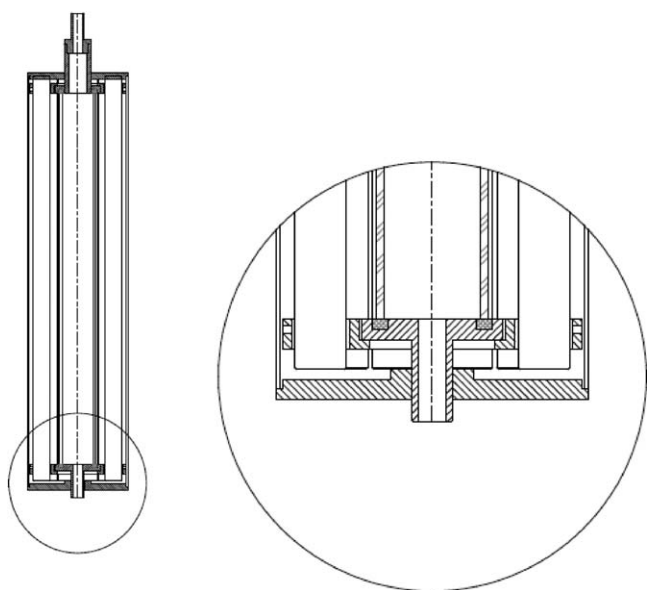


Figure 3—Sectional view on photoreactor (left); photoreactor inlet detail (right).

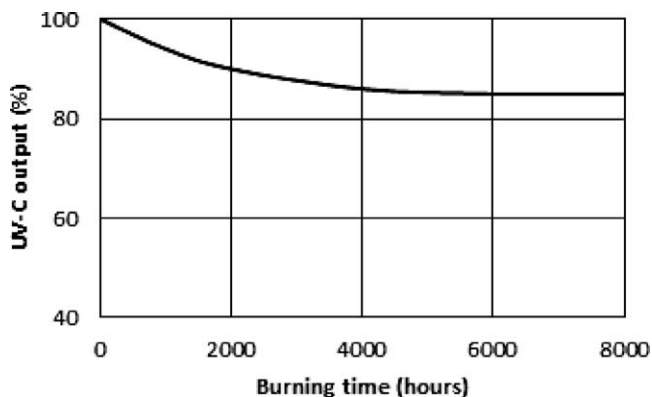


Figure 4—Maintenance relationship between UV-C output and burning time.

Operational parameters for standard experiments with 4CP are listed in Table 1. Note that in both H₂O₂ dosing modes the total added amount was equal.

Analytical. Total organic carbon (TOC) was followed as primary parameter (TOC analyzer Shimadzu TOC-Vwp, Duisburg, Germany). The method is based on the photolysis of sodium persulfate and additional oxidation by produced sulfate radical anions. Total organic carbon was calculated as the difference of total and inorganic carbon, the latter was determined first. Light absorption changes of samples of reaction mixtures were measured with a Perkin Elmer UV/VIS/NIR Spectrometer Lambda 19 from 200 to 800 nm (Santa Clara, California). For kinetic purposes, a linearized pseudo-first order model was used. pH was measured with a combined pH/conductivity meter (Hanna Instruments, Model HI 98129, Cologne, Germany).

Results and Discussion

Hydrogen Peroxide Degradation. As discussed above, hydrogen peroxide degradation was followed as the key process parameter. Figure 5 shows the development of absorbance during H₂O₂ degradation and the degradation kinetics, respectively. It is evident that immediately upon irradiation the absorbance of reaction mixture began decreasing, which denotes rapid H₂O₂ decomposition.

Figure 6 shows the internal integrity test and plots the relative concentration of H₂O₂ against the number of lamps used. For each number of lamps, the test of H₂O₂ degradation was performed for 120 min. Next, its concentration from absorption spectra was evaluated. It can be seen that with between 12 and 8 lamps in use there was a straight-line proportionality. Between 8 and 6 lamps in use a slight decrease in the curve tendency appeared, which gained strength with a decrease in the number of lamps in use. The authors consider determining the internal integrity to be mandatory prior to performing each set of oxidation experiments to ensure that all work is performed under straight-line proportionality conditions. In other words, the 4CP degradation tests were not conducted under different irradiating conditions.

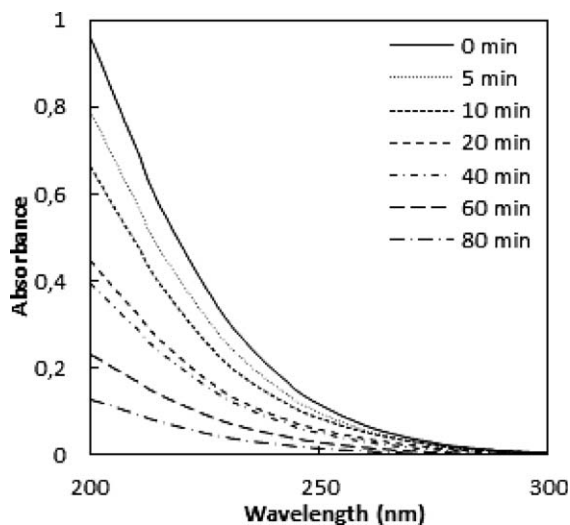
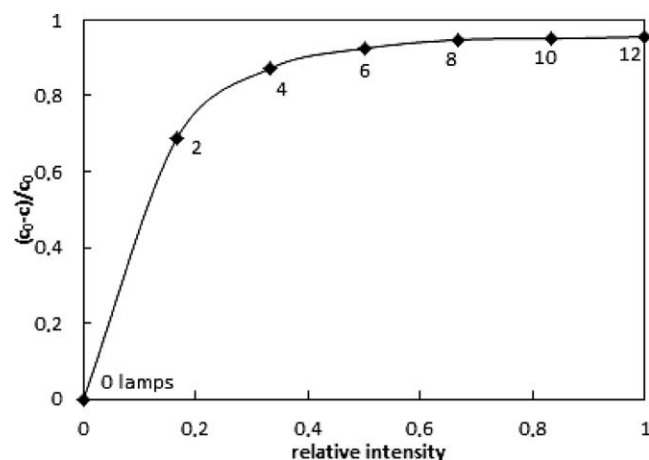
4-Chlorophenol Oxidation. As discussed previously, many process parameters can potentially influence the total oxidation of 4CP-contaminated waters, including dosing mode (single versus continuous), amount dosed, flow rate, relative intensity of

Table 1—Standard operational parameters (TOC = total organic carbon; 4CP = 4-chlorophenol; H₂O₂ = hydrogen peroxide).

| Parameter | Value |
|---------------------------------------|-------------------------|
| Reaction mixture volume | 20 L |
| Temperature | 25 to 27 °C |
| Flowrate | 25 L/min |
| 4CP concentration | 0.5 mmol/L |
| Experimental run | 300 min |
| Dose of H ₂ O ₂ | 25 mL 30% (12.5 mmol/L) |
| Number of active lamps | 12 (8 W each) |

irradiation (represented by varying the number of lamps in operation), initial 4CP concentration, and total volume of the reaction mixture. Figure 7 represents spectral changes during the oxidation of 4CP aqueous solution under the conditions of standard operational parameters as listed in Table 1; that is, reaction volume (V) = 20 L, concentration of 4CP (c_{4CP}) = 0.5 mmol/L, flow (F) = 25 L/min, concentration of H₂O₂ ($c_{H_2O_2}$) = 12.5 mmol/L, and use of up to 12 active lamps. As long as the reaction progresses, the characteristic absorbance areas of 4CP at $\lambda = 280$ nm and $\lambda = 225$ nm progressively disappear. A parallel increase of the absorbance near $\lambda = 250$ nm can be attributed to the formation of reaction intermediates up to 60 min of the experiment. The absorbance then decreased continuously, which is indicative of the decomposition of reaction intermediates.

Influence of Hydrogen Peroxide Dose. First, the amount of H₂O₂ needed for total oxidation of 4CP solution was determined (see Figure 8). Initial H₂O₂ concentrations were 12.5 mmol/L (25 mL), 6.25 mmol/L (12.5 mL), and 3.125 mmol/L (6.25 mL), respectively. As can be seen, lowering the initial H₂O₂ concentration led to lower efficacy of TOC removal. Further, with complete consumption of hydroxyl radicals, no additional degradation occurred, and the TOC value did not decrease. The minimum concentration of H₂O₂ needed for total oxidation of 0.5 mmol/L of 4CP was 12.5 mmol/L. Higher concentrations of

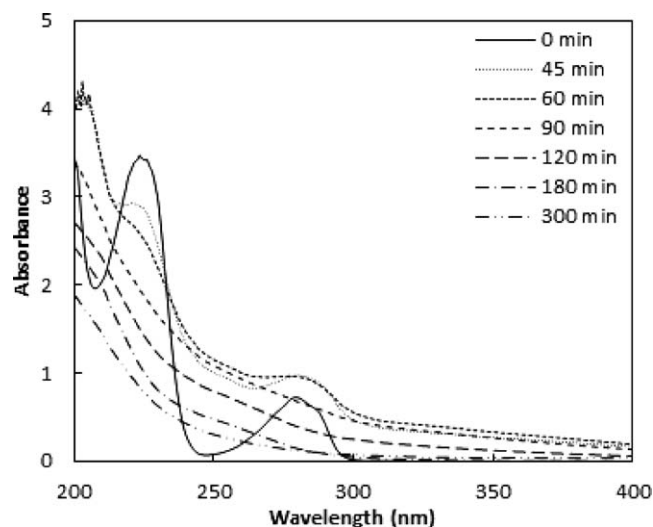
**Figure 5—Degradation of 5 mL of hydrogen peroxide in 10 L of deionized water and reaction mixture absorbance development.****Figure 6—Internal integrity test results.**

H₂O₂ only slightly increased the rate of TOC removal because more H₂O₂ side reactions would occur.

Hydrogen Peroxide Dosing. The role of H₂O₂ dosing mode was also determined. As described previously, H₂O₂ was added to the reaction mixture either in a proportional continuous mode or in a cumulative one-time dose. Figure 9 shows the development of TOC over time for both H₂O₂ addition modes. The similar TOC profiles indicate that the dosing method was not significant for most of the experiment and, after 180 min, nearly the same conversions were observed ($X_{180} = 96.4\%$).

Because the dosing mode did not affect the rate of TOC degradation, the remaining research described in this paper was conducted in single addition mode.

Influence of 4-CP Initial Concentration. The amount of H₂O₂ was kept constant (25 mL = 12.5 mmol/L) during this phase of research. As Figure 10 makes clear, that particular concentration of H₂O₂ was insufficient to achieve total oxidation of increased 4CP concentrations. That is, once H₂O₂ is consumed, no additional TOC removal occurred. This finding is evident in the latter portion of the TOC development curves. Specifically, one

**Figure 7—Spectral changes in 4-chlorophenol (4CP) oxidation.**

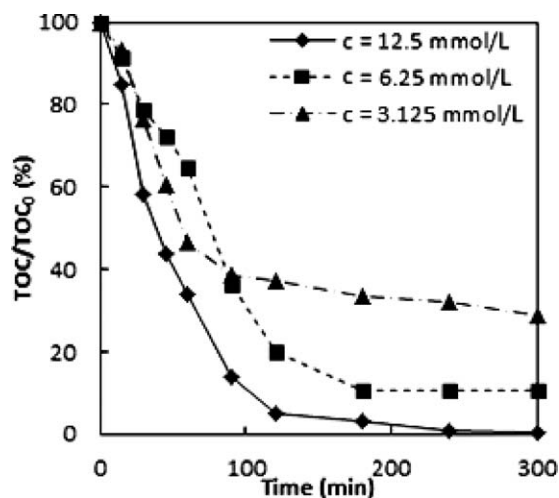


Figure 8—Influence of initial amount of hydrogen peroxide (TOC = total organic carbon).

can easily observe that 25 mL (12.5 mmol/L) of H₂O₂ is sufficient to achieve conversions of $X_{1\text{mmol/L}} = 80\%$, $X_{1.5\text{mmol/L}} = 60\%$, and $X_{2\text{mmol/L}} = 40\%$ for initial 4CP concentrations of 1 mmol/L, 1.5 mmol/L, and 2 mmol/L, respectively. Lower reaction rates and final conversions occurring at higher H₂O₂ concentrations can be attributed to competition among 4CP molecules and the presence of several reaction intermediates for the generated active species.

Role of the Reaction Mixture Volume. Because the reaction system was constructed as a recirculation unit, the reaction mixture volume significantly influences the number of active zone flow-through-loops (FTLs). At standard operational conditions, the FTL number was 380, but varies with the reaction mixture volume. Table 2 summarizes FTL number variation for 10, 20, and 40 L of reaction mixture volume (for a reaction time of 300 min).

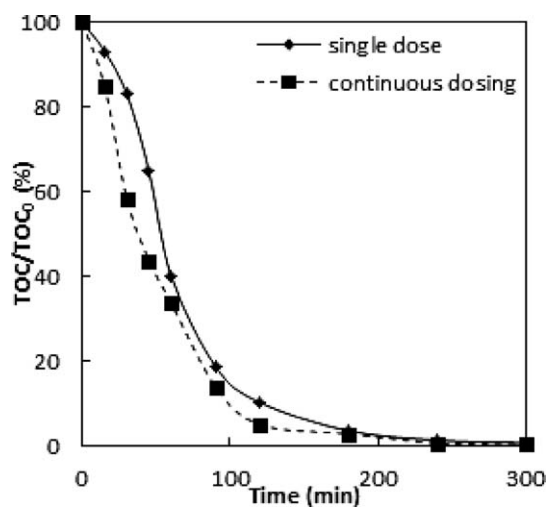


Figure 9—Influence of hydrogen peroxide dose type on total organic carbon (TOC) development.

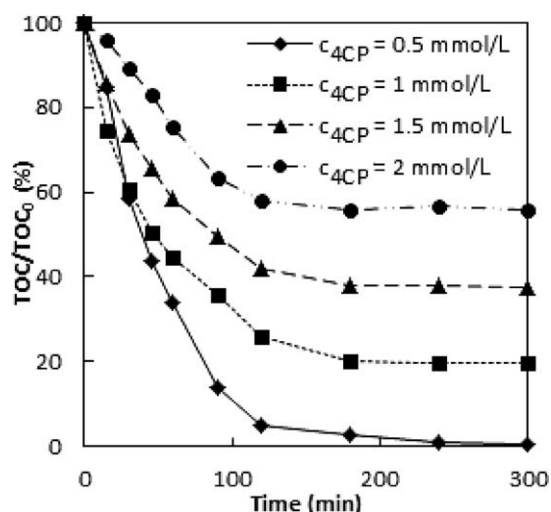


Figure 10—Influence of 4-chlorophenol (4CP) initial concentration (TOC = total organic carbon).

In Figure 11a, increased TOC removal was observed using a half reaction mixture than for a full volume mixture. Because the H₂O₂ concentration was kept constant, one reason for this observation might be a higher concentration ratio of H₂O₂/4CP as a result of lowering the reaction mixture volume compared to standard reaction conditions. The constant H₂O₂ concentration reacted with a half amount of 4CP compared to standard reaction conditions. For a double reaction volume, a slower TOC degradation rate was observed, and after 3 h no additional degradation occurred, which is caused by consumption of hydroxyl radicals. The concentration ratio for H₂O₂/4CP was significantly lower as a result of doubling the reaction mixture volume. The remaining TOC content was significantly higher because the constant H₂O₂ concentration reacted with the double amount of 4CP compared to standard reaction conditions. Figure 11b shows how the number of FTLs influenced the rate of TOC removal; that is, the TOC curves are very similar, and TOC appears to be dependent on the FTL number. Only minor perturbations were observed for the last two experimental points of 40 L reaction mixture volume. This is because hydroxyl radicals were completely consumed and no additional TOC degradation occurred. Based on this finding, one can assume that if hydroxyl radicals are still available the course of the 40 L curve would continue similarly as under other dosing regimens.

Influence of Flow Rate. The flow rate is another parameter that significantly affected the number of FTL (see Table 3 for the standard reaction time of 300 min).

Table 2—Flow-through-loop number related to reaction mixture volume for reaction time of 300 min.

| Reaction mixture volume (L) | Flow-through-loop no. |
|-----------------------------|-----------------------|
| 10 | 760 |
| 20 | 380 |
| 40 | 190 |

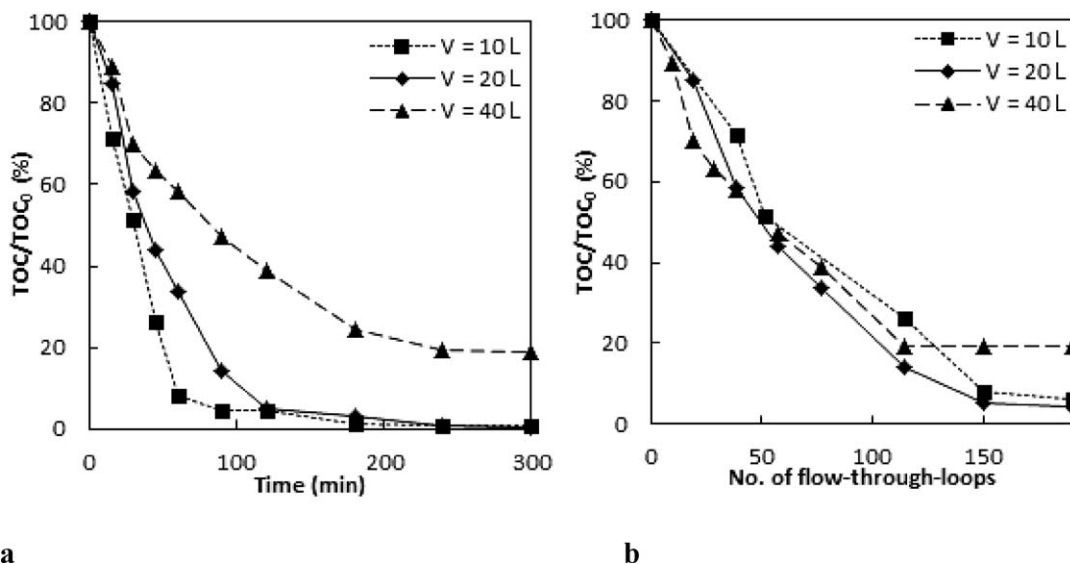


Figure 11—Role of reaction mixture volume (a); role of active zone flow-through-loops (b) (TOC = total organic carbon).

As can be seen in Figure 12a, the flow rate had no obvious influence on the rate of TOC removal; however, the flow rate had a significant effect on the FTL number within the reaction zone. Figure 12b shows the same characteristics as Figure 12a but against the FTL number. Notably, the FTL number needed for total oxidation varied and is seemingly incompatible with the role of reaction mixture volume. In contrast, with a decreasing flow rate, the residence time in the active zone increased. This indicates that the lower flow rate was compensated by higher residence time within the active zone. Note that the reaction arrangement was constructed as the differential reactor for one loop and can be considered as an ideally mixed batch reactor for the total process time. Figure 12a also shows that only reaction time was a critical parameter in the batch reactors, and that the flow rate was insignificant in the current experimental arrangement.

Influence of Irradiation Intensity. Figure 13 shows the influence of relative irradiation intensity represented by number of operated lamps. As a result of the construction of the photoreactor, it is possible to switch the lamps in a regular manner—12, 8, and 4 active lamps that corresponded to intensity of irradiation of 1740 mW/cm², 1160 mW/cm², and 580 mW/cm², respectively. The use of 12 or 8 active lamps showed no obvious difference, whereas use of 4 lamps decreased the TOC degradation rate. Final TOC concentration was also significantly higher in this case, which is consistent with the internal integrity test results. The irradiation test also showed no obvious difference between use of 12 or 8 active lamps.

Influence of Initial pH. Reaction pH is a key factor affecting many AOPs. In this study, oxidation experiments were performed with initial pH values of 2.4, 6.9, and 9.5. Except when evaluating the influence of pH on TOC removal, the evolution of pH with time was recorded. The rapid decrease of pH indicates a high release of chloride anions, indicating the cleavage of chlorine ion from the 4CP molecule and subsequent formation of HCl. Further decreases in pH could be attributed to release of remaining chlorine anions from additional reaction

byproducts. Subsequent increases of pH indicate termination of acidic reaction intermediates.

Under basic conditions, a similar profile was observed in which a drop in pH was initially recorded and followed by an increase in pH as the process continued. This profile however, changed when the starting point was initially more acidic (2.4) and when a constant pH was recorded. The right side of Figures 14a and 14b shows that an initial high pH (9.5) did not result in an obvious increase in the rate of TOC removal. An alkaline pH supports formation of hydroperoxy anions that should be favorable for further hydroxyl generation. On other hand, hydroperoxy anions can react with hydroxyl radicals, and under such conditions the rate of TOC degradation would not increase.

An initial acidic pH (2.4) however, resulted in a significant decrease in rate of TOC degradation. Catalkaya et al. (2003) also determined that a pH ≥ 7 is favorable for complete oxidation of 4CP, whereas acidic conditions lead to a significant decrease in the TOC degradation rate. The latter result is to be expected when analyzing the proposed mechanism of degradation with release of HCl. Specifically, the presence of cations will interfere with the release from the substrate.

Kinetic Analysis. The evolution of TOC with time (corresponding to the percentage removal data shown in Figures 8 to 13) was analyzed for reaction kinetics. The rate constants, half-lives, and regression coefficients for the linearized pseudo-first order kinetic model are summarized in Table 4. Standard reaction conditions are provided in Table 1. Under these reaction conditions, the first two relative rate constants are provided with

Table 3—Flow-through-loop number related to flow rate for reaction time of 300 min.

| Flow rate (L/min) | Flow-through-loop no. |
|-------------------|-----------------------|
| 25 | 380 |
| 13 | 195 |
| 7 | 105 |

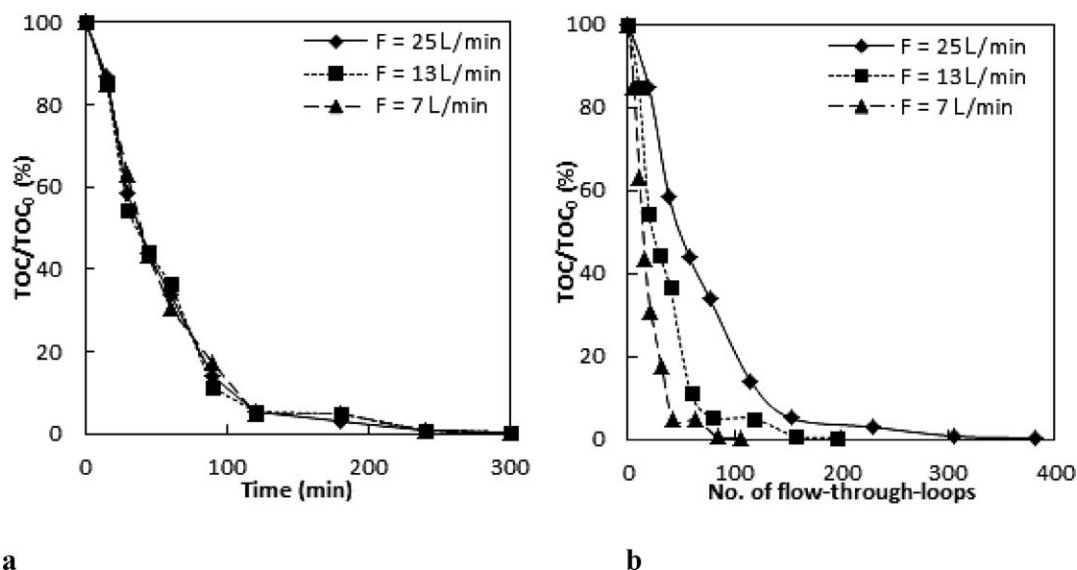


Figure 12—Role of flow rate (a); role of active zone flow-through-loops (b) (TOC = total organic carbon).

respect to different H₂O₂ dosing as described previously. For other rate constants, the first column indicates which parameter was changed with respect to standard reaction conditions; all other parameters were kept constant.

A pseudo-first model fits the experimental data satisfactorily. This indicates that the reaction was pseudo-first order with respect to TOC content, and was based on the linear relationship between $\ln(c_A/c_{A0})$ and reaction time within the main degradation portion of the reaction. This assumption was further confirmed by reports in the literature where several authors used a pseudo-first order kinetic model for degradation of organic compounds in UV-C/H₂O₂ reaction systems. For example, a pseudo-first order model was used for TOC removal from pulp mill effluent using various AOPs (Catalkaya and Kargi, 2008) and TOC removal in a UV-C/H₂O₂ recirculation reaction system (Vilhunen et al., 2010). Aleboeyeh et al. (2008) also used a pseudo-first order kinetic model to assess decolorization and mineralization of azo dye, whereas Han et al. (2004) and Jung et al. (2012) used this model for a description of reactions in various UV-C/H₂O₂ reaction systems.

As is clear in Table 4, although the pseudo-first order rate constant does not significantly change with different dosing rates, it does change significantly with increasing initial 4CP concentrations. The rate constant is also significantly influenced by the reaction mixture volume; it increases with lower reaction mixture volume but decreases with higher reaction volumes. Decreasing the H₂O₂ concentration causes a decrease in the rate constant, and for additional oxidation reactions it would be necessary to add H₂O₂. As shown in Figure 8, an initial H₂O₂ concentration <12.5 mmol/L was not sufficient to achieve total oxidation. The rate constant also did not change under various flow rates, but did decrease with significantly decreased light intensity (580 mW/cm², corresponds to 4 active lamps); however, for 1160 mW/cm² (8 active lamps) the rate constant remained steady (which is consistent with the internal integrity test results) (Figure 7).

Actual Contamination. Following successful photochemical device testing with model contaminants, actual contaminated

waters were also treated. All contaminated water samples were collected from a former industrial site that conducted black coal tar processing to produce naphthalene, anthracene, phenol, pyridine, and other coal-based products. There were several causes of groundwater contamination, including technological device soaking and improper storing of raw materials or products, dangerous landfill waste practices (e.g., use coal tar pitch lagoons), and various industrial and war-related accidents (e.g., aerial bombardment during World War II, explosion and fire at a phenol plant).

Twenty liters of contaminated water was treated with the system at flow rate of 25 L/min, intensity of irradiation of 1740 mW/cm², 15 mmol/L, and irradiation time of 3 h. As can be seen in Table 5, all contaminants were completely removed; however, it is important to note that the actual contaminated water did not contain much phenolic compounds. 4-Chlorophenol is a widely used model pollutant because of its persistence in the

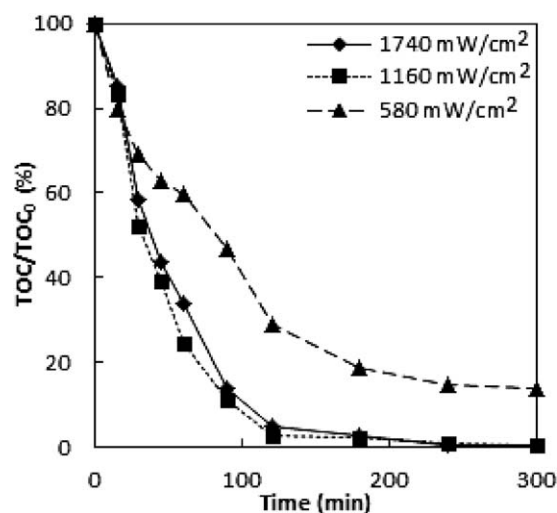


Figure 13—Influence of irradiation intensity.

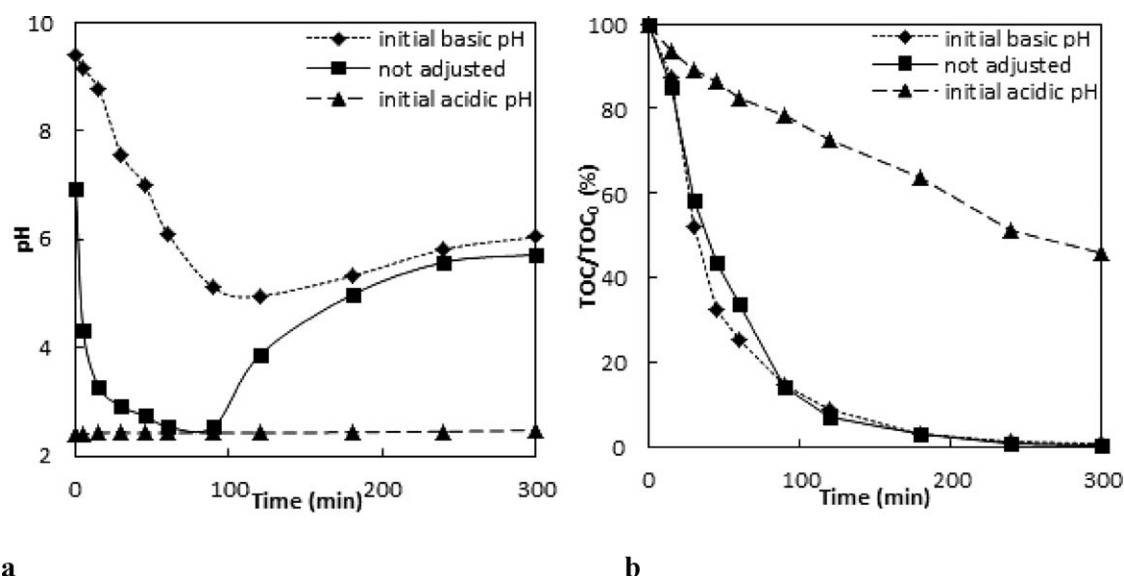


Figure 14—Role of initial pH; pH time development (a); total organic carbon (TOC) development (b).

environment, and the effectiveness of 4CP degradation in this study provides support for degradation of similar contaminants.

Conclusions

The development of a novel photochemical system for complex treatment of heavily contaminated wastewaters using UV-C light and H₂O₂ was described. Specific attention was focused on reactor design, process control, and process performance optimization considerations. The effects of process parameters were assessed using 4CP, which was found to be an appropriate model compound. Some of the evaluated process parameters were found to be of high importance whereas others had less influence. Specifically, 4CP concentration, reaction mixture volume, concentration of H₂O₂, and the irradiation intensity were among the most influential parameters. In contrast, for H₂O₂ dosing (proportional continuous or cumu-

lative one-time), the flow rate did not affect process efficacy. The difference between single and continuous dosing of H₂O₂ did not appear to be important in terms of total oxidation, provided the volume of added H₂O₂ was maintained at a constant value. The change in reaction mixture volume changed the number of FTLs, whereas the degree of TOC removal was dependent on the FTL number independent of the reaction mixture volume. The opposite observation was found for the role of flow rate; that is, the flow rate influenced both the flow-through-loops number and the residence time for one loop. Verification of the treatment technology was performed using actual contaminated waters from a heavily polluted former industrial site. The treatment of contaminated water resulted in the efficient and complete removal of all primary contaminants.

Acknowledgments

The financial support of the Ministry of Trade and Industry of the Czech Republic (FR-TII/065) is gratefully acknowledged.

Submitted for publication February 25, 2013; accepted for publication October 1, 2013.

Table 4—Summary of pseudo-first order relative rate constant and reaction half-life (H₂O₂ = hydrogen peroxide; 4CP = 4-chlorophenol).

| Changed parameter | k (min ⁻¹) | $\tau_{1/2}$ (min) | R^2 |
|--|--------------------------|--------------------|-------|
| Single addition of H ₂ O ₂ | 0.0229 | 29.8 | 0.967 |
| Continuous addition of H ₂ O ₂ | 0.0215 | 32.2 | 0.974 |
| $C_{4CP} = 1$ mmol/L | 0.0105 | 66.0 | 0.933 |
| $C_{4CP} = 1.5$ mmol/L | 0.0066 | 105.0 | 0.922 |
| $C_{4CP} = 2$ mmol/L | 0.0039 | 177.7 | 0.884 |
| Volume = 10 L | 0.0246 | 28.2 | 0.912 |
| Volume = 40 L | 0.0087 | 79.6 | 0.984 |
| $C_{H_2O_2} = 6.25$ mmol/L | 0.0134 | 51.7 | 0.954 |
| $C_{H_2O_2} = 3.125$ mmol/L | 0.0065 | 106.6 | 0.936 |
| Flow = 13 L/min | 0.0201 | 34.3 | 0.916 |
| Flow = 7 L/min | 0.0207 | 32.0 | 0.929 |
| Intensity = 1160 mW/cm ² | 0.0237 | 29.2 | 0.946 |
| Intensity = 580mW/cm ² | 0.0091 | 76.1 | 0.974 |
| Initial basic pH | 0.0228 | 29.6 | 0.946 |
| Initial acidic pH | 0.0024 | 288.8 | 0.989 |

Table 5—Inlet and outlet values of real contaminated water (PAH = polycyclic aromatic hydrocarbons; BTEX = benzene, toluene, ethyl benzene, xylene; TOC = total organic carbon).

| Parameter | Inlet | Outlet | Units |
|--------------|--------|--------|-------|
| ΣPAH | 660.7 | <0.03 | μg/L |
| Naphthalene | 64.8 | <0.03 | μg/L |
| Phenanthrene | 48.8 | <0.03 | μg/L |
| Anthracene | 4.62 | <0.03 | μg/L |
| Fluoranthene | 8.16 | <0.03 | μg/L |
| Pyrene | 4.09 | <0.03 | μg/L |
| Chrysene | 0.164 | <0.03 | μg/L |
| ΣBTEX | 2000.0 | <1 | μg/L |
| Toluene | 90.2 | <1 | μg/L |
| Ethylbenzene | 10.3 | <1 | μg/L |
| TOC | 17.6 | <1 | mg/L |

References

- Aleboye, A. Olya, M. E.; Aleboye, H. (2008) Electrical Energy Determination for an Azo Dye Decolorization and Mineralization by UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process. *Chem. Eng. J.*, **137** (3), 518–524.
- Alnaizy, R.; Akgerman, A. (2000) Advanced Oxidation of Phenolic Compounds. *Adv. Environ. Res.*, **4** (3), 233–244.
- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. (1999) Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. *Catal. Today*, **53** (1), 51–59.
- Badawy, M. I.; Ghaly, Y. M.; Gad-Allah, T. A. (2006) Advanced Oxidation Processes for the Removal of Organophosphorus Pesticides from Wastewater. *Desalination*, **194** (1–3), 166–175.
- Benitez, F. J.; Beltran-Heredia, J.; Acero, J. L.; Rubio, F. J. (2000) Contribution of Free Radicals to Chlorophenols Decomposition by Several Advanced Oxidation Processes. *Chemosphere*, **41** (8), 1271–1277.
- Borgei, S. M.; Hossen, S. N. (2008) Comparison of Furfural Degradation by Different Photooxidation Methods. *Chem. Eng. J.*, **139** (3), 482–488.
- Catalkaya, E.; Bali, U.; Sengul, F. (2003) Photochemical Degradation and Mineralization of 4-Chlorophenol. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **10** (2), 113–120.
- Catalkaya, E. C.; Kargi, F. (2008) Advanced Oxidation Treatment of Pulp Mill Effluent for TOC and Toxicity Removals. *J. Environ. Manage.*, **87** (3), 394–404.
- Crittenden, J. C.; Hu, S.; Hand, D. W.; Green, S. A. (1999) A Kinetic Model for H₂O₂/UV Process in a Completely Mixed Batch Reactor. *Water Res.*, **33** (10), 2326–2328.
- Dusek, L. (2010) Cistení Odpadních vod Chemickou Oxidací Hydroxylovými Radikály (in Czech). *Chem. Listy*, **104**, 846–854.
- Han, D. H.; Cha, S. Y.; Yang, H. Y. (2004) Improvement of Oxidative Decomposition of Aqueous Phenol by Microwave Irradiation in UV/H₂O₂ Process and Kinetic Study. *Water Res.*, **38** (11), 2782–2790.
- Huang, C. R.; Shu, H. Y. (1995) The Reaction Kinetics, Decomposition Pathways and Intermediate Formations of Phenol in Ozonation UV/O₃ and UV/H₂O₂. *J. Hazard. Mater.*, **41** (1), 47–64.
- Jung, Y. J.; Kim, W. G.; Yoon, Y.; Kang, J. W.; Hong, Y. M.; Kim, H. W. (2012) Removal of Amoxicillin by UV and UV/H₂O₂ Processes. *Sci. Total. Environ.*, **420**, 160–167.
- Kubal, M.; Janda, V.; Benes, P.; Hendrych, J. (2008) Metoda In situ Chemické Oxidace a Její Použití při Naprávě Starych Ekologických Zateží (in Czech). *Chem. Listy*, **102**, 493–499.
- Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. (1993) Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.*, **93** (2), 671–698.
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Alare, D.; Maldonado, M. I.; Caceres, J.; Gernjak, W. (2003) Applied Studies in Solar Photocatalytic Detoxification: An Overview. *Sol. Energy*, **75** (4), 329–336.
- Ogata, Y.; Tomizawa, K.; Takagi, K. (1981) Photo-Oxidation of Formic, Acetic, and Propionic Acids with Aqueous Hydrogen Peroxide. *Can. J. Chem.*, **59** (1), 14–18.
- Poulopoulos, S. G.; Nikolaki, M.; Karampetsos, D.; Philippopoulos, C. J. (2008) Photochemical Treatment of 2-Chlorophenol Aqueous Solutions Using Ultraviolet Radiation, Hydrogenperoxide and Photo-Fenton Reaction. *J. Hazard. Mater.*, **153** (1–2), 582–587.
- Scheck, C. K.; Frimmel, F. H. (1995) Degradation of Phenol and Salicylic Acid by Ultraviolet Radiation/Hydrogen Peroxide/Oxygen. *Water Res.*, **29** (10), 2346–2352.
- Vilhunen, S.; Vilve, M.; Vepsäläinen, M.; Sillanpää, M. (2010) Removal of Organic Matter from a Variety of Water Matrices by UV Photolysis and UV/H₂O₂ Method. *J. Hazard. Mater.*, **179** (1–3), 776–782.
- Zalazar, C. S.; Labas, M. D.; Brandi, J. R.; Cassano, A. E. (2007) Dichloroacetic Acid Degradation Employing Hydrogen Peroxide and UV Radiation. *Chemosphere*, **66** (5), 808–815.
- Zalazar, C. S.; Satuf, M. L.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E. (2008) Comparison of H₂O₂/UV and Heterogeneous Photocatalytic Processes for the Degradation of Dichloroacetic Acid in Water. *Environ. Sci. Technol.*, **42** (16), 6198–6204.
- Zimbron, J. A.; Reardon, K. F. (2004) Hydroxyl Free Radical Reactivity toward Aqueous Chlorinated Phenols. *Water Res.*, **39** (5), 865–869.
- Zhou, T.; Li, Y.; Ji, J.; Wong, F. S.; Lu, X. (2008) Oxidation of 4-Chlorophenol in Heterogeneous Zero Valent Iron/H₂O₂ Fenton-like System: Kinetic, Pathway and Effect Factors. *Sep. Purif. Technol.*, **62** (3), 551–558.



Semi-pilot scale environment friendly photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with singlet oxygen species—Direct comparison with H₂O₂/UV-C reaction system

Pavel Krystynik^{a,*}, Petr Kluson^{a,b}, Stanislav Hejda^b, Daniel Buzek^b,
Pavel Masin^c, Duarte Novaes Tito^d

^a Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Rozvojova 135, 165 02 Prague 6, Czech Republic

^b Faculty of Environment, University of J.E. Purkyne, Kralova vysina 18, Usti nad Labem 560 04, Czech Republic

^c Dekonta a.s., Volutova 2523, 158 00 Prague, Czech Republic

^d Elysium Projects, Stanton, LL59 5PE, Menai Bridge UK

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 April 2014

Received in revised form 23 May 2014

Accepted 29 May 2014

Available online 5 June 2014

Keywords:

Phthalocyanine

Photocatalysis

Photochemical oxidation

Singlet oxygen

Hydrogen peroxide

UV-C/H₂O₂

Water treatment

ABSTRACT

Metal phthalocyanines in the presence of visible light are applied in the semi-pilot level for the degradation of organic pollution represented by 4-chlorophenol (4-CP) with potential further scale-up. The effectiveness of the process based on the generation of singlet oxygen active species is compared with commonly used method of photochemical oxidation with hydrogen peroxide in the presence of ultraviolet irradiation. The direct comparison of the reaction systems was conceivable because both oxidation processes were carried out in identical experimental arrangements and under identical reaction conditions. The comparison was performed in terms of 4-CP conversion, TOC removal, apparent quantum yields, kinetic constants, and economy considerations. It must be emphasized there have been no reports on the semi pilot scale utilization of phthalocyanines for decontamination purposes previously.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Occurrence of trace organics in wastewaters is a serious problem throughout the world. Their release from industrial plants of various types is the major source. Some part of the involved organics is non-biodegradable and conventional treatment methods fail [1]. A possible option is to employ highly reactive oxidative species such as singlet oxygen or hydroxyl radicals. Singlet oxygen can be generated by photosensitive compounds via their interaction with light of appropriate wavelength [2–4]. Hydroxyl radicals can be generated by means of various processes. The most common source is hydrogen peroxide [5,6]. In this communication we report on continuation of our recent research on metal phthalocyanines (PC) as efficient photocatalysts [7–9]. Here the metal PCs are applied in the semi-pilot level for the degradation of organic pollution represented by 4-chlorophenol with potential further scale-up. The effectiveness of this process was compared with commonly used

method of photochemical oxidation with hydrogen peroxide in the presence of ultraviolet irradiation. The direct comparison of the reaction systems was conceivable because both oxidation processes were carried out in identical experimental arrangements and under identical reaction conditions (with exception of light emission fields).

Singlet oxygen can be efficiently generated by various types of PCs. These molecules contain the tetrapyrrole structure similarly to hem or chlorophyll (Fig. 1). They form complexes with many metals and metalloids, however, the most commonly used are copper, zinc, and aluminum phthalocyanines [10–12]. PCs' low solubility limits their practical applicability, modifications through halogenation, chlorine methylation, sulfonation or sulfochlorination is thus necessary.

The general mechanism of the phthalocyanine interaction with light is usually described by two types of reaction mechanisms [13–15]. It starts with its absorption of photon(s) followed by inter-system crossing from the excited singlet state to the low-lying triplet state. The triplet state of phthalocyanine transfers its energy to an oxygen molecule. More detailed view on phthalocyanine excitation mechanisms can be found elsewhere [16–18]. The simplified

* Corresponding author. Tel.: +420 220 390 278.

E-mail address: krystynik@icpf.cas.cz (P. Krystynik).

Nomenclature

| | |
|------------------------------------|---|
| 4-CP | 4-chlorophenol |
| ZnPC | zinc phthalocyanine |
| AOPs | advanced oxidation processes |
| TOC | total organic carbon |
| HPLC | high performance liquid chromatography |
| UV | ultraviolet |
| VIS | visible |
| NIR | near infrared |
| UV-C/H ₂ O ₂ | reaction system using hydrogen peroxide and shortwave ultraviolet irradiation |
| VIS/ZnPC | reaction system using visible light and zinc phthalocyanine |
| c_A | concentration of reactant (mmol l ⁻¹) |
| t | reaction time |
| c_{A0} | initial concentration of reactant (mmol l ⁻¹) |
| k | rate constant (s ⁻¹) |
| n | order of reaction |
| b_t | sequence of approximates |
| S | minimizing value of objective function |
| b_0 | initial parameter estimates |
| d | normalized random vector |
| l | random step |
| RND | random Number from interval (0; 1) |
| n_{tot} | number of random selections |
| n_{succ} | number if selections leading to better estimates |
| R | allowable search region |
| I | current (A) |
| P_f | irradiation intensity (W cm ⁻²) |
| E | voltage measured (V) |
| R | selected resistance (Ω) |
| s | detector photosensitivity at specific wavelengths (A W ⁻¹) |
| H | illuminated area of detector |
| λ | wavelength of light (nm) |
| h | Planck constant = 6.626×10^{-34} J s |
| N_A | Avogadro's number = 6.022×10^{23} |
| J_{hv} | Photon flux intensity (Einstein s ⁻¹ cm ⁻¹) |
| Φ_{4-CP} | apparent quantum yield |
| V | reaction volume (cm ³) |
| c_{4-CP} | Initial concentration of 4-CP (mmol l ⁻¹) |
| A | illuminated area of reaction (cm ²) |

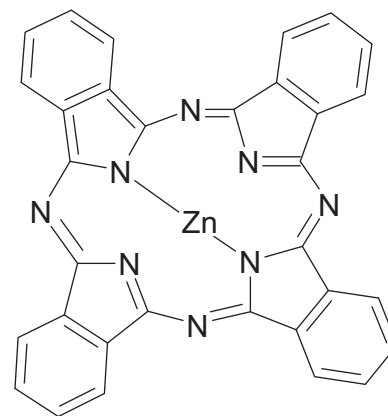


Fig. 1. Phthalocyanine molecule with central Zn atom.

(Fig. 1) upon its visible light illumination, and hydroxyl radicals formed by direct photolysis (UV-C) of hydrogen peroxide. This comparison was feasible due to the construction of two reaction units of identical design and scale. To the best of our knowledge such direct comparison has never been reported. Also, there have been no reports on the semi pilot scale utilization of phthalocyanines for decontamination purposes.

2. Experimental

2.1. Chemicals

4-Chlorophenol (per analysis quality, Sigma–Aldrich), sulfonated ZnPC (per analysis quality, prepared according to [24]) and 30% solution of hydrogen peroxide (per analysis quality, Lach-Ner) were used. 4-Chlorophenol solutions were prepared with deionized water (conductivity below $1 \mu\text{S cm}^{-1}$). Sodium hydroxide (per analysis quality, Lach-Ner) was used for the pH adjustment during experiments with PC.

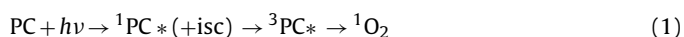
2.2. The reactors

Both photochemical reaction units were built as tubular reactors with recirculation loops. The reactors are self-designed and in-house developed with arrangements as shown in Fig. 2. Despite the reaction systems were of identical there were inevitable subtle differences in the photoreactor part.

Contaminated water from the storage tank (1) is pumped with centrifugal pump (2) to the photoreactor (6). While passing through the photoreactor it is irradiated and then it is brought back to the storage tank through the heat exchanger to ensure the isothermal regime. There are also other parts: membrane valve (3) for the control of the flow rate, flow-meter (4), sampling valve (7) and the bypass (5) for blank experiments or homogenization of the reaction mixture. The hydrogen peroxide dispenser (8) can be connected with help of a mixing valve (9) ensuring homogeneous reaction mixture before entering the photoreactor. For VIS/ZnPC experiments the hydrogen peroxide dispenser is replaced with the NaOH solution dispenser.

On Fig. 3 the x-cross section of the photoreactor with all important dimensions can be seen. Both reactors were of similar construction, with differences in length as depicted in the figure. The central reactors' tube is surrounded with lamps emitting at relevant wavelengths. The VIS photoreactor is made from standard glass tube (570 mm long, 56 mm wide-inner diameter) surrounded by 12 lamps emitting at 630–670 nm (Philips, TL-D 18W Red 1PP). The UV-C photoreactor consists of a quartz tube (290 mm long, 56 mm wide-inner diameter) surrounded by 12 germicidal

mechanism of singlet oxygen generation is described by the scheme (1):



The UV-C/H₂O₂ system is based on the decomposition of hydrogen peroxide towards hydroxyl radicals using ultraviolet irradiation with wavelengths below 280 nm [19]. The mechanism of hydroxyl radical formation is understood as homolytic cleavage of hydrogen peroxide molecule yielding two radicals.



In aqueous environment the cage effect of water molecules decreases the quantum yield of radical generation to 0.5 [20]. On the contrary hydrogen peroxide has a small absorption coefficient ($18.6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 254 nm), thus the utilization of UV-C light source is decreased when organic compounds act as optical filters. More details on the mechanism of hydrogen peroxide decomposition can be found elsewhere [21–23].

In this paper we report on the comparison of two semi-pilot scale reactor systems using singlet oxygen generated by ZnPC

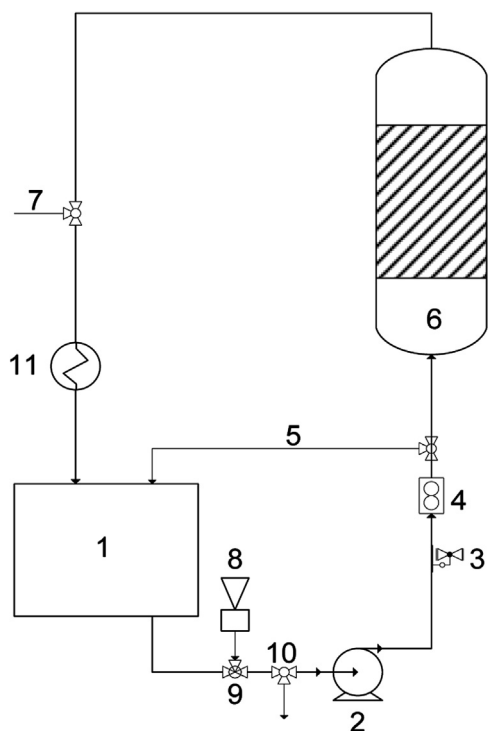


Fig. 2. Sketch of the experimental set-up: (1) storage tank, (2) centrifugal pump, (3) membrane valve, (4) flow meter, (5) by pass, (6) photoreactor, (7) sampling, (8) hydrogen peroxide storage tank, (9) mixing valve, (10) outlet valve, (11) heat exchanger.

low-pressure UV lamps with maximum emission at 254 nm (Philips, LT 8W UV-C). Reactor outer jackets are made of highly polished aluminum sheet to ensure maximum light reflectance including lengthwise sheets to conduct the produced heat away. The process temperature was maintained by a cooling coil located inside the storage tank at 25 °C. The photoreactors' inlet comprised a re-distributor and series of sieves to ensure the uniform flow through the irradiated zone. In the UV-C reactor system all inner parts were made of plastic to prevent hydrogen peroxide decomposition induced by metal parts.

2.3. Typical experiment

Initial concentration of 4-chlorophenol (4-CP) was usually 0.5 mmol l⁻¹. Other used concentrations are specified further in the text. The concentration of ZnPC was typically 0.01 mmol l⁻¹, hydrogen peroxide was dosed with concentration of 2.5 mmol l⁻¹ h⁻¹. Reaction mixture volume was usually 40 l, however, the system's capacity was 100 l. The typical reaction time was 300 min. The

reaction mixture was always homogenized first by recirculation using the by-pass for 10 min with flow rate 25 l min⁻¹. After this step the UV lamps were turned on and the automated dosing of NaOH or H₂O₂ was switched on. The dosing point was positioned just before the reaction mixture entered the centrifugal pump to ensure its homogeneity. The sampling probe was located in a mixing valve in front of a centrifugal pump as shown in Fig. 2. The necessity of NaOH dosage was discussed elsewhere [9].

2.4. Analytical

The parameter of TOC (total organic carbon) was followed with TOC analyzer Shimadzu TOC-Vwp. The method is based on the photolysis of sodium persulfate and additional oxidation by the produced sulfate radical-anions. Total organic carbon is calculated as the difference of total and inorganic carbon. Light absorption changes of samples of reaction mixtures were measured with a Perkin Elmer UV/VIS/NIR spectrometer Lambda 19 from 200 to 800 nm. An HPLC chromatographer DIONEX UltiMate 3000 Series equipped with TCC-3000 SD column and DAD detector was used for determination of 4-CP concentration. Analytical conditions: temperature was 30 °C, mobile phase consisted of 70% of methanol and 30% of deionized water, the flow-rate was set up to 1 ml min⁻¹.

2.5. Kinetic data evaluation

For kinetic data evaluation a simple differential equation was used:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k \cdot c_A^n \quad (3)$$

It was converted to integral proportions where concentration of reactant is a function of time:

$$c_A = c_{A0} \cdot [1 + (n - 1) \cdot c_{A0}^{n-1} \cdot k \cdot t]^{1/(n-1)} \quad (4)$$

c_A is the concentration of reactant in time t , c_{A0} is the initial reactant concentration, k is the rate constant and n is the reaction order.

For the regression analysis the ERA software was used [25]. The software covers parameters' estimation, reliability, significance and residual distribution tests, covariance tests and design of experiments. Parameters' estimation is based on the best fit of experimental data according to chosen optima criterion. A brief random search algorithm is given in Fig. 4.

Symbols in Fig. 4 have following relevance: b_t is the sequence of approximations, minimizing value of objective function S , is generated with initial parameter estimates b_0 . Vector d is normalized random vector, the elements of which were sampled from interval $(-1; 1)$. l is random step. Random step length l is chosen according to the equation (5):

$$l = R(\text{RND})^{\ln(n_{\text{tot}}/n_{\text{succ}})} \quad (5)$$

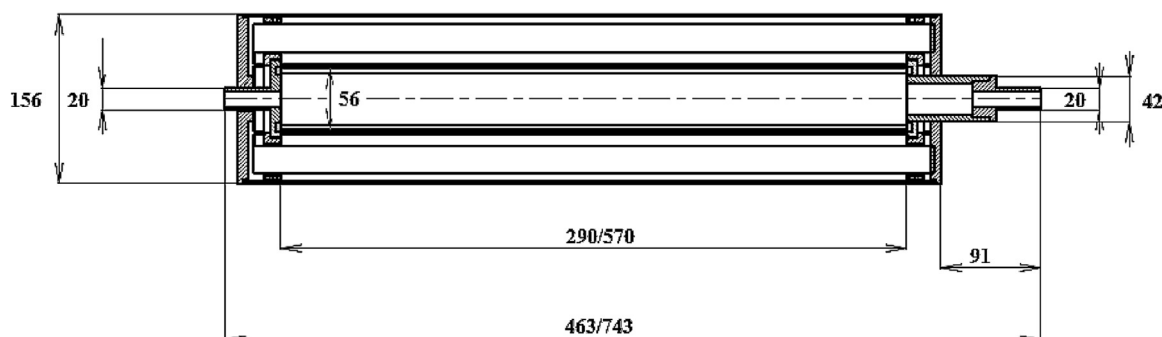


Fig. 3. The sectional view on photoreactor construction with dimensions (mm).

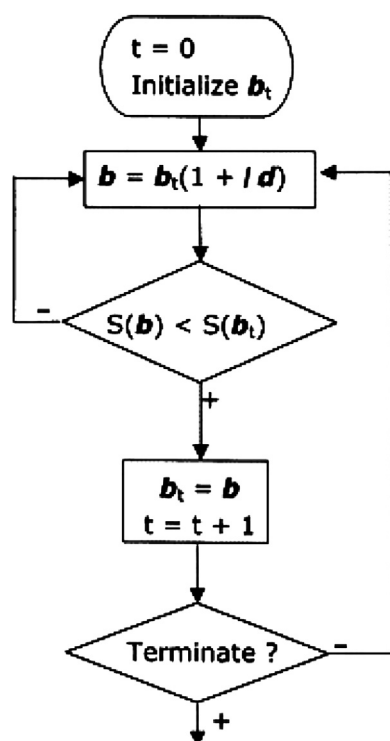


Fig. 4. The algorithm used to obtain the kinetic constants; b_t is sequence of approximations, S minimizing value of objective function, b_0 initial parameter estimates, d normalized random vector, l is random step. Random step l is taken from the equation 10.

RND is a random number from interval (0; 1), n_{tot} number of random selections, n_{succ} number of selections leading to better estimates and R allowable search region. Parameters d and l are generated uniquely in every iteration step. Random step length uses a variable distribution of random numbers to ensure a reliable convergence to the global optimum and a reasonable convergence speed.

Apparent quantum yields are determined as yield of the photodegradation of 4-CP ($\Phi_{4\text{-CP}}$) [9]. For calculations of apparent quantum yields it is necessary to determine the intensity of irradiation P_f , and the reaction rate constant k ,

$$P_f = \frac{I}{s \cdot H} = \frac{E}{R \cdot s \cdot H} \quad (6)$$

where I is the current (A), P_f irradiation intensity (W cm^{-2}), E voltage measured (V), R selected resistance (Ω), s detector photosensitivity at specific wavelengths (A W^{-1}) and H illuminated area of detector = 1 cm^2 . Values of s are given by the detector provider. The intensity was measured by radiometer (Multimeter M3850D, Metex; Si photodiode Hamamatsu S1337-BQ, detector $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$). Then it is necessary to determine the photon flux intensity ($J_{h\nu}$),

$$J_{h\nu} = \frac{\lambda \cdot P_f}{h \cdot \gamma \cdot N_A} \quad (7)$$

where λ is the wavelength of light (nm), Planck constant $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$, N_A is Avogadro's number 6.022×10^{23} . $J_{h\nu}$ can be expressed in units of Einstein $\text{s}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, where 1 Einstein = 1 mol of photons. Using the rate constant and photon flux intensity the apparent quantum yield $\Phi_{4\text{-CP}}$ can be calculated:

$$\Phi_{4\text{-CP}} = \frac{V \cdot C_{4\text{-CP}} \cdot k}{J_{h\nu} \cdot A} \cdot 100\% \quad (8)$$

Table 1
Standard reduction potentials for a series of oxidizing agents [26].

| Oxidizing agent | Reaction | E [V] |
|------------------------|--|---------|
| Fluorine | $\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{HF}(\text{aq})$ | 3.03 |
| Hydroxyl radical | $\text{OH}\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ | 2.8 |
| Singlet oxygen | ${}^1\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ | 2.42 |
| Ozone | $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ | 2.07 |
| Sodium peroxodisulfate | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$ | 2.01 |
| Hydrogen peroxide | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ | 1.78 |
| Hydroperoxide radical | $2\text{HO}_2\cdot + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ | 1.7 |
| Potassium permanganate | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 1.68 |
| Chlorine dioxide | $\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ | 1.57 |
| Potassium dichromate | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | 1.38 |
| Chlorine | $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ | 1.36 |
| Dissolved oxygen | $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ | 1.22 |

in which V is a reaction volume (cm^3), $C_{4\text{-CP}}$ initial concentration of 4-CP, k is a rate constant (s^{-1}) and A is the illuminated area of reaction (cm^2).

3. Results and discussion

Two reactive oxidizing agents, singlet oxygen and hydroxyl radicals, were compared in terms of their efficacy toward the degradation of 4-CP in semi-pilot scale. In Table 1 we can inspect the most common oxidizing agents arranged according to their standard reduction potentials [26]. Hydroxyl radical and singlet oxygen are on the second and the third positions, respectively.

3.1. Blank experiments

The stability of ZnPC was tested by irradiating the ZnPC solution without 4-CP. It was observed that ZnPC was stable during the period of 10 h of irradiation in the VIS region. The stability of UV-C/ H_2O_2 system was tested by decomposition of H_2O_2 in deionized water also without 4-CP. This experiment was performed periodically and it was assumed as test of the internal integrity of the system. Direct degradation of 4-CP under lamps emitting mainly in visible area without ZnPC, and reaction of ZnPC with 4-CP under dark conditions were carried out. Also direct degradation of 4-CP by UV-C photolysis, and its oxidation with H_2O_2 in the dark were inspected.

Fig. 5 refers to the blank experiments for both reaction systems as it is mentioned in the legend. The highest conversion of 4-CP can

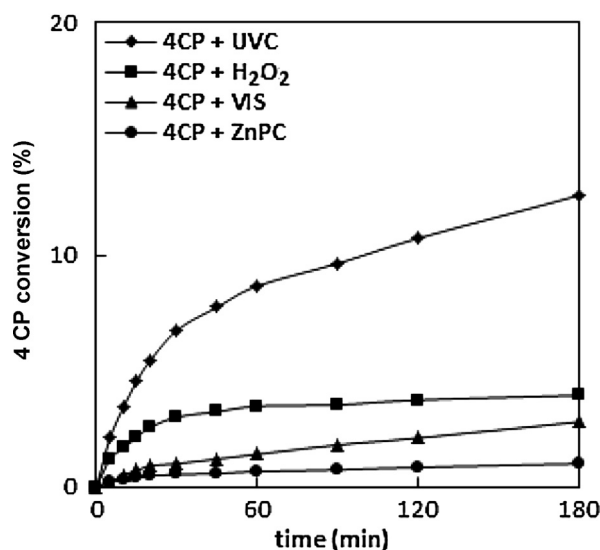


Fig. 5. Comparison of 4-CP degradation for the series of blank experiments.

be observed for the direct photolysis induced by UV-C irradiation at 254 nm. The achieved conversion was ~12% after 180 min. Much lower conversion of 4% was observed when 4-CP was oxidized with hydrogen peroxide without the UV-C irradiation. Hydrogen peroxide belongs to oxidizing agents and it is capable of partial oxidation of 4-CP (see Table 1). The lowest conversion of 4-CP (less than 1%) was observed when employing ZnPC under dark conditions. The PC itself is incapable of 4-CP oxidation because no photons were introduced thus the singlet oxygen could not be generated (the ~1% conversion can be referred to as analytical error). Direct photolysis of 4-CP, without ZnPC, achieved a conversion level of ~2%. That is due to full emission spectra of the lamps. The main irradiation peak is located at 630–670 nm, however minor emitting peak can be found in the UV area and this is responsible for the minor 4-CP direct photolysis.

3.2. Optimization experiments

Once blank experiments were performed, it was necessary to carry out a series of optimization tests. These were based on inspecting the sensitivity of both reaction systems to various process parameters (flow rate, intensity of irradiation, concentration of ZnPC, H₂O₂, reaction mixture volume). All the optimized parameters can be found in Table 2.

The flow rate range was determined by the maximum pump output (25 l min⁻¹) whilst the minimum was set by the flow rate required to prevent clogging of the pump (5 l min⁻¹). However, the flow rate range was limited by the type of pump. It was determined that the flow rate revealed only negligible influence on the reaction rates and the achieved apparent quantum yields.

The intensity of irradiation was varied by controlling the number of lamps under operation (2 to 12, 8 lamps were identified as optimal). The reaction mixture volume was optimized to 40 l and the initial 4-CP concentration was 0.5 mmol l⁻¹ (~59 ppm of TOC). It must be emphasized that both reaction systems allowed operations up to the reaction volume 100 l.

Optimal concentration of ZnPC was determined at 0.01 mmol l⁻¹. Lower ZnPC concentrations lead to lower reaction rates whilst higher concentrations lead to dark blue coloring of the reaction mixture. Dark blue color prevented an effective contact of light with the PC in the whole volume of the reaction mixture. It was found that the darker the solution was the lower was the observed reaction rate because the solution itself acted as an optical filter. Concentration of hydrogen peroxide 12.5 mmol l⁻¹ and 300 min of the residence time were identified as optimal. The reaction rate was also very low at neutral pH. The optimal pH value was determined at 10 [12].

The level of the phthalocyanine concentration was optimized to achieve the highest reaction rate. The finally used concentration (0.01 mmol l⁻¹) was the limit above which the reaction did not already proceed at higher rates.

The concentration employed for hydrogen peroxide reflects more inputting variables. It must be emphasized that the overall economy balance was the major indicator. It included the amount of consumed hydrogen peroxide, its concentration, rate of dosing, and obviously also the energy used for its photochemical splitting. The tested concentration range for hydrogen peroxide was 1–15 mmol l⁻¹ h⁻¹. Higher concentration (above the optimal level) may comprise the reaction rate increase, but due to its price, and more energy needed for its photoinduced reactions, it leads to higher cost per one processed liter of water.

3.3. Comparison tests/UV–VIS

In Fig. 6 on the left, we can observe absorption changes for the VIS/ZnPC system plotted as function of time. It can be seen again

the main absorption peaks below 300 nm progressively change during the reaction into one main maximum outside the plotted area indicating the formation of reaction intermediates. The decrease of absorbance below 300 nm was not achieved. The two characteristic absorption bands at 630 and 680 nm could be assigned to the dimmer and monomer of ZnPC, respectively [8]. They evidence for sufficient stability of the used ZnPC under experimental conditions.

Similar changes of absorption spectra can be observed also on the right part of Fig. 6 referring to the UV-C/H₂O₂ reaction system. We can recognize the main characteristic absorption maxima below 300 nm, namely at 200, 220 and 280 nm at the beginning of reaction. As the reaction progressed it was obvious that all the absorption peaks were decreasing. The secondary increase of absorption at 250 nm with maximum outside the plotted area indicated formation of reaction intermediates. As they were progressively decomposed their absorbance was also decreasing.

Fig. 7 shows the effect of 4-CP initial concentration. The left part describes it again for the VIS/ZnPC system with constant concentration of ZnPC, namely 1 × 10⁻⁵ mol l⁻¹. The highest conversion for 4-CP oxidation, and nearly complete removal (94%) after reaction time of 300 min, was found for the starting concentration of 0.5 mmol l⁻¹. Higher concentrations of 1 mmol l⁻¹, 1.5 mmol l⁻¹, and 2 mmol l⁻¹ reveal conversions of 56%, 42% and 28%, respectively therefore the reaction time needed for 4-CP complete removal will be significantly higher.

On the right the influence of 4-CP initial concentration on its removal rate for UV-C/H₂O₂ system is shown. The H₂O₂ dosing rate (30% solution) was kept constant at 2.5 mmol l⁻¹ h⁻¹. The reaction time needed for oxidation of 4-CP increased progressively with its increasing concentration. Complete 4-CP oxidation was achieved in 60 min for the initial concentration of 0.5 mmol l⁻¹. For concentrations 1 mmol l⁻¹, 1.5 mmol l⁻¹, and 2 mmol l⁻¹ the reaction times needed to be raised to 120 min, 150 min, and 180 min, respectively in order to achieve complete 4-CP conversion. Lower reaction rates at higher concentrations could be attributed to the competition among 4-CP molecules and many reaction intermediates for the generated active species (OH• and ¹O₂) [27].

3.4. Comparison tests/TOC

Both chosen methods use strong oxidizing agents capable to mineralize 4-CP and reaction intermediates to H₂O, CO₂, and HCl. Left part of Fig. 8 shows degree of TOC removal for various initial TOC content for VIS/ZnPC system. It is obvious that increasing initial TOC content lead to lower degree of TOC removal. Observed degrees of TOC removal were 29%, 21%, 15% and 10% for initial contents of 59 mg l⁻¹, 119 mg l⁻¹, 165 mg l⁻¹ and 222 mg l⁻¹, respectively. Lower efficiency of the TOC removal was expected because the corresponding 4-CP conversions (Fig. 7) for the ZnPC system were identified lower than for UV-C/H₂O₂ system. The degree of TOC removal for higher concentrations appeared to be sensitive to initial TOC concentration. The formation of oxidative species seemed to be decreasing by increasing the initial TOC content. With higher concentration of reaction intermediates less portion of light would be available for the oxidative species generation.

Right part of Fig. 8 shows corresponding degrees of TOC removal for the UV-C/H₂O₂ system. It is obvious that for initial TOC content of 59 mg l⁻¹ a 100% degree of removal was achieved during the reaction time of 300 min but more than 95% conversion was observed after 180 min of the experimental run. Higher levels indicate lower degrees of TOC removal: concentration of 119 mg l⁻¹ reveals about 78%, 165 mg l⁻¹ and 222 mg l⁻¹ show 55% and 32%, respectively. TOC removal is mainly dependent on the H₂O₂ dosage. It can be considered that higher degree of TOC removal would be achieved with prolonged reaction time and higher dosing rate. It is obvious

Table 2
Summary of optimization experiments.

| Parameter | Optimization range | ZnPC/VIS system Optimized values | UV-C/H ₂ O ₂ system Optimized values |
|---|--|----------------------------------|--|
| Flow rate | 5–25 l min ⁻¹ | 25 l min ⁻¹ | 25 l min ⁻¹ |
| Intensity of irradiation | 180–1080 mW cm ⁻² 150–900 mW cm ⁻² | 600 mW cm ⁻² | 720 mW cm ⁻² |
| Reaction mixture volume | 10–100 l | 40 l | 40 l |
| 4-CP initial concentration | 0.1–2 mmol l ⁻¹ | 0.5 mmol l ⁻¹ | 0.5 mmol l ⁻¹ |
| H ₂ O ₂ concentration | 1–15 mmol l ⁻¹ h ⁻¹ | n/a | 2.5 mmol l ⁻¹ h ⁻¹ |
| pH of reaction solution | 7–12 | 10 | n/a |
| ZnPC concentration | 0.0001–1 mmol l ⁻¹ | 0.01 mmol l ⁻¹ | n/a |

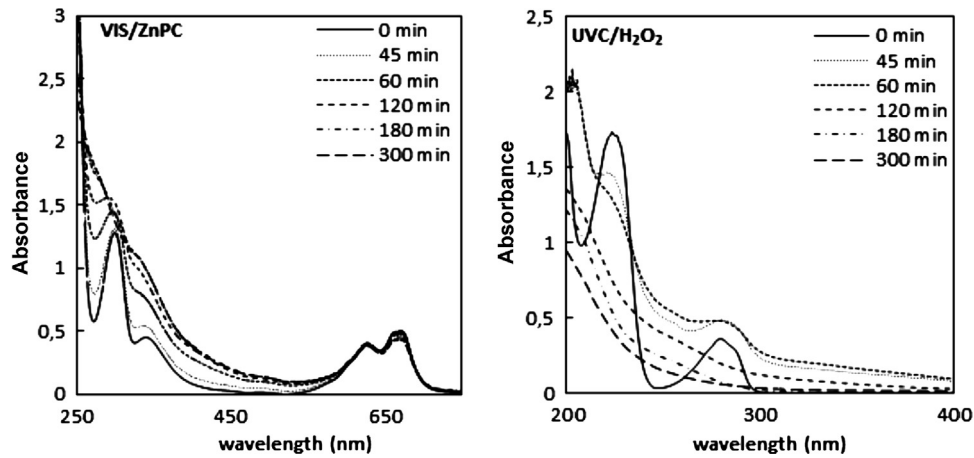


Fig. 6. Comparison of spectral changes.

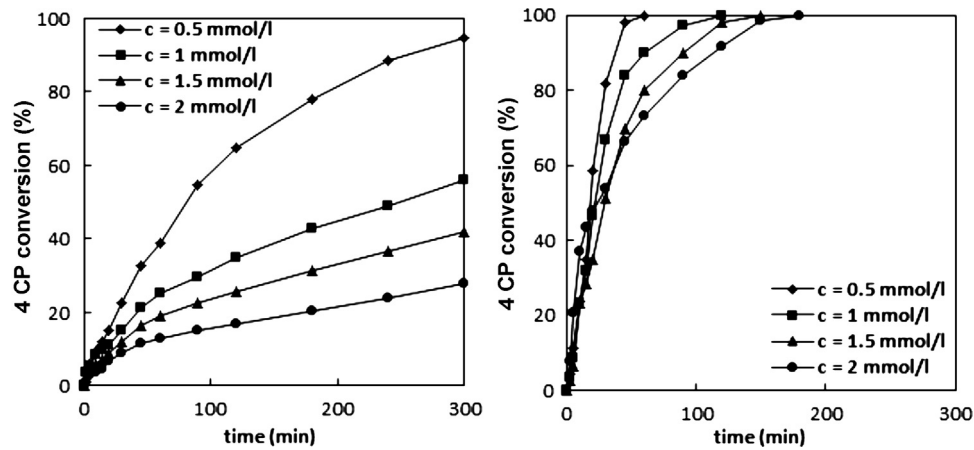


Fig. 7. The influence of 4-CP initial concentration; left – degradation with constant ZnPC concentration, right – degradation with constant H₂O₂ continuous dosing.

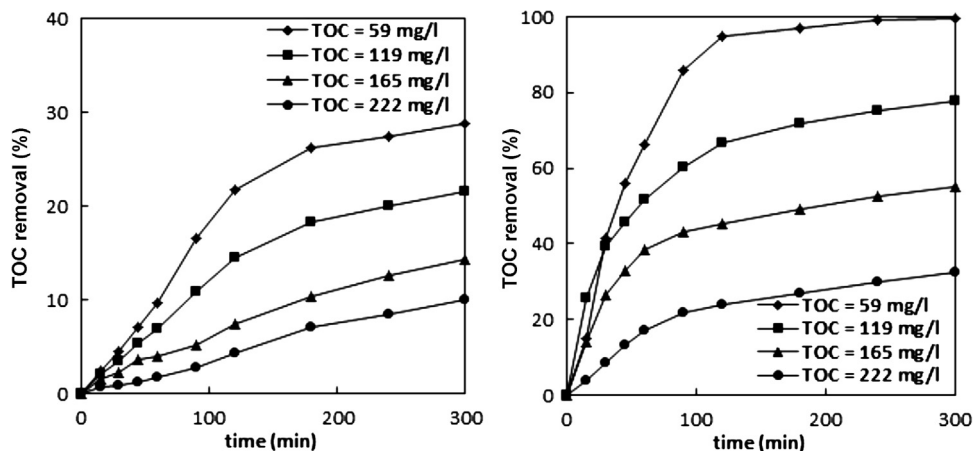


Fig. 8. The influence of initial TOC; left – VIS/ZnPC system, right – UV-C/H₂O₂ system.

Table 3
Rate constants and apparent quantum yields.

| 4-CP concentration (mmol l ⁻¹) | VIS/ZnPC system | | UV-C/H ₂ O ₂ system | |
|--|----------------------------------|----------------------------|---|----------------------------|
| | Rate constant (s ⁻¹) | Apparent quantum yield (%) | Rate constant (s ⁻¹) | Apparent quantum yield (%) |
| 0.5 | 0.015 | 0.054 | 0.141 | 0.516 |
| 1 | 0.016 | 0.058 | 0.076 | 0.278 |
| 1.5 | 0.013 | 0.047 | 0.068 | 0.249 |
| 2 | 0.009 | 0.043 | 0.039 | 0.142 |

Table 4
Economical balance estimations.

| | VIS/ZnPC system | | UV-C/H ₂ O ₂ system | |
|--------------------------|---|---|---|---|
| | Consumption per 1 m ³ of water | Price [EUR] per 1 m ³ of water | Consumption per 1 m ³ of water | Price [EUR] per 1 m ³ of water |
| Electricity | 75 kWh | 11.54 | 10 kWh | 1.53 |
| Hydrogen peroxide | n/a | n/a | 1000 ml | 0.35 |
| Zn Phthalocyanine | 4.1 kg | 0.47 | n/a | n/a |
| Photoreactor maintenance | | 0.02 | | 0.08 |
| Operating cost | | 12.03 | | 1.96 |

that UV-C/H₂O₂ system reveals significantly higher efficiency in TOC removal.

It should be emphasized again the technologies are identical regarding their constructions, hydrodynamics, sampling, data evaluation, etc. In the first one (VIS/ZnPC) visible light is used to produce singlet oxygen species. They are very reactive, but of course, also very different from the species generated by direct hydrogen peroxide UV-C photolysis (the second system). However, we do believe that due to careful optimization the systems are in the overall sense comparable.

3.5. Kinetic analysis and apparent quantum yields

The kinetics of 4-CP oxidation was determined with respect to optimized conditions. Rate constants were calculated according the equations (3) and (4), apparent quantum yields were evaluated using equations (7) and (8). Reaction of chlorophenols with hydroxyl radicals and singlet oxygen are usually described with pseudo-first order kinetics [28–31]. Experimental data fitted the pseudo-first reaction model satisfactorily ($p < 0.05$) using the ERA software. The kinetic data are summarized in Table 3.

In the UV-C/H₂O₂ system we could observe that the rate constant was systematically decreasing with increasing the initial concentration of 4-CP, while hydrogen peroxide dosing rate was kept at the constant level. The decreasing value of the rate constant indicates better utilization of hydroxyl radicals for oxidations, thus side reactions occur at less extent. Obviously higher rate constant would be observed with higher H₂O₂ dosing rate. The VIS/ZnPC system reveals lower rate constants and lower apparent quantum yields. These findings are consistent with lower 4-CP conversion and lower TOC removal during the oxidation process. The rate constants and apparent quantum yields also reveal some decreasing tendency within the tested range of initial 4-CP concentration as observed in the UV-C/H₂O₂ system.

The economy balance of water treatment in both oxidation units is based on rough estimation of energy consumption for lamps and pump supply, and costs of the used chemicals. The price is calculated for the contaminated water with concentration of 55 mg l⁻¹ containing TOC, mainly from 4-CP contamination. The used price of electricity is 0.15 EUR/kWh. The unit costs of electricity for both technologies are identical. The total price of electricity is significantly higher for VIS/ZnPC system because longer reaction time is needed for effective treatment of contaminated water. Price of ZnPC is 0.12 EUR per gram. The total process cost of decontamination using VIS/ZnPC unit is 12.03 EUR per 1 m³ of contaminated

water. The wholesale price of hydrogen peroxide solution (35%) is 0.35 EUR per liter. That total process cost in this system is 1.96 EUR per 1 m³ of contaminated water. The difference is clearly evident (Table 4).

4. Conclusion

Photocatalytic degradations of 4-chlorophenol in VIS/ZnPC semi-pilot scale system was studied. For these purposes a reaction unit was designed and constructed as tubular reactor working in differential mode. The system optimization was carried out and the process was compared with the commonly used technology utilizing UV-C/H₂O₂, and carried out in identical technical arrangement. The comparison of optimized processes was performed for several indicators: 4-CP conversion, degree of TOC removal, rate constants, apparent quantum yields and economical evaluation. 4-CP conversion and TOC removal is highly dependent on PC concentration, as well as on H₂O₂ concentration and both indicators showed lower efficiency for the VIS/ZnPC system. Rate constants and apparent quantum yields are 4-CP concentration sensitive and systematically decrease with increasing the 4-CP concentration. For these indicators, VIS/ZnPC system showed again lower values; rate constant is approx. 10 times lower. Operating cost is significantly higher for VIS/ZnPC system as consequence of low reaction rate and higher time needed for the total oxidation of 4-CP.

Acknowledgement

Financial support of Technology Agency of the Czech Republic (project no. TA03010548) is gratefully acknowledged. Additional financial support from the ECOP (The Education for Competitiveness Operational Programme; Grant No. CZ.1.07/2.2.00/28.0205) and from the Internal Grant Agency of the University of Jan Evangelista Purkyně in Usti nad Labem is gratefully acknowledged.

References

- [1] S.M. Borghei, S.N. Hosseini, Chem. Eng. J. 139 (2005) 482–488.
- [2] J. Cerny, M. Karaskova, J. Rakusan, S. Nespurek, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 210 (2010) 82–88.
- [3] M.D. Maree, N. Kuznetsova, T. Nyokong, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 140 (2001) 117–125.
- [4] A.B. Ormond, H.S. Freeman, Dyes Pigm. 96 (2013) 440–448.
- [5] M.Y. Ghaly, G. Härtel, R. Mayer, R. Haseneder, Waste Manage. 21 (2001) 41–47.
- [6] A.A. Burbano, D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, T.L. Richardson, Water Res. 39 (2005) 107–118.

- [7] P. Kluson, M. Drobek, S. Krejčíková, J. Krysa, A. Kalaji, T. Cajthaml, J. Rakusan, *Appl. Catal. B: Environ.* 80 (2008) 321–326.
- [8] P. Kluson, M. Drobek, A. Zsigmond, J. Baranyi, P. Bata, S. Zarubova, A. Kalaji, *Appl. Catal. B: Environ.* 91 (2008) 51–59.
- [9] P. Kluson, M. Drobek, A. Kalaji, S. Zarubova, J. Krysa, J. Rakusan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 199 (2008) 267–273.
- [10] M.P. Pond, B.B. Wenke, M.R. Preimesberger, S.L. Rice, J.T.J. Lecomte, *Chem. Biodiv.* 9 (2012) 1703–1717.
- [11] M. Sugishima, Y. Kitamori, M. Noguchi, T. Kohchi, K. Fukuyama, *J. Mol. Biol.* 389 (2009) 276–387.
- [12] P. Kluson, M. Drobek, T. Strasak, J. Krysa, M. Karaskova, J. Rakusan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 272 (2007) 213–219.
- [13] T.B. Ogunbayo, E. Antunes, T. Nyokong, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 334 (2011) 123–129.
- [14] R. Gerdes, D. Wöhrle, W. Spiller, G. Schneider, G. Schulz-Ekloff, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 111 (1997) 65–74.
- [15] T.C. Oldham, D. Phillips, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 55 (2000) 16–19.
- [16] K. Ozoemena, N. Kuznetsova, T. Nyokong, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 139 (2001) 217–224.
- [17] B. Agboola, K. Ozoemena, T. Nyokong, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 248 (2006) 84–92.
- [18] K. Lang, J. Mosinger, D. Wagnerova, *Chem. Listy* 99 (2005) 211–221.
- [19] J.H. Baxendale, J.A. Wilson, *Trans. Farad. Soc.* 16 (1995) 344–356.
- [20] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Catal. Today* 53 (1999) 51–59.
- [21] Y. Ogata, K. Tomizawa, K. Takagi, *Can. J. Chem.* 59 (1981) 14–18.
- [22] S. Guittonneau, J. de Laat, M. Dore, J.P. Duguet, C. Bonnel, *Rev. Sci. Edu.* 1 (1988) 35–54.
- [23] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671–698.
- [24] P. Kluson, M. Drobek, A. Kalaji, M. Karaskova, J. Rakusan, *Res. Chem. Intermed.* 35 (2009) 103–116.
- [25] P. Zamostny, Z. Belohlav, *Comput. Chem.* 23 (1999) 479–485.
- [26] L. Dusek, *Chem. Listy* 104 (2010) 846–854.
- [27] E. Lipczynska-Kochany, R.J. Bolton, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 259–262.
- [28] S. Antonaraki, E. Androulaki, D. Dimotikali, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 191–197.
- [29] M. Hügül, R. Apak, S. Demirci, *J. Hazard. Mater. B* 77 (2000) 193–208.
- [30] P.G. Tratnyek, V.G. Hoigne, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1596–1607.
- [31] M. Czaplicka, *J. Hazard. Mater.* 134 (2006) 45–59.

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012-830**
(22) Přihlášeno: **23.11.2012**
(40) Zveřejněno: **08.01.2014**
(Věstník č. 2/2014)
(47) Uděleno: **27.11.2013**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **08.01.2014**
(Věstník č. 2/2014)

(11) Číslo dokumentu:

304 222

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C02F 1/58 (2006.01)
C02F 1/72 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

US 4806514 A.

P. Kluson, M. Drobek, T. Strasak, J. Krysa, M. Karaskova, J. Rakusan, „Sulphonated phthalocyanines as effective oxidation photocatalysts for visible and UV light regions“, J. Mol. Catal. A, 272 (2007), p. 213-219; P. Kluson, M. Drobek, S. Krejčíková, J. Krysa, A. Kalaji, T. Cajthaml, J. Rakusan, „Molecular structure effects in photodegradation of phenol and its chlorinated derivatives with phthalocyanines“, Appl. Catal. B: Environ., 80 (2008), p. 321-326.

(73) Majitel patentu:

DEKONTA a.s., Stehelčevy, CZ
Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha 6 -
Suchbát, CZ

(72) Původce:

Žebrák Radim Mgr. Ph.D., Ostrava, CZ
Wimmerová Lenka Ing. Ph.D., Libčice nad Vltavou, CZ
Mašín Pavel Ing., Praha 6 - Vokovice, CZ
Klusoň Petr Doc. Dr. Ing., Praha 4, CZ
Krystyník Pavel Ing., Most, CZ
Domín Tomáš, Mimoň, CZ
Hejda Stanislav Ing., Česká Lípa, CZ

(74) Zástupce:

PatentCentrum Sedlák a Partners s.r.o., Ing. Jiří Sedlák,
Husova 5, České Budějovice, 37001

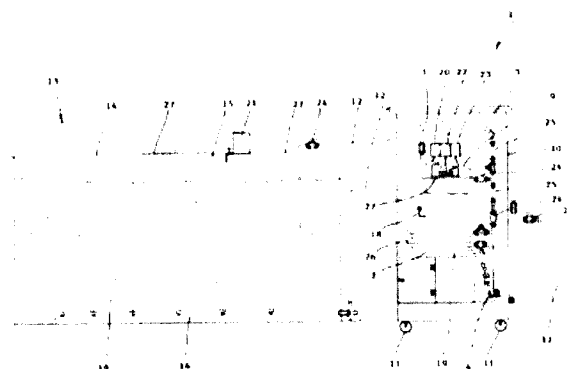
(54) Název vynálezu:

**Zařízení pro dekontaminaci odpadní vody s
obsahem rozpuštěných organických látek**

(57) Anotace:

Zařízení (1) pro dekontaminaci odpadní vody s obsahem rozpuštěných organických látek, spočívající v degradaci a mineralizaci organických látek singletním kyslíkem, za přítomnosti fotosenzitizátoru tvořeného sulfonovaným ftalocyaninem s centrálním kovem ze skupiny Al, Si, Zn, zahrnuje zásobní nádrž (2), oběhové potrubí (3), oběhový prostředek (4), fotochemický reaktor (5), který obsahuje transparentní trubici (6), alespoň čtyři protilehle uspořádané zářivky (7) vně trubice (6) emitující polychromatické světlo o vlnových délkách v intervalu od 620 do 740 nm a obvodový plášť (8) s reflexní vnitřní stěnou. Zařízení (1) dále obsahuje první prostředek (20) pro dávkování fotosenzitizátoru tvořeného alespoň jedním ve vodě rozpustným sulfonovaným ftalocyaninem s centrálním kovem ze skupiny Al, Si, Zn do zásobní nádrže (2) a odbočovací potrubní větve (9) připojenou k oběhovému potrubí (3) před vstupem do fotochemického reaktoru (5). Zařízení (1) lze rozebiratelně propojit s externí retenční nádrží (13), ve které je započat proces dílčí dekontaminace směsi (19) vzniklé smícháním kontaminované odpadní vody s fotosenzitizátorem přidaného z druhého

prostředku (21) pro dávkování fotosenzitizátoru tvořeného alespoň jedním ve vodě rozpustným sulfonovaným ftalocyaninem s centrálním kovem ze skupiny Al, Si, Zn do retenční nádrže (13).



CZ 304222 B6

Zařízení pro dekontaminaci odpadní vody s obsahem rozpuštěných organických látek

Oblast techniky

5

Vynález se týká zařízení pročištění odpadní vody kontaminované rozpuštěnými organickými látkami.

10

Dosavadní stav techniky

Pro dekontaminaci odpadní vody s rozpuštěnými organickými látkami ze skupiny alifatické a aromatické uhlovodíky, nitro a amino sloučeniny, organické kyseliny, fenoly a chlorfenoly, nitrobenzeny, alkoholy, ketony, aldehydy, chlorované uhlovodíky, mléčné bílkoviny a cukry se zpravidla používají silná oxidační a redukční činidla, např. peroxid vodíku, organické hydroperoxydy, kyslík, ozon, manganistan draselný, chlorečnany a chloristany a dále mnoho sekundárních aktivních forem, jakými jsou například hydroxylové radikály, superoxidové radikály a singletní kyslík, která mají i doprovodný dezinfekční efekt.

20

Zmíněná činidla vznikají různorodou fyzikálně-chemickou aktivací primárního činidla, například ozářením oxidu titaničitého, oxidu ceričitého nebo oxidu zinečnatého světlem příslušné vlnové délky, nebo rozkladem peroxidu vodíku vystavením UV-C záření.

25

Jednoznačně nejefektivnějším remediačním postupem založeným na oxidačním procesu je metoda využívající rozklad peroxidu vodíku zdrojem silného UV-C záření. Vzniká takto řada činitel, především však hydroxylových radikálů, které pro svou reakci s naprostou většinou známých organických látek takřka nevyžadují aktivaci energii, z čehož vyplývá schopnost rozložit v krátkém čase velmi široké spektrum organických látek až na primární produkty.

30

Nevýhody výše popsaného způsobu spočívají v tom, že používané UV-C záření, které je mimořádně nebezpečné, představuje velké riziko v případě nehody nebo neodborné manipulace. Dále je to nutnost pracovat s velmi citlivou křemennou trubicí v samotném místě ozařování čištěné vody, kde dochází k rozkladu peroxidu. Křemenná trubice je drahá, křehká a citlivá na přítomnost mnoha iontů, především Fe, Mn a Mg, které svojí přítomností v čištěné vodě zkracují její dobu životnosti. Také životnost UV-C světelných zdrojů je při potřebě zajištění konstantního výkonu krátká, což vede k vysokým nákladům.

35

Poslední nevýhoda výše uvedeného řešení spočívá v tom, že používaný peroxid vodíku je velmi agresivní chemickou látkou, schopnou zničit zrak, poleptat pokožku, sliznice, atd.

40

Další známé řešení degradace kontaminantů je popsáno v patentovém dokumentu EP 0 676 238. Patentová přihláška chrání složení a strukturu některých ftalocyaninů s centrálním kovem ze skupiny Fe, Co, Cu, Ru, Cr, a dále jejich aplikaci pro rozklad organických hydroperoxidů. Nevýhoda řešení z patentové přihlášky spočívá v tom, že výše uvedené látky pracují pouze při vysokých teplotách, mají úzké spektrum použití a jejich využívání je příliš nákladné při aplikaci ve větších objemech.

45

V jiné patentové přihlášce WO 95/15 215 A1 je popsán způsob oxidace thiolů, merkaptanů a podobných siřných sloučenin v odpadních plynech průchodem přes katalytickou vrstvu tvořenou vybranými kovovými ftalocyaniny (Co, Fe, Zn, Mn) ukotvených na vhodných nosičích. Předmětem ochrany je proces oxidace merkaptanů na organické disulfidy účinkem zmíněných kovových ftalocyaninů včetně vhodných nosičů. Nevýhoda popsaného řešení spočívá v tom, že jej nelze aplikovat při čištění odpadních vod.

50

V další patentové přihlášce WO 2004/089 525 A2 je představen fotokatalyzátor na bázi TiO_2 s naneseným ftalocyaninem Zn, který dokáže absorbovat záření, včetně návrhu experimentálních aplikací k čištění kontaminovaných vod. Nevýhoda řešení spočívá v tom, že se jedná pouze o laboratorní aplikace, které nejsou schopny pokrýt potřeby průmyslového odvětví z důvodu vysokých nákladů k provádění tohoto způsobu.

Další patentová přihláška CN 101804361 A popisuje způsob nanášení kovových ftalocyaninů na povrch speciálních sorbentů např. molekulových sít. Mezi udávané přednosti patří pevný fixace kovových ftalocyaninů na povrchích absorbentu a nezávislost použití fotokatalyzátoru na pH čištěné odpadní vody. Nevýhoda popsaného řešení spočívá v tom, že pro větší objemy čištěné vody je provádění tohoto způsobu velice nákladné.

Nevýhody výše popsaných řešení spočívají v tom, že jsou určeny převážně pro laboratorní podmínky, případně malé objemy odpadních vod. Využívání peroxidu vodíku jako prekurzoru pro dekontaminaci větších objemů odpadních vod přináší jisté nevýhody v tom, že peroxid vodíku je látka se silnými oxidačními účinky, potenciálně nebezpečná pro zdraví člověka a životní prostředí. Úplný rozklad peroxidu vodíku lze dosáhnout působením zdravotně závadného UV-C záření, ovšem při nedostatečně provedeném procesu dekontaminace zůstávají v čištěné vodě volné molekuly peroxidu vodíku, které mohou působit toxicky vůči vodním organismům a ekosystémům (mohou napadat jejich buněčnou stavbu).

Úkolem vynálezu je vytvořit zařízení pro dekontaminaci odpadní vody s obsahem rozpuštěných organických látek, které by umožňovalo kontinuální čištění velkých objemů odpadních vod, bylo by levné, jeho provoz by byl efektivní a mělo by vysokou účinnost.

Podstata vynálezu

Vytčený úkol je vyřešen vytvořením zařízení podle předloženého vynálezu. Zařízení využívá známého principu, spočívajícího v degradaci a následné mineralizaci organických látek singletním kyslíkem, za přítomnosti fotosenzitizátoru tvořeného alespoň jednou ve vodě rozpustnou látkou ze skupiny ftalocyaninů s centrálním kovem.

Zařízení pro dekontaminaci odpadní vody s obsahem rozpuštěných organických látek podle vynálezu, zahrnuje zásobní nádrž, oběhové potrubí s odbočovací potrubní větví, oběhový prostředek pro cirkulaci čištěné směsi, první prostředek pro dávkování fotosenzitizátoru tvořeného alespoň jedním ve vodě rozpustným sulfonovaným ftalocyaninem s centrálním kovem ze skupiny Al, Si, Zn do zásobní nádrže a fotochemický reaktor, který obsahuje transparentní trubici pro průchod čištěné odpadní vody, alespoň jednu zářivku emitující polychromatické světlo o vlnových délkách v rozmezí od 620 do 740 nm uspořádanou vně transparentní trubice a obvodový plášť s reflexní vnitřní stěnou.

Podstata zařízení spočívá v tom, že je uspořádáno na nosné konstrukci opatřené koly pro jeho mobilitu, a zásobní nádrž je s možností rozebíratelného spojení propojena propojovacím potrubím s externí retenční nádrží, přičemž retenční nádrž je opatřena druhým prostředkem pro dávkování fotosenzitizátoru tvořeného alespoň jedním ve vodě rozpustným sulfonovaným ftalocyaninem s centrálním kovem ze skupiny Al, Si, Zn, a dále je retenční nádrž uzpůsobena pro přístup světla k uložené směsi odpadní vody a fotosenzitizátoru.

V retenční nádrži, která umožňuje přístup světla k zadržené vodě, dojde po přidání fotosenzitizátoru v průběhu času k poklesu koncentrace kontaminantů a v důsledku toho mobilní část zařízení s fotoreaktorem potřebuje méně času k úplné dekontaminaci zadrženého objemu kontaminované vody. Díky mobilitě zařízení je možné jej připojit vždy k retenční nádrži se zadrženou vodou s nejnižší mírou koncentrace kontaminace, která začne být kompletně dekontaminována. Mezitím

průběžně poklesne míra kontaminace ve vodách v ostatních retenčních nádržích a tím se zvedá efektivita procesu čištění kontaminovaných vod.

5 Ve výhodném provedení zařízení podle vynálezu je hladina směsi v retenční nádrži vystavena dennímu světlu. Proces dílčí dekontaminace začne probíhat u hladiny směsi zadržené v retenční nádrži a tím se snižuje míra koncentrace kontaminace.

10 V dalším výhodném provedení zařízení podle vynálezu je retenční nádrž opatřena krytem, přičemž uvnitř retenční nádrže je uspořádán alespoň jeden zdroj polychromatického umělého světla o vlnových délkách v rozmezí od 620 do 740 nm. I v tomto provedení se zkracuje čas pro dekontaminování celého objemu směsi, a to výrazněji než u použití denního světla, neboť dílčí dekontaminace probíhá i v noci.

15 Také je výhodné provedení zařízení podle vynálezu, pokud je retenční nádrž opatřena aeračním zařízením pro čerení směsi čištěné odpadní vody a fotosenzitizátoru. Provzdušňování vede k lepšímu promíchávání směsi a zároveň ve směsi zvyšuje obsah kyslíku pro efektivnější proces dekontaminace.

20 V jiném výhodném provedení zařízení podle vynálezu je na výstupu čištěné směsi ze zařízení uspořádán odlučovač fotosenzitizátoru ze směsi.

25 Rovněž je výhodné, pokud je v zásobní nádrži uspořádáno alespoň jedno měřicí čidlo ze skupiny čidel pro měření teploty, pH, vodivosti a oxidačně redukčního potenciálu čištěné směsi. Měřeními aktuálních veličin lze proces dekontaminace optimalizovat tak, aby trval jen dobu nezbytně nutnou.

30 V neposlední řadě je výhodné provedení zařízení podle vynálezu, ve kterém je zařízení opatřeno třetím prostředkem pro dávkování rozpustného sulfonovaného ftalocyaninu s centrálním kovem Fe a čtvrtým prostředkem pro dávkování peroxidu vodíku do čištěné vody bez přístupu denního a umělého světla. V případě, že okolnosti znemožní zařízení pracovat způsobem podle vynálezu, je možné použít k dekontaminaci radikály vzniklé rozkladem peroxidu vodíku za pomoci ftalocyaninu s vázaným centrálním kovem Fe. Aby nedocházelo k nežádoucímu rozkladu peroxidu vodíku na neúčinné látky, je nezbytné proces dekontaminace ochránit před působením světla.

35 Výhody zařízení pro dekontaminaci odpadní vody s obsahem rozpuštěných organických látek podle vynálezu spočívají zejména v tom, že degradace a mineralizace širokého spektra organických látek rozpustných v odpadní vodě, která je zadržena v retenční nádrži a která je následně odčerpávána k úplné dekontaminaci uvnitř mobilního fotochemického reaktoru, částečně započne již v retenční nádrži, a to vede k tomu, že doba potřebná pro úplnou dekontaminaci celého objemu vody zadržené v retenční nádrži je zkrácena, a dále že je zařízení mobilní, obsluha zařízení je bezpečná, zařízení lze rozebíratelně propojit s jinou externí retenční nádrží a nakonec lze zařízení také použít i k dekontaminaci pomocí peroxidu vodíku.

45 Přehled obrázků na výkresech

50 Vynález bude blíže objasněn pomocí výkresů, na kterých obr. 1 představuje pohled na zadní stranu zařízení připojeného k externí retenční nádrži, obr. 2 vyobrazuje pohled na přední stranu zařízení připojeného k retenční nádrži, obr. 3 zobrazuje perspektivní pohled na řez fotochemickým reaktorem a obr. 4 vyobrazuje příčný řez fotochemickým reaktorem.

Příklady provedení vynálezu

Rozumí se, že dále popsané a zobrazené konkrétní příklady uskutečnění vynálezu jsou představovány pro ilustraci, nikoli jako omezení příkladů provedení vynálezu na uvedené případy. Odborníci znalí stavu techniky najdou nebo budou schopni zjistit za použití rutinního experimentování větší, či menší počet ekvivalentů ke specifickým uskutečněním vynálezu, která jsou zde speciálně popsána. I tyto ekvivalenty budou zahrnuty v rozsahu následujících nároků na ochranu.

Zařízení 1 pro dekontaminaci odpadní vody s obsahem rozpuštěných organických látek sestává z celoplastové nosné konstrukce 10, která může být vhodným způsobem vyztužena a opatřena pojezdovými koly 11. Na zadní části nosné konstrukce 10 je umístěna plastová zásobní nádrž 2 o objemu 100 l, oběhový prostředek 4, který je tvořen odstředivým čerpadlem, regulační ventily 24 a dva průtokoměry 25. Všechny tyto komponenty jsou propojeny oběhovým potrubím 3, které na přední části nosné konstrukce 10 ústí do fotochemického reaktoru 5. Dále jsou na zadní straně nosné konstrukce 10 uspořádány první prostředek 20 pro dávkování fotosenzitizátoru tvořeného alespoň jedním ve vodě rozpustným ftalocyaninem s centrálním kovem ze skupiny Al, Si, Zn, třetí prostředek 22 pro dávkování rozpustného sulfonovaného ftalocyaninu s centrálním kovem Fe a čtvrtý prostředek 22 pro dávkování peroxidu vodíku do zásobní nádrže 2. Prostředky 20, 22, 23 pro dávkování jsou plastové odměrné nádoby propojené se zásobní nádrží 2. V jiných nevyobrazených příkladech provedení mohou být prostředky 20, 22, 23 tvořeny např. skleněným odměrným válcem, ze kterého se chemické látky dávkují vylitím svého objemu do zásobní nádrže 2, nebo jsou tvořeny potrubními koncovkami ústícími do zásobní nádrže 2, ke kterým lze rozebíratelně připojit pumpu s externím zásobníkem chemických látek.

Oběhové potrubí 3 je na zadní straně nosné konstrukce 10 také vybaveno odbočovací potrubní větví 9, která je propojena se zásobní nádrží 2. Zásobní nádrž 2 je opatřena sdruženým měřicím čidlem 18 pro měření pH, vodivosti, teploty a oxidačně redukčního potenciálu čištěné směsi 19.

Na zadní straně nosné konstrukce 10 je k zásobní nádrži 2 dále připojena dělená pomocná nádrž 26 o objemu 10 l, která je vybavena nevyobrazeným dávkovacím čerpadlem, pro možnost střídavého dávkování dvou různých roztoků přídavných chemikálií, jako jsou např. NaOH či HCl.

Na přední straně nosné konstrukce 10 jsou uspořádány fotochemický reaktor 5, monitorovací jednotka 28 a vzorkovací místo 29. Fotochemický reaktor 5 sestává z deseti zářivek 7 emitujících polychromatické světlo vlnové délky v rozpětí 620 až 740 nm uspořádaných do prstence kolem transparentní trubice 6, vyrobené z čirého skla. Zářivky 7 jsou s výhodou opatřeny elektronickým předřadníkem, který snižuje jejich spotřebu elektrické energie. Celý fotochemický reaktor 5 je ukryt v plášti 8 z hliníkového plechu, který na vnitřní straně dobře odráží světlo. Čištěná odpadní voda protéká transparentní trubicí 6 reaktoru 5 od spodní podstavy válcového fotochemického reaktoru 5 směrem nahoru. Monitorovací jednotka 28 je tvořena elektronickým modulem vybaveným kontrolním softwarem, který sleduje proces dekontaminace směsi 19 a umožňuje uživatelský zásah do řízení intenzity osvětlení uvnitř fotoreaktoru 5 a do řízení oběhového prostředku 4. Vzorkovací místo 29 je tvořeno trojcestným ventilem, který umožňuje odběr vzorků čištěné směsi 19 z oběhového potrubí 3.

K oběhovému potrubí 3 je přes regulační ventil 24 připojen odlučovač 17, o objemu 50 l se zabudovaným nevyobrazeným plastovým roštem, na němž spočívá vrstva granulovaného aktivního uhlí o zrnitosti 4 až 8 mm a tloušťce vrstvy alespoň 50 cm pro odstranění barevnosti vycištěné směsi 19 způsobené rozpuštěnými ftalocyaniny.

Zařízení 1 je doplněno retenční nádrží 13 o objemu 5 m³ s maximální výškou hladiny 0,5 m. Retenční nádrž 13 je zhotovena z plastu (např. polypropylenu) nebo může být např. z nerezové oceli, tvar podstavy je libovolný. Dno retenční nádrže 13 je opatřeno aeračním zařízením 16 pro zajištění sycení vody vzdušným kyslíkem s pomocí nevyobrazeného zdroje tlakového vzduchu. Retenční nádrž 13 je opatřena krytem 14 s dvěma odnímatelnými poklopy 27, na kterém jsou

z vnitřní strany jako zdroje světla 15 připevněny čtyři zářivky emitující polychromatické světelné záření v rozpětí vlnových délek od 620 až do 740 nm o celkovém výkonu nejméně 120 W, jež jsou nainstalovány s dostatečnou IP ochranou. Dále je retenční nádrž 13 opatřena druhým prostředkem 21 pro dávkování fotosenzitizátoru tvořeného alespoň jedním ve vodě rozpustným ftalocyaninem s centrálním kovem ze skupiny Al, Si, Zn. Druhý prostředek 21 je plastová nádrž uzavíratelně propojená s retenční nádrží 13, nebo to může být nevyobrazený odměrný válec, kterým se nalije fotosenzitizátor do čišťené odpadní vody, anebo to může být elektronicky ovládané čerpadlo pro přečerpání fotosenzitizátoru z externího zásobníku. Retenční nádrž 13 je připojena propojovacím potrubím 12 se zařízením 1. Vstupní potrubí aeračních elementů je opatřeno regulačním ventilem 24.

Průběh dekontaminace odpadní vody v zařízení 1 bude popsán následujícími příklady.

15 Příklad 1

Do zásobní nádrže 2 je napuštěno 60 l roztoku 4-chlorfenolu o koncentraci $5 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹. Následně je prvním prostředkem 20 přidáno 0,5 l roztoku, v němž je rozpuštěno 0,5 g pevného mono až tetra sulfonovaného ftalocyaninu s centrálním kovem Al tak, aby výsledná koncentrace tohoto fotosenzitizátoru v čišťené odpadní vodě byla $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Poté je spuštěna cirkulace kontaminované směsi 19 pro dokonalou homogenizaci vstupních činidel tak, že se oběhové potrubí 3 připojené k fotochemickému reaktoru 5 uzavře regulačním ventilem 24 a směs 19 se nechá pět minut probíhat jen ze zásobní nádrže 2 odbočovací potrubní větví 9 přes oběhový prostředek 4 zpět do zásobní nádrže 2. Z pomocné nádrže 26 pro dávkování pomocných chemikálií je současně dávkován roztok NaOH o koncentraci 0,1 mol/l, dávkovacím čerpadlem do cirkulující kontaminované směsi 19 v takovém objemu, aby se vstupní hodnota pH pohybovala kolem pH = 10, neboť při hodnotě pH 10 je dekontaminace nejúčinnější pro všechny používané typy ftalocyaninů.

Po úpravě pH je kontaminovaná směs 19 vháněna oběhovým prostředkem 4 do fotochemického reaktoru 5 průtokovou rychlostí 20 l.min⁻¹, cirkulace čišťené směsi 19 je opakována takovou dobu, než je obsah rozpuštěného 4-chlorfenolu pod stanoveným limitem. V konkrétním případě byla doba čištění znečištěné směsi 19 5 hodin a účinnost odstranění 4-chlorfenolu přesahovala 90 %. Ve fotochemickém reaktoru 5 bylo během dekontaminace zapnuto všech deset zářivek 7. Následně bylo pH vyčištěné směsi 19 upraveno na hodnotu v intervalu 7 až 8 přidávkem HCl z pomocné nádrže 26. Princip je stejný jako při úpravě pH roztokem NaOH. Směs 19 se pak vypouští přes odlučovač 17 s granulovaným aktivním uhlím, který s výhodou adsorbuje ftalocyanin a zbaví tak zpracovávanou odpadní vodu zbarvení.

40 Příklad 2

Do retenční nádrže 13 je napuštěno 2000 l odpadní vody o koncentraci 4-chlorfenolu $5 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹. Následně je druhým prostředkem 21 přidáno 16 l roztoku, v němž je rozpuštěno 16 g mono až tetra sulfonovaného ftalocyaninu s centrálním kovem Al tak, aby výsledná koncentrace zmíněného fotosenzitizátoru v čišťené odpadní vodě byla $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Dále je zapnut aerační prostředek 16, při minimálním průtoku vzduchu 50 l/min a zapnuty zářivky 15. Následně se přečerpá 60 litrů čišťené směsi 19 do zásobní nádrže 2 a poté je čišťená směs 19 zpracována stejným způsobem, jak je uvedeno v příkladu 1. V čišťené směsi 19 byla upravena hodnota pH přidávkem roztoku NaOH a zajištěna opakovaná cirkulace čišťené směsi 19 přes fotochemický reaktor 5. Po snížení koncentrace rozpuštěného 4-chlorfenolu pod zákonem stanovený limit je upravena hodnota pH vyčištěné směsi 19 na 7 až 8 pomocí HCl a směs 19 je vypuštěna přes odlučovač 17. Následně je přečerpáno dalších 60 litrů vody z retenční nádrže 13 do zásobní nádrže 2 a celá procedura se opakuje do vyčerpání veškeré čišťené směsi 19 v retenční nádrži 13. V retenční nádrži 13 je však s výhodou stále zapnuta aerace i zářivky 15, díky kterým zde také

probíhá částečná dekontaminace, která s výhodou zkracuje pracovní periodu úplné dekontaminace směsi 19 v zařízení 1.

Pro některé případy dekontaminace je rovněž výhodné zajistit cirkulaci čištěné směsi 19 z retenční nádrže 13 přes zásobní nádrž 2 a fotochemický reaktor 5 zpět do retenční nádrže 13. Například při aplikaci zařízení 1 jako prostředku k čištění bazénové vody.

Průmyslová využitelnost

10

Zařízení pro dekontaminaci odpadní vody obsahující rozpuštěné organické látky podle vynálezu lze využít především u menších průmyslových provozů pro čištění technologických vod, u potravinářských provozů, u menších výroben chemických specialit, u závodů s diskontinuální výrobou a obzvláště jako zcela bezpečnou metodiku pro čištění bazénových vod.

15

P A T E N T O V É N Á R O K Y

20

1. Zařízení (1) pro dekontaminaci odpadní vody s obsahem rozpuštěných organických látek singletním kyslíkem, za přítomnosti fotosenzitizátoru tvořeného alespoň jednou ve vodě rozpustnou látkou ze skupiny sulfonovaných ftalocyaninů s centrálním kovem ze skupiny Al, Si, Zn, zahrnující zásobní nádrž (2) pro čištěnou odpadní vodu, oběhové potrubí (3) s odbočovací potrubní větví (9), oběhový prostředek (4) pro cirkulaci čištěné odpadní vody, první prostředek (20) pro dávkování fotosenzitizátoru tvořeného alespoň jedním ve vodě rozpustným sulfonovaným ftalocyaninem s centrálním kovem ze skupiny Al, Si, Zn do zásobní nádrže (2) a fotochemický reaktor (5), který obsahuje transparentní trubici (6) pro průchod čištěné odpadní vody, alespoň jednu zářivku (7) pro emisi polychromatického světla o vlnových délkách v rozmezí od 620 do 740 nm uspořádanou vně transparentní trubice (6) a obvodový plášť (8) s reflexní vnitřní stěnou, přičemž zařízení (1) je dále opatřeno prvním prostředkem (20) pro dávkování fotosenzitizátoru tvořeného alespoň jedním ve vodě rozpustným sulfonovaným ftalocyaninem s centrálním kovem ze skupiny Al, Si, Zn do zásobní nádrže (2), fotochemickým reaktorem (5) zahrnujícím alespoň čtyři protilehle uspořádané zářivky (7) emitující polychromatické světlo o vlnových délkách v rozmezí od 620 do 740 nm, a oběhovým potrubím (3) před vstupem do fotochemického reaktoru (5) propojeným s odbočovací potrubní větví (9) připojenou zpět k zásobní nádrži (2), **vyznačující se tím**, že zařízení (1) má nosnou konstrukci (10) opatřenou koly (11) a je vytvořeno jako mobilní, přičemž zásobní nádrž (2) je s možností rozebíratelného spojení propojena propojovacím potrubím (12) s externí retenční nádrží (13) pro čištění odpadní vody, a zároveň je retenční nádrž (13) opatřena druhým prostředkem (21) pro dávkování fotosenzitizátoru tvořeného alespoň jedním ve vodě rozpustným sulfonovaným ftalocyaninem s centrálním kovem ze skupiny Al, Si, Zn, a dále je retenční nádrž (13) uzpůsobena pro volný přístup světla k hladině v retenční nádrži (13).

45

2. Zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že retenční nádrž (13) je shora otevřená pro umožnění přístupu denního světla k hladině směsi (19) čištěné odpadní vody a fotosenzitizátoru v retenční nádrži (13).

50

3. Zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že retenční nádrž (13) je opatřena krytem (14), přičemž uvnitř retenční nádrže (13) je uspořádán alespoň jeden zdroj (15) polychromatického umělého světla o vlnových délkách v rozmezí od 620 do 740 nm.

4. Zařízení podle alespoň jednoho z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že retenční nádrž (13) je opatřena aeračním zařízením (16) pro čerení směsi (19) čištěné odpadní vody a fotosenzitizátoru.
5. Zařízení podle alespoň jednoho z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že na výstupu vyčištěné směsi (19) ze zařízení (1) je uspořádán odlučovač (17) fotosenzitizátoru ze směsi (19).
6. Zařízení podle alespoň jednoho z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že v zásobní nádrži (2) je uspořádáno alespoň jedno měřicí čidlo (18) ze skupiny čidel pro měření teploty, pH, vodivosti a oxidačně redukčního potenciálu čištěné směsi (19).
7. Zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že je opatřeno třetím prostředkem (22) pro dávkování rozpustného sulfonovaného ftalocyaninu s centrálním kovem Fe a čtvrtým prostředkem (23) pro dávkování peroxidu vodíku do čištěné vody bez přístupu denního a umělého světla.

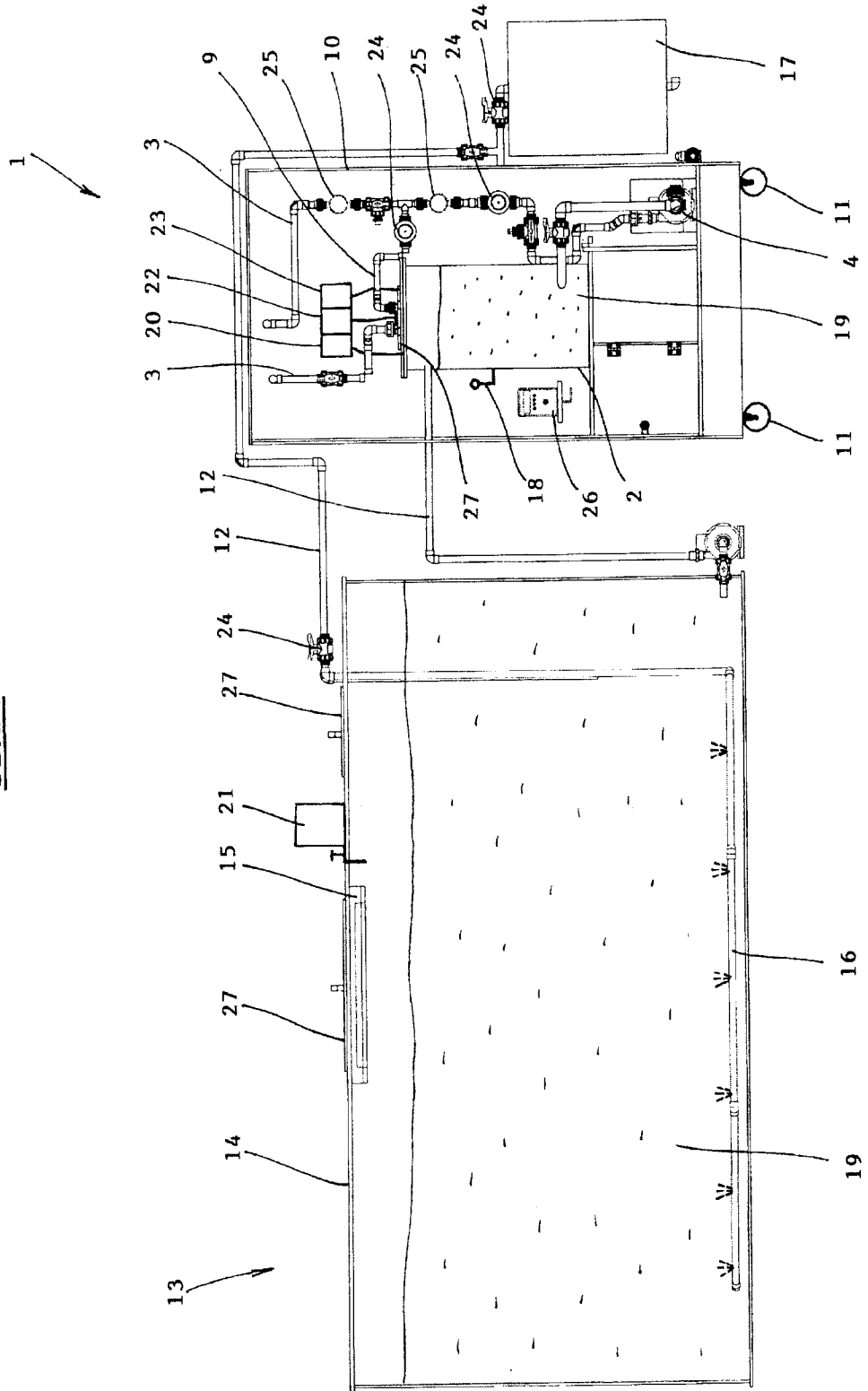
20

3 výkresy

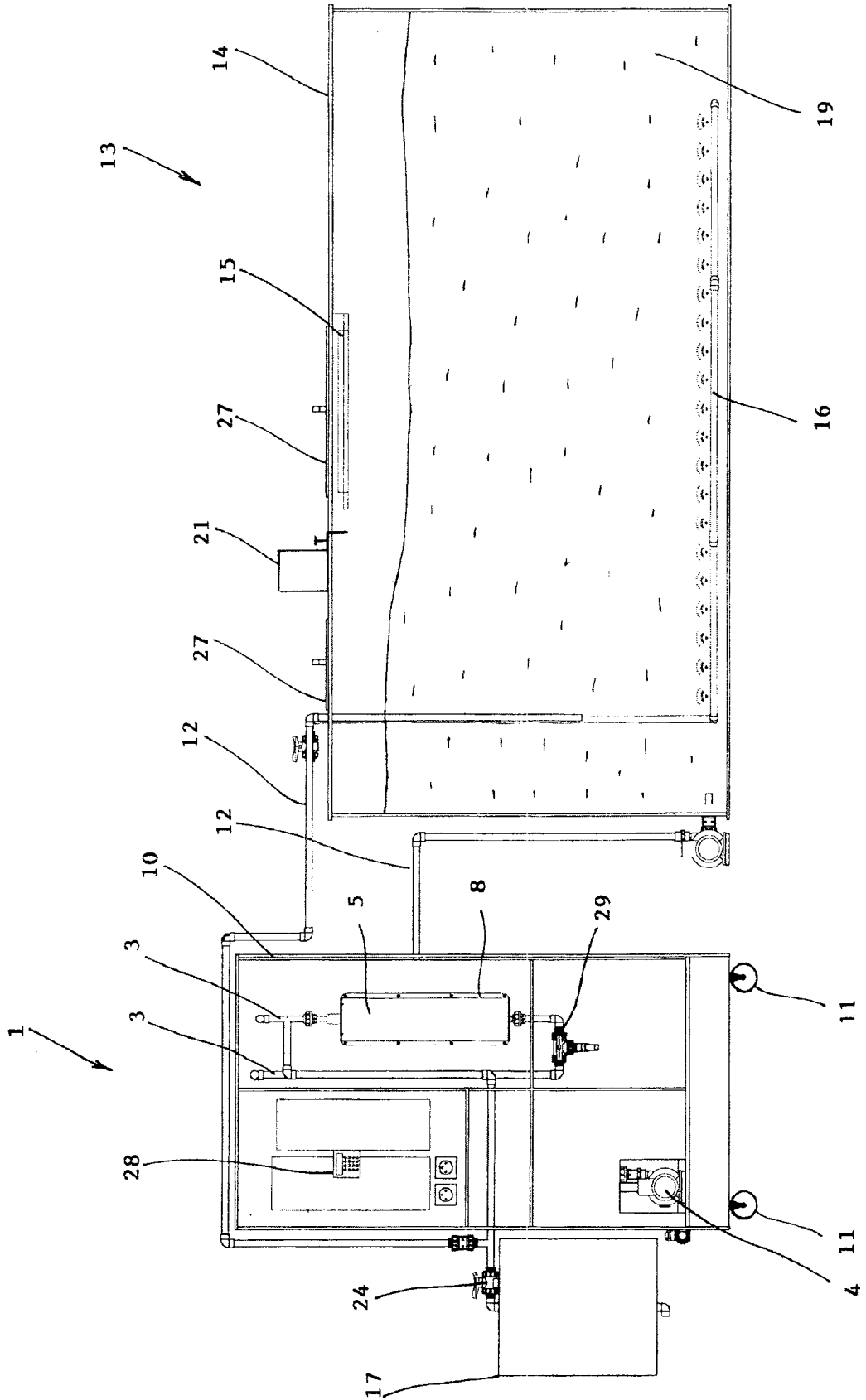
Přehled vztahových značek:

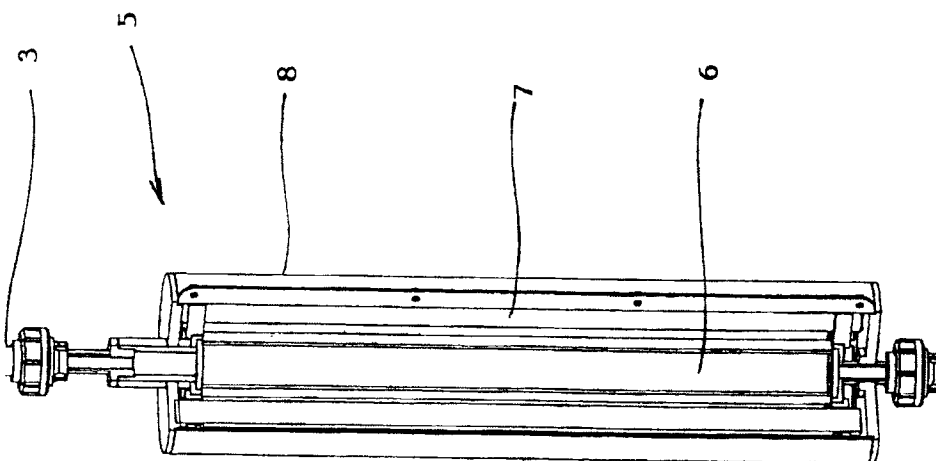
- 25 1 zařízení pro dekontaminaci odpadní vody
 2 zásobní nádrž
 3 oběhové potrubí
 4 oběhový prostředek
 5 fotochemický reaktor
 30 6 transparentní trubice
 7 zářivka
 8 obvodový plášť fotochemického reaktoru
 9 odbočovací potrubní větev
 10 nosná konstrukce zařízení pro dekontaminaci
 35 11 kolo
 12 propojovací potrubí
 13 retenční nádrž
 14 kryt
 15 zdroj světla v retenční nádrži
 40 16 aerační zařízení
 17 odlučovač
 18 měřicí čidlo
 19 směs odpadní vody a fotosenzitizátoru
 20 první prostředek pro dávkování fotosenzitizátoru
 45 21 druhý prostředek pro dávkování fotosenzitizátoru
 22 třetí prostředek pro dávkování sulfonovaného ftalocyaninu s centrálním kovem Fe
 23 čtvrtý prostředek pro dávkování peroxidu vodíku
 24 regulační ventil
 25 průtokoměr
 50 26 pomocná nádrž
 27 poklop
 28 monitorovací jednotka
 29 vzorkovací místo.

OBR. 1

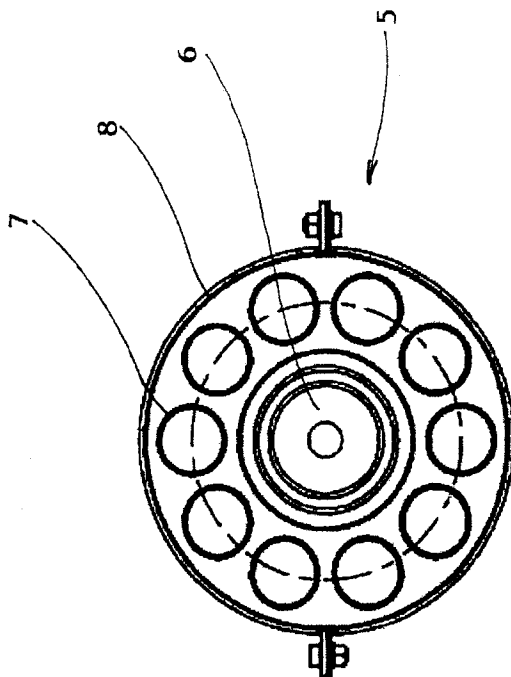


OBR. 2





OBR. 3



OBR. 4

Konec dokumentu

CHEMICKÝ PRŮMYSL

PRAKTICKÁ APLIKACE TECHNIKY FOTOCHEMICKÉ OXIDACE H₂O₂/UVC PRO ČIŠTĚNÍ KONTAMINOVANÝCH PODZEMNÍCH VOD

PAVEL MAŠÍN^a, PAVEL KRYSŤYŇÍK^{b,c}
a RADIM ŽEBRÁK^a

^a Dekonta a.s., Dřetovice 109, 273 42 Stehelčevy, ^b Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 135/1, 165 02 Praha 6-Suchbát, ^c Fakulta životního prostředí UJEP, Králova výšina 7, 400 96 Ústí nad Labem
krystynik@icpf.cas.cz

Došlo 15.4.14, přepracováno 12.2.15, přijato 10.4.15.

Klíčová slova: fotochemické oxidace, peroxid vodíku, ultrafialové záření, hydroxylový radikál

Obsah

1. Úvod
2. Princip technologie fotochemické oxidace a popis pilotního zařízení
3. Pilotní dekontaminace podzemních vod z vybraných lokalit
 - 3.1. Chlorované alifatické uhlovodíky
 - 3.2. Nepolární a polyaromatické uhlovodíky
 - 3.3. Anilin, nitrobenzen
4. Možnosti praktického využití fotochemické oxidace H₂O₂/UVC pro čištění kontaminovaných podzemních vod
5. Závěr

1. Úvod

V současné době existuje široké spektrum používaných dekontaminačních technologií, pro odstraňování různých druhů kontaminantů z podzemní vody, které využívají rozličné fyzikálně-chemické či mikrobiologické procesy odstraňování znečištění¹. Veliké výzkumné úsilí je věnováno vývoji a optimalizaci metod využívajících chemickou oxidaci (ISCO), kdy jsou přímo do kontaminačního mraku v horninovém prostředí injektována různá oxidační činidla KMnO₄, H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺ (Fentonovo činidlo), Na₂S₂O₈, apod.², pro cílený rozklad nežádoucích polutantů. Značnou nevýhodou je vnášení cizorodých látek a obtížný monitoring celého dekontaminačního procesu v horninovém prostředí³. Zejména probíhá řada konkurenčních reakcí s necílovou maticí (např. na rozklad huminových látek či oxidace anorganických oxidů), které významně zvyšují

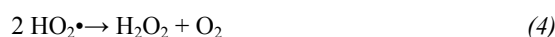
spotřebu oxidačních činidel a mohou napomoci tvorbě karcinogenních sloučenin⁴. Největší problémy pak představuje oxidace chromitých iontů na toxické chromany či dichromany Cr⁶⁺ (cit.⁵).

V tomto příspěvku je představena *ex-situ* technologie fotochemické oxidace, jejímž principem je rozklad molekul H₂O₂ účinkem krátkovlnného UV-C záření na hydroxylové radikály (\bullet OH radikály), které představují silné oxidační činidlo, umožňující rozklad většiny organických struktur. Značnou výhodou oproti metodám ISCO je kvantitativní rozklad H₂O₂, čímž ve vyčištěné vodě nezůstává zbytková koncentrace oxidačního činidla. Ve spojení s hydraulickou bariérou představuje uvedená technologie specifické uspořádání reaktivní chemické bariéry, s dekontaminací mimo saturovanou zónu.

Metoda UV-C/H₂O₂ je pro svou schopnost úplně oxidovat široké spektrum organických látek ve vodách předmětem výzkumného zaměření mnoha vědeckých týmů. Souza a spol.⁶ využívají tuto technologii pro rozklad atrazinu ve vodách, kde také sledují možnosti nežádoucího zachytu aktivních radikálů. Jiné týmy^{7–9} odstraňovaly modelové znečištění azobarviv studovanou technologií. Případně se touto technologií odstraňovaly neionogenní surfaktanty¹⁰ nebo endokrinní disruptory¹¹. Tyto práce sice zahrnují zajímavé spektrum látek, nicméně všechny jsou aplikovány v laboratorním měřítku na modelových kontaminacích. Příkladem poloprovozního ověřování ve větším měřítku je degradace diethylftalátu ve vsádkovém poloprovozním fotoreaktoru¹², nicméně opět se jedná o laboratorně připravenou kontaminaci. Účelem předloženého příspěvku je ukázat praktickou využitelnost metodiky v poloprovozním uspořádání na ryze reálně kontaminovaných systémech.

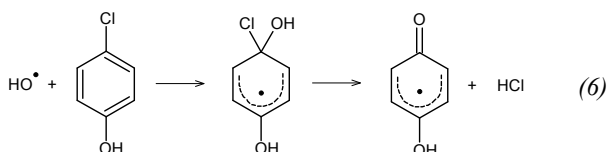
2. Princip technologie fotochemické oxidace a popis pilotního zařízení

Principem fotochemické oxidace je rozklad peroxidu vodíku působením krátkovlnného ultrafialového záření ($\lambda = 100\text{--}280\text{ nm}$) na hydroxylové radikály, které se účastní vlastní reakce s organickými látkami. Zjednodušený popis udávají následující rovnice¹³:

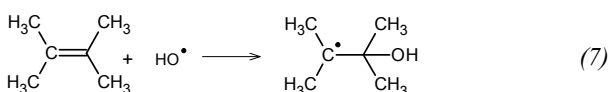


kde rovnice (1) ukazuje přímý rozklad molekuly peroxidu vodíku, rovnice (2) a (3) popisují jejich další vzájemné reakce za vzniku superoxidového a následně opět hydroxy-

lového radikálu. Rovnice (4) ukazuje možnost rekombinace superoxidových radikálů za opětovného vzniku peroxidu vodíku¹⁴. Rovnice (5) pak zobrazuje možnost rekombinace hydroxylových radikálů za vzniku peroxidu vodíku, která musí být také brána v úvahu¹⁵. Hydroxylové radikály pak reagují s organickými látkami rozpuštěnými ve vodě řetězovými reakcemi a jsou schopny je úplně zoxidovat až na neškodné anorganické produkty, tj. CO₂ a H₂O, přičemž v případě substituovaných uhlovodíků také příslušné minerální kyseliny. Mechanismus reakce hydroxylového radikálu s organickou látkou je závislý na typu organické molekuly¹⁶. Příklad ataku molekuly 4-CP, jako běžné modelové sloučeniny pro fotochemické oxidace je znázorněn rovnicí (6):

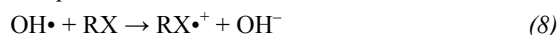


Rovnicí (6) však oxidace hydroxylovým radikálem nekončí a pokračuje dále přes různé reakční meziprodukty až na CO₂, H₂O a příslušné minerální kyseliny nebo volné ionty. Oxidace polyaromatických uhlovodíků bude vedena podle mechanismu podobnému oxidaci uhlovodíků s násobnou vazbou. Ta probíhá mechanismem elektrofilní adice:

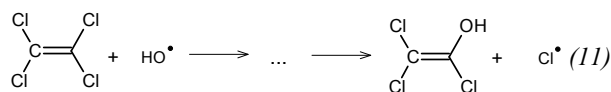
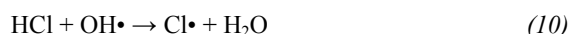
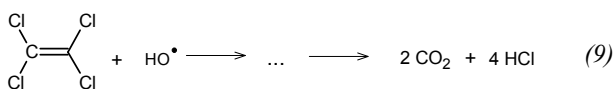


Oxidace polyaromatických uhlovodíků tímto mechanismem povede k postupné adici na uhlíky, po jejichž obsazení následuje rozrušení cyklicity a postupná oxidace bez vzniku jiných finálních produktů, než CO₂ a H₂O. Reakční mechanismus oxidace polyaromátů je velice složitý a i v případě nejjednoduššího polyaromátu naftalenu se jedná o velice komplikovaný sled reakcí¹⁷. Mechanismus prvního kroku oxidace na dvojnou vazbu je pro základní popis zcela dostačující.

U polychlorovaných uhlovodíků může probíhat následujícím způsobem:



Hydroxylový radikál odtrhne z polutantu elektron a dochází k primárnímu vzniku iontových forem. Poté dochází řetězovými reakcemi k postupné úplné oxidaci. Kromě organických a hydroxylových radikálů jsou ve směsi přítomny také chlorové radikály, které vlastní oxidační proces urychlují¹⁸. Příklad oxidace tetrachlorethylenu je popsán následujícími zjednodušenými schématy:

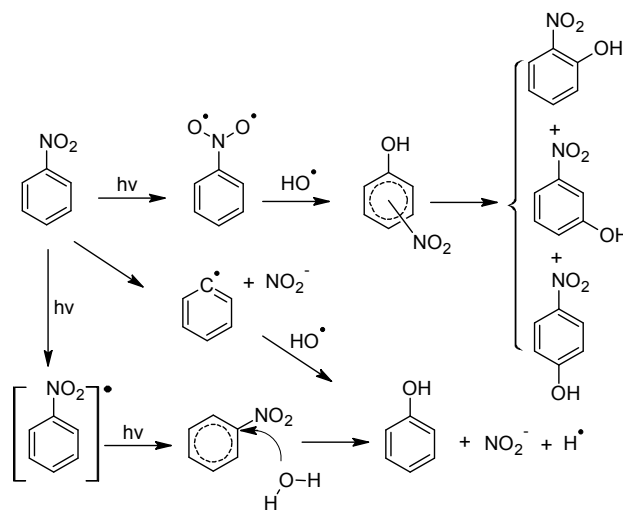


Reakční schéma (9) zobrazuje celkovou rovnici oxidace tetrachlorethylenu, zatímco rovnice (10) a (11) ukazují dílčí kroky možného vzniku chloridových radikálů, které v průběhu oxidačního procesu také vznikají¹⁹.

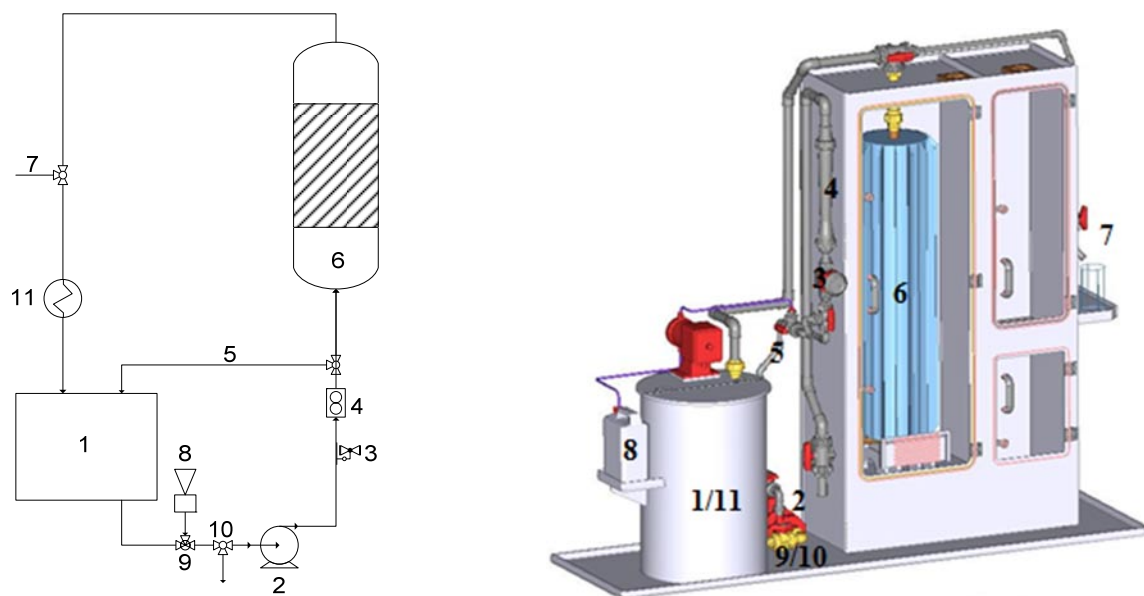
Při oxidaci dusíkatých derivátů aromatických sloučenin se vychází z podobného mechanismu, jako při oxidaci 4-chlorfenolu. Nejprve vzniknou substituované fenoly, které dále podléhají dalším oxidačním reakcím. Navržený reakční mechanismus je možno vidět na obr. 1.

Vlastní oxidační reakce probíhaly v fotoreaktoru, jež je tvořený válcovitou trubici z křemenného skla o délce 1200 mm, průměru 153 mm a tloušťce skla 4 mm. Po obvodu trubice se jako zdroj záření nachází soustava 20 germicidních rtuťových výbojek (Narva, LT 36W/UV-C). Výrobce uvádí²¹, že díky skleněnému filtru nevytváří germicidní zářivky ozon. Vstupní nátoková část reaktoru je opatřena redistributorem a sérií plastových sít, která zajišťují rovnoměrný tok ozařovanou zónou v reaktoru. Vnější plášť fotoreaktoru je tvořen hliníkem a jeho vnitřní strana je potažena vyleštěnou hliníkovou fólií, která zaručuje minimální ztráty při odrazu krátkovlnného UV-C záření. Vnější část reaktorového pláště je opatřena podélnými žebry v celé délce reaktoru a jsou vyhrazeny pro částečný odvod tepla generovaného zářivkami, zbylé teplo je poté regulováno chladícím hadem, který je umístěn v zásobní nádrži (obr. 2).

Z obr. 2 je patrné, že se jedná o recirkulačně pracující vsádkový systém. Znečištěná voda čerpaná z vrtů je nejprve napuštěna do válcové zásobní nádrže s kónickým dnem (není zobrazena) pro odsazení jemných nerozpuštěných



Obr. 1. Navržený mechanismus počátečních kroků oxidace nitrobenzenu²⁰



Obr. 2. Vlevo je schéma uspořádání fotochemické jednotky, vpravo pak náčrtek skutečného vzhledu jednotky. 1 – zásobní nádrž, 2 – odstředivé čerpadlo, 3 – škrtkový ventil, 4 – průtokoměr, 5 – boční větev, 6 – fotoreaktor, 7 – vzorkovací místo, 8 – zásobník H_2O_2 , 9 – mísicí ventil, 10 – výpust, 11 – chladicí had (uvnitř zásobní nádrže)

částic a poté je přečerpána do pracovní nádrže poloprovodní fotochemické jednotky (1) o objemu 100 dm^3 , ze které je pomocí odstředivého čerpadla (2) přes škrtkový ventil (3) dopravována do fotoreaktoru (6) a následně je přiváděna zpět do stejné zásobní nádrže. Celý proces se následně několikrát opakuje v závislosti na množství kontaminace. Před vstupem do fotoreaktoru je do znečištěné vody řízeně dávkován peroxid vodíku z přídatného zásobníku (8), čímž je zajištěn kontinuální přísun hydroxylových radikálů do reakční směsi. Celá poloprovodní fotochemická jednotka zobrazená v pravé části obr. 2 je uložena v kompaktní skříni pro možnost jednoduchého transportu na vybrané lokality. Vyčištěná voda odchází přes retenční nádrž, kde dojde k vyrovnání průtoků a její homogenizaci (pH, vodivost, teplota, zbytkové koncentrace polutantů) do povrchového recipientu.

3. Pilotní dekontaminace podzemních vod z vybraných lokalit

Cílem předloženého příspěvku je představit možnost fotochemického $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ čištění kontaminovaných vod pocházejících ze tří různých lokalit s různým složením organické kontaminace. Pro tento účel byly vybrány lokality s níže uvedeným dominantním složením kontaminace podzemních vod:

- chlorované alifatické uhlovodíky (PCE, TCE, DCE),
- ropné látky a polyaromatické uhlovodíky,
- anilin, nitrobenzen.

Poloprovodní fotochemická jednotka $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ byla vždy instalována na konkrétní lokalitě a posléze testována v semikontinuálním režimu za přítomnosti obsluhy, kdy byly postupně optimalizovány jednotlivé parametry procesu fotochemické oxidace – jako jsou průtok fotochemickým reaktorem, doba cirkulace čištěné vody fotoreaktorem, množství a způsob dávkování H_2O_2 (jednorázové, kontinuální, kombinované). Ve vzorcích byl sledován úbytek kontaminace jednak pomocí skupinových ukazatelů TOC (celkový organický uhlík, z angl. total organic carbon), NEL (nepolární extrahovatelné látky) a dále byly analyzovány jednotlivé kontaminující látky. Vyhodnocení a diskuze k jednotlivým testům pilotní fotochemické dekontaminace jsou představeny v níže uvedených kapitolách.

3.1. Chlorované alifatické uhlovodíky

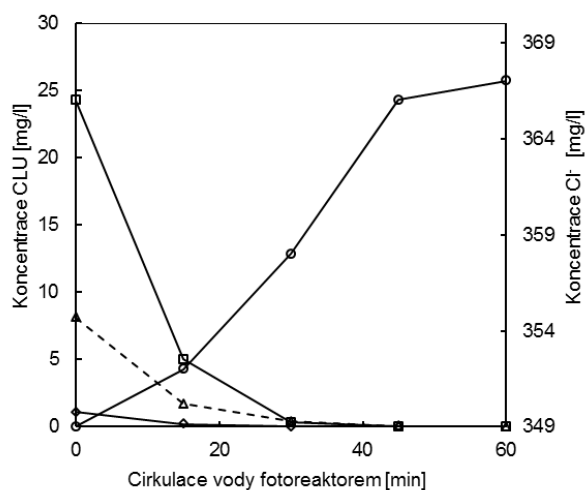
Jako modelová lokalita byl vybrán areál bývalé chemické prádelny a čistírny s dominantním zastoupením trichlorethylenu v podzemní vodě (viz tab. I), který se nachází v průmyslově-obytné zóně v jihozápadní části Ústí nad Labem. Průměrné koncentrace chlorovaných uhlovodíků a chloridů v technologickém vzorku podzemní vody odebrané pro testy fotochemické $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ oxidace jsou uvedeny v tab. I.

Na obr. 3 je uveden průběh fotochemické oxidace chlorovaných alifatických uhlovodíků po optimalizaci reakčních podmínek – zde se ukázalo nejvhodnější kontinuální dávkování H_2O_2 v množství $1 \text{ ml l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ při průtoku čištěné vody 25 l min^{-1} . Proces rozkladu (mineralizace)

Tabulka I

Vstupní koncentrace chlorovaných uhlovodíků v mg l^{-1} v odebrané podzemní vodě pro pilotní testy fotochemické $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ oxidace na lokalitě v Ústí nad Labem

| Látka | <i>cis</i> -1,2-dichlorethen | Trichlorethen | Tetrachlorethen | Chloridy | pH |
|---------------------------------|------------------------------|---------------|-----------------|----------|------|
| Koncentrace, mg l^{-1} | 1,10 | 24,27 | 8,14 | 349,00 | 7,21 |



Obr. 3. Průběh procesu fotochemické $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ oxidace chlorovaných uhlovodíků v kontaminované podzemní vodě. Režim kontinuálního dávkování H_2O_2 v množství $1 \text{ ml l}^{-1} \text{ h}^{-1}$; Δ tetrachlorethen, \square trichlorethen, \diamond *cis*-1,2-dichlorethen, \circ chloridy

chlorovaných uhlovodíků byl velice rychlý a takřka po 30 min dochází k jejich účinnému odbourání, kdy účinnost odstranění všech sledovaných chlorovaných uhlovodíků přesahuje 98 %. Účinnost procesu mineralizace chlorovaných uhlovodíků je rovněž dokumentována nárůstem obsahu chloridů v čištěné vodě. Po 45 min je i téměř pozastaven nárůst obsahu chloridů v reakční směsi, což indikuje úplnou destrukci chlorovaných uhlovodíků v dekontaminované vodě. Princip geneze hydroxylových radikálů probíhá v představeném reakčním uspořádání podle rovnic (1)–(4). Mechanismus ataku různých organických látek hydroxylovými radikály je silně závislý na typu atakované

molekuly organické látky tak, jak je popsáno výše v kap. 2.

3.2. Nepolární a polyaromatické uhlovodíky

Druhou testovanou lokalitou byl bývalý závod na zpracování černouhelných dehtů v Ostravě, kde se více než 100 let vyráběly dehtové barvy, základní aromatické uhlovodíky (naftalen, antracen), pyridin, fenol, kyselina karbolová a podobné produkty.

Odebraný technologický vzorek pro poloprovodní testování měl průměrné složení a množství kontaminace uvedené v tab. II, v tab. III je pak uvedeno šest nejvíce převažujících zástupců PAU.

Při sledování úbytku polyaromatických sloučenin je z obr. 4 zřejmé, že jejich odstranění probíhá výrazně pomaleji, než v případě chlorovaných uhlovodíků.

To je způsobeno jednak typem matrice, která je zpracovávána a jednak povahou přítomných kontaminantů. V tomto případě se v podzemní vodě nachází velké množství strukturně složitých značně stabilních organických sloučenin, které jsou obtížněji oxidovatelné než molekuly chlorovaných uhlovodíků s jednoduchými řetězci. Pro oxidaci PAU je tedy nutné dodat do reakční směsi více hydroxylových radikálů, než je tomu v předchozím případě. Zde byl použit režim kombinovaného dávkování H_2O_2 – počáteční přídavek $2 \text{ ml l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a poté kontinuální dávkování $2 \text{ ml l}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Z křivky celkového organického uhlíku (TOC) je patrný jeho výrazný počáteční úbytek, který s prodlužující se dobou cirkulace čištěné vody fotoreaktorem postupně klesá a po 3 h se ustavuje na prakticky konstantní hodnotě. To může být způsobeno jednak vznikem značně stabilních organických molekulárních struktur, které jsou dokonce rezistentní i vůči hydroxylovým radikálům a jednak přirozeným obsahem huminových nebo fulvinových kyselin, které jsou jak známo velmi obtížně

Tabulka II

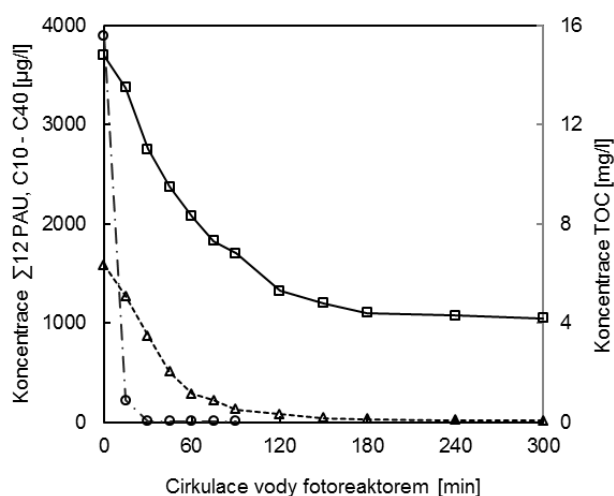
Vstupní koncentrace sledovaných kontaminantů v $\mu\text{g l}^{-1}$ v odebraném technologickém vzorku pro testy fotochemické oxidace na lokalitě v Ostravě

| Kontaminant | Σ 12 PAU | Σ BTEX | $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ | TOC |
|-----------------------------------|-----------------|---------------|-------------------------------|--------|
| Koncentrace, $\mu\text{g l}^{-1}$ | 1 585 | 2 190 | 3 900 | 14 800 |

Tabulka III

Zastoupení majoritních PAU v $\mu\text{g l}^{-1}$ v technologickém vzorku pro testy fotochemické oxidace na lokalitě v Ostravě

| Látka | Naftalen | Antracen | Fenantren | Chrysen | Fluoranthen | Pyren |
|-----------------------------------|----------|----------|-----------|---------|-------------|-------|
| Koncentrace, $\mu\text{g l}^{-1}$ | 570,6 | 443,8 | 221,9 | 174,35 | 110,95 | 63,4 |



Obr. 4. Kinetický průběh procesu fotochemické H_2O_2/UVC oxidace nepolárních a polyaromatických uhlovodíků v podzemní vodě, čerpané na lokalitě v Ostravě. Režim kombinovaného dávkování H_2O_2 do čišťené vody $2 \text{ ml l}^{-1} \text{ h}^{-1}$; ○ C10–C40, ◇ PAU, □ TOC

oxidovatelné jakoukoli technologií. Je nutné zdůraznit, že po 3 h došlo k prakticky úplnému odbourání obtížně rozložitelných PAU, jejichž koncentrace se nacházely na mezi stanovitelnosti. Bylo tak prokázáno, že účinkem fotochemické H_2O_2/UVC oxidace lze rozložit i velmi komplikované kontaminanty, jakými jsou polyaromatické uhlovodíky.

3.3. Anilin, nitrobenzen

Ve třetí testované lokalitě byla podzemní voda kontaminována směsí anilinu a nitrobenzenu, které pocházely z výroby nitrobenzenu. Vstupní koncentrace kontaminace v odebraném technologickém vzorku uvádí tab. IV.

Na obr. 5 je znázorněna kinetika odstraňování anilinu a nitrobenzenu, které představovaly největší znečištění podzemní vody ze všech tří představených případů. Pro zajištění účinného odbourání obou kontaminantů tak bylo nutné aplikovat kontinuální dávkování H_2O_2 v množství dokonce $4 \text{ ml l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a výrazně prodloužit dobu cirkulace čišťené vody fotoreaktorem.

Dále je z obr. 5 zřejmé, že oxidace nitrobenzenu probíhá pomaleji než oxidace anilinu. To je jednak způsobeno rozdílným obsahem jednotlivých kontaminantů, neboť

Tabulka IV

Vstupní koncentrace anilinu, nitrobenzenu a benzenu v mg l^{-1} v odebraném technologickém vzorku pro testy fotochemické H_2O_2/UVC oxidace

| Látka | Anilin | Nitrobenzen | Benzen |
|---------------------------------|--------|-------------|--------|
| Koncentrace, mg l^{-1} | 13 | 121 | 363 |

jejich koncentrace se liší o jeden řád, ale také povahou obou látek. Nitrobenzen obsahuje substituent II. třídy, který deaktivuje aromatické jádro a znesnadňuje tak jeho další oxidaci. Anilin naproti tomu obsahuje substituent I. třídy, který aromatické jádro aktivuje a jeho oxidaci tak usnadňuje.

Detailně je průběh fotochemické oxidace nitrobenzenu a anilinu ilustrován v tab. V, včetně vývoje produktů procesu mineralizace dusitanových a dusičnanových iontů. Generované dusitanové ionty procházejí svým maximem a následně jsou oxidovány na dusičnany, které jsou z environmentálního hlediska přívětivější. Ačkoliv jsou zde počáteční koncentrace anilinu a nitrobenzenu velmi podobné, je zřejmé z časových údajů v tab. V, že anilin je rozložen rychleji než nitrobenzen. Průběh oxidace deklaruje také úbytek organického dusíku, jehož obsah je systematicky snižován v průběhu reakce.

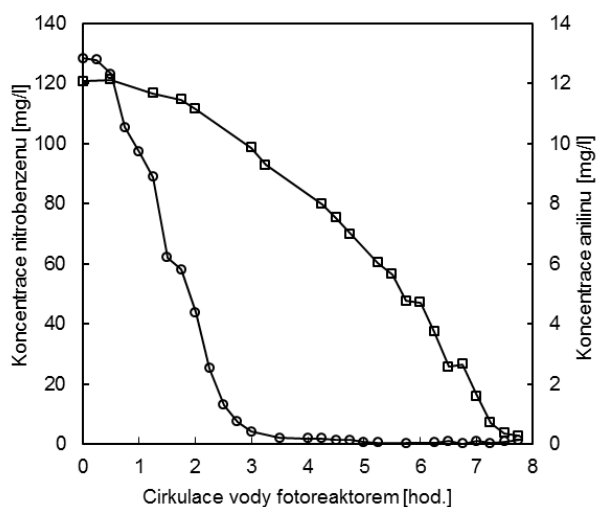
4. Možnosti praktického využití fotochemické oxidace H_2O_2/UVC pro čištění kontaminovaných podzemních vod

V předloženém příspěvku je představena aplikace technologie fotochemické H_2O_2/UVC oxidace pro čištění podzemních vod kontaminovaných organickými polutanty. Poloprovozní ověřování na reálně kontaminovaných lokalitách prokázalo její vhodné konstrukční uspořádání, technologickou spolehlivost a vysokou účinnost odstranění širokého spektra organických kontaminantů. Vyhodnocením ekonomické náročnosti technologie bylo zjištěno, že největší položku provozních nákladů představuje spotřebovaná elektrická energie a na druhém místě jsou náklady na peroxid vodíku. Na obr. 6 jsou ukázány provozní náklady na čištění 100 dm^3 silně kontaminované vody s obsahem anilinu a nitrobenzenu (viz obr. 5) procesem fotochemické oxidace při zvyšování dávek H_2O_2 . Zde je dobře patrné, že rostoucí přídavek H_2O_2 zkracuje nutnou dobu cirkulace čišťené vody fotoreaktorem a tudíž jsou snižovány náklady na elektrickou energii – provoz germicidních UVC zářivek a oběhových čerpadel. Dávkování

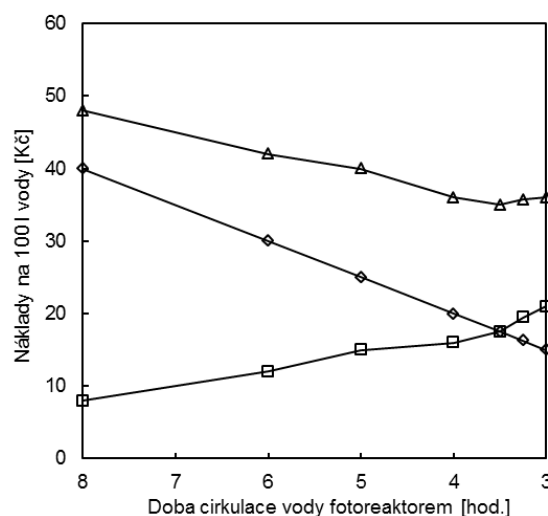
Tabulka V

Nárůst obsahu anorganických iontů NO_2^- a NO_3^- v průběhu fotochemické H_2O_2/UVC oxidace směsi anilinu a nitrobenzenu v podzemní vodě. Koncentrace jsou uvedeny v mg l^{-1}

| Látka | Konc. [mg l^{-1}] v čase [h] | | | |
|-------------------------|---|------|------|------|
| | 0 | 1 | 3 | 5 |
| Anilin | 32,3 | 7,5 | 0,5 | 0,5 |
| Nitrobenzen | 36,2 | 32,7 | 2,3 | 0,5 |
| NO_3^- | 2,21 | 11,1 | 17 | 25,7 |
| NO_2^- | 0,021 | 1,91 | 10,6 | 5,33 |
| N_{org} | 10,8 | 8,3 | 5,2 | 3,3 |



Obr. 5. Porovnání průběhu fotochemické $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ oxidace anilinu a nitrobenzenu v čerpané podzemní vodě. Režim kontinuálního dávkování H_2O_2 do čišťené vody $4 \text{ ml l}^{-1} \text{ h}^{-1}$; □ nitrobenzen, ○ anilin



Obr. 6. Porovnání provozních nákladů na vyčištění 100 dm^3 silně kontaminované vody s obsahem anilinu a nitrobenzenu. Zvlášť jsou náklady na elektrickou energii a různé dávky H_2O_2 ; ◇ náklady el. energie, □ náklady H_2O_2 , △ náklady celkem

H_2O_2 je však možné zvyšovat pouze na určitou limitní hodnotu, při jejímž překročení už nedojde k urychlení fotooxidačního procesu. Důvody jsou různé – jednak zde už nedochází k vyšší tvorbě hydroxylových radikálů a jednak nemusí být vzniklé radikály účinně využity na oxidaci, nýbrž může docházet k jejich vzájemné rekombinaci a zániku (viz rovnice (4)).

Průměrné náklady na vyčištění výše uvedených druhů kontaminovaných vod s účinnostmi $> 99 \%$ v optimalizovaném režimu fotoreaktoru jsou pak shrnuty v tab. VI.

Výše nákladů dle tab. VI tedy plně koreluje se složením a množstvím odstraňované kontaminace mírou požadované účinnosti jejího odstranění. Je zřejmé, že v praxi by postačovala účinnost dekontaminace nižší než 99% a kratší doba cirkulace fotoreaktorem.

Pro praktickou aplikaci bude nutné rozšířit výkonovou kapacitu fotochemické jednotky, která je však limitována geometrickými rozměry – zejména průměrem použité křemenné trubice, který je navržen z hlediska optimálního průniku UVC záření. Zde si lze představit zařízení tvořené baterií 8 až 12 křemenných trubic uspořádaných do

jednotlivých modulů, které budou tvořit samostatné skidové jednotky. Na žádané lokalitě pak bude možné sestavit několik těchto skidových modulů k sobě a umožnit tak čištění průtoků maximálně v desítkách m^3 denně, což už představuje limitní hodnotu. Zařízení by bylo ještě doplněno jednoduchými mechanickými operacemi pro odstraňování nerozpuštěných látek a systémem odželezování či odmanganování vzhledem k tvorbě možných povlaků oxidů a hydroxidů těchto kovů na vnitřních površích křemenných trubic a nežádoucím katalytickému rozkladu H_2O_2 . Fotochemické zařízení by tedy mohlo pracovat v uspořádání *on-site*, kde bude napojené na čerpanou podzemní vodu z vrtu, která bude po vyčištění injektována zpět. Využití lze spatřovat na menších lokalitách s obtížně rozložitelnými kontaminanty, pro které dnes neexistují spolehlivé technologie. Současně by bylo možné předřadit fotochemickou oxidaci pro částečné naštipání obtížně rozložitelných látek při maximálním zkrácení doby zdržení čištěné vody, které by pak mohly být snadno rozložitelné běžně dostupnými technologiemi.

Tabulka VI

Náklady na dekontaminaci 1 m^3 vod s obsahem organických kontaminantů uvedených v kap. 3 technologií fotochemické $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ oxidace

| Náklady [Kč] | El. energie | H_2O_2 | Celkem |
|---------------------|-------------|------------------------|--------|
| CLU | 25 | 10 | 35 |
| PAU | 150 | 60 | 210 |
| Anilin, nitrobenzen | 250 | 150 | 400 |

5. Závěr

Předložený příspěvek se zabýval praktickým pilotním testováním technologie fotochemické H₂O₂/UVC oxidace pro dekontaminaci podzemních vod znečištěných organickými polutanty. Metoda fotochemické oxidace spočívá v rozkladu peroxidu vodíku účinkem UVC záření, čímž jsou generovány hydroxylové radikály, které jako silné oxidační činidlo napadají organické kontaminanty. K tomu byla využita speciální poloprovodní jednotka, která byla testována na 3 lokalitách se zastoupením různých organických látek. Výsledky prokazují univerzální použitelnost této technologie na odstraňování ropných látek, chlorovaných alifatických uhlovodíků, polyaromatických uhlovodíků a některých dalších derivátů, jako jsou anilin a nitrobenzen. Účinnost odstranění jmenovaných látek přesahovala 99 % a byla získána zcela čirá voda. Z technologického hlediska by mohla být fotochemická oxidace dovedena do provozní aplikace, avšak provozní náklady zatím výrazně převyšují konvenční technologie. V další fázi testování bude pozornost věnována automatizaci celého režimu a řízenému dávkování H₂O₂ na základě on-line analytického signálu v čištěné vodě.

Príspevek vznikl za finanční podpory MPO v rámci výzkumného projektu (FR-TI/065).

Seznam symbolů

| | |
|-----------------------------------|--|
| CLU | chlorované alifatické uhlovodíky |
| ISCO | <i>in-situ</i> chemická oxidace |
| PAU | polyaromatické uhlovodíky |
| UV-C | krátkovlnné ultrafialové záření |
| PCE | perchlorethylen |
| TCE | trichlorethylen |
| DCE | dichlorethylen |
| TOC | total organic carbon (celkový organický uhlík) |
| NEL | nepolární extrahovatelné látky |
| C ₁₀ – C ₄₀ | frakce uhlovodíků C10 až C40 |

LITERATURA

1. Matějů V. (ed.): *Kompendium sanačních technologií*. Vodní zdroje Ekomonitor s. r. o., Chrudim 2006.
2. Siegrist R. L., Urynowicz, M. A., West O. R., Crimi M. L., Lowe K. S.: *Principles and practises of In situ chemical oxidation using permanganate*, Battelle press, Columbus, Ohio 2001.
3. Hendricks D.: *Water Treatment Unit Processes*. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton 2006.

4. Fukushima M., Tatsumi K., Nagao S.: *Env. Sci. Technol.* **35**, 3683 (2001).
5. Dhal B., Thatoi H. N., Das N. N., Pandey B. D.: *J. Hazard. Mater.* **250-251**, 272 (2013).
6. Souza B. S., Dantas R. F., Cruz A., Sans C., Esplugas S., Dezotti M.: *Chem. Eng. J.* **237**, 268 (2014).
7. Muruganandham M., Swaminathan M.: *Dyes Pigm.* **62**, 269 (2004).
8. Kalsoom U., Ashraf S. S., Meetani M. A., Rauf M. A., Bhati H. N.: *Chem. Eng. J.* **200-202**, 373 (2012).
9. Haji S., Benstaali B., Al-Bastaki N.: *Chem. Eng. J.* **168**, 134 (2011).
10. Alaton I. A., Erdinc E.: *Water Res.* **40**, 3409 (2006).
11. Zhang Z., Feng Y., Liu Y., Sun Q., Gao P., Ren N.: *J. Hazard. Mater.* **181**, 1127 (2010).
12. Xu B., Gao N. Y., Sun X. F., Xia S. J., Rui M., Simonnot M. O., Causserand C., Zhao F. F.: *J. Hazard. Mater. B* **139**, 132 (2007).
13. Ogata Y., Tomizawa K., Takagaki K.: *Can. J. Chem.* **59**, 14 (1981).
14. Legrini O., Oliveros E., Braun A. M.: *Chem. Rev.* **93**, 671 (1993).
15. Ireneusz J., David M. B., Charles D. J.: *J. Phys. Chem. A* **111**, 1835 (2007).
16. Dušek L.: *Chem. Listy* **104**, 846 (2010).
17. Qu X., Zhang Q., Wang W.: *Chem. Phys. Let.* **429**, 77 (2006).
18. Petit N., Bouzaza A., Wolbert D., Petit P., Dussaud J.: *Catal. Today* **124**, 266 (2007).
19. Lopez F.V.S., Monteiro R. A. R., Silva A. M. T., Silva G. V., Faria J. L., Mendes A. M., Vilar V. J. P., Boaventura R. A. R.: *Chem. Eng. J.* **204**, 244 (2012).
20. Wang A., Chun H. U., Qu J., Yang M., Liu H., Ru J., Qi R., Sun J.: *J. Env. Sci.* **20**, 787 (2008).
21. NARVA: *Zářivkové trubice, fluorescent lamps*. 2009-2010 (Česká republika), str. 52.

P. Mašín^a, P. Krystyník^{b,c}, and R. Žebrák^a
^a Dekonta Co., Dřetovice, Czech Republic ^b Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague; ^c Faculty of Environment, J. E. Purkyně University, Ústí nad Labem, Czech Republic): **Practical Application of Photochemical Oxidation H₂O₂/UV-C Technique for Decontamination of Heavily Polluted Waters**

The practical applicability of photochemical oxidation using UV-C irradiation and H₂O₂ is presented. A pilot scale unit was set up and its suitability was shown for three polluted industrial areas. The process was optimized and economically evaluated. Its effective utilization is described.

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

24538

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

C02F 1/32 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 101/30 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012 - 26411**

(22) Přihlášeno: **13.07.2012**

(47) Zapsáno: **12.11.2012**

(73) Majitel:

DEKONTA, a.s., Stehelčevy, CZ
Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha – Suchbátka, CZ

(72) Původce:

Wimmerová Lenka Ing. Ph.D., Libčice nad Vltavou, CZ
Žebrák Radim Mgr. Ph.D., Ostrava, CZ
Domín Tomáš, Mimoň, CZ
Klusoň Petr Doc. Dr. Ing., Praha, CZ
Krystyník Pavel Ing., Most, CZ

(74) Zástupce:

PatentCentrum Sedlák & Partners s.r.o., Husova 5, České Budějovice, 37001

(54) Název užitného vzoru:

Zařízení pro čištění odpadních vod obsahujících organické látky

CZ 24538 U1

Zařízení pro čištění odpadních vod obsahujících organické látky

Oblast techniky

Technické řešení se týká oblasti zařízení pro čištění odpadních vod obsahujících organické látky s využitím zářivek s ultrafialovým zářením.

5 Dosavadní stav techniky

Pro dezinfekci pitné vody se běžně používá chemické dezinfekce s použitím např. chlordioxidu, ozonu, chloru aj. Nevýhodou chemických postupů je vznik vedlejších produktů dezinfekce, které mohou být karcinogenní, nebo toxické. Množství chemických dezinficiens a jejich vedlejších produktů proto vyžaduje permanentní sledování a měření.

10 V současné době dochází k nahrazení chemické dezinfekce pitné vody fyzikální dezinfekcí, jejímž příkladem je použití UV záření. UV záření fotochemicky poškozuje RNA, DNA, eventuálně proteiny, enzymy či jiné, biologicky významné makromolekuly. Potenciálním rizikem použití UV záření je vznik dusitanů a formace formaldehydu jako vedlejších produktů dezinfekce.

15 K dezinfekci pitné vody UV zářením se používají UV lampy případně fotochemické reaktory, kterými prochází kontaminovaná voda jímaná v nádrži kontaminované vody, jejichž nevýhodou je jejich malá účinnost, projevující se v dlouhé době ozařování potřebného pro dosažení zákonných limitů, případně ve zcela nedostatečné účinnosti.

20 Úkolem technického řešení je vytvořit zařízení pro čištění odpadních vod obsahujících organické látky, které by odstraňovalo výše uvedené nedostatky, zamezovalo vzniku vedlejších produktů dezinfekce, přičemž by zajišťovalo maximální účinnost fotochemického reaktoru při čištění odpadních vod.

Podstata technického řešení

Tento úkol je vyřešen vytvořením zařízení pro čištění odpadních vod obsahujících organické látky podle tohoto technického řešení. Zařízení zahrnuje nádrž kontaminované vody propojenou s 25 dávkovačem peroxidu vodíku a fotochemickým reaktorem pro ozáření směsi kontaminované vody a peroxidu vodíku UV zářením. Podstata technického řešení spočívá v tom, že fotochemický reaktor obsahuje trubici z křemenného skla uzavřenou na obou stranách přírubami. V jedné přírubě je zaústěno vstupní vedení směsi kontaminované vody s peroxidem vodíku a ve druhé přírubě je zaústěno výstupní vedení pro odvádění vyčištěné vody z fotochemického reaktoru. 30 Fotochemický reaktor dále zahrnuje alespoň dvě germicidní zářivky vyzařující ultrafialové záření, uspořádané vůči sobě protilehle na obvodu trubice z křemenného skla.

Germicidní zářivky emitují záření o vlnové délce přesahující 200 nm a jsou prstencově a protilehle uspořádány ve více protilehlých dvojicích kolem trubice z křemenného skla a připojeny k elektronickému napájecímu zdroji.

35 Ve výhodném provedení je zařízení opatřeno zásobníkem peroxidu vodíku spojeným s dávkovacím čerpadlem pro dávkování peroxidu vodíku do vstupního vedení směsi kontaminované vody s peroxidem vodíku do fotochemického reaktoru.

40 Trubice z křemenného skla a germicidní zářivky jsou výhodně koaxiálně uloženy v reflexním plášti pro odraz ultrafialového záření zpět do trubice z křemenného skla. Tímto uspořádáním se zvyšuje účinnost fotochemického reaktoru.

Je výhodné, že na obvodu reflexního pláště jsou uspořádána žebra pro odvod tepla generovaného germicidními zářivkami. Je tak zaručeno účinné ochlazování fotochemického reaktoru, čímž se prodlužuje jak jeho životnost, tak délka chodu.

Ve výhodném provedení je vstupní vedení směsi kontaminované vody s peroxidem vodíku do fotochemického reaktoru opatřeno soustavou sít pro zajištění pístového toku čištěné vody ve fotochemickém reaktoru. Je tak zajištěno průběžné procházení čištěné vody fotoreaktorem.

5 Reflexní plášť je na obou koncích uzavřen čely, z nichž alespoň jedno je odnímatelné, což je výhodné pro případné opravy fotochemického reaktoru. Jedním čelem prochází vstupní vedení směsi kontaminované vody s peroxidem vodíku a druhým čelem prochází výstupní vedení pro odvádění vyčištěné vody.

10 V jiném výhodném provedení je výstupní vedení pro odvádění vyčištěné vody z fotochemického reaktoru zaústěno zpět do nádrže kontaminované vody. Je tak zajištěna opětová cirkulace čištěné vody přes fotochemický reaktor, čímž je dosaženo její lepší homogenizace.

15 Ve výhodném provedení je na přívodu kontaminované vody z nádrže do fotochemického reaktoru osazen průtokoměr a vzorkovací místo pro odběr a vzorkování kontaminované vody. Lze tak neustále kontrolovat průtok kontaminované vody a její množství ve fotochemickém reaktoru a sledovat složení a množství organických látek obsažených v kontaminované vodě před vstupem do fotochemického reaktoru.

Nakonec je výhodné, že na výstupu vyčištěné vody z fotochemického reaktoru je osazeno vzorkovací místo pro odběr a vzorkování vyčištěné vody. Lze tak kontrolovat složení vyčištěné vody po výstupu z reaktoru a tedy i účinnost procesu čištění vody v reaktoru a v případě potřeby operativně upravit dávkování peroxidu vodíku či výkon germicidních zářivek.

20 Výhody zařízení pro čištění odpadních vod obsahujících organické látky spočívají v tom, že během procesu čištění jsou kontaminované látky kvantitativně mineralizovány až na oxid uhličitý a vodu a tudíž nevznikají žádné vedlejší oxidační produkty, takže čištění kontaminované vody je účinné a přitom šetrné k životnímu prostředí.

Objasnění výkresů

25 Technické řešení bude blíže objasněno pomocí obrázků na výkresech, na nichž znázorňují obr. 1 perspektivní pohled na zařízení pro čištění odpadních vod, obr. 2 podélný řez fotochemickým reaktorem a obr. 3 příčný řez fotochemickým reaktorem.

Příklady uskutečnění technického řešení

30 Rozumí se, že dále popsané a zobrazené konkrétní příklady uskutečnění technického řešení jsou představovány pro ilustraci, nikoli jako omezení příkladů provedení technického řešení na uvedené případy. Odborníci znalí stavu techniky najdou nebo budou schopni zjistit za použití rutinního experimentování větší či menší počet ekvivalentů ke specifickým uskutečněním technického řešení, která jsou zde speciálně popsána. I tyto ekvivalenty budou zahrnuty v rozsahu následujících nároků na ochranu.

35 Zařízení 1 pro čištění odpadních vod obsahujících organické látky zobrazené na obr. 1 je tvořeno plastovou skříní 2 s dvířky 9, v níž je vertikálně uspořádán fotochemický reaktor 3. Fotochemický reaktor 3 je vstupním vedením 19 a výstupním vedením 16 propojen s nádrží 4 kontaminované vody. Nádrž 4 kontaminované vody, plastová skříň 2 a vedení 19, 16 jsou uloženy v plastové vaně 5 se zvýšenými okraji 22 pro zachycení případného úniku kontaminované vody a pro zabránění jejího úniku do okolí zařízení 1.

45 K vlastnímu čištění kontaminované vody dochází ve fotochemickém reaktoru 3, kterým vertikálně protéká kontaminovaná voda s peroxidem vodíku zdola nahoru, přičemž je vystavena účinku UV záření. Ve fotochemickém reaktoru 3 je uložena trubice 6 z křemenného skla, která je uložena v kovovém reflexním plášti 12 s žebry 13, která zajišťují chlazení proudem vzduchu pomocí ventilátorů. V plastové skříní 2, která představuje nosnou kostru zařízení 1 je dále umístěn řídicí ovládací (panel) a dále veškeré elektroinstalační okruhy a elektronické součásti potřebné pro správný chod zařízení 1. Celé zařízení 1 je připojené ke zdroji střídavého proudu o napětí 230 V. Přístup je možný dvířky 9.

Základní částí fotochemického reaktoru 3 je trubice 6 z křemenného skla, vnitřek trubice tvoří reakční zónu, kde dochází k fotochemické oxidaci organických látek a k desinfekci čištěné kontaminované vody syčené peroxidem vodíku. Trubice 6 z křemenného skla je z obou stran uzavřena kovovými přírubami 21 s těsněním. Příruba 21 na spodním konci trubice 6 je napojena na vstupní vedení 19 přivádějící kontaminovanou vodu z nádrže 4 a příruba 21 na horním konci trubice 6 je napojena na výstupní vedení 16 odvádějící vyčištěnou vodu z fotochemického reaktoru 3. Na vstupním vedení 19 kontaminované vody do reaktoru 3 je umístěna soustava sít 20 pro zajištění pístového toku čištěné vody reakční zónou. Vyčištěná voda je z fotochemického reaktoru 3 odváděna plastovým výstupním vedením 16. Trubice 6 z křemenného skla je prstencovitě obklopena dvaceti germicidními zářivkami 7 umístěnými po jejím vnějším obvodu. Umístění zářivek 7 ve fotochemickém reaktoru 3 je nejlépe patrné z půdorysného zobrazení na obr. 3. Germicidní zářivky 7 jsou z obou stran usazené v čelech 18 reaktoru 3 a opatřené dvou nebo čtyř pinovými konektory, propojenými napájecími kabely s elektronickým napájecím zdrojem, který umožňuje regulovat intenzitu emitovaného UV záření (výkon zářivek) a současně je vybaven optickou indikací funkce zářivky 7.

Kontaminovaná voda je napuštěna do nádrže 4 kontaminované vody o objemu 100 l, která je vybavena poklopem pro zabránění úniku těkavých organických látek. Na nádrži 4 kontaminované vody je upevněn zásobník 8 peroxidu vodíku pro oxidaci organických kontaminantů a desinfekci kontaminované vody. Roztok peroxidu vodíku je ze zásobníku 8 dávkován dávkovacím čerpadlem 10 přímo do vstupního vedení 19 přivádějícího kontaminovanou vodu z nádrže 4 kontaminované vody do fotochemického reaktoru 3. Dávkovací čerpadlo 10 umožňuje libovolné naprogramování jak pro jednorázové, tak i kontinuální dávkování peroxidu vodíku ve zvolených časových intervalech. Směs znečištěné vody a dávkovaného peroxidu vodíku je pak čerpána oběhovým čerpadlem 11 do fotochemického reaktoru 3, čímž dochází také k homogenizaci a k rovnoměrné distribuci peroxidu vodíku ve znečištěné vodě. Současně je zařízení 1 vybavené bypassem, kdy je možné směs znečištěné vody a peroxidu vodíku vracet zpět do nádrže 4 kontaminované vody z důvodu lepší homogenizace. Dále je na vstupním vedení 19 osazen průtokoměr 14 a vzorkovací místo 15 pro odběr a vzorkování přiváděné znečištěné vody do fotochemického reaktoru 3. Na výstupu z fotochemického reaktoru 3 je čištěná voda vedena výstupním vedením 16, kde je vzorkovací místo 17 pro odběr a vzorkování čištěné vody. Výstupní vedení 16 je upravené proti možnému zavzdušňování speciální smyčkou a je vedené zpět do nádrže 4 kontaminované vody.

Celý reaktor 3 je koncipován na diferenciálním principu, tzn., že znečištěná voda je čištěna opakovanou cirkulací přes reakční zónu ve fotochemickém reaktoru 3. Optimální doba zdržení vody v zařízení 1 dle úrovně kontaminace je 1 až 2 hodiny pro její pokles na zákonem stanovené limity. Nejvhodnější je kontinuální dávkování peroxidu vodíku, kdy spotřeba 30% roztoku je 25 až 150 ml za hodinu na objem 100 l znečištěné vody. Optimální průtok čištěné vody skrz zařízení 1 je 1000 až 2500 l/hod. Fotochemická reakce (oxidace kontaminujících látek) může probíhat v celém rozsahu hodnot pH (1 až 14).

Průmyslová využitelnost

Zařízení podle technického řešení lze využít zejména pro čištění odpadních vod obsahujících organické látky.

NÁROKY NA OCHRANU

1. Zařízení (1) pro čištění odpadních vod obsahujících organické látky zahrnující nádrž (4) kontaminované vody propojenou s fotochemickým reaktorem (3) pro ozáření kontaminované vody UV zářením, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že fotochemický reaktor (3) obsahuje trubici (6) z křemenného skla uzavřenou na obou stranách přírubami (21), přičemž v jedné přírubě (21) je zaústěno vstupní vedení (19) směsi kontaminované vody s peroxidem vodíku a ve druhé pří-

rubě (21) je zaústěno výstupní vedení (16) pro odvádění vyčištěné vody z fotochemického reaktoru (3), a fotochemický reaktor (3) dále zahrnuje alespoň dvě germicidní zářivky (7) vyzařující ultrafialové záření, uspořádané vůči sobě protilehle na obvodu trubice (6) z křemenného skla.

- 5 2. Zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že germicidní zářivky (7) emitují záření o vlnové délce přesahující 200 nm a jsou prstencově a protilehle uspořádány ve více protilehlých dvojicích kolem trubice (6) z křemenného skla a připojeny k elektronickému napájecímu zdroji.
- 10 3. Zařízení podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že je opatřeno zásobníkem (8) peroxidu vodíku spojeným s dávkovacím čerpadlem (10) pro dávkování peroxidu vodíku do vstupního vedení (19) směsi kontaminované vody s peroxidem vodíku do fotochemického reaktoru.
- 15 4. Zařízení podle alespoň jednoho z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že trubice (6) z křemenného skla a germicidní zářivky (7) jsou koaxiálně uloženy v reflexním plášti (12) pro odraz ultrafialového záření zpět do trubice (6) z křemenného skla.
- 20 5. Zařízení podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že na obvodu reflexního pláště (12) jsou uspořádána žebra (13) pro odvod tepla generovaného germicidními zářivkami (7).
6. Zařízení podle alespoň jednoho z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že vstupní vedení (19) směsi kontaminované vody s peroxidem vodíku do fotochemického reaktoru (3) je opatřeno soustavou sit (20) pro zajištění pístového toku čištěné vody ve fotochemickém reaktoru (3).
- 25 7. Zařízení podle alespoň jednoho z nároků 4 až 6, **vyznačující se tím**, že reflexní plášť (12) je na obou koncích uzavřen čely (18), z nichž alespoň jedno je odnímatelné, přičemž jedním čelem (18) prochází vstupní vedení (19) směsi kontaminované vody s peroxidem vodíku a druhým čelem (18) prochází výstupní vedení (16) pro odvádění vyčištěné vody.
- 30 8. Zařízení podle alespoň jednoho z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že výstupní vedení (16) pro odvádění vyčištěné vody z fotochemického reaktoru (3) je zaústěno zpět do nádrže (4) kontaminované vody.
9. Zařízení podle alespoň jednoho z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že na přívodu kontaminované vody z nádrže (4) do fotochemického reaktoru (3) je osazen průtokoměr (14) a vzorkovací místo (15) pro odběr a vzorkování kontaminované vody.
- 35 10. Zařízení podle alespoň jednoho z nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že na výstupu vyčištěné vody z fotochemického reaktoru (3) je osazeno vzorkovací místo (17) pro odběr a vzorkování vyčištěné vody.

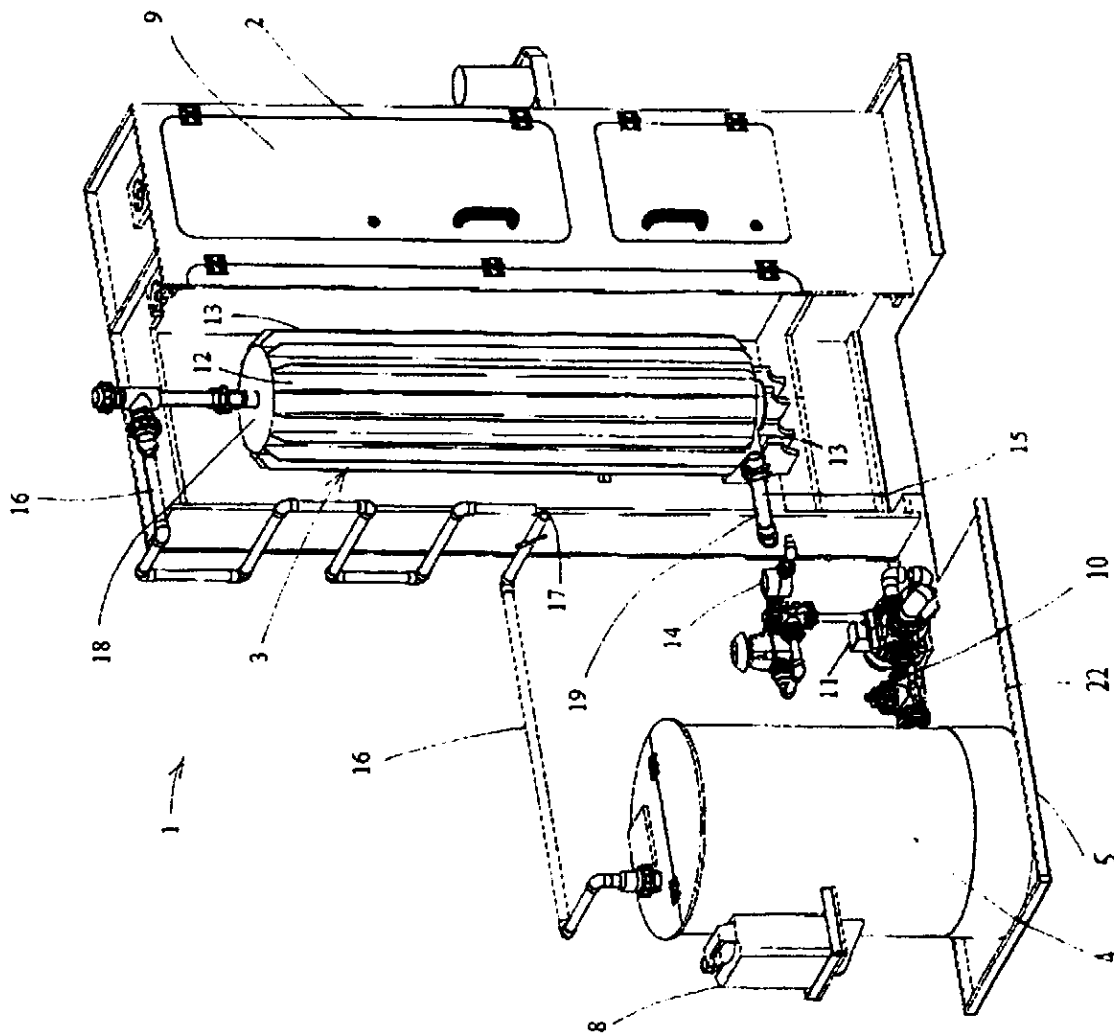
35

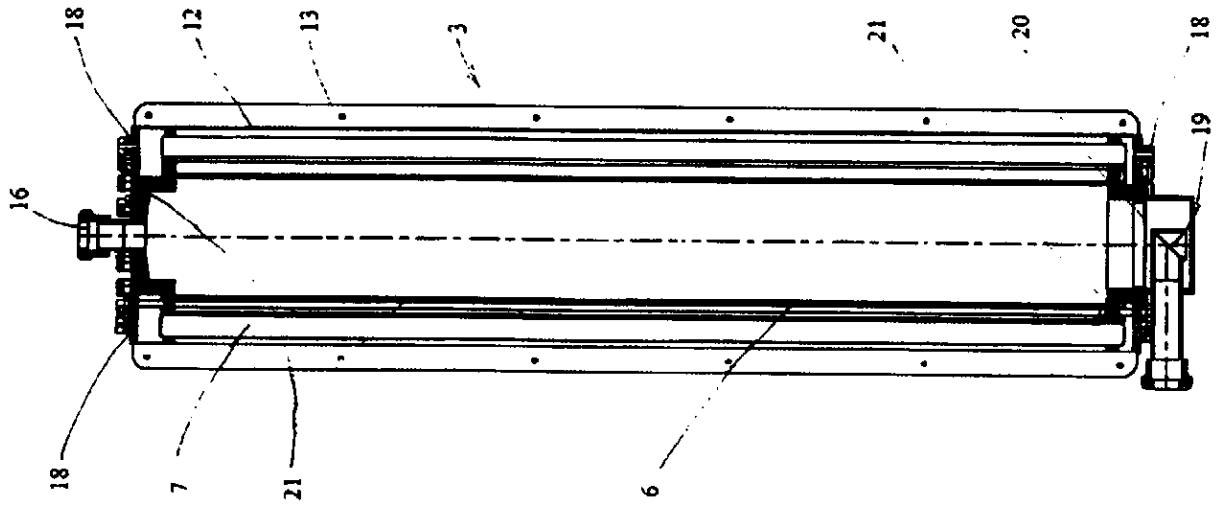
3 výkresy

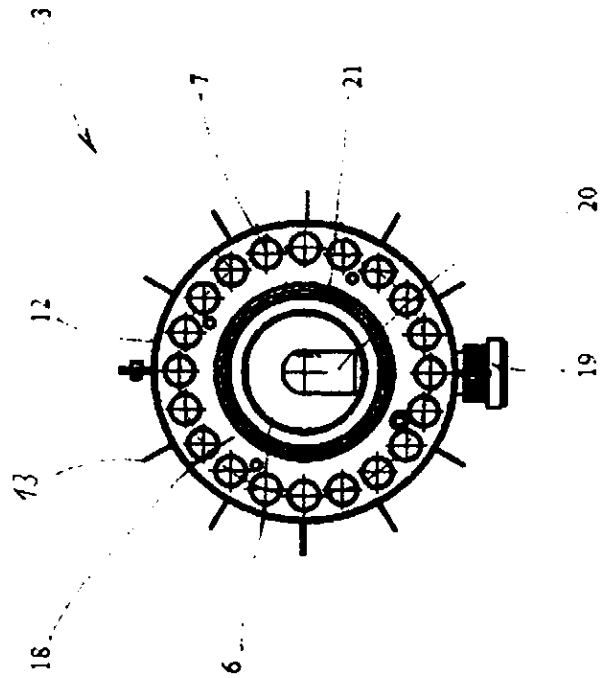
Přehled vztahových značek použitých na výkresech:

- 40 1 zařízení pro čištění odpadních vod obsahujících organické látky
2 plastová skříň
3 fotochemický reaktor
4 nádrž kontaminované vody
5 plastová vana
6 trubice z křemenného skla
7 germicidní zářivka
45 8 zásobník peroxidu vodíku
9 dvířka

- 10 dávkovací čerpadlo pro dávkování peroxidu vodíku
- 11 oběhové čerpadlo
- 12 reflexní plášť
- 13 žebro
- 5 14 průtokoměr
- 15 vzorkovací místo pro odběr a vzorkování kontaminované vody
- 16 výstupní vedení pro odvádění vyčištěné vody z fotochemického reaktoru
- 17 vzorkovací místo pro odběr a vzorkování vyčištěné vody
- 18 čelo reflexního pláště
- 10 19 vstupní vedení směsi kontaminované vody s peroxidem vodíku do fotochemického reaktoru
- 20 soustava sít pro zajištění pístového toku čisté vody
- 21 kovová příruba trubice z křemenného skla
- 22 zvýšený okraj plastové vany.







OBR. 3

Konec dokumentu

Pilot scale application of UV-C/H₂O₂ for removal of chlorinated ethenes from contaminated groundwater

Pavel Krystynik, Pavel Masin and Petr Kluson

ABSTRACT

A field pilot scale UV-C/H₂O₂ system investigated for treatment of groundwater contaminated with chlorinated ethenes is presented in this study. Groundwater contamination was mainly represented by trichloroethylene and tetrachloroethylene. The pilot scale unit was set up and its suitability was verified during a testing campaign on site. The results of oxidation tests revealed high efficiency in chlorinated ethenes' removal together with significant decrease of residual total organic carbon content. The presented results emerged from previous unit optimization. Also, economic evaluation of the process is presented.

Key words | advanced oxidation processes, chlorinated ethenes, hydrogen peroxide photolysis, pilot scale, UV-C/H₂O₂ oxidation, water treatment

Pavel Krystynik (corresponding author)
Petr Kluson
 Institute of Chemical Process Fundamentals,
 Academy of Sciences of the Czech Republic,
 Rozvojova 135, 165 02 Prague 6,
 Czech Republic
 E-mail: krystynik@icpf.cas.cz

Pavel Krystynik
 Faculty of Environment,
 University of J. E. Purkyně,
 Kralova vysina 7, Usti nad Labem 400 96,
 Czech Republic

Pavel Masin
 Dekonta a.s.,
 Dretovice 109, 273 42 Stehlceves,
 Czech Republic

Petr Kluson
 Institute for Environmental Studies,
 Faculty of Science,
 Charles University,
 Benatska 2, 128 01 Prague 2,
 Czech Republic

INTRODUCTION

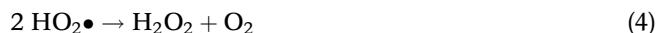
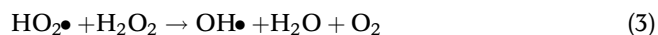
Advanced oxidation processes (AOPs) seem to be the most suitable technologies for removal of organic pollutants from water, including chlorinated ethenes. This is a group of processes that efficiently oxidize organic compounds towards harmless inorganic products (Lewinsky 2007). The processes have shown great potential in treatment of pollutants of low or high concentrations and have found applications for various types of groundwater contamination treatment, industrial wastewater treatment, municipal wastewater sludge destruction and volatile organic compounds (VOCs) treatment (Parsons 2004). The hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) is an oxidizing agent used in AOPs to drive contaminant decomposition. It is a powerful, non-selective chemical oxidant, which reacts very rapidly with most organic compounds (Baxendale & Wilson 1957).

Hydrogen peroxide photolysis by ultraviolet light (UV-C/H₂O₂) is one of the most effective AOPs. The

UV-C/H₂O₂ system is based on the decomposition of hydrogen peroxide towards hydroxyl radicals using ultraviolet irradiation with wavelengths below 280 nm⁴. The mechanism of hydroxyl radical formation is understood as homolytic cleavage of a hydrogen peroxide molecule yielding two radicals from one hydrogen peroxide molecule. On the contrary, hydrogen peroxide has a small absorption coefficient (18.6 M⁻¹ cm⁻¹ at 254 nm) and consequently the utilization of a UV-C light source is decreased when organic compounds act as optical filters (Dusek 2010). Legrini *et al.* (1993) and Androozzi *et al.* (1999) found that the cage effect of water molecules also decreases the efficiency of hydroxyl radical generation.

The simplified mechanism of hydrogen peroxide decomposition is described as follows (Ogata *et al.* 1981):





The homolytic cleavage of a hydrogen peroxide molecule yielding two hydroxyl radicals is described by Equation (1). A certain part of hydroxyl radicals reacts with the hydrogen peroxide molecule yielding hydroperoxide radicals (Equation (2)). Hydroperoxide radicals then react with hydrogen peroxide yielding the desired hydroxyl radicals (Equation (3)). Equation (4) shows radical recombination that can lead back to the hydrogen peroxide. Also, superoxide radicals can be produced from hydroperoxide radicals (Gogate & Pandit 2004; Paul *et al.* 2013).

This paper is a continuation of previous research on the decomposition of organic compounds in water using UVC/H₂O₂ technology. The operation of a pilot scale unit presented in this study was based on previously performed optimization revealed from progressive scaling up. Partial results of optimization experiments have been presented before by Krystynik *et al.* (2014a, 2014b) and Masin *et al.* (2015).

Industrial site contamination origin

The contamination of groundwater on the industrial site is mostly represented by polychlorinated hydrocarbons. Contamination on this site is a consequence of the former presence of a chemical laundry and cleaning plant that used trichloroethylene and tetrachloroethylene. The company's activity finished in the 1980s. The groundwater is contaminated with large amounts of aliphatic chlorinated hydrocarbons with average content of tens to hundreds of mg/L. The most dominant pollutant is trichloroethylene; other identified contaminants are cis-1,2-dichloroethylene, vinylchloride and tetrachloroethylene. Cis-1,2-dichloroethylene and vinylchloride are products of natural degradation of trichloroethylene. The characteristic content of contaminants at this site is illustrated by Table 1.

Table 1 | Characteristic pollution of groundwater with polychlorinated hydrocarbons

| Pollutant | Content (mg/dm ³) |
|----------------------------|-------------------------------|
| Chlorides | 349 |
| Cis-1,2-dichloroethylene | 37.1 |
| Trans-1,2-dichloroethylene | <4 |
| 1,1-dichloroethylene | <4 |
| Trichloroethylene | 64.27 |
| Tetrachloroethylene | 8.135 |
| TOC | 78.1 |
| TIC | 121.1 |
| DOC | 37.4 |
| pH | 7.62 |
| Conductivity | 172 mS/cm |

EXPERIMENTAL

This section describes the photo-oxidation apparatus developed in the pilot scale operated in a specially designed container. The placement of the pilot scale unit in a container was employed for the purposes of its flexible movement from one polluted site to another.

Description of the technology

The experimental apparatus was constructed as a tubular reactor working in recirculation mode. The heart of the reaction system is a quartz tube with thickness of 5 mm that is uniformly surrounded by a framework of low pressure germicidal UV lamps. The inlet part of the reactor is equipped with a redistributor and a series of water sieves ensuring that processed liquid flows through the reactor uniformly.

The industrial pilot scale system is mounted in a container that can be easily loaded onto a truck and transported to the site that must be remediated. The entire technology works on the principle of remediation pumping with decontamination outside the contaminated zone. The experimental arrangement is again constructed as a recirculation unit and thus contaminated water is processed with the necessary number of loops.

The large scale unit consists of 1 m³ sedimentation tank of freshly pumped contaminated water, pretreatment

technology (in cases when it is needed) for removal of dissolved metallic ions and photoreactors. These photoreactors are connected with a working reservoir of 1 m³, hydrogen peroxide dispenser and compensatory reservoir on the outlet. The compensatory reservoir enables pumping and draining of contaminated/treated water with low pulses so as not to affect the hydrological regime of subterranean water on the treated site. Photoreactors consist of a cylindrical quartz tube 1,200 mm long and 150 mm wide. The tube is surrounded with 20 low pressure germicidal UV lamps emitting at 254 nm (TUV UVC TL-D 36 W G13 Philips). The outer jacket is made of highly polished aluminum sheet. The jacket is on a square base equipped with small ventilators preventing lamps overheating. The number of photoreactors can be variable. It is thus possible to increase the capacity of the decontamination unit. All the above-mentioned parts can be seen in the technical drawings presented in Figure 1.

Experimental procedure

The unit was installed on a contaminated site with chlorinated ethenes and was placed in a movable container for ease of transportation. This unit operates with two reactors (see Figure 2) that can work either in parallel or in series. A hydrogen peroxide internal integrity test was evaluated before the unit started to operate and after the unit stopped operation at the contaminated site. This mobile unit reactor was equipped with a 1 m³ storage tank. The appearance of the pilot scale unit can be seen in Figure 2.

Results are presented for two types of experimental arrangements: reactors in series and reactors in parallel. Two types of H₂O₂ dosing are presented: continuous dosing with constant dosing rate and continuous dosing with progressively decreasing dosing rate. These dosing regimens were also based on previous optimization experiments. Table 2 summarizes and explains the presented results.

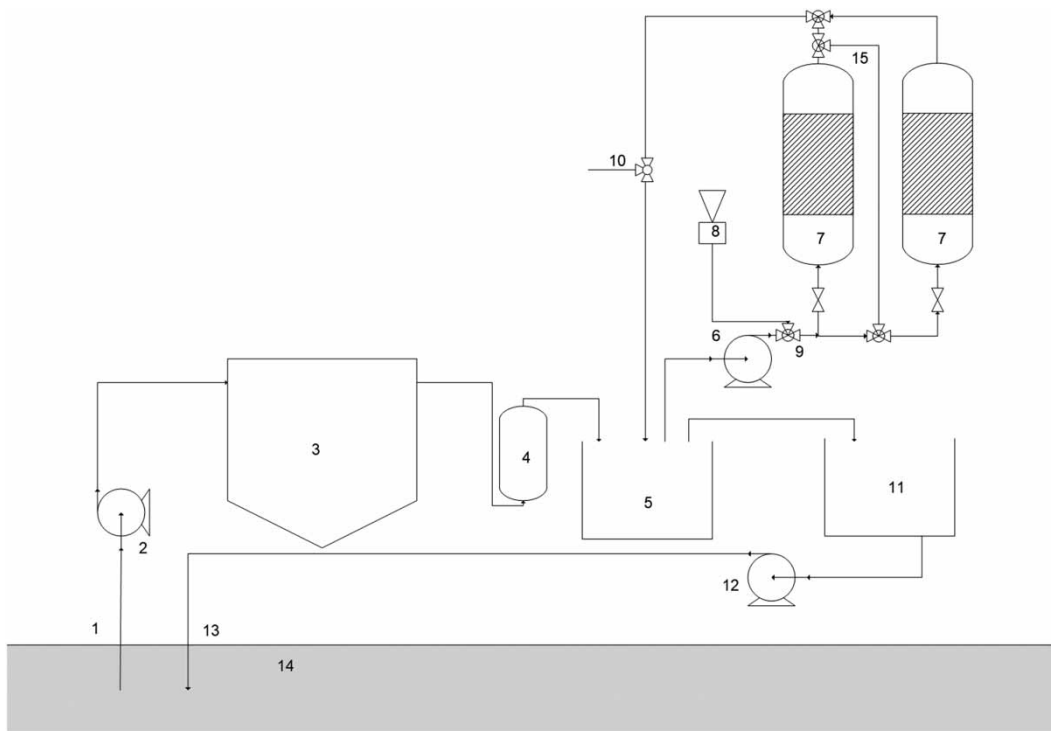


Figure 1 | Technical drawings of mobile large scale unit: (1) pumping of contaminated waters; (2) contaminated water pump; (3) sedimentation tank; (4) pretreatment stage (if necessary); (5) working reservoir; (6) circulation pump; (7) photoreactors; (8) hydrogen peroxide dispenser; (9) mixing valve; (10) sampling valve; (11) compensatory reservoir; (12) outlet pump; (13) draining of treated water; (14) on-site bedrock, (15) series by-pass.



Figure 2 | The appearance of the pilot scale unit, operated on an industrial site, in a container: left, outside view; right, interior of container with two visible reactors.

Table 2 | Operating regimens for presented tests

| Designation of test | Reactor arrangement | H ₂ O ₂ dosing regime |
|---------------------|----------------------|---|
| Is | Reactors in series | Constant continuous dosing |
| IIs | Reactors in series | Decreasing continuous dosing |
| Ip | Reactors in parallel | Constant continuous dosing |
| IIP | Reactors in parallel | Decreasing continuous dosing |

RESULTS AND DISCUSSION

Internal integrity test

The internal integrity test was performed with 150 dm³ of deionized water and 75 cm³ of 30% H₂O₂ solution. The internal test was carried out for both types of experimental arrangement, parallel and series, in order to evaluate the different behavior of both reactors' arrangements. Reactors in series are usually recommended for radical reactions, thus, series arrangement is supposed to have higher efficiency. This is caused by the longer residence time of the reaction solution in the active (irradiated) zone and it enables reactions to proceed to a higher extent. The unit, however, did not allow variation in the number of operating

lamps and thus the only degradation of H₂O₂ was followed. The internal integrity test was performed at the beginning of operation, then every 2 weeks, and after the testing. [Figure 3](#) portrays the H₂O₂ degradation before the start of the testing campaign and after 6 weeks of testing period on the contaminated site.

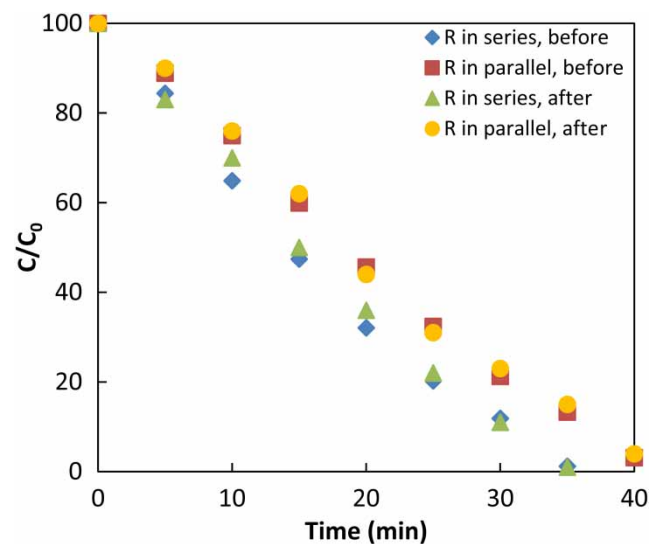


Figure 3 | Degradations of H₂O₂ before (before testing campaign) and after (after termination of testing campaign of 6 weeks' duration) operation of the unit in both series and parallel arrangement.

A rapid decrease of H₂O₂ concentration can be observed immediately after irradiation. It is also obvious that the arrangement of reactors in series revealed slightly higher efficiency in H₂O₂ decomposition. Complete H₂O₂ degradation was observed after 35 min for a series connection and after 45 min for a parallel connection. It is important to emphasize that the efficiency of H₂O₂ decomposition did not change during the operation of the unit. It means that testing trials were carried out under identical irradiation conditions. Tests with water containing polychlorinated hydrocarbons followed the internal integrity test.

This simple test was used to check the performance of the reactor throughout the experimental campaign. Measurements of hydrogen peroxide degradation rate provide information about the overall performance of the reactor. If the reaction rates are identical before and after the testing campaign (and that phenomenon was observed), it is possible to say that obtained data were collected under identical irradiating conditions.

During the process we followed the parameter of conversion as a function of a reaction time, and when optimized, as a function of the amount and the mode of the hydrogen peroxide dosing. The distribution of photons and their availability inside of the reactor tube were considered as constant, and due to the surplus of photons not affecting the reaction rate (zero reaction order to photons). This assumption was verified using a simple test. The total number of 20 (36 W each) lamps were not used in the series of verification measurements. In the initial one, only four were operated, evenly positioned around the quartz tube (90°, 180°, 270°, 360°). For the next one, eight were switched on, then 12, 16, and finally 20. All the oxidation experiments were carried out for a previously optimized flow rate and amount of hydrogen peroxide. Also, the temperature was monitored to ensure its constant level in the verification tests. It was shown that when 16 and 20 lamps in each reactor were used, the same conversions at identical reaction times were achieved.

Tests with water containing chlorinated ethenes – reactors in series

Tests were carried out in both possible reactor arrangements, i.e., reactors were connected in series or in parallel.

Tests in both arrangements were performed under identical conditions in order to directly compare their efficiencies. Energy consumption was also measured and thus the overall process cost could be evaluated. The volume of contaminated water was always 1 m³, the flow rate of contaminated water was maintained at 21 dm³/min, and every lamp was switched on. Each experiment was performed with water freshly drained from a well after sedimentation. Tested samples of contaminated groundwater revealed inputting parameters as given in Table 3.

A sedimentation period was applied to separate solid particles coming with water from a well. Variation of pollutant concentration was observed because it depended on many factors that cannot be influenced by the authors, e.g., complex processes occurring in the soil, natural streaming of underground water and, to some extent, existing current climatic conditions.

The dosing rate of H₂O₂ was set according to previous optimization experiments to 2 mmol/dm³/h. The inner volume of reactors was 21.2 dm³ per reactor, giving a total irradiated volume of 42.4 dm³; residence time per one loop was 2 min and total number of loops was 6.4, giving a total irradiation time of nearly 13 min. It is apparent from Figure 4 that major contaminants (TCE and PCE) were completely removed from water within 300 min of the experimental run. Their degradation was followed by growing concentration of chloride ions confirming their decomposition. Corresponding TOC removal was achieved from 66 mg/dm³ to 8 mg/dm³ and did not further decrease. Energy consumption for lamps and pump power supply during this trial was 6.27 kWh, and the price of electricity was set to be 0.19 €/kWh (according to current prices in Czech Republic). Considering these data, the price per 1 m³ of treated water in this unit was 1.23 €. The wholesale price of 30% H₂O₂ solution was 0.23 €/dm³. Consumption of H₂O₂ during the

Table 3 | Inputting characteristics of treated contaminated groundwater

| Trial | pH | Conductivity (mS/cm) | TCE in (mg/dm ³) | PCE in (mg/dm ³) | TOC in (mg/dm ³) | Cl ⁻ in (mg/dm ³) |
|-------|------|----------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--|
| Is | 6.85 | 1,324 | 94.8 | 16.5 | 66.4 | 180.4 |
| Ip | 7.15 | 1,255 | 107.6 | 28.7 | 81.2 | 195.6 |
| IIs | 7.12 | 1,318 | 61.8 | 10.9 | 37.3 | 221.5 |
| IIP | 6.95 | 1,226 | 102.4 | 20.7 | 66.6 | 201.6 |

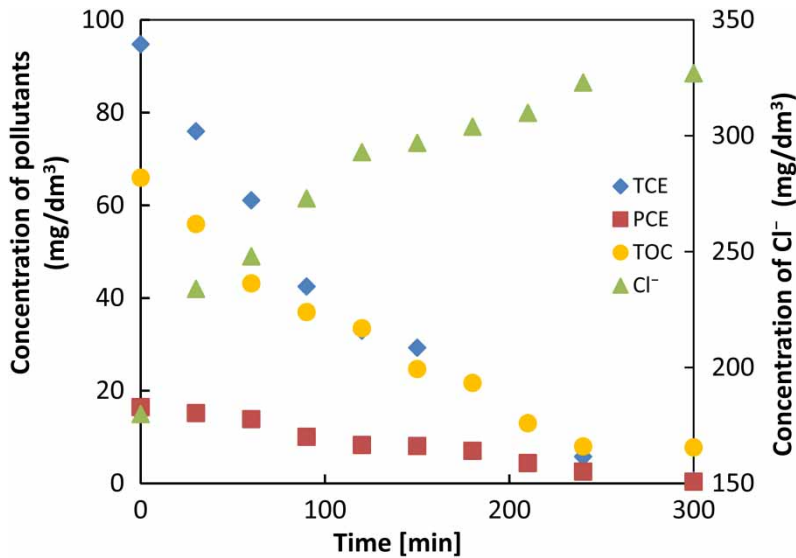


Figure 4 | Concentration of pollutants, test I, R in series.

experiment was approximately 10 L giving a price of 2.36 € and total operation cost was then 3.60 €/m³ treated water.

Another trial (test IIs) was performed with progressively decreasing H₂O₂ dosing. It was considered that progressively decreasing the content of chlorinated ethenes would not have required a constant dosing rate. The starting H₂O₂ dosing rate was set to 2 mmol/dm³ and after each hour of experimental run it was decreased by 0.5 mmol/dm³. The major reason for this progressive reduction of

H₂O₂ dosing was to achieve a lower cost of treated water per cubic meter.

The test IIs reflected natural variation of inputting contamination, and during this testing trial initial concentration was reasonably lower than in the case of test I. Due to lower inputting concentration of contaminants their complete removal was achieved within a shorter reaction time and was obtained after 240 min of experimental run (see Figure 5). Corresponding TOC removal stopped at

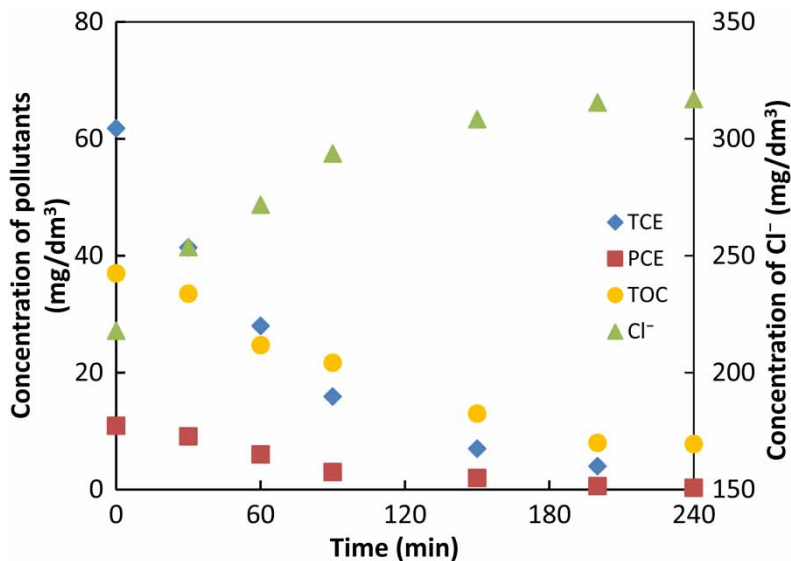


Figure 5 | Concentration of pollutants, test II, R in series.

a similar efficiency as in the case of test Is. It is also evident that the progressive decrease in H₂O₂ dosing rate did not reveal any negative effect on contaminants' removal efficiency. During test IIs, the energy consumption for lamps' and pumps' power supply was 4.4 kWh and the total consumption of H₂O₂ was 5 dm³. The total cost of treated water was 2.05 €/m³, which is a significantly lower value than in the previous test. The major reasons for this observation are lower inputting contamination and reduced consumption of hydrogen peroxide.

Tests with water containing polychlorinated hydrocarbons – reactors in parallel

The oxidation experiments performed with reactors in series (tests Is, IIs) were identically repeated with reactors in parallel (tests Ip, IIp). The first one (test Ip) was performed with constant H₂O₂ dosing rate. Figure 6 represents concentrations of pollutants during the first test with reactors in parallel. It is evident that complete removal of contaminants was obtained within a longer reaction time than in the case of reactors in series (test Is). This may be caused by higher inputting contamination. It would have needed a longer reaction time. The energy consumption was 7.4 kWh, consumption of H₂O₂ was 12 dm³, and thus the overall

process cost was 3.82 €/m³. This price is not final because TOC removal was incomplete.

Test IIp with reactors in parallel was performed with progressive decrease of H₂O₂ dosing rate, similar to the case of series arrangement (see Figure 7). It is evident that in this case the removal efficiency of all tested parameters was strongly affected by decreasing H₂O₂ dosing rate and all contaminants were removed with lower efficiency. It is evident that all contaminants were removed only partly. The highest efficiency of contaminant removal was observed for TCE and TOC, and both pollutants were reduced by 50%. The energy consumption during this experiment was 5.3 kWh, while consumption of H₂O₂ was 5 dm³ during 240 min of the experiment. The overall cost of the process was then 2.23 €/m³, but it would have increased significantly in the case of complete removal of contaminants.

Table 4 summarizes the process costs of oxidation trials performed in the unit. It is noticeable that process costs presented in the table are comparable for tests Is and Ip, IIs and IIp. This observation is apparent. The overall process cost reflected the variation of inputting contamination; in the case of tests Is and Ip the initial concentration of contaminants was dramatically higher and in the case of Ip and IIp tests the oxidation was not finished, thus the final process cost would have significantly increased. The lowest process cost was achieved during test IIs and was only 2.05 €/m³ of treated water.

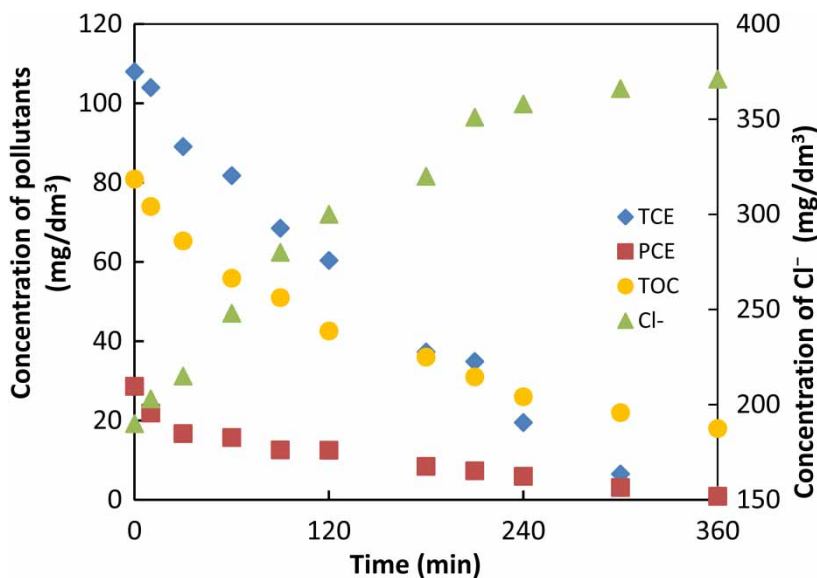


Figure 6 | Concentration of pollutants, test Ip, R in parallel.

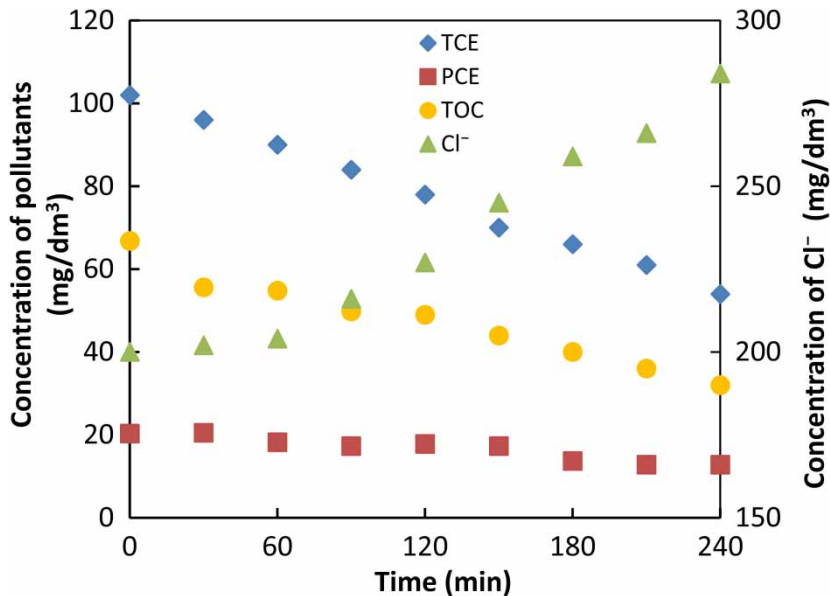


Figure 7 | Concentration of pollutants, test Iip, R in parallel.

Table 4 | Summary of process costs performed in the unit

| Test | Process cost (€/m ³) |
|------|----------------------------------|
| Is | 3.60 |
| IIs | 2.05 |
| Ip | 3.82 |
| Iip | 2.23 |

During analyses, we observed a disturbing effect of natural organic matter in analyzed samples. This disturbing effect could have been caused by natural occurrence of very stable humic and fulvic acids in contaminated water. Humic and fulvic acids belong to the class of complex polycyclic high-molecular-weight compounds with molecular weights ranging from thousands to hundreds of thousands (Pivokonsky *et al.* 2010). These molecules are, however, very difficult to detect. Removal of these substances is based on coagulation/flocculation of humic substances or on methods based on ion exchange, membrane filtration, or biological methods (Ødegaard *et al.* 1999).

CONCLUSIONS

Tests with a pilot scale unit, placed in a movable container for easy transport, were performed. This unit operated only with

contaminated groundwater with chlorinated ethenes. Arrangement of reactors in series reflected the higher efficiency of chlorinated ethenes' treatment. The overall cost of treated water per 1 m³ was dependent on input contamination; however, the lowest price achieved was 2.05 €/m³.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support of Ministry of Trade and Industry of the Czech Republic (Project No. FR-TI1/065) is acknowledged. Part of the work was provided by research infrastructure NanoEnviCz supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (Project No. LM2015073).

REFERENCES

- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. & Marotta, R. 1999 *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. *Catalysis Today* **53**, 51–59.
- Baxendale, J. H. & Wilson, J. A. 1957 *The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities*. *Transactions of the Faraday Society* **53**, 344–356.
- Dusek, L. 2010 Purification of wastewater using chemical oxidation based on hydroxyl radicals. *Chemické Listy* **104**, 846–854.

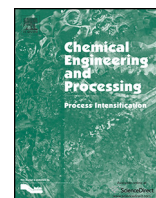
- Gogate, P. R. & Pandit, A. B. 2004 [A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods](#). *Advances in Environmental Research* **8** (3), 553–597.
- Krystynik, P., Kluson, P., Hejda, S., Masin, P. & Tito, D. N. 2014a [A highly effective photochemical system for complex treatment of heavily contaminated wastewaters](#). *Water Environment Research* **86** (11), 2212–2220.
- Krystynik, P., Kluson, P., Hejda, S., Buzek, D., Masin, P. & Tito, D. N. 2014b [Semi-pilot scale environment friendly photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with singlet oxygen species – direct comparison with h₂o₂/UV-C reaction system](#). *Applied Catalysis B: Environmental* **160–161**, 506–513.
- Legrini, O., Oliveros, E. & Braun, A. M. 1993 [Photochemical processes for water treatment](#). *Chemical Reviews* **93**, 671–698.
- Lewinsky, A. A. 2007 *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis*. Nova Publishers, New York, USA.
- Masin, P., Krystynik, P. & Zebrak, R. 2015 [Practical application of photochemical oxidation H₂O₂/UVC technique for decontamination of heavily polluted waters](#). *Chemicke Listy* **109** (11), 885–891.
- Ødegaard, H., Eikebrokk, B. & Storhaug, R. 1999 [Processes for the removal of humic substances from water – an overview based on Norwegian experiences](#). *Water Science and Technology* **40** (9), 37–46.
- Ogata, Y., Tomizawa, K. & Takagi, K. 1981 [Photo-oxidation of formic, acetic, and propionic acids with aqueous hydrogen peroxide](#). *Canadian Journal of Chemistry* **59** (1), 14–18.
- Parsons, S. 2004 *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, London, UK.
- Paul, S. M. M., Aravind, K. U., Pramod, G. & Aravindakumar, C. T. 2013 [Oxidative degradation of fensulfothion by hydroxyl radical in aqueous medium](#). *Chemosphere* **91**, 295–301.
- Pivokonsky, M., Pivokonska, L., Bubakova, P. & Janda, V. 2010 [Treatment of water containing humic matter](#). *Chemicke Listy* **104**, 1015–1022.

First received 7 September 2017; accepted in revised form 2 April 2018. Available online 18 April 2018



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering and Processing: Process Intensification

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cep

Notes on process and data analysis in electro-coagulation—The importance of standardisation and clarity

Duarte Novaes Tito^a, Pavel Krystynik^{a,b,*}, Petr Kluson^a^a Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Rozvojova 135, 165 02 Prague 6, Czech Republic^b Faculty of Environment, University of J. E. Purkyne, Kralova vysina 7, Usti nad Labem 400 96, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 January 2016

Accepted 22 February 2016

Available online 24 February 2016

Keywords:

Electro-coagulation

Water treatment

Current intensity

Current density

Process efficacy

Jar-testing

ABSTRACT

Electro-coagulation (EC) is an alternative method to standard chemical coagulation, which is one of the most common water and wastewater treatment processes, employed to remove a wide range of contaminants through (co)precipitation processes. Despite the attention EC has received over the last decade, misconception regarding key process parameters exists and a lack of standardised procedure impacts on the progress of this promising field.

It is demonstrated here how, unlike frequently reported in the literature, a fundamental process parameter – current intensity – is the process determining step with regards to extent of contaminant removal (rather than current density). Furthermore, terminology is proposed with a view to unify communication and to facilitate performance interpretation and comparison of datasets whilst the jar-testing procedure is presented as standardized method for process evaluation with the same objective in mind. Finally, shortfalls and solutions to experimental design are discussed and presented.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

1.1. Objectives

Given the significant pressure put on existing water resources by population growth and industrialisation, the requirement for effective and efficient water treatment technologies is pressing. Due to its versatility and broad scope, coagulation is one of the most common water and wastewater treatment processes, ubiquitous to both industry and municipal treatment plants. Consequently, it is not surprising that as a technology that offers the possibility of carrying out effective water treatment in a compact footprint and with low chemical consumption, electro-coagulation (EC) has received significant interest over the past decade. The large number of publications is a testament to this, with recent extensive reviews covering a broad range of topics, from fundamental research [1,2], application specific testing [3,4] or design engineering [2]. A common conclusion stands out: EC has potential as a viable water treatment technology.

Against this promising background it is surprising that the technology has not become mainstream given that the first

reported installation in London dates back to 1889 [4] and a US patent for purification of wastewater by electrochemical corrosion of iron and aluminium electrodes was submitted as early as 1909 [5].

The barrier for technology uptake seems to result from the inexistence of standardised process and hardware development evolving into a well characterised product which industry can confidently operate. Although the process principles have been studied for decades, the ‘chemical journey’ of a metal particle from the electrode surface until it reaches bulk solution is still not fully understood [2,6–8]. The majority of the research effort has been centred on enabling treatment of a particular contaminant, leading to application-specific knowledge rather than a mechanistic understanding. The reason behind this outcome seems to be the difficulty in evaluating process parameters in isolation due to the multitude of phenomena occurring simultaneously at the electrode surface and bulk solution. Holt et al. [9] summarised in a clear and conceptual way how the field of electro-coagulation results from the overlap of three independent subjects that ‘come together’ when EC is implemented: Electrochemistry, flotation, coagulation (Fig. 1).

The complexity of the subject renders a mechanistic approach harder to implement and therefore carrying out contaminant-centred studies has been a generally preferred, albeit more limited, approach. Perhaps as a consequence of this multitude of ‘individual case studies’ that comprises a large section of EC literature, there is

* Corresponding author at: Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Rozvojova 135, Prague 6 165 02, Czech Republic
E-mail address: krystynik@icpf.cas.cz (P. Krystynik).

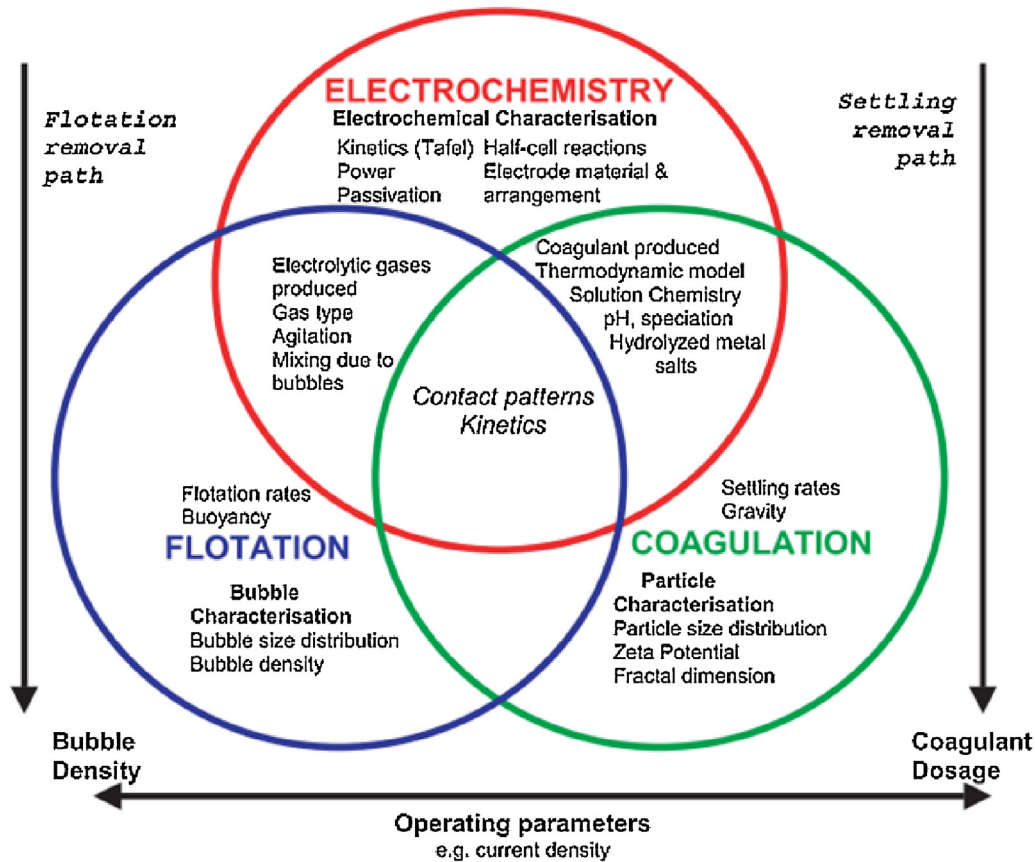


Fig. 1. Conceptual framework for electro-coagulation as a 'Synthesis' technology [9].

great variability in the way results are generated, interpreted and reported that compromises the ability to efficiently progress the know-how and credibly take this technique from a research topic to a well-established, mainstream, technology.

The main purpose of this work was to bring clarity to the way key data is generated and reported within EC research and pointing out the benefits of standardisation in the reporting of data and experimental process, in particular process performance evaluation.

To support these arguments, a study was carried out to demonstrate a fundamental aspect of the process: which parameter limits process efficacy (current density or current intensity). The study was carried out over a range of model contaminants (heavy metal—Zn, nutrient—P and suspended solids—kaolin) to demonstrate that results are not contaminant specific but rather a general process trend.

Post EC treatment, model 'effluent' samples were processed using an industry standard procedure – jar-testing – with a view of introducing repeatable and reproducible methodology that also finds comparability with industrial processes. The aim is not only to standardise evaluation of process performance across research, but to do so in a way industry can readily evaluate and translate to plant performance, thus enabling quicker uptake of the research developments.

In brief, specific objectives are:

- Demonstrate that current intensity (i.e. dosing concentration) is the key performance-limiting parameter in EC (i.e. determinant for removal efficacy)
- Demonstrate that current density plays a secondary role in removal efficacy

- Standardise process performance evaluation and present terminology

1.2. Coagulation background

A wide range of contaminants can be removed from various effluent streams through a procedure of (co)precipitation where metal hydroxides (of Al or Fe) are formed within the effluent stream to 'capture' contaminants. The process is commonly known as coagulation and is carried out through the addition of a precipitating agent (most commonly Al^{3+} or Fe^{3+}) to the effluent stream which, at suitable conditions (e.g. pH), forms insoluble aggregates that bind to the contaminants and form a sludge that can be physically separated from the aqueous phase (e.g. by settlement, flotation, filtration). This process is widely used in municipal wastewater treatment plants to remove solids and nutrients from effluent streams and by a broad range of industries to remove specific contaminants from process streams (e.g. heavy metals, dyes, bacteria, phosphorous . . .).

Whilst chemical coagulation is the standard procedure in industry, where soluble salts of Al or Fe are used (e.g. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and FeCl_3), this can be replaced by an electrochemical alternative (EC) where the precipitating agent (e.g. Al^{3+} , Fe^{3+}) is generated by corrosion of metallic electrodes of aluminium or steel. The use of electrodes as the vehicle for delivery of Fe or Al ions to solution, effectively replaces chemical dosing stations with more compact electrochemical reactors [6], since the metallic phase is a far more compact way of transporting Fe or Al compared to aqueous salt solutions.

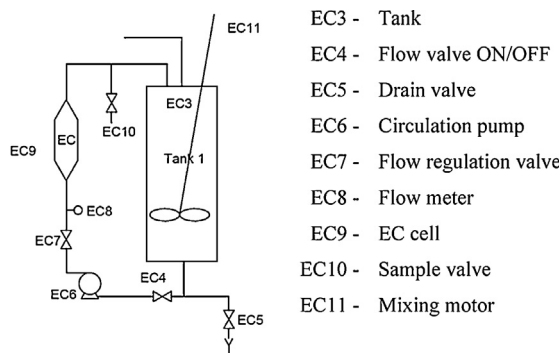


Fig. 2. Flow diagram of EC experimental setup employed. System can operate in re-circulation or single pass mode. System was operated in single pass by collecting dosed effluent from valve 'EC10'.

Consequently, EC enables an essential wastewater treatment step to be carried out within a compact footprint, with no/reduced chemical input and avoiding the need to store and handle chemicals that pose reasonable health and safety risks and affect logistics [10–12]. Other reported benefits are the potential for greater efficacy [13,14] and reduced sludge volumes [2,15].

Despite its promising potential, and with the capability of taking basic wastewater treatment to remote locations, gaps in the understanding of the principles are barriers to a widespread use of EC. This work aims at narrowing those gaps.

2. Experimental

2.1. Equipment

Electrochemical experiments were performed using a benchtop coagulation system (First Element), operated in flow-through mode, comprising a 10 L batch tank, EC cell, power supply (Aim-TTi CPX400DP, 60 V, 20 A), circulation pump, flow meter, flow regulation valve and sampling points. The EC cell is composed by an (easily exchangeable) cylindrical anode (12 mm and 12.57 mm diameter, Fe and Al respectively—RS components) located in the centre of a tubular stainless steel cathode (ID 19 mm, total length 200 mm). A diagrammatic representation of the experimental setup is shown in the flow diagram (Fig. 2).

2.2. Method

2.2.1. Test solutions

Test solutions of Zn, P and kaolin were prepared such that 'contaminant' molar concentration, pH and conductivity were equivalent— 3.82×10^{-5} M; 6.5 and 500 μ S/cm, respectively (Tables 1 and 2). Zn was prepared from Zn 1000 ppm standard for AA (ANALYTIKA[®], 99.999%), P from H_3PO_4 (Lach-ner, 85%) and suspended solids from powdered kaolin ($Al_2Si_2O_6(OH)_4$) (Sigma-Aldrich >99%). KNO_3 (Penta chemicals, p.a.), NaCl (Lach-Ner, p.a.) and NaOH (Lach-Ner, p.a.) were used to adjust conductivity and pH to the target values. NaCl was used in conjunction with KNO_3 in solutions tested with steel electrode to promote electrode corrosion. Distilled water (conductivity 0,15 μ S/cm) was used to make up model solutions.

2.2.2. Dosing

Experiments were carried out by circulating model effluent (1 pass) through the EC cell at a set flow rate (40 L/hour \pm 20%) whilst operating the power supply in galvanostatic mode. Dosing concentration was varied by changing input current between set points and holding for sufficient time for steady state to be reached and for a sample to be collected (for Al: 518 mA, 1034 mA, 1553 mA,

2071 mA, 2589 mA; for Fe: 345 mA, 690 mA, 1034 mA, 1381 mA, 1726 mA).

2.2.3. Electrode surface area

Electrodes were marked in regular length sections (4 cm for Al electrode; 2.67 cm for Fe electrode) to enable variation of the active surface area by set values. Electrode active surface area (81.7 cm² Al, 54.5 cm² Fe) was changed as needed by (un)covering marked sections with PTFE tape between different trials to vary or keep current density constant as required by testing procedure: mild steel was varied between 10.9 and 54.5 cm² and aluminium electrodes 16.3 and 81.7 cm².

Electrode surfaces were mechanically polished and thoroughly rinsed prior to testing.

2.2.4. Sampling and jar-testing

To implement a standardised procedure and enable direct comparison with typical industry process, 1 L samples of dosed model effluent were collected after a single pass and immediately 'jar-tested' as per standard jar-test procedure [16]: 1 L samples were placed in a six place, variable speed, programmable flocculator (Stuart SW6) and subjected to 1 min fast mixing (250 rpm) followed by 10 min at slow mixing (25 rpm). After the mixing regime, a 30 min period of quiescence followed to allow coagulated particles to settle. Aliquots were then collected from the top 2 cm fraction, for analysis or further processing.

Samples were acidified with HNO_3 (Lach-ner, 65%) before chemical analysis by ICP.

2.3. Analysis

Al, Fe, P and Zn concentration was determined by ICP (Agilent 420 MP-AES) whilst kaolin concentration was followed by measuring absorbance at 550 nm (UV Spectrometer GBC Cintra 20). (Note: Absorbance measurements were recorded before acidification and filtration, to allow meaningful results to be recorded). Conductivity and pH were measured with a multi-parameter probe (WTW Multi 3420).

Table 1

Al testing solutions—details of model solutions containing Zn, P or kaolin used for EC testing with Al electrodes.

| | Concentration | | Cond. μ S/cm | pH | [NaOH] M | [KNO ₃] M |
|--------|---------------|-------|---------------------|-----|-------------|--------------------------|
| | mol/L | ppm | | | | |
| Zn | 3.82E-05 | 2.50 | 500 | 6.5 | 7.65E-04 | 1.48E-03 |
| P | 3.82E-05 | 1.18 | 500 | 6.5 | 1.15E-04 | 3.77E-03 |
| Kaolin | 3.82E-05 | 10.47 | 500 | 6.5 | 3.21E-05 | 3.74E-03 |

Table 2

Fe testing solutions—details of model solutions containing Zn, P or Kaolin used for EC testing with Fe electrodes.

| | Concentration | | Cond. μS/cm | pH | [NaOH] M | [KNO ₃] M | [NaCl] M |
|--------|---------------|-------|----------------|-----|-------------|--------------------------|-------------|
| | mol/L | ppm | | | | | |
| Zn | 3.82E-05 | 2.50 | 500 | 6.5 | 7.65E-04 | – | 3.41E-03 |
| P | 3.82E-05 | 1.18 | 500 | 6.5 | 1.15E-04 | 7.95E-04 | 3.41E-03 |
| Kaolin | 3.82E-05 | 10.47 | 500 | 6.5 | 3.21E-05 | 7.67E-04 | 3.41E-03 |

3. Results and discussion

3.1. Terminology—parameter nomenclature

Since this work aims at drawing attention to the benefits of operating with clear communication and standard procedures, a list of parameters is presented below. It is our objective to encourage the exchange and discussion of terminology to reach a clear and unambiguous consensus:

Dosing concentration—the concentration of metal ion dissolved into solution through the application of a known charge.

Residual concentration—remaining concentration of analyte post EC treatment and jar-test. For clarity, the analyte can be either a contaminant or a dosed ion (e.g. Al or Fe)

Control concentration—concentration of analyte in control (untreated) sample

Removal efficacy (%)—amount of contaminant removed expressed in %

$$100 - \frac{\text{residual concentration}}{\text{control concentration}} \times 100$$

3.2. Performance evaluation—‘jar-testing’

The key aim of procedural standardisation is to establish repeatable methodology that generates reproducible datasets thus enabling reliable comparison and evaluation of information. It is with this aim in mind, that the jar-testing procedure is discussed here. Due to its standardisation and well-established use in the water industry [10,16], a strong relationship between full scale plant performance and laboratory jar-testing has been established by plant operators. The implementation of this standard procedure into performance evaluation of laboratory research will not only enable straightforward comparison between research datasets, but will also facilitate interpretation of data at industrial process level, and thus assist in the implementation of EC as a standard industrial process (see “Section 2” for description of procedure). It is

therefore proposed that this is implemented as a widespread method of evaluating EC performance at laboratory level.

3.3. Dosing determination

Theoretical dosing was estimated through Faraday’s law and real dosing determined by a calibration curve (Fig. 3) established by measurement of total Al and Fe dosed by ICP analysis.

Good linearity was observed as predicted by Faraday’s law (Eq. (1)) but dosing concentrations above theoretical estimation were recorded. This is presumed to be due to error associated with control of flow rate during experiments (estimated ±20%) rather than electrode dissolution greater than theoretical estimation (Faraday’s law), as reported in the literature (i.e. ‘superfaradaic efficiency’) [3,17]. For example, in the case of aluminium, not only no cathodic dissolution of Al could have occurred (stainless steel cathode), but the electrolyte was KNO₃, therefore no Cl[−]-induced corrosion of the anode could have occurred.

3.4. Process efficacy vs. efficiency—terminology

EC is often reported as an *efficient* technique in removing a wide range of contaminants although no comparison with other methods or a resource evaluation is performed, the conclusion being reached solely based on the level of contaminant removal achieved. A recent comprehensive review includes various such examples where different authors concluded about the ‘efficiency’ of EC [3]. The frequent misuse of terminology leads to ambiguity, and clarity is important in furthering the acceptance of the process. *Efficiency* describes the ability of ‘acting or producing with minimum waste, expense or unnecessary effort’, whilst *efficacy* is defined as ‘the power or capacity to produce a desired effect’. Therefore, EC may be *effective* in removing various contaminants but, if in doing so a significant charge (i.e. a high *dosing concentration*) is required, then the process is *inefficient*—i.e. a large amount of a resource is required to achieve a certain outcome.

To conclude about process *efficiency* a comparative analysis is required to determine if the same performance can be reached at the expense of more or less resource in other circumstances or by another technique. The *efficacy* however, can be quantitatively determined by recording the concentration of a target contaminant before and after treatment and calculating the extent of its removal. Finally, to conclude about the suitability of the technique to treat a particular waste stream, both parameters are needed.

Here, by way of example, evaluation of process efficiency was presented for Fe electro-coagulation of model solutions where, to enable performance comparison, power consumption was

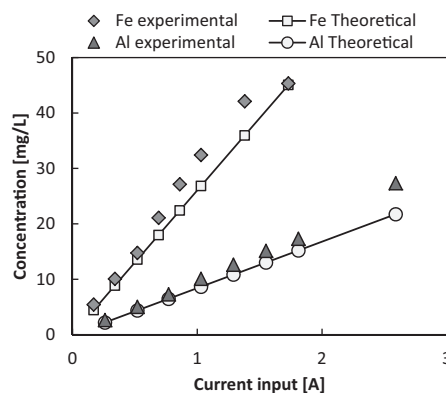


Fig. 3. Calibration curves for Al and Fe electrochemical dosing. Theoretical and experimental curve. Flow rate = 40 l/h ±20%.

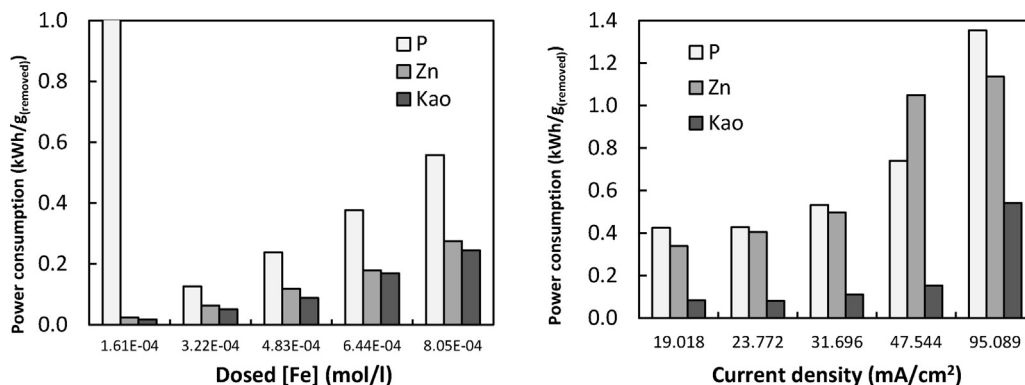


Fig. 4. Left—power consumption variation as a function of dosing concentration (i.e. current intensity). Note: P removal at lowest dosing for this experimental set was 0%. Right—power consumption as a function of current density. Power consumption values normalised to contaminant removal levels and expressed in kWh/g-removed.

normalised against contaminant removal levels and expressed in kWh/g-removed.

It can be seen from Fig. 4 (left) that as current input was increased (i.e. dosing concentration), power consumption per unit amount (by mass) of removed contaminant also increased, indicating that power efficiency decreased with increasing dosing concentration.

When evaluating the impact of current density on power efficiency (Fig. 4(right)), as expected, it is clear that power consumption significantly increased with current density, demonstrating that operation at the lower current density was most efficient. Therefore, with regards to power consumption, the process was most efficient when operating at dosing concentration of 3.22×10^{-4} M (Fe) and the lowest density tested. It is however worth noting that, when considering the suitability of the process to a particular industrial application, it may be required to operate outside the most efficient parameters and prioritise removal efficacy to meet treatment objectives. These considerations must be taken into account when concluding about the suitability of EC (or any process for that matter) to a particular application.

Since the experimental work presented here was carried out for clarification purposes, process data from another treatment technique was outside the scope of this work. Suffice to say that the availability of that data would be key to conclude whether EC could be regarded as an efficient technique for the ‘application’ under consideration.

3.5. Current density (J) vs. Current intensity (i)

Although J is a key parameter in many electrochemical processes, it is demonstrated here that current intensity (i) is the ‘process determining’ step with regards to contaminant removal (process efficacy) as this is the parameter directly linked

to concentration of coagulant in solution (i.e. metal ion), as theoretically quantified by Faraday’s law (Eq. (1)).

$$m = \frac{i \times t}{F} \times \frac{M}{Z} \quad (1)$$

No doubt current density (J) plays a role at the upper and lower limits where, above a maximum, competitive processes compromise performance (e.g. magnetite formation [18]) and, below a minimum, corrosion of the electrode does not occur. However, within a range, which varies depending on experimental conditions (e.g. electrolyte [19]), the impact of J on process efficacy is largely negligible [18] and contaminant removal is dominated by the amount of metal ion dissolved in solution i.e. the dosing concentration [20] (on the other hand, the impact of J on process efficiency is relevant as at higher current densities power consumption increases as shown above). This is so because the mechanisms of coagulation causing contaminant removal (charge neutralisation and sweep flocculation [1,21,22]) are driven by the amount of charge required to destabilise colloidal suspensions and promote particle aggregation, not the current density at which electrode corrosion occurs.

From the plotted data (Figs. 5 and 6) it can be seen that despite keeping current density constant, the extent of contaminant removal achieved varied with dosing concentration (for both Al and Fe dosing). The typical behaviour is an increase in removal efficacy although this is not always a proportional increase. This is to be expected as it is known that coagulant performance has ‘optimal points’ as a result of charge balance in solution [23]. The key aspect of the data being the variation of removal efficacy with dosing concentration despite constant current density.

Conversely, when model solutions were treated at varying current density, whilst maintaining dosing concentration constant, (Figs. 7 and 8) removal efficacy did not vary as a function of current

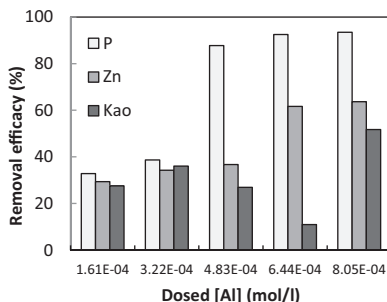


Fig. 5. Removal efficacy of P, Zn and Kaolin in model solutions treated by Al electro-coagulation at constant current density (31.70 mA/cm^2) over a range of dosing concentrations (shown in x-axis).

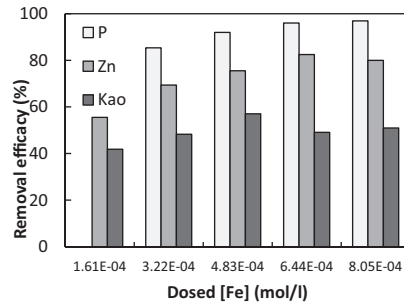


Fig. 6. Removal efficacy of P, Zn and Kaolin in model solutions treated by Fe electro-coagulation at constant current density (31.70 mA/cm^2) over a range of dosing concentrations (shown in x-axis). Note: P removal at $1.61 \times 10^{-4} \text{ M}$ (Fe) was 0%.

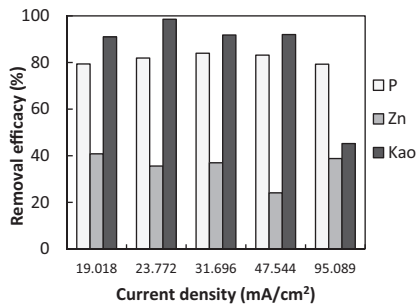


Fig. 7. Removal efficacy of P, Zn and Kaolin in model solutions treated by Al electro-coagulation at constant current intensity (1550 mA) over a range of current density (shown in x-axis). Working current intensity corresponds to a theoretical dosing concentration of $4.83 \times 10^{-4} \text{ M}$ Al.

density but rather remained constant (within experimental variation).

3.6. Variable dependency

The frequent (mis) reporting of process efficacy as a function of J is probably due to the historic use of experimental setups with limitations. Carrying out EC experiments can be extremely straightforward, in its simplest form only two electrodes in a 'batch reactor' (e.g. a glass beaker) connected to a power supply are required and applying a potential drives corrosion. However, without careful experimental consideration, the alteration of experimental parameters can lead to inconclusive data. To illustrate the importance of experimental design two common scenarios are discussed below: 1—current density and dosing concentration; 2—residence time and dosing concentration. Variations of these two central configurations exist and covering them all in detail is unnecessary to illustrate the argument.

Experimental setups have advantages and disadvantages, the critical aspect being the importance of experimental design to ensure that conclusive data is generated.

3.6.1. Current density and dosing concentration

Most likely, this variable dependency is in the origin of the frequent misreporting of process efficacy as a function of current density, due to the type of experimental setup often used. A typical electrochemical setup operates electrodes with a fixed active surface area therefore, when current intensity is varied to alter the corrosion rate of the anode (therefore dosing concentration), current density is also changed. Given that J is a key parameter in many electrochemical processes (e.g. electrodeposition) perhaps there is the tendency to reference performance to it in electro-coagulation however, as explained above, colloid destabilization is a function of the amount of coagulant added to solution [2] and not the current density at which electrode corrosion occurred.

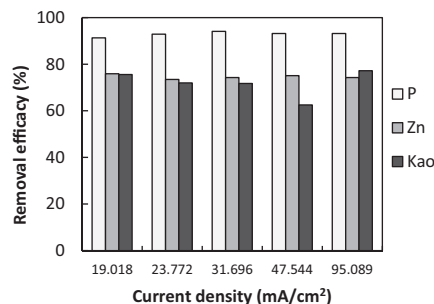


Fig. 8. Removal efficacy of P, Zn and Kaolin in model solutions treated by Fe electro-coagulation at constant current intensity (1550 mA) over a range of current density (shown in x-axis). Working current intensity corresponds to a theoretical dosing concentration of $4.83 \times 10^{-4} \text{ M}$ Fe.

Nevertheless, since current density impacts on process efficiency (power consumption), and can have an impact on process efficacy (if operation occurs at a range where competitive processes can become significant—e.g. magnetite formation [18]), it is good practice to single out the specific testing variable when doing research so that the results observed can be unequivocally ascribed. As employed here, a simple solution is to use a setup that allows for active surface area to be modified quickly and enable operation at constant current density despite changing current intensity.

3.6.2. Residence time and dosing concentration

Typically, in batch mode testing, experiments are carried out by anodic dissolution over a period of time within a fixed volume of electrolyte (or variations due to sampling are taken into account). In this situation, testing is carried out in galvanostatic mode and reaction time is varied whilst monitoring contaminant removal. Whilst this approach has the benefit of maintaining electrode operation at a constant current density and intensity, two key process parameters are still being varied simultaneously: dosing concentration and contact time.

Although dosing concentration is the principal parameter driving coagulation, contact time also has a relevant impact on process efficacy. Experimentation that does not take this into account and isolates the impact of both variables, generates data which is limited in the scope of interpretation.

4. Conclusions

The motivation for this work is the understanding that EC has great potential for the efficient and effective provision of clean water in a variety of applications. The concepts presented are simple, yet key in achieving objective and sound data that can lead to progressive knowledge.

Ultimately, society will only benefit from EC research effort once the knowledge is put into practice. To enable its implementation, clear process parameters need to be identified to support reliable design and engineering. Failure to do so, results in unreliable technology that compromises the reputation of the subject and affects the credibility of the research.

For clarity, it was demonstrated that current intensity (rather than current density) is the process determining step, since this links to concentration of coagulant in solution. Furthermore, the difference between process efficacy and efficiency was presented as this understanding is key to a potential industrial user: efficacy relates to the extent of removal of a contaminant, efficiency relates to the use of resources (e.g. power) to achieve said efficacy.

To facilitate performance interpretation, the jar-testing procedure was discussed as this enables straightforward comparison with industrial scale processes that use it as a standard procedure.

Finally, in an experimental context, variable dependency between current density-current intensity and residence time-dosing concentration was discussed to demonstrate the need for critical thinking during experimental design in an effort to isolate testing variables and generate clear datasets.

Acknowledgement

Part of the work was provided by research infrastructure NanoEnvicZ.

References

- [1] D.N. Thomas, S.J. Judd, N. Fawcett, Flocculation modelling: a review, *Water Res.* 33 (7) (1999) 1579–1592.
- [2] M.Y. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, Electro-coagulation (EC)—science and applications, *J. Hazard. Mater.* 84 (1) (2001) 29–41.
- [3] V. Kuokkanen, T. Kuokkanen, J. Rämö, U. Lassi, Recent applications of electro-coagulation in treatment of water and wastewater—a review, *Green Sustain. Chem.* 03 (02) (2013) 89–121.
- [4] I. Kabdaşlı, I. Arslan-Alaton, T. Ölmez-Hancı, O. Tünay, Electro-coagulation applications for industrial wastewaters: a critical review, *Environ. Technol. Rev.* 1 (1) (2012) 2–45.
- [5] E.A. Vik, D.A. Carlson, A.S. Eikum, E.T. Gjessing, Electro-coagulation of potable water, *Water Res.* 18 (11) (1984) 1355–1360.
- [6] M. Mollah, P. Morkovsky, J. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D. Cocke, Fundamentals, present and future perspectives of electro-coagulation, *J. Hazard. Mater.* 114 (1–3) (2004) 199–210.
- [7] P.K. Holt, G.W. Barton, M. Wark, C. Mitchell, A quantitative comparison between chemical dosing and electro-coagulation, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects* 211 (2–3) (2002) 233–248.
- [8] D. Ghernaout, A. Badis, A. Kellil, B. Ghernaout, Application of electro-coagulation in *Escherichia Coli* culture and two surface waters, *Desalination* 219 (1–3) (2008) 118–125.
- [9] P.K. Holt, G.W. Barton, C.A. Mitchell, The future for electro-coagulation as a localised water treatment technology, *Chemosphere* 59 (3) (2005) 355–367.
- [10] A. Bagga, S. Chellam, D. Clifford, Evaluation of iron chemical coagulation and electro-coagulation pretreatment for surface water microfiltration, *J. Memb. Sci.* 309 (1–2) (2008) 82–93.
- [11] S. Vasudevan, J. Lakshmi, G. Sozhan, Studies on the removal of iron from drinking water by electro-coagulation—a clean process, *Clean – Soil Air Water* (2009) 45–51.
- [12] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.* 38 (1) (2004) 11–41.
- [13] N. Adhoum, L. Monser, Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electro-coagulation, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 43 (10) (2004) 1281–1287.
- [14] P. Krystynik, P. Kluson, D.N. Tito, Water treatment process intensification by combination of electrochemical and photochemical methods, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 94 (2015) 85–92.
- [15] V. Cenkin, A. Belevtsev, Electrochemical treatment of industrial waste-water, *Effl. Water Treat.* 25 (1985) 243–247.
- [16] H.H. Rump, Laboratory Manual for the Examination of Water Waste Water and Soil, 3rd comple, Wiley, 1999.
- [17] P. Cañizares, F. Martínez, M. Carmona, J. Lobato, M.a. Rodrigo, Continuous electro-coagulation of synthetic colloid-polluted wastes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (22) (2005) 8171–8177.
- [18] L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M.P. Morales, P. Herrasti, Magnetite nanoparticles: electrochemical synthesis and characterization, *Electrochim. Acta* 53 (8) (2008) 3436–3441.
- [19] C.J. Izquierdo, P. Canizares, M.A. Rodrigo, J.P. Leclerc, G. Valentin, F. Lapique, Effect of the nature of the supporting electrolyte on the treatment of soluble oils by electro-coagulation, *Desalination* 255 (1–3) (2010) 15–20.
- [20] X. Chen, G. Chen, P.L. Yue, Separation of pollutants from restaurant wastewater by electro-coagulation, *Sep. Purif. Technol.* 19 (2000) 65–76.
- [21] S.H. Kim, B.H. Moon, H.I. Lee, Effects of pH and dosage on pollutant removal and floc structure during coagulation, *Microchem. J.* 68 (2001) 197–203.
- [22] R.D. Letterman, A. Amirtharajah, C.R. O'Melia, Coagulation and Flocculation. Water Quality and Treatment, A Handbook of Community Water Supplies, McGraw-Hill, 1999.
- [23] T. Kornboonraksa, S. Lee, H. Lee, On-line monitoring of floc formation in various flocculants for piggery wastewater treatment, *Desalin. Water Treat. Eng.* 1 (1–3) (2009) 248–258.



Key process parameters affecting performance of electro-coagulation



Pavel Krystynik^{a,b,*}, Duarte Novaes Tito^a

^a Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Rozvojova 135, 165 02 Prague 6, Czech Republic

^b Faculty of Environment, University of J. E. Purkyně, Kralova vysina 7, Usti nad Labem 400 96, Czech Republic

ARTICLE INFO

Keywords:

Electrocoagulation
Dosing concentration
Current intensity
Current density
Flow rate

ABSTRACT

This paper studies electro-coagulation (EC) as a potential alternative to chemical coagulation for the treatment of water and wastewater. Prior research around this technology has been centred on application-specific research leading to a lack of fundamental studies and understanding of the process principles governing the technology. Developing on previous work, a theoretical study employing model solutions of arsenic is presented to demonstrate not only how it is possible to systematically evaluate the performance of the process, but also how process performance is regulated by the amount of coagulant in solution and, therefore current intensity employed. The data is in strong contrast with literature reporting on the impact of flow rate and current density on process performance. Here it is demonstrated that when the key process parameter – dosed coagulant concentration – is kept constant, variation of flow rate and current density does not affect process performance.

1. Introduction

The present work stems from the drive to demonstrate that a mechanistic approach to the study of electro-coagulation (EC) is possible and to provide clarification on the process principles behind this promising technology. Our view is that by establishing the principles that govern EC, along with a systematic methodology to assess them, consensus around process mechanism can be reached and ambiguity of performance reporting is reduced.

1.1. Electro-coagulation (EC)

In previous work [1] a study employing model solutions was carried out to present a systematic approach to the study of EC and establish the basic process principles. In this paper, that work was taken further by developing the methodology to enable the independent evaluation of the effects of dosing concentration, current density and flow rate. The bulk of the literature report that multitude of parameters affecting performance (e.g. current density, flow rate), in our view, stems from an incomplete understanding of the process. Here we seek to make a distinction between ‘primary’ process parameters that directly impact the coagulation process (e.g. dosing concentration) and ‘secondary’ process parameters that have an indirect effect through its influence on ‘primary’ parameters (e.g. flow rate). It is worth pointing out that there are of course other factors that affect process performance (e.g. pH) but these are not process parameters *per se* but rather effluent characteristics.

As a coagulation technique, the fundamental chemical mechanism behind EC performance is colloid destabilisation [2,3]. Ultimately this is the chemical step resulting in contaminant removal from solution (by precipitation) and occurs through charge balancing of colloidal particles, leading to particle aggregation and precipitation [4]. The key difference between chemical coagulation and electro-chemical coagulation (EC), is the mechanism of addition of ions particles to solution. Whilst in chemical coagulation this is carried out via the addition of soluble metal salts (e.g. FeCl_3 or $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), in EC the solubilisation of the metal ion is achieved through corrosion of an electrode (e.g. steel or aluminium). Therefore, when evaluating EC performance, studies should account for amount of coagulant in solution (e.g. Fe or Al) and control this variable when examining the impact of other process variables on performance. The work presented here has done just so where, by maintaining coagulant dosing constant during variations of current density and flow rate, clear conclusions were drawn which contrast with those of varied literature reports.

In an effort to demonstrate the validity of the findings, a different contaminant (arsenic) than that employed in the previous study [1] was used. Arsenic was chosen for this study due to our interest in developing effective strategies to prevent, and/or restore, underground water contamination therefore, a brief background to the subject is presented below.

1.2. Arsenic contamination

Along with its natural occurrence [5], anthropomorphic activity is

* Corresponding author at: Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Rozvojova 135, 165 02 Prague 6, Czech Republic.
E-mail address: krystynik@icpf.cas.cz (P. Krystynik).

an important source of As contamination across the world due to the extraction and use of brown coal, namely in industrial processes and energy production [6]. Its by-products find its way into added-value products (e.g. cement, aerated concrete, special fertilizers with sulphur content or gypsum plasterboards), the latter being relevant to this piece of work due to its abundance in landfill sites where runoff contamination is an issue [7–9]. Across European countries, between 10%–90% of used plasterboards are landfilled with Central European countries currently experiencing high levels of landfilling [10]. This practice is cause for concern since plasterboards produced from brown coal combusted products contain arsenic, which can be released into the environment from damaged boards that frequently occurs during the disposal procedure. High levels of arsenic recorded in energy gypsum produced in three brown coal combustion plants located in Czech Republic vary between 44.14 mg kg⁻¹ and 85.32 mg kg⁻¹ (cit. [11]). According to WHO guidelines, permitted concentration limit of As in drinking water is 0.01 mg/L [12].

Arsenic removal from aqueous effluents is typically carried out by standard chemical coagulation combined with flocculation and/or filtration, a reportedly efficient method [13–18]. Lakshmanan et al. [13] compared electrocoagulation with standard chemical coagulation for As^{III} and As^V removal and results showed that removal efficiencies reached more than 95%. Lee et al. [14] used oxidation of As^{III} to As^V by Fe^{VI} followed by coagulation revealing 90% removal efficiency at initial concentrations of 500 µg/L. Pio et al. [15] implemented activated carbon and sodium hypochlorite as adsorption media for As removal and observed removal efficiencies attacking 90% removal with initial concentrations of 100 µg/L. Josip et al. [16] tried immersed membrane for removal of As after Fe^{III} coagulation; initial concentrations varied between 100 and 600 µg/L with residual concentrations 7–60 µg/L revealing removal efficiencies exceeding 90%. Microfiltration [17] and electrocoagulation [18] showed similar removal efficiencies attacking 90% removals treating initial concentrations 90–100 µg/L.

However, this generates large amounts of sludge that must be handled as hazardous waste. More recently, a significant number of papers report on removal of As from water by electrocoagulation [19–23]. Unlike chemical coagulation, electrocoagulation avoids the use of chemicals thus minimizes the possibility of secondary pollution and reduce the transportation cost of large volume of chemicals. Compared to chemical coagulation, electrocoagulation produces larger flocs containing less bound water; they are stable over a wider range of pH and are easier to be separated by sedimentation and filtration [24]. From economical point of view electrocoagulation was reported to be cheaper in overall process cost compared to chemical coagulation [25]. This study is a continuation of work elucidating the process principles of EC [1] where, in this instance, As was employed as the model contaminant (not covered in the previous work). By extending the study to another model contaminant, not only the work establishes the potential of EC as a remediation technique, but also demonstrates that the findings are process characteristic (rather than response to specific contaminant).

2. Experimental

2.1. Equipment

Electrocoagulation experiments were performed using a benchtop coagulation system (First Element), operated in flow-through mode, comprising a 11 L conical batch tank, EC cell, power supply (Aim-TTi CPX400DP, 60 V, 20 A), circulation centrifugal pump, flow meter, flow regulation valve and sampling points. The EC cell is composed by an (easily exchangeable) cylindrical anode (12 mm and 12.57 mm diameter, Fe and Al respectively – RS Components) located in the center of a tubular stainless steel cathode (ID 19 mm, total length 200 mm). A diagrammatic representation and 3D drawings of the experimental setup is shown in Fig. 1.

2.2. Method

2.2.1. Test solutions

Model solution was prepared by dissolution of an As₂O₃ (Sigma-Aldrich, ACS reagent) in distilled water with initial As³⁺ concentration of 3.22·10⁻⁴ mol/L. NaOH (Lach-Ner, p.a.) was used for pH adjustment; NaCl (Lach-Ner, p.a.) and KNO₃ (Lach-Ner, p.a.) were used for conductivity adjustment. The initial pH of model solution was 6 and conductivity 500 µS/cm.

2.2.2. Dosing

Experiments were carried out in single pass through the EC cell at a set flow rate (40 L/hour ± 10%) whilst operating the power supply in galvanostatic mode. Dosing concentration was varied by changing current input between set points and holding for sufficient time for steady state to be reached (this means no variation of potentials between electrodes while effluent flows through the EC cell, stabilisation of flow rate after adjustments). The current inputs were following: for Al: 518 mA, 777 mA, 1034 mA, 1295 mA, 1553 mA, 1813 mA, 2071 mA, 2331 mA, 2589 mA; for Fe: 345 mA, 517 mA, 690 mA, 862 mA, 1034 mA, 1207 mA, 1381 mA, 1553 mA, 1726 mA. The dosing concentration/contaminant concentration molar ratio was kept as follows: 1:2, 1:1.5, 1:1, 1.5:1, 2:1, 2.5:1, 3:1, 3.5:1, 4:1 respectively for each value of current input of both Fe and Al electrodes. Theoretical concentration of Fe/Al were calculated from the equation:

$$w = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \quad (1)$$

where w is the amount of dosed iron into 1 L of the solution at specific current input (A), t is a contact time of 1 L solution with the electrodes (s), M is molecular weight of Fe/Al (55,485 g/mol; 26,981 g/mol), z is number of electrons transferred per Fe/Al atom ($z = 2$ for iron electrode, $z = 3$ for aluminium electrode) and F is Faraday's constant ($F = 96\,485$ C/mol). The amounts of dosed coagulant depending on current inputs are summarized in Tables 1.

2.2.3. Electrode surface area

To enable variation of the active surface area, electrodes were marked in sections of fixed length (1.33 cm for Fe electrode; 2 cm for Al electrode). (Un)covering of the electrode surface (along the marked sections) with PTFE tape between different trials enabled current density to be varied or kept constant despite varying current intensity. An example is given on Fig. 2.

Surface area of mild steel electrode varied between 10.9–54.5 cm² and aluminium electrodes 16.3 – 81.7 cm². Electrode surfaces were chemically cleaned with HNO₃ (Lach-ner, 65%), then mechanically polished with sand paper and thoroughly rinsed with distilled water prior to testing.

2.2.4. Sampling and jar-testing

A jar-testing procedure was used as a standardised procedure enabling direct comparison with typical industry process [1,26]. 1 L sample of treated effluent was collected after a single pass through the EC cell and placed in a programmable flocculator (Stuart SW6). The sample was then subjected to a 1 min fast agitation (250 rpm) step followed by 10 min at slow agitation (25 rpm). A 30 min period of sedimentation followed to allow separation of coagulated particles from treated effluent. Sampling of treated effluent was carried out from the top 2 cm fraction. Prior to ICP analysis, samples were acidified with concentrated HNO₃ (Lach-ner, 65%).

2.3. Analysis

Total and residual concentrations of Al, Fe, As were determined by ICP-OES (Agilent 420 MP-AES). Details of ICP analytical method are given in the Table 2. Conductivity and pH were measured with a multi-

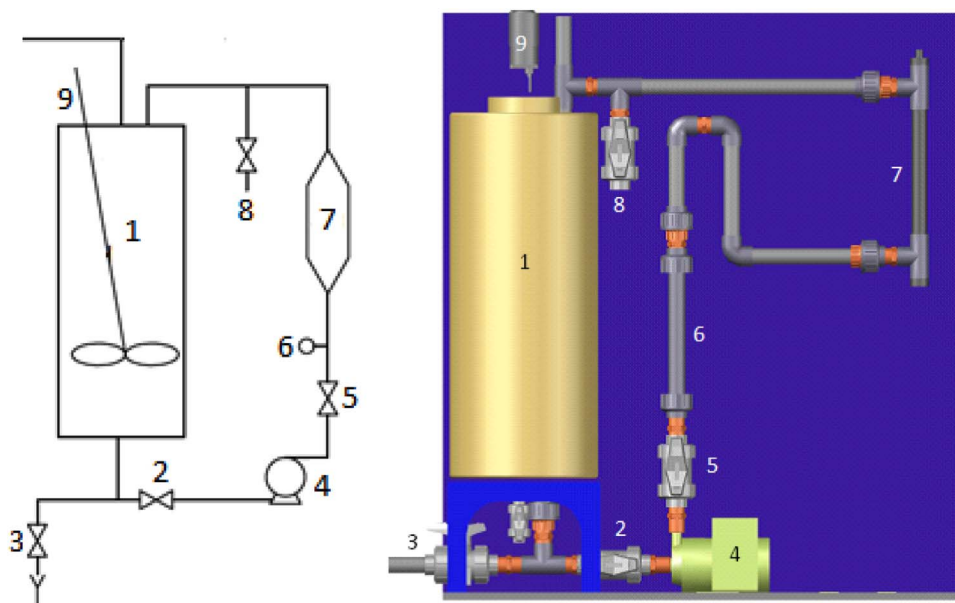


Fig. 1. Flow diagram of EC experimental setup employed – Left; 2D drawings – Right. 1–Tank, 2–Flow valve ON/OFF, 3–Drain valve, 4–Circulation pump, 5–Flow regulation valve, 6–Flow meter, 7–EC cell, 8–Sample valve, 9–Mixing motor. System was operated in single pass (continuous mode) by collecting dosed effluent from valve ‘8’.

Table 1
Concentration of coagulant in treated effluent depending on current input (at 40 L/h flow rate).

| [Fe] | | | [Al] | | |
|-------|------|--------|-------|------|--------|
| I(mA) | mg/L | mmol/L | I(mA) | mg/L | mmol/L |
| 0.345 | 8.9 | 0.16 | 0.518 | 4.3 | 0.16 |
| 0.517 | 13.4 | 0.24 | 0.777 | 6.5 | 0.24 |
| 0.690 | 17.9 | 0.32 | 1.034 | 8.6 | 0.32 |
| 0.862 | 22.4 | 0.40 | 1.295 | 10.8 | 0.40 |
| 1.034 | 26.9 | 0.48 | 1.553 | 13.0 | 0.48 |
| 1.207 | 31.4 | 0.56 | 1.813 | 15.2 | 0.56 |
| 1.381 | 35.9 | 0.64 | 2.071 | 17.3 | 0.64 |
| 1.553 | 40.4 | 0.72 | 2.331 | 19.5 | 0.72 |
| 1.726 | 44.9 | 0.80 | 2.589 | 21.7 | 0.80 |

parameter probe (WTW Multi 3620).

3. Results and discussion

3.1. EC cell operation

Dosing concentration as a function of current intensity was calculated using Faraday's law (Eq. (1)) and plotted against experimental calibration curves (Fig. 3). Experimental dosing concentrations were determined by ICP analysis of Al and Fe solutions prepared by operation of the EC cell at set current intensities.

A good overlap was observed between the *conc. vs. current* plot of Al and Fe solutions produced electrochemically and the calculated curves generated using Faraday's law (Eq. (1)), indicating good agreement with theoretical estimate. At higher dosing rates, slight divergences from theory were observed, which is likely to be due to error associated with control of flow rate during experiments (estimated ± 10%) rather

Table 2
MP-AES method parameters.

| Method parameters | |
|-------------------------|------------|
| Replicates | 3 |
| Pump rate | 15 rpm |
| Sample uptake delay | 75 s |
| Rinse time | 30 s |
| Stabilization time | 15 s |
| Fast pump during uptake | 80 rpm |
| Fe wavelength detection | 373.486 nm |
| Al wavelength detection | 396.152 nm |
| As wavelength detection | 193.695 nm |

than electrode dissolution greater than theoretical estimation (Faraday's law), as reported in the literature (i.e. 'super-faradaic efficiency') [3,27]. For example, in the case of aluminium, not only no cathode dissolution of Al could have occurred because the cathode was stainless steel. In addition, the electrolyte was KNO_3 , therefore no Cl^- – induced corrosion of the anode could have occurred

3.2. Current density (J) study

A constant concentration of coagulant (Al or Fe) was dosed over a range of current densities to determine the impact on removal efficacy (Fig. 4). As expected, over a broad range of current densities (19.02–95.09 mA/cm^2), the removal efficacy was nearly constant and variations are within experimental and analytical error. This is because current input to the electrode was constant during the entire process whilst current density was changed by (un)covering of the active surface of the electrode [1].

Current density is often a process-limiting step in many electrochemical processes, however, within a broad operational range, this is



Fig. 2. Partly taped and partly exposed mild steel (upper) and aluminium (lower) electrode with clearly distinct sections.

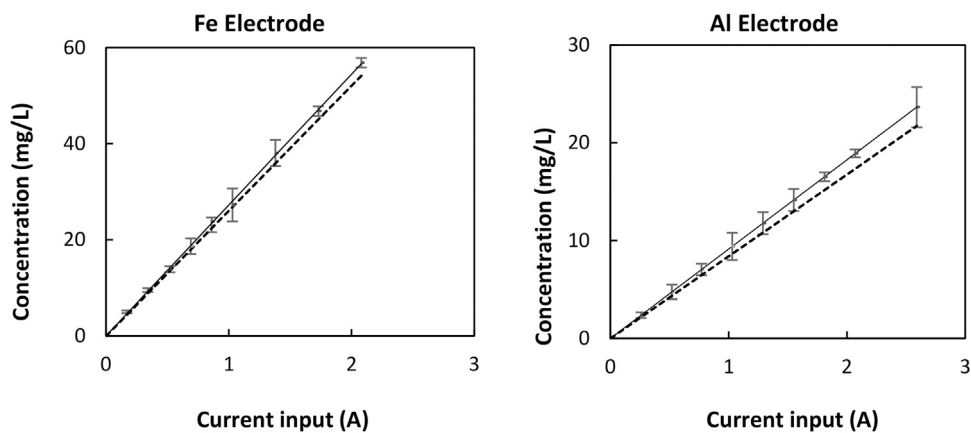


Fig. 3. Calibration curves for Fe (left) and Al (right) electrochemical dosing. Error bars represent variations in observed concentrations compared to theoretical (dashed lines). Flow rate = 40 L/h ± 10%.

not observed during electrocoagulation. Since flocculation occurs through charge destabilisation of particles [28], this process is governed by the concentration of floc in solution (that balances contaminant particle charge) therefore, provided the operational current density does not impact on the properties of the produced flocculant (i.e. the hydroxides of dissolved Fe or Al), it does not impact on removal efficacy. This parameter becomes relevant at values where competitive processes occur and the properties of the generated floc are affected (e.g. magnetite (Fe₃O₄) formation can occur instead of hydroxide Fe (OH)₃ [29,30]). For example, from Table 3, it is possible to see that the surface area of magnetite particles generated electrochemically (Fe₃O₄) is significantly smaller than Fe(OH)₃, thus reducing the available contact area for contaminant ad(ab)sorption.

3.3. Current input (I) study – coagulant concentration

Current input is the key parameter determining concentration of dosed coagulant in treated effluent. In most published worked, variation of current input is accompanied by a variation of current density since active surface of the electrode is almost always kept constant. In this work however, a proportional variation of active surface area accompanied variation in current intensity such that current density was kept constant throughout the trial. This enabled unambiguous distinction between the combined influences of two different parameters and hence only the impact of coagulant concentration on arsenic removal is depicted in Fig. 5.

From Fig. 5 it is evident that the influence of current input (i.e. coagulant concentration) on removal efficacy is entirely different from that observed for current density (Fig. 4). Here, a progressive increase in removal efficacy was observed throughout the tested range of current

Table 3
Textural properties of Fe and Al floc.

| Sample | S _{BET} (m ² /g) | S _{meso} (m ² /g) | V _{micro} (liq) (mm ³ /g) | Intrusion volume (cm ³ /g) | ρ _{Fe} (g/cm ³) | ρ _{Hg} (g/cm ³) | ε (-) |
|--------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------|
| Fe(OH) ₃ floc | 329.5 | 223.3 | 56.4 | 0.45 | 2.17 | 1.3 | 0.40 |
| Al(OH) ₃ floc | 114.5 | 77.1 | 21.4 | 0.02 | 2.28 | 1.84 | 0.19 |
| Magnetite | 67.2 | 45.5 | 11.9 | 0.68 | 2.61 | 1.03 | 0.61 |

intensities (dosing concentrations). It is worth noting that the removal efficacy is expected to reach a maximum, characteristic of the system, and continual addition of flocculent does not result in continued increase in removal efficacy [31]. It is further noticeable how Fe floc outperformed Al floc in the removal of As which, in light of previous literature reports [32] and data presented in Table 3 and Fig. 4 is expected.

This data is in stark contrast with most reports in the literature reporting on extent of contaminant removal as a function of current density. The significant number of papers refer to an influence of current density on removal of various contaminants accompanied with change of current input and claim that current density drives the concentration of coagulant. From the Faraday’s law equation, it is obvious that there is no parameter as current density, only current input. In this work, we demonstrated that current input and current density can be separated and affect the performance differently.

The authors purposely chose not to include any references here because they do not wish to antagonise other authors. The process misconception being pointed out is widespread and singling out a few publications would be unfair. At the same time, listing all the publica-

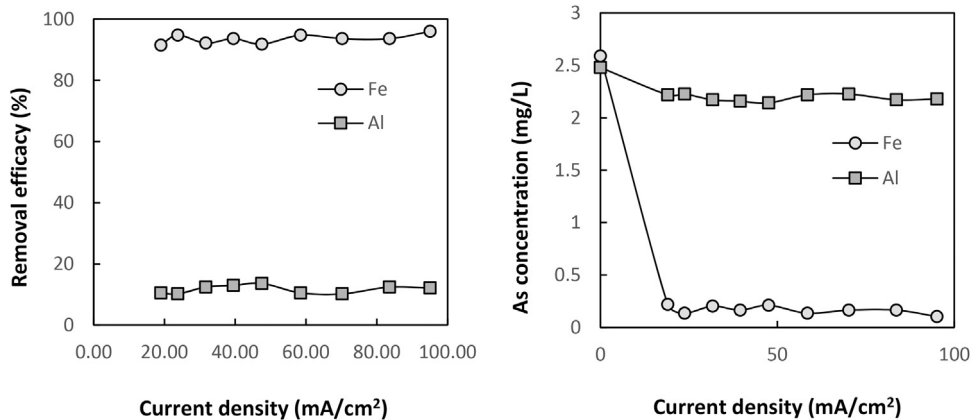


Fig. 4. The influence of current density on As removal efficacy (left); Total and residual As concentrations (right).

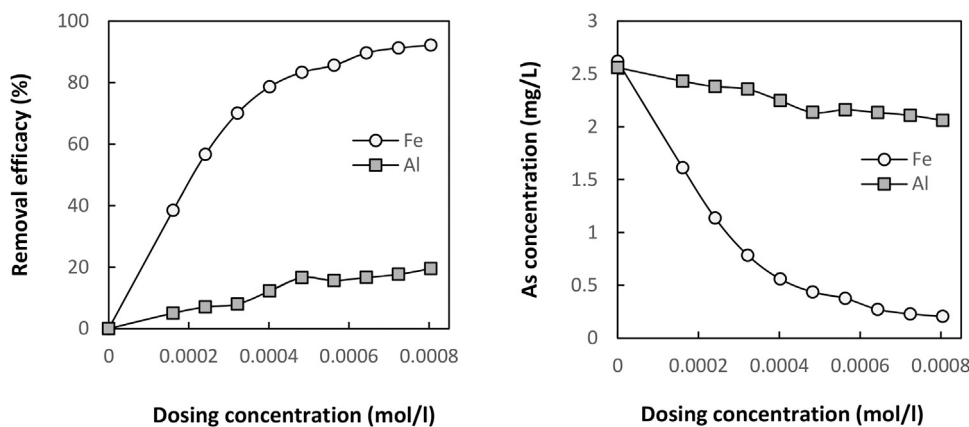


Fig. 5. The influence of current intensity on As removal efficacy expressed in concentration of dosed coagulant (Al or Fe) vs. removal efficacy (left); Corresponding total and residual As concentrations (right).

tions would be unreasonable. The option was therefore to make a general statement

3.4. Flow rate analysis

The impact of flow rate on treatment performance is an often misreported effect due to the difficulty in isolating the influence of the various operational parameters 'acting' on the process simultaneously [33]. Simple variation of the flow rate whilst disregarding variation in contact time and input current is ambiguous as this lead to concomitant variation of dosing concentration (i.e. at constant current input, when contact time is decreased, dosing concentration decreases). To single out effects that flow rate may have on performance, dosing concentration was kept constant throughout the test, given the critical impact this parameter has on performance (Fig. 6). To fully investigate the impact of flow rate, three scenarios were tested:

- (i) Variation in current input – variation of flow rate was accompanied by proportional variation of current intensity to maintain constant dosing concentration. Active surface area was not changed, therefore current density varied.
- (ii) Constant current input – current input was not varied while flow rate was altered, consequently dosing rate decreased proportionally to flow rate increase. Since current input and active surface area were constant, current density remained constant.
- (iii) Varying current input and active surface area – variation of flow rate was accompanied by proportional variation of current input and active surface area such that dosing concentration, contact time, and current density were kept constant.

It can be seen from Fig. 6A that performance was stable across the flow rate range tested when dosing rate was kept constant despite varying current density. With regard to current density, this is not unexpected as it was shown before [1] (Fig. 6) that within a large operational range the effect of this parameter is largely negligible.

When the dosing rate was allowed to vary as a function of flow rate (scenario (ii) Fig. 6B), then a drop in performance was observed (for both Al and Fe dosing). This is to be expected as the dosing rate varied from 18 to 107 mg/L for Fe and from 8 to 52 mg/L for Al, which correlates well with data from Fig. 5, i.e. removal efficacy increased with increasing dosing concentration.

Finally, as can be seen from Fig. 6C, when dosing concentration was kept constant as flow rate varied (scenario (iii)), removal efficacy remained stable.

The data over the three scenarios clearly demonstrates that, unlike various reports in the literature, flow rate has negligible impact on process efficacy if the amount of coagulant added to the effluent (dosing

concentration) is not altered. Its influence is of 'secondary importance' in the sense that flow rate variation becomes relevant if dosing concentration is altered but, as a process parameter, its individual impact on performance is not meaningful.

It is worth noting that flow rate may also have another 'secondary' impact on performance through the influence on flow regime within the cell and its consequence in mixing. It is a reasonable assumption that turbulent flow regimes (Reynolds number > 4000) improve performance due to better mixing of floc [34]. In this work, the flow profile was predominantly turbulent with Reynolds number from 3960 to 23780.

It also has to be pointed out that the drinking water limit for As was not reached during the experiments. However, this was not a goal to be achieved.

3.5. Floc characterization

Textural properties of floc revealed significant differences in surface area (Specific Surface Area determined by BET equation (S_{BET}), surface of mesopores (S_{meso}) and volume of micropores (V_{micro})) which is key data in explaining the difference in performance between the two coagulant materials (Fe and Al). As presented in Table 3 S_{BET} , S_{meso} and V_{micro} are significantly higher for $Fe(OH)_3$ floc than $Al(OH)_3$ floc, indicating much better performance in contaminant adsorption, as displayed in Figs. 4–6. Other parameters given in Table 3 are following: Intrusion volume – the total volume of pores determined by volume of mercury entering all the pores, ρ_{Hg} – apparent mercury density, ρ_{He} – real skeletal density and porosity (ϵ), that is calculated from the Eq. (2):

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_{Hg}}{\rho_{He}} \quad (2)$$

4. Conclusions

The effect of EC process parameters dosing concentration, current density and flow rate was evaluated using a methodology that enables the independent quantification of each parameter, thus enabling an unequivocal interpretation of the data. The results from testing various process parameters presented above for both Fe and Al electrodes showed that Fe dosing lead to significantly higher removal efficacy than Al dosing. Removal efficacies (with Fe electrode) achieved more than 90% demonstrating that electrocoagulation is an efficient technique for arsenic remediation. The data clearly demonstrates that dosing concentration, which is directly linked to current intensity, is the dominant process parameter that regulates performance. Unlike most reports in literature, current density and flow rate were shown to have negligible impact on contaminant removal provided the amount of coagulant

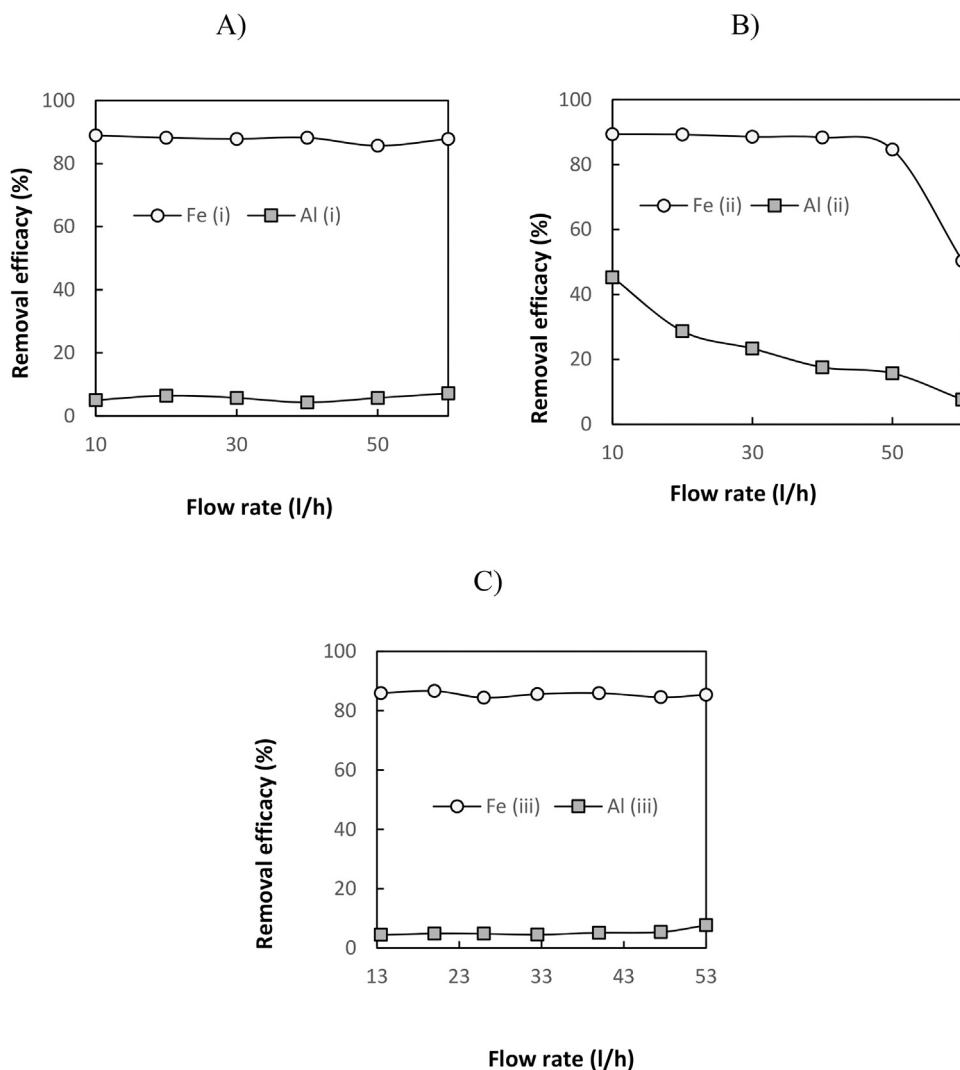


Fig. 6. Evaluation of flow rate impact on process performance – As removal. A – scenario i) constant dosing concentration, current density and contact time varied; B – scenario ii) dosing concentration and contact time varied, current density kept constant; C – scenario iii) dosing concentration, contact time and current density were kept constant.

added to solution remained constant (constant dosing concentration). In conjunction with previous work, this data demonstrates how the evaluation of EC performance can be carried out in a systematic and reproducible way. Furthermore, it clarifies that the performance of the electro-coagulation process, similarly to its ‘chemical counterpart’, is driven by the amount of coagulant added to solution.

Acknowledgements

Financial support of Technology Agency of the Czech Republic (Project No. TA04020130) is gratefully acknowledged. Part of the work was provided by research infrastructure NanoEnviCz.

References

- [1] D. Novaes, P. Krystynik, P. Kluson, Chemical engineering and processing: process intensification notes on process and data analysis in electro-coagulation – the importance of standardisation and clarity, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 104 (2016) 22–28.
- [2] Pablo Cañizares, Fabiola Martínez, Manuel A. Rodrigo, Carlos Jiménez, Cristina Sáez, Justo Lobato, Modelling of Wastewater Electrocoagulation Processes Part I. General Description and Application to Kaolin-Polluted Wastewaters, 60 (2008) 155–161.
- [3] P. Cañizares, F. Martínez, M. Carmona, J. Lobato, M. Rodrigo, A: continuous electrocoagulation of synthetic colloid-polluted wastes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (22) (2005) 8171–8177.
- [4] P.K. Holt, G.W. Barton, M. Wark, C.A. Mitchell, A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 2007 (211) (2002) 233–248.
- [5] R. Singh, S. Singh, P. Parihar, V.P. Singh, S.M. Prasad, Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 112 (2015) 247–270.
- [6] Y.E. Yudovich, M.P. Ketris, Arsenic in coal: a review, *Int. J. Coal Geol.* 61 (3–4) (2005) 141–196.
- [7] S. Butera, T.H. Christensen, T.F. Astrup, Life cycle assessment of construction and demolition waste management, *Waste Manag.* 44 (2015) 196–205.
- [8] T. Fruergaard, T. Højlund, Environmental Impacts Assessment of Recycling of Construction and Demolition Waste Stefania Butera, (2015).
- [9] S.K. Ghosh, H.S. Haldar, S. Chatterjee, P. Ghosh, An Optimization Model on Construction and Demolition Waste Quantification from Building, *Procedia Environ. Sci.* 35 (2016) 279–288.
- [10] A. Jiménez Rivero, R. Sathre, J. García Navarro, Life cycle energy and material flow implications of gypsum plasterboard recycling in the european union, *Resour. Conserv. Recycl.* 108 (January (2013)) (2016) 171–181.
- [11] V. Bencko, M. Cikrt, J. Lener, *Toxické Kovy V životním a Pracovním Prostředí člověka*, 2. vyd., Grada Publishing, Praha, 1995.
- [12] WHO, Guidelines for Drinking-Water Quality, fourth edition, (2011), p. 564 ISBN: 978 92 4 154815 1.
- [13] D. Lakshmanan, D.A. Clifford, G. Samanta, Comparative study of arsenic removal by iron using electrocoagulation and chemical coagulation, *Water Res.* 44 (19) (2010) 5641–5652.
- [14] Y. Lee, I. Um, Arsenic (III) Oxidation by Iron (VI) (Ferrate) and Subsequent Removal of Arsenic (V) by Iron (III) Coagulation, *Environ. Sci. Technol.* 37 (24) (2003) 5750–5756.
- [15] I. Pio, A. Scarlino, E. Bloise, G. Mele, O. Santoro, T. Pastore, D. Santoro, Efficient removal of low-arsenic concentrations from drinking water by combined coagulation and adsorption processes, *Sep. Purif. Technol.* 147 (2015) 284–291.
- [16] Č. Josip, I. Mijatovi, M. Mato, H. Korajlija, M. Ujevi, Removal from Drinking Water by Coagulation and Filtration through Immersed Membrane, *Desalination* 279

- (2011) 404–408.
- [17] C.C. Mólgora, A.M. Domínguez, E.M. Avila, P. Drogui, G. Buelna, Removal of arsenic from drinking water: a comparative study between electrocoagulation-microfiltration and chemical coagulation-microfiltration processes, *Sep. Purif. Technol.* 118 (2013) 645–651.
- [18] A.M. García-Lara, C. Montero-Ocampo, Improvement of arsenic electro-removal from underground water by lowering the interference of other ions, *Water, Air, Soil Pollut.* 205 (1) (2009) 237.
- [19] J.A.G. Gomes, P. Daida, M. Kesmez, M. Weir, H. Moreno, J.R. Parga, G. Irwin, H. Mcwhinney, T. Grady, E. Peterson, et al., Arsenic Removal by Electrocoagulation Using Combined Al-Fe Electrode System and Characterization of Products, *J. Hazard. Mater. B* 139 (2007) 220–231. B.
- [20] A. Guzmán, J.L. Nava, O. Coreño, I. Rodríguez, S. Gutiérrez, Arsenic and fluoride removal from groundwater by electrocoagulation using a continuous filter-press reactor, *Chemosphere* 144 (2016) 2113–2120.
- [21] O.J. Flores, J.L. Nava, G. Carreño, E. Elorza, F. Martínez, Arsenic removal from groundwater by electrocoagulation in a pre-pilot-scale continuous filter press reactor, *Chem. Eng. Sci.* 97 (2013) 1–6.
- [22] M. Kobya, U. Gebologlu, F. Ulu, S. Oncel, E. Demirbas, Electrochimica acta removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes, *Electrochim. Acta* 56 (14) (2011) 5060–5070.
- [23] P. Zhang, M. Tong, S. Yuan, P. Liao, Transformation and removal of arsenic in groundwater by sequential anodic oxidation and electrocoagulation, *J. Contam. Hydrol.* 164 (2014) 299–307.
- [24] T. Harif, M. Khai, A. Adin, Electrocoagulation versus chemical coagulation: coagulation/flocculation mechanisms and resulting floc characteristics, *Water Res.* 46 (10) (2012) 3177–3188.
- [25] F. Akbal, S. Camci, Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation for heavy metal removal, *Chem. Eng. Technol.* 33 (10) (2010) 1655–1664.
- [26] H.H. Rump, *Laboratory Manual for the Examination of Water, Waste Water and Soil*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1999.
- [27] V. Kuokkanen, T. Kuokkanen, J. Rämö, U. Lassi, Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater—a review, *Green Sustain. Chem.* 3 (2) (2013) 89–121.
- [28] M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, Electrocoagulation (EC) — Science and Applications 84 (2001), pp. 29–41.
- [29] L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M.P. Morales, P. Herrasti, Magnetite nanoparticles electrochemical synthesis and characterization, *Electrochim. Acta* 53 (8) (2008) 3436–3441.
- [30] J.R. Parga, D.L. Cocke, V. Valverde, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, H. Moreno, M. Weir, D. Mencer, Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic, *Chem. Eng. Technol.* 28 (5) (2005) 605–612.
- [31] T. Kornboonraksa, S. Lee, S. Lee, H. Lee, On-line monitoring of floc formation in various flocculants for piggery wastewater treatment, *Desalin. Water Treat.* 1 (1–3) (2009) 248–258.
- [32] P.R. Kumar, S. Chaudhari, Removal of Arsenic from Water by Electrocoagulation, *Chemosphere* 55 (2004) 1245–1252.
- [33] M.H. El-naas, S. Al-zuhair, A. Al-lobaney, Treatment of petroleum refinery wastewater by continuous electrocoagulation, *Int. J. Eng. Res. Technol.* 2 (10) (2013) 2144–2150.
- [34] A. Samir, S. Chelliapan, Z. Zakaria, S.A. Abbas, Electrocoagulation using a rotated anode: a novel reactor design for textile wastewater treatment, *J. Environ. Manage.* 176 (2016) 34–44.



Water treatment process intensification by combination of electrochemical and photochemical methods



Pavel Krystynik^{a,*}, Petr Kluson^a, Duarte Novaes Tito^b

^a Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Rozvojova 135, 165 02 Prague 6, Czech Republic

^b Elysium Projects, Stanton, LL59 5PE, Menai Bridge, UK

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 October 2014

Received in revised form 19 January 2015

Accepted 21 January 2015

Available online 26 March 2015

Keywords:

Photochemical oxidation

Electro-coagulation

TOC removal

Iron removal

ABSTRACT

Wastewater contamination is typically characterized by a combination of organic and inorganic compounds rendering treatment relying on a single treatment approach almost always unfeasible. The treatment of complex waste matrices not only poses the process challenge of reducing the concentration of a number of contaminants to safe levels but also achieving it through an efficient, affordable and simple process. A key challenge in achieving this is the identification of techniques that operate symbiotically to: enhance the performance of the system as a whole and; reduce the number of process steps. Here such process symbiosis is presented, through the treatment of a model effluent containing iron and nitrobenzene, by electro-coagulation (EC) and photooxidation (PO), individually and in combination. It was found that the combination of two techniques, which individually were unable to completely remove contamination, achieved 100% contaminant removal in a shorter reaction time and consuming less H₂O₂.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Massive industrial development and environment unfriendly waste disposal practices have led to non-negligible soil and groundwater contamination in many locations around the globe. Heavy contamination of subsurface suburban waters caused by a wide variety of organic and inorganic compounds can be typically found in the environment surrounding many former chemical plants in Central and Eastern Europe. The requirement for comprehensive decontamination of such areas is obvious and conventional approaches, such as biodegradation or sorption, are not always effective given the mixture of organic and inorganic compounds present, the latter typically as dissolved metallic ions.

There is, therefore, a requirement for robust technology and methodology that is capable of tackling complex matrices of contamination. Furthermore, given the scale and dispersion of contaminated sites, treatment should preferably be carried out in situ. This not only avoids the economic and environmental cost of transporting large volumes of soil and water over long distances, but also reduces the risk of further contamination.

Enabling such low risk and effective approaches require development of technology that is compact (for ease of

transportation) and effective over a broad range of contaminants (for simplicity of operation). The work presented here combines electrochemical and photochemical methods to meet such requirements.

In this methodology, influent streams were initially treated by electro-coagulation (EC), principally for effective removal of inorganic contamination [1–5], followed by photochemical degradation of the residual organic contamination employing UV-C and hydrogen peroxide. It has also been pointed that electro-coagulation may effectively contribute to the partial removal of organic compounds [6–8].

Electro-coagulation is based on the electrochemical dissolution of “sacrificial” electrodes (typically steel or aluminium [9]) and formation of solid porous particles (hydroxides) which (ad) absorb suspended matter and dissolved inorganic ions. More detailed information regarding the mechanisms on electro-coagulation and ongoing electrochemical reactions can be found elsewhere [10–13].

Despite its applicability in water treatment, iron can be commonly found both as a natural contaminant in ground- or wastewaters, and as a consequence of industrial development (metal corrosion of chemical apparatus, iron and steel industry, mining) [14], mainly in the form of ferrous(II) and ferric(III) ions. Iron removal can be performed by several techniques, e.g., ion exchange and water softening, oxidation by aeration and chlorination followed by filtration through activated carbon, and other filtering materials [15–18]. Supercritical fluid extraction,

* Corresponding author. Tel.: +420 220 390 278.

E-mail address: krystynik@icpf.cas.cz (P. Krystynik).

Nomenclature

| | |
|----------|--|
| C_A | Concentration of reactant (mmol/L) |
| t | Reaction time |
| C_{A0} | Initial concentration of reactant (mmol/L) |
| k | Rate constant (s^{-1}) |
| n | Order of reaction |
| EC | Electro-coagulation |
| FTL | Flow-through-loops number |
| PO | Photooxidation |

limestone treatment or bioremediation can be also applied [19,20]. Among other methods standard chemical coagulation and electro-coagulation can be applied. In this study, iron (in the form of steel) was employed as a coagulant for its wide availability, low cost and low toxicity.

For total organic compounds removal, chemical oxidation techniques often are well suited and significant effort has been committed to the research of photocatalytic oxidation with titanium dioxide or to the $H_2O_2/Fe^{2+}(Fe^{3+})/UV$ processes [21–23]. A much simpler option for organics decomposition uses highly reactive radicals produced by interaction of the UV-C light with H_2O_2 . The UV-C/ H_2O_2 system is based on the decomposition of hydrogen peroxide towards hydroxyl radicals using ultraviolet irradiation with wavelengths below 280 nm [24]. The mechanism of hydroxyl radical formation is understood as homolytic cleavage of hydrogen peroxide molecule yielding two radicals. More details on the mechanism of hydrogen peroxide decomposition can be found elsewhere [25–27].

The work presented below stems from research carried out to improve the knowledge regarding these processes and develop a deeper understanding of its limitations and capabilities.

2. Experimental

As mentioned above, electro-coagulation was primarily employed for the removal of inorganic contaminants (although it also contributed to the removal of organics) whilst the photochemical process was employed for the removal of the organic component of the contamination. Both methods can be tested separately or in a series but, when used in series, electro-coagulation must operate as a pre-treatment step to prevent fouling of the photoreactor and enable efficient operation.

2.1. Chemicals

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (per analysis quality, Sigma–Aldrich) was chosen as a model pollutant representing inorganic contamination. Nitrobenzene (per analysis quality, Sigma–Aldrich) was chosen as model organic contaminant, and hydrogen peroxide (unstabilized 29–32%, Lach-Ner) was used for oxidation reactions. The selection of nitrobenzene and iron contaminants reflected practical needs of industrial project partners.

2.2. Reactor assembly

2.2.1. Electro-coagulation

A closed reactor (inner dimensions $250 \times 55 \times 55$ mm) supporting vertically mounted mild steel electrodes ($210 \times 55 \times 1$ mm) connected to a 16 V/10 A regulated power supply (EA-PS 2016-100) was used (Fig. 1). The experimental arrangement allowed working either in flow-through or recirculation mode to suit testing requirements whilst the EC cell accommodated up to five anodes

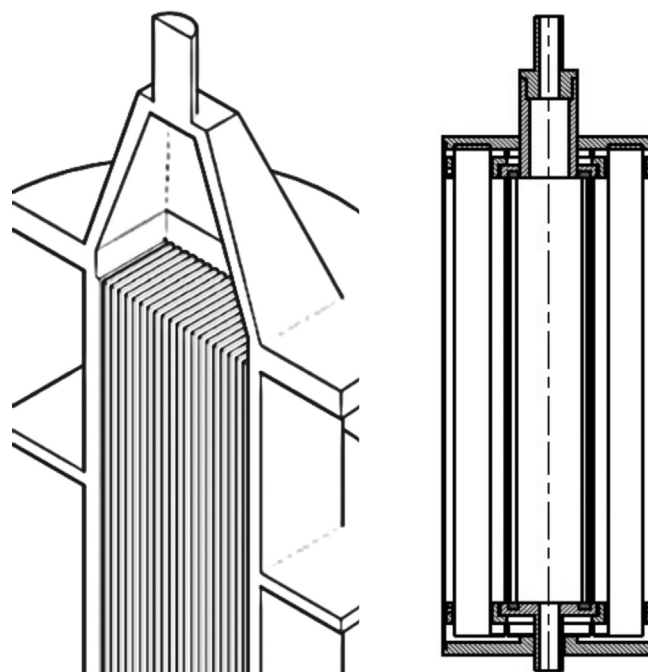


Fig. 1. Left – EC cell interior scheme; right – UV reactor interior.

and cathodes. The reported experiments were carried out in flow-through mode, and one anode and one cathode were used (active electrode surface was 115.5 cm^2), with all other positions blocked such that a 6 mm inter-electrode channel was left open.

2.2.2. Photochemical oxidation

An in-house reactor design was developed where a quartz tube (290 mm long, 50 mm inner diameter) was surrounded with 12 germicidal low-pressure UV lamps with maximum emission at 254 nm (Philips, LT 8W UV-C, $12 \times 145\text{ mW/cm}^2$) (Fig. 2).

The quartz tube is an essential element of the photochemical system, protecting the UV lamps from solution whilst enabling UV-C radiation to effectively travel through bulk solution. However, quartz is sensitive to inorganic ions and can selectively adsorb them [28,29] leading to fouling of the surface and hence loss of performance. The reactor outer jackets are made of highly polished aluminium sheet to ensure maximum light reflectance including lengthwise sheets operating as heat sinks.

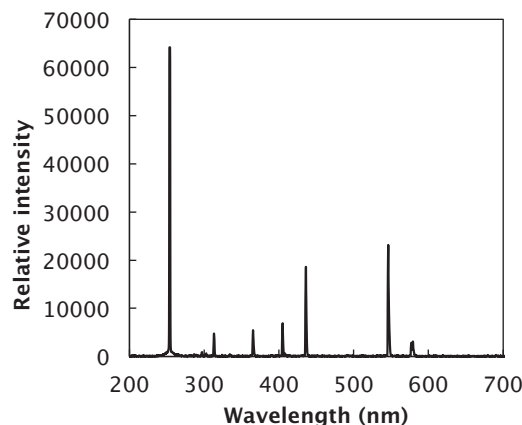


Fig. 2. Emission spectrum of low pressure germicidal UV lamps.

2.3. Typical experiment

2.3.1. Electro-coagulation

Before an experiment, the electrode pack was immersed in 3% H_3PO_4 for 30–60 min followed by thorough rinsing in water to chemically clean the mild steel electrodes and expose a fresh surface. Model effluent (20L) was pumped directly at constant flow rate (400 mL/min) maintaining a residence time in the cell of 46 s. The output was gently agitated (10–25 rpm) to promote oxygen ingress and floc formation and allowed to settle in a sedimentation tank. Following a 60 min sedimentation period, settled sludge was drained out, a sample of supernatant for residual Fe analysis was collected and the effluent transferred to the photochemical reactor. The sedimentation period was set as a reference to evaluate sedimentation rate of produced floc. Residual Fe concentration was measured without further sample treatment.

Model effluent was prepared by dissolving known amounts of iron and/or nitrobenzene (NB) in distilled water. Concentration range and other input characteristics of model effluent are given in Table 1. For example, for $C_{Fe^{3+}} = 50$ mg/L it was necessary to dissolve 4.84 g of $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in 20 L of distilled water and for initial $TOC = 50$ mg/L it was necessary to dissolve 1 mL of nitrobenzene solution in 20 L of distilled water.

2.3.2. Photooxidation

Photooxidation was performed in recirculation mode (25 L/min), where the flow rate determined the number of active zone flow-through-loops (FTLs) and the real residence time of the treated solution in the irradiated zone. Active (irradiated) zone is understood as the region where UV-C irradiation impacts on the treated water. One FTL is one full cycle lasting a defined period of time, during which the volume of liquid flows from storage tank, through reactor and back to storage tank. At standard operational conditions, FTL was 375 giving 9 min total residence time in irradiated zone. Standard operational conditions were set to achieve 99% TOC removal efficiency from initial $(TOC) = 50$ mg/L (Fig. 3).

2.4. Analytical

Total and residual Fe analysis was carried out using AAS (atomic absorption spectroscopy) (Varian model Spectra AA 220FS). Total

Table 1

Characteristics of treated contaminated water.

| Parameter | Value | Unit |
|---------------|-----------------|------------|
| $C_{Fe^{3+}}$ | 50–200 | mg/L |
| TOC | 50–150 | mg/L |
| pH | 2–5 | |
| Conductivity | 673 | $\mu S/cm$ |
| Color | Orange-to-brown | |

and residual measurements were performed in order to confirm the concentration of dosed iron ions. The samples for total Fe measurements were taken before the solution was let to settle in order to separate floc from the treated solution. It served as a confirmation that EC cell dosed desired amount of iron ions. The solution with Fe sample was also measured before the floc was added to the solution to confirm the desired initial iron concentration.

TOC (total organic carbon) was measured with TOC analyser Shimadzu TOC-Vwp. The method is based on the photolysis of sodium persulfate and additional oxidation by the produced sulphate radical-anions. Total organic carbon is calculated as the difference of total and inorganic carbon.

2.5. Kinetic data evaluation

For kinetic data of photooxidation evaluation a simple differential equation fitting a pseudo-first order kinetics was used:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \times c_A^n \quad (1)$$

where c_A is the concentration of reactant in time t , c_{A0} is the initial reactant concentration, k is the rate constant and n is the reaction order. Kinetic data were evaluated by regression software ERA [30]. The pseudo-first order is the most dominating assumption for the power law kinetic approach, and it was also adopted for our data treatment. It fits well with the experimental outputs. Reaction half-time τ could be defined as following:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2)$$

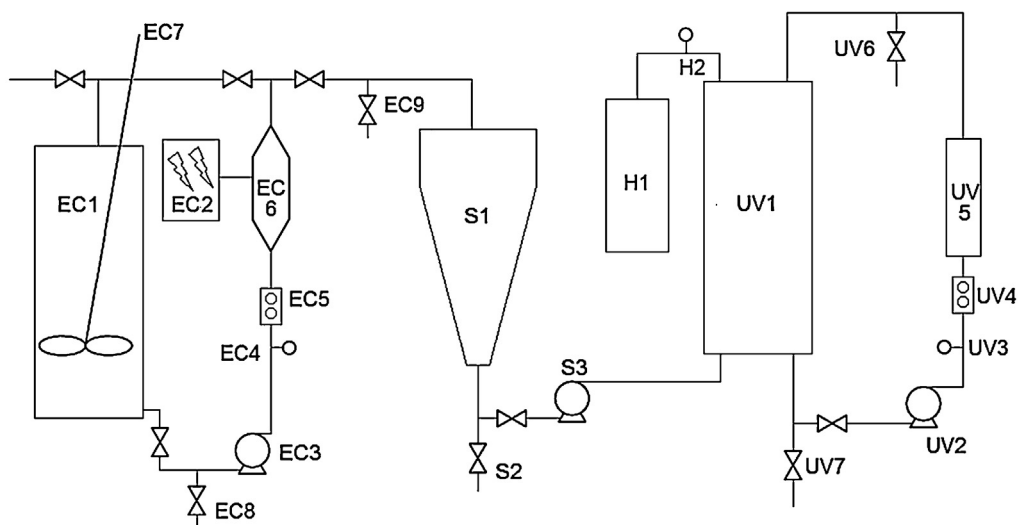


Fig. 3. Schematic drawings of reaction apparatus: (EC1) storage tank; (EC2) power supply; (EC3) pump; (EC4) flow valve; (EC5) flow meter; (EC6) electrochemical cell; (EC7) mixing motor; (EC8) drain valve; (EC9) sampling valve; (S1) sedimentation tank; (S2) sludge drain valve; (S3) pump; (UV1) storage tank; (UV2) pump; (UV3) flow valve; (UV4) flow meter; (UV5) photoreactor; (UV6) sampling valve; (UV7) drain valve; (H1) hydrogen peroxide dispenser; (H2) regulator.

3. Results and discussion

3.1. Operation of EC unit

Before testing, the delivery of Fe to solution was calibrated and plotted as current density (mA/cm^2) vs. $[\text{Fe}]$ (mg/L) curve. Current density is determined as the ratio of current input per anodic surface area unit (mA/cm^2) (Fig. 4).

To determine the current density efficiency, the theoretical amount of iron generated was calculated using Faraday's law:

$$w = \frac{I \times t \times M}{z \times F} \quad (3)$$

where w is the amount of dosed iron into 1 L of the solution at specific current density with relevant current input (A), t is a contact time of 1 L solution with the electrodes (s), M is molecular weight of Fe (55,485 g/mol), z is number of electrons transferred per Fe atom ($z=2$ for iron electrode) and F is Faraday's constant ($F=96\,485\text{ C/mol}$). When operated at steady state, the Fe (dosed) concentration was a function of the current input and contact time of treated water with anodic surface. By adjusting the operating current input and flow rate of treated water, a desired Fe (dosed) concentration was obtained.

As already mentioned above, the anodic surface was 115.5 cm^2 , current input of 0.58 A resulted in current density $5\text{ mA}/\text{cm}^2$. For $w=25\text{ mg}/\text{L}$ following values have to be installed in Formula (3): $I=0.58\text{ A}$, $t=150\text{ s}$, $M=55,485\text{ g/mol}$, $F=96\,485\text{ C/mol}$ and $z=2$. It is evident that calculated data correspond with theoretical assumptions well. The cell voltage is always related to the treated solution and depends on the conductivity of the treated solution and current input. The cell voltage was measured by power supply unit and displayed values varied from 3.41 to 7.94 V.

3.1.1. The influence of pH and current density

Current density and pH are the most influential parameters affecting the efficiency of iron removal through electro-coagulation. From Fig. 5, a progressive increase of Fe removal efficiency with growing pH and increasing current density can be observed and at pH 4 more than 97% iron removal efficiency was achieved. It must be emphasized that maximum working pH was set to 4 as above this value chemical precipitation occurred. For example, at pH 5, near 100% removal was achieved at much lower intensities. On the other hand, at $\text{pH} < 2$, removal efficiency reached a maximum near 50% despite current density employed.

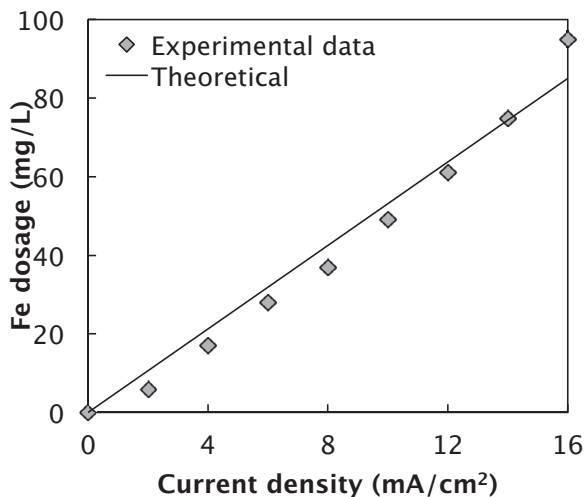


Fig. 4. EC calibration curve – Fe dosed into treated water as a function of current density.

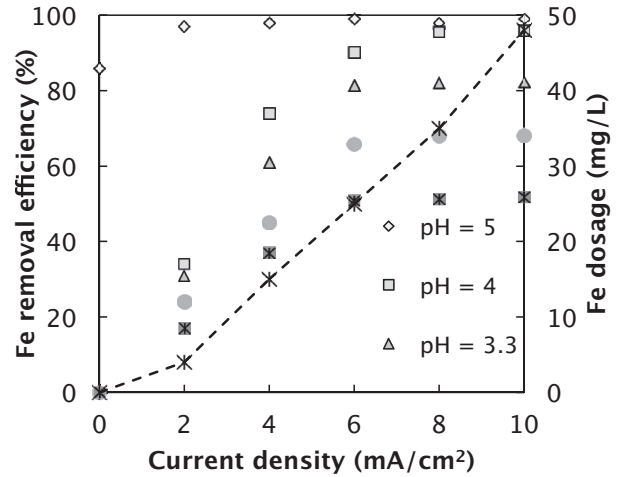


Fig. 5. Fe removal efficacy (by EC) as a function of pH and current density.

This was due to ready solubilisation of generated Fe, preventing formation of insoluble precipitate.

As can also be observed from Fig. 5, current densities greater than $8\text{ mA}/\text{cm}^2$ did not lead to increased iron removal. This was easily identified by the characteristic black precipitate forming that responded to a magnetic field rather than the regular hydroxide flocs of orange-to-brown color typically observed under efficient operating conditions.

During the electro-coagulation process local differences of pH could appear. They may influence the floc formation mechanism (form of hydroxide or magnetite). Typically, pH rises of approximately one unit point. This change, however, is still not heavily influential on the formation of the unwanted magnetite phase.

Due to the high electrode potential and high localized pH magnetite (Fe_3O_4) is formed rather than the hydroxide species. Magnetite appearance starts with formation of ferrous hydroxide that can be partly oxidized by dissolved oxygen towards ferric oxide-hydroxide. Then, reaction between ferrous hydroxide and ferric oxide-hydroxide leading to formation of magnetite follows. The detailed mechanism of all electrochemical reactions leading to magnetite formation can be found elsewhere [31]. Given magnetite's poorer performance as an adsorbent, the removal efficiency is less despite the higher Fe concentration. At $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ (dosing rate

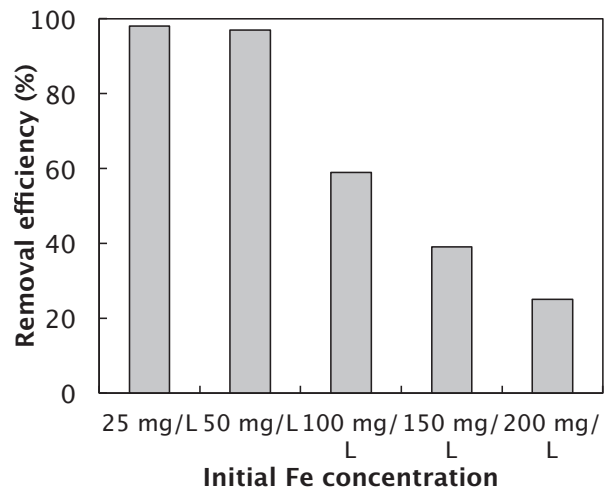


Fig. 6. EC removal efficiency (of Fe) at varying $[\text{Fe}]$; and constant current density ($10\text{ mA}/\text{cm}^2$).

of 48 mg/L – Fe) the ratio dosing rate/ contaminant concentration was near 1:1, where removal efficiency was best.

3.1.2. The influence of initial Fe concentration – $[Fe]_i$

Fig. 6 describes the effect of initial Fe concentration ($[Fe]_i$) with constant current density 10 mA/cm² at constant pH 4. A 98% and 97% removal efficiency at $[Fe]_i$ of 25 mg/L and 50 mg/L was recorded whilst at $[Fe]_i$ 100 mg/L, 150 mg/L and 200 mg/L removal efficiencies were 57%, 39% and 24%, respectively. The high removal rates (97–98%) were achieved at a dosing ratio ≤ 1 whilst the lowest (<57%) were “under dosed” at 1:2, 1:3 and 1:4, respectively. This confirms that removal efficiency decreased with decreasing ratio dosing rate/contaminant concentration. Efficiencies at pH values above 4 were not calculated due to interference resulting from chemical precipitation.

3.1.2.1. Dosing ratios. In order to confirm the efficacy of removal at 1:1 ratio, experimental work was carried out where the current density was adjusted such that dosing rate matched $[Fe]_i$. In order to keep constant dosing rate/concentration of contamination ratio, current densities varied as follows: 5 mA/cm² for 25 mg/L, 10 mA/cm² for 50 mg/L, 20 mA/cm² for 100 mg/L, 30 mA/cm² for 150 mg/L

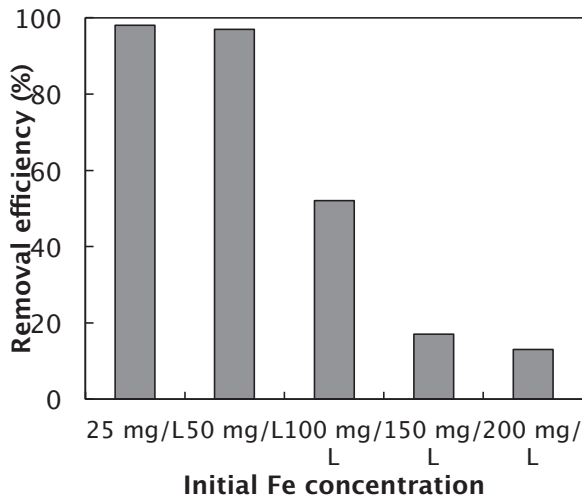


Fig. 7. EC removal efficiency (of Fe) at dosing ratio 1:1 with varying $[Fe]_i$.

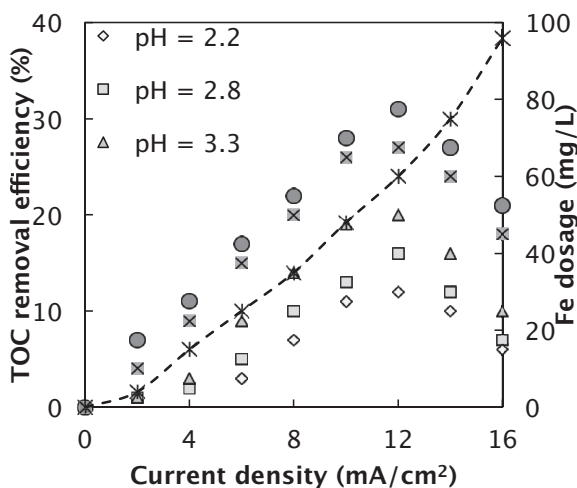


Fig. 8. TOC removal efficacy (by electro-coagulation) as a function of pH and current density.

and 40 mA/cm² for 200 mg/L. From Fig. 7 it is possible to see that at 25 mg/L and 50 mg/L 98% removal efficiency was achieved however, at higher $[Fe]_i$ efficiency declined. Once more, as reported above, this was due to the preferential formation of magnetite at higher current densities, which does not form highly porous macroscopic structures as the iron hydroxide species. Without this interfering process, removal efficacy would be expected to remain at the same level. High current density values may also cause losses in sacrificial electrode dissolution rate and it may cause wasting energy in heating up the solution which is undesired and consequently decrease the removal efficiency of initial contaminants [5,32–34].

3.2. TOC removal by EC

Previous experiments have shown that EC has a significant capability of iron removal and therefore further experiments employing mixed effluent containing organic (nitrobenzene) and inorganic (Fe) contaminants were carried out, similarly to the previous section. The data for iron removal were similar to those presented in Fig. 5 thus, for simplicity, only TOC removal is presented in Fig. 8. Here the influence of pH and current density on TOC removal is represented.

As expected (Fig. 8) TOC removal efficiency progressively increased with increasing pH. The initial TOC concentration was 50 mg/L. Maximum removal was recorded at pH 4 and pH 5 (29% and 31%, respectively). Once more magnetite formation impacted on process efficiency and above 12 mA/cm² significant decrease was observed. This is in accordance with previous work (see Fig. 5) where current densities up to max. 10 mA/cm² were employed without further increase in removal rates and above 12 mA/cm² a significant decrease in removal efficacy was observed due to formation of magnetite (Fe₃O₄).

Previous reports on TOC removal by EC have been made [6–8] and, despite its lower efficacy (compared to Fe removal), this outcome is regarded as a beneficial secondary effect given that its primary role in the process is inorganic ion removal to protect the photoreactor. However, the reduction in TOC effectively enhances the UVC/H₂O₂ process by alleviating the incoming contaminant loading.

Floc produced during electro-coagulation can adsorb either inorganic or organic contaminants in treated solution. The floc produced by electro-coagulation is not type-selective. Fe(III) is completely removed from treated solution depending on

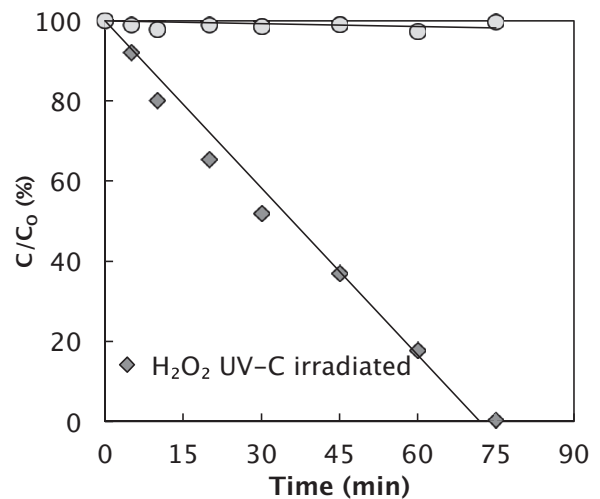


Fig. 9. Degradation of H₂O₂ as a result of photolysis by the UVC/H₂O₂ unit compared with natural conditions without irradiation.

experimental conditions and nitrobenzene is removed to the extent as possible at these conditions.

3.3. TOC removal by UVC/H₂O₂

3.3.1. Operation of UVC/H₂O₂ unit

Before testing for TOC removal, the reactor was tested for its ability to produce hydroxyl radicals from hydrogen peroxide solution [35]. The solution ($[H_2O_2] = 0.5 \text{ mmol/L}$, 10 L) was irradiated with ultraviolet (254 nm) and the decrease in H_2O_2 concentration was followed by manganometric titration. Progressive decrease in H_2O_2 content is shown in Fig. 9. It is evident that immediately upon irradiation the absorbance of reaction mixture began decreasing, which denotes rapid H_2O_2 decomposition. It is clear that the degradation rate did not change during the time of decomposition. It can be assumed that hydrogen peroxide decomposition followed zero order kinetics. It is also obvious that no degradation of H_2O_2 without light irradiation occurred. It indicated that there was no undesired decomposition of hydrogen peroxide that would have led towards formation of inactive species (H_2O and O_2) and consequently in decrease of further nitrobenzene removal efficiency.

3.3.2. Blank experiments

The individual activities of H_2O_2 and UV-C irradiation were determined prior to the combined effect. It was determined that neither UV-C irradiation nor H_2O_2 itself had a significant effect on degradation of nitrobenzene. Nitrobenzene revealed very high photochemical and chemical stability with negligible TOC reduction recorded over a period of 5 h.

3.3.3. Influence of $[H_2O_2]_i$ on TOC removal

Rate of UVC/ H_2O_2 induced oxidation is mainly dependent on the initial concentration of hydrogen peroxide and initial TOC content (initial concentration of nitrobenzene – $[NB]_i$). Fig. 10 summarizes the dependence of TOC removal on $[H_2O_2]_i$. Initial TOC ($[NB]_i$) = 50 mg/L.

It is clear that $[H_2O_2]_i$ strongly affects the degree of TOC removal from contaminated effluent. TOC removals of 59%, 72% and 99% were achieved at $[H_2O_2]_i$ of 2 mmol/L, 3 mmol/L and 4 mmol/L, respectively, over a reaction time of 300 min (375 flow-through loops, total irradiation time of 9 min). As can be seen, insufficient supply of H_2O_2 to the reaction process results in incomplete

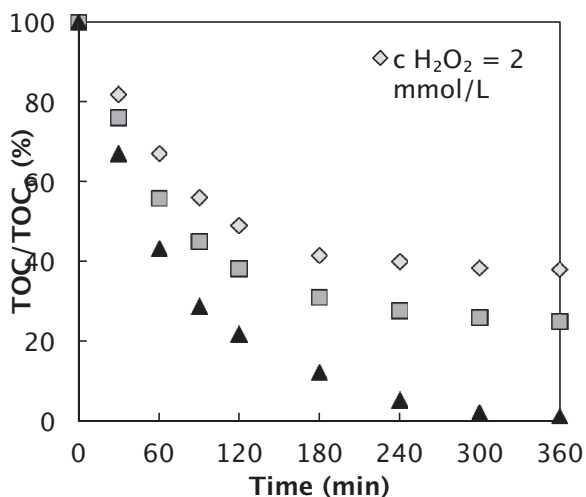


Fig. 10. Degradation efficiency of TOC (by UVC/ H_2O_2) at varying initial H_2O_2 concentration.

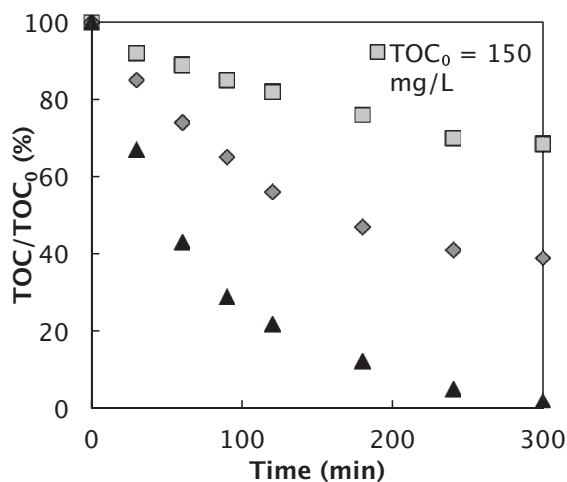


Fig. 11. Degradation efficiency of TOC (by UVC/ H_2O_2) constant $[H_2O_2]$ and varying $[TOC]$.

degradation since only photochemically generated radicals are able to fully degrade NB.

3.3.4. The effect of starting TOC concentration – $[TOC]_0$

Whilst in Section 3.3.3 the influence of $[H_2O_2]_i$ on TOC removal was presented, where $[TOC]$ was kept constant, in this section, $[TOC]_0$ varied and $[H_2O_2]$ was kept constant at 4 mmol/L (Fig. 11).

Employing the same experimental procedure (375 flow-through loops, total irradiation time of 9 min) once more 99% removal was achieved when $[TOC]_0$ was 50 mg/L. However, at 100 mg/L and 150 mg/L this dropped to 59% and 36%, respectively. The degree of TOC removal for higher concentrations appeared to be sensitive to initial TOC concentration, i.e., its removal is dependent on ratio of $[H_2O_2]_i/[TOC]_0$. Once H_2O_2 is spent and no more OH radicals formed, TOC removal stops.

3.4. Combined process – EC + UVC/ H_2O_2

It has been shown that electro-coagulation itself is very efficient in Fe removal and UVC/ H_2O_2 oxidation is very effective in TOC removal. It has also been shown that EC is capable of TOC reduction thus effectiveness of the overall process (combination of EC and UVC/ H_2O_2) was of great interest.

A series of experiments combining the two technologies was carried out, where the impact of TOC reduction by EC was clear – increased level of TOC removal in shorter time frame. From Fig. 12 it can be seen that without EC pre-treatment, removal rate of TOC was limited to 64% whilst it increased to 77% when EC reduced TOC by 12%. The reduction of 12% of TOC by EC was achieved with current density 5 mA/cm² and 30% was achieved at current density 12 mA/cm² where maximum performance was observed. However, when a 30% reduction in TOC was achieved through EC pre-treatment, not only 100% removal was achieved following photooxidation, but this was achieved in a shorter period of time (180 min, 225 FTL's), reducing required radiation time to 5.5 min. It is also worth pointing out that for this experimental set, $[H_2O_2]_i$ was reduced by 30% (to 2.8 mmol/L), compared to initial trials, based on the predicted TOC reduction by EC.

3.5. Kinetic analysis of UVC/ H_2O_2 oxidation

The evolution of TOC with time (corresponding to the percentage removal data shown in Figs. 10–12) was analysed for reaction kinetics. The rate constants and regression coefficient

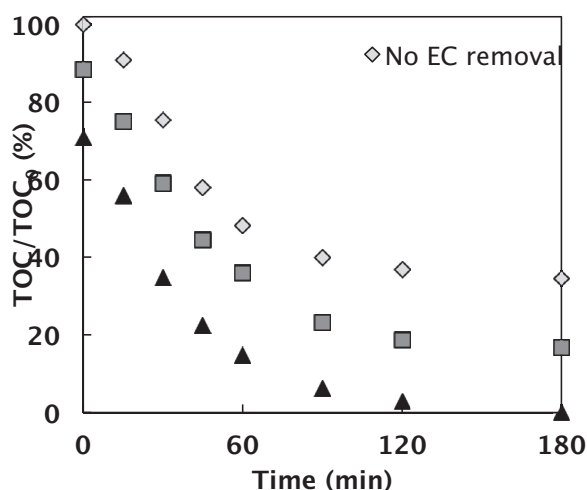


Fig. 12. TOC removal efficiency by UVC/H₂O₂ with and without EC pre-treatment.

fitting the pseudo-first order kinetic model are summarized in Table 2. The left column of Table 2 indicates the relevance of rate constant to certain curve in Figs. 10–12.

A pseudo-first model fits the experimental data satisfactorily indicating that the reaction was pseudo-first order with respect to TOC content. This was based on the best fit of the pseudo-first order model using ERA software [30]. This assumption was further confirmed by reports in the literature where several authors used a pseudo-first order kinetic model for degradation of organic compounds in UVC/H₂O₂ reaction systems. For example, a pseudo-first order model was used for TOC removal from pulp mill effluent using various AOPs [36] and TOC removal in a UVC/H₂O₂ recirculation reaction system [37]. Decreasing H₂O₂ concentration or increasing TOC₀ caused a decrease in the rate constant. It is a consequence of complete consumption of H₂O₂ because the ratio of [H₂O₂]/[TOC] decreased. Decreased [H₂O₂]/[TOC] led to formation of lower amount of hydroxyl radicals that could decompose all reaction intermediates formed during the oxidation reaction and thus its extent is lowered and final TOC concentration is higher. We can also observe that the rate constant was systematically decreasing with increasing the initial TOC concentration while hydrogen peroxide dosing was kept at the constant level. The decreasing value of the rate is again caused by decreased [H₂O₂]/[TOC] ratio. Obviously higher rate constant would be observed with higher H₂O₂ dosing rate. As expected, when EC decreased TOC before photooxidation, the rate constant significantly increased. In this case the ratio of [H₂O₂]/[TOC] significantly increased and consequently reaction progress considerably proceeded.

Table 2
Summary of pseudo first order rate constants.

| | k (min ⁻¹) | R^2 | $\tau_{1/2}$ (min) |
|--|--------------------------|-------|--------------------|
| c H ₂ O ₂ = 2 mmol/L | 0.0080 | 0.988 | 86.6 |
| c H ₂ O ₂ = 3 mmol/L | 0.0107 | 0.988 | 64.8 |
| c H ₂ O ₂ = 4 mmol/L | 0.0136 | 0.986 | 50.9 |
| TOC ₀ = 50 mg/L | 0.0136 | 0.986 | 50.9 |
| TOC ₀ = 100 mg/L | 0.0056 | 0.992 | 123.8 |
| TOC ₀ = 150 mg/L | 0.0021 | 0.995 | 330.1 |
| No EC removal | 0.0114 | 0.982 | 60.8 |
| 12% EC removal | 0.0138 | 0.982 | 50.2 |
| 30% EC removal | 0.0264 | 0.978 | 26.3 |

4. Conclusion

EC was shown to be capable of significant reductions (98%) of inorganic (Fe) loading and lower reductions (max. 30%) of organic loading (NB) in a model effluent, despite low pH (pH 4). Photooxidation through the UVC-H₂O₂ mechanism was shown to be capable of full TOC removal if sufficient H₂O₂ was present and in the absence of inorganic contamination.

Individually, these techniques have been shown to have significant capability in tackling inorganic and/or organic contaminants however, both systems were unable to achieve complete decontamination.

Combination of electrochemical and photochemical methods was shown not only to lead the full decontamination, but its combined operation resulted in process savings due to the cumulative effect of each process: the removal of inorganic contamination by EC protected and enabled the efficient operation of the photooxidation step, which lead to full organic decontamination (unable to be fulfilled by EC alone). Furthermore, the partial organic load reduction achieved through EC, increased degradation rate of the photooxidation step, reducing energy and H₂O₂ consumption.

The two processes operate in a truly symbiotic fashion, where the combined process showed greater performance than the sum of each individual process.

Acknowledgements

The financial support of Technology Agency of the Czech Republic (TA03010548) and Ministry of Trade and Industry (FR-TI1/065) is gratefully acknowledged.

References

- [1] H.J. Mansoorian, A.M. Mahvi, A.J. Jafari, Removal of lead and zinc from battery industry wastewater using electrocoagulation process: influence of direct and alternating current by using iron and stainless steel rod, *Sep. Purif. Technol.* 135 (2014) 165–175.
- [2] P.R. Kumar, S. Chaudhari, K.C. Khilar, S.P. Mahajan, Removal of arsenic from water by electrocoagulation, *Chemosphere* 55 (2004) 1245–1252.
- [3] E.A. Vik, D.A. Carlson, A.S. Eikum, T. Gjessing, Electrocoagulation of potable water, *Water Res.* 18 (1984) 1355–1360.
- [4] C. Noubactep, A. Schöner, Metallic iron for environmental remediation: learning from electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 1075–1080.
- [5] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 11–41.
- [6] K.L. Dubrawski, M. Mohseni, In-situ identification of iron electro-coagulation speciation and application for natural organic matter (NOM) removal, *Water Res.* 47 (2013) 5371–5380.
- [7] W.L. Chou, C.T. Wang, Ch.W. Hsu, K.Y. Huang, T.Ch. Liu, Removal of total organic carbon from aqueous solution containing polyvinyl alcohol by electro-coagulation technology, *Desalination* 259 (2010) 103–110.
- [8] A.H. Moreno-Casillas, D.L. Cocke, J.A.G. Gomes, P. Morkovsky, J.R. Parga, E. Peterson, Electro-coagulation mechanism for COD removal, *Sep. Purif. Technol.* 56 (2007) 204–211.
- [9] A.S. Kopal, Ü.B. Ögütveren, Removal of nitrate from aqueous solutions by electro-dialysis, *Int. J. Environ. Stud.* 59 (2002) 323–329.
- [10] Y.M.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, Electro-coagulation (EC) – science and applications, *J. Hazard. Mater.* 84 (2001) 29–41.
- [11] S. Vasudevan, J. Jayaraj, J. Lakshmi, G. Sozhan, Removal of iron from drinking water by electro-coagulation: adsorption and kinetics studies, *Korean J. Chem. Eng.* 26 (2009) 1058–1064.
- [12] S. Vasudevan, J. Lakshmi, G. Sozhan, Studies on the removal of iron from drinking water by electro-coagulation, *Clean* 37 (2009) 45–51.
- [13] H.A. Moreno, D.L. Cocke, J.A.G. Gomes, P. Morkovsky, J.R. Parga, E. Peterson, C. Garcia, Electrochemical reactions for electro-coagulation using iron electrodes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2275–2282.
- [14] D. Ghosh, H. Solanki, M.K. Purkait, Removal of Fe(II) from tap water by electro-coagulation technique, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 135–143.
- [15] K. Vaaramaa, J. Lehto, Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange, *Desalination* 155 (2003) 157–170.
- [16] W.C. Andersen, T.J. Bruno, Application of gas-liquid entraining rotor to supercritical fluid extraction: removal of iron(III) from water, *Anal. Chim. Acta* 485 (2003) 1–8.

- [17] D. Ellis, C. Bouchard, G. Lantagne, Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration, *Desalination* 130 (2000) 255–264.
- [18] R. Munter, H. Ojaste, J. Sutt, Complexed iron removal from ground water, *J. Environ. Eng.* 131 (2005) 1014–1020.
- [19] H.A. Aziz, M.S. Yusoff, M.N. Adlan, N.H. Adnan, S. Alias, Physicochemical removal of iron from semiaerobic landfill leachate by limestone filter, *Waste Manage.* 24 (2004) 353–358.
- [20] P. Berbenni, A. Pollice, R. Canziani, L. Stabile, F. Nobili, Removal of iron and manganese from hydrocarbon-contaminated groundwaters, *Biores. Technol.* 74 (2000) 109–114.
- [21] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today* 53 (1999) 51–59.
- [22] E. Catalkaya, U. Bali, F. Sengul, Photochemical degradation and mineralization of 4-chlorophenol, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 10 (2003) 113–120.
- [23] F.J. Benitez, J. Beltran-Heredia, J.L. Acero, F.J. Rubio, Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes, *Chemosphere* 41 (2000) 1271–1277.
- [24] J.H. Baxendale, J.A. Wilson, The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities, *Trans. Faraday Soc.* 16 (1995) 344–356.
- [25] Y. Ogata, K. Tomizawa, K. Takagi, Photo-oxidation of formic acetic, and propionic acids with aqueous hydrogen peroxide, *Can. J. Chem.* 59 (1981) 14–18.
- [26] S. Guittonneau, J. de Laat, M. Dore, J.P. Duguet, C. Bonnel, Study of the degradation of some volatile organochlorinated compounds by hydrogen peroxide photolysis in water, *Rev. Sci. Edu.* 1 (1988) 35–54.
- [27] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671–698.
- [28] T. Nomura, T. Kanazawa, Adsorption of metal ions from solution onto a piezoelectric quartz crystal, *Anal. Chim. Acta* 245 (1991) 71–76.
- [29] M.A. Al-Anber, Removal of high-level Fe^{3+} from aqueous solution using natural inorganic materials: bentonite (NB) and quartz (NQ), *Desalination* 250 (2010) 885–891.
- [30] P. Zamosny, Z. Belohlav, A software for regression analysis of kinetic data, *Comput. Chem.* 23 (1999) 479–485.
- [31] F. Fajaro, H. Setyawan, W. Widiyastuti, S. Winardi, Synthesis of magnetite nanoparticles by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system, *Adv. Powder Technol.* 23 (2012) 328–333.
- [32] A. Shafaei, E. Pajootan, M. Nikazar, M. Arami, Removal of Co(II) from aqueous solution by electrocoagulation process using aluminum electrodes, *Desalination* 279 (2011) 121–126.
- [33] M.H. Isa, E.H. Ezechi, Z. Ahmed, S.F. Magram, S.R.M. Kutty, Boron removal by electrocoagulation and recovery, *Water Res.* 51 (2014) 113–123.
- [34] S.S. Hamdan, M.H. El-Naas, Characterization of the removal of chromium(VI) from groundwater by electrocoagulation, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2775–2781.
- [35] P. Krystynik, P. Kluson, S. Hejda, P. Masin, D.N. Tito, A highly effective photochemical system for complex treatment of heavily contaminated wastewaters, *Water Environ. J.* 86 (2014) 2212–2220.
- [36] E. Catalkaya, U. Bali, F. Sengul, Photochemical degradation and mineralization of 4-chlorophenol, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 10 (2003) 113–120.
- [37] S. Vilhunen, M. Vilve, M. Vepsäläinen, M. Sillanpää, Removal of organic matter from a variety of water matrices by UV photolysis and UV/ H_2O_2 method, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 776–782.



Elimination of dissolved Fe³⁺ ions from water by electrocoagulation

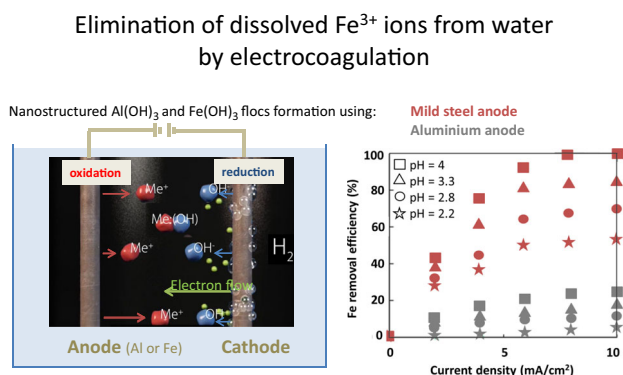
Jana Gaalova¹ · Pavel Krystynik^{1,2} · Pavel Dytrych¹ · Petr Kluson^{1,3}

Received: 21 September 2017 / Accepted: 21 April 2018
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

Electrocoagulation (EC) was applied for elimination of dissolved Fe³⁺ ions from model contaminated water. Electrochemical experiments were performed using a coagulation set-up with the volume of storage tank of 50 L. To represent inorganic contamination, FeCl₃·6H₂O was chosen as a model pollutant; its concentration was equal to 50 mg/L. Experiments were carried out by circulating model effluent (1 pass) through the cell at a flow rate (40 L/h) whilst operating the power supply in galvanostatic mode. Dosing concentration was varying by changing the input current between set points and holding for sufficient time for steady state to be reached and for a sample to be collected. The process using the steel electrode reached removal efficiency up to 99%, depending on pH, and proved to be very suitable for elimination of dissolved Fe³⁺ ions from water. However, electrochemical experiments using the aluminum electrode reached removal efficiency only up to 25%. The different efficiency of two anodes is probably due to lower adsorption capacity of hydrous aluminum oxide for iron ions in comparison to hydrous ferric oxides. Produced nanostructured flocs were subsequently filtered, dried, and characterized by N₂ physisorption, X-ray photoelectron spectroscopy, and scanning electron microscopy. Obtained characteristics synchronously demonstrate different tendencies of Al and Fe nanostructured flocs.

Graphical Abstract



Keywords Water treatment · Iron · Electrocoagulation · Nanostructured flocs · Aluminum · Steel

Highlights

- Electrochemical production of nanostructured flocs
- Iron removal by electrocoagulation
- Textural and imaging characterization

✉ Jana Gaalova
gaalova@icpf.cas.cz

¹ Institute of Chemical Process Fundamentals of the ASCR, v.v.i.,
Rozvojova 135, 165 00 Prague, Czech Republic

² Faculty of Environment, University of J. E. Purkyně, Kralova
vysina 7, 400 96 Usti nad Labem, Czech Republic

³ Institute for Environmental Studies, Faculty of Science, Charles
University, Benatska 2, 128 01 Prague 2, Czech Republic

1 Introduction

The presented study focuses on elimination of iron from contaminated water. Iron is commonly found in groundwater, wastewaters etc. in many forms, therefore, a variety of techniques have been adapted for its remediation [1]. Biological treatment [2], membrane [3] and nano technology [4], or conventional strategies are available as well: oxidation by aeration and chlorination followed by filtration [5], ion exchange and water softening [6], supercritical fluid extraction [7], standard coagulation [8] or electrochemical coagulation [9–11].

The paper deals with electrochemical coagulation of dissolved Fe^{3+} ions from model contaminated water. The trivalent ferric form is the insoluble form of iron present in water [1], however, pH influences Fe^{3+} concentration in solution and oxidized ferric ions remain aqueous in strong mineral acids [12]. To represent inorganic contamination, sole $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was chosen as the model pollutant; the orange-to-brown model contaminated water contained only dissolved Fe^{3+} ions (pH 2.2–4) as a pollutant to be treated.

Electrochemical coagulation, electrocoagulation (EC), is an alternative method to standard chemical coagulation, employed to remove a wide range of contaminants via (co) precipitation processes [13]. EC is an electrochemical treatment technology employing direct current (DC) to convert metallic ions (e.g., Me, Al, and Fe) into their ionic species (e.g., Me^+ , Al^{3+} , and Fe^{2+} and 3^+) through the controlled corrosion of electrodes. Figure 1 illustrates subsequent formation of flocs, able to adsorb the contaminant.

Figure 1 shows the following parts of EC process:

- I. On the surface of the anode, a metal ion Me^+ is driven into water (dissolution of anode).

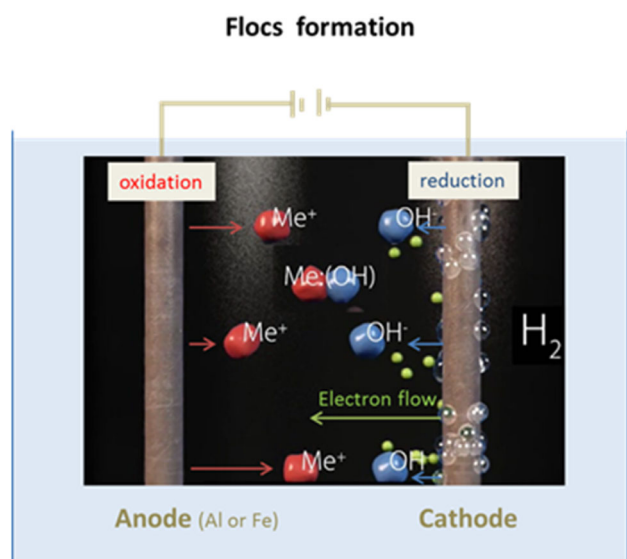


Fig. 1 Nanostructured floc formation of hydroxide character by electrochemical dissolution of anode

- II. On the surface of the cathode, water is hydrolyzed into hydrogen gas and hydroxyl groups OH^- .
- III. Electrons flow freely from the cathode to the anode, which destabilizes surface charges on contaminants.
- IV. As the reactions begin, ionic species of metal (Me^+) react with hydroxyl groups (OH^-) and form small hydroxide particles $\text{Me}(\text{OH})$ in solutions. These coagulants aggregate to larger particles (flocs) which can be described as highly porous aggregates created from many smaller particles. Flocs comprise oxides, hydroxides and oxohydroxides that reveal high adsorption capacity. Interaction with pollutants and their absorption is one of particular phases of EC.
- V. Finally, the hydrogen gas bubbles help to separate and lift the flocs.

Since current flow is required in order to regulate the corrosion rate, a variable potential difference is applied across the electrodes to sustain a constant current [11].

Main advantages of the process are:

- No chemicals consumption.
- Particle aggregates can be easily filtered.
- Applied electrical field sets small colloidal particles in faster motion so they can be removed.
- Treated water is colorless, clear, palatable, and odorless.

To remove iron from water, EC can be applied as the only treatment technique or in combination with others, e.g., flow column reactor [14] or photochemical method [15].

2 Experimental

2.1 EC set-up, mode, and evaluation terminology

Electrochemical experiments were performed using a coagulation set-up, schematized on Fig. 2.

The volume of storage tank was equal to 50 L. To represent inorganic contamination, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (per

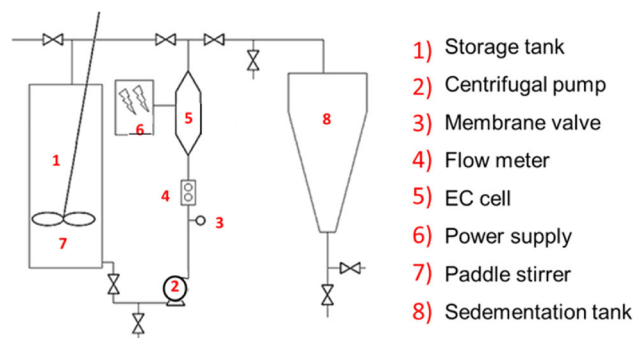


Fig. 2 Electrocoagulation set-up

analysis quality, Sigma-Aldrich) was chosen as a model pollutant. It was prepared by dissolving 4.84 g of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 20 L of distilled water to achieve the concentration equal to 50 mg/L. Experiments were carried out by circulating the model effluent (1 pass) through the EC cell at a set flow rate (40 L/h) whilst operating the power supply in a galvanostatic mode.

Stainless steel electrode was used as cathode. Mild steel electrode and aluminum electrode were chosen as the anodes. They were marked in regular length sections (4 cm for Al electrode; 2.67 cm for Fe electrode) to enable variation of the active surface area by set values. The electrode active surface area (81.7 cm^2 Al, 54.5 cm^2 Fe) was changed as needed by (un)covering marked sections with PTFE tape between different trials to vary or keep current density constant as required by testing procedure: mild steel was varied between 10.9 and 54.5 cm^2 and aluminum electrodes 16.3 and 81.7 cm^2 .

Before an experiment, the electrode pack was immersed in 3% H_3PO_4 for 30–60 min followed by thorough rinsing in water to chemically clean the electrodes and expose a fresh surface. Model effluent (20 L) was pumped directly at constant flow rate maintaining a residence time in the cell of 46 s. The output was gently agitated (10–25 rpm) to promote oxygen ingress and floc formation and allowed to settle in a sedimentation tank. Following a 60 min sedimentation period, settled sludge was drained out and a sample of supernatant for residual contaminant analysis was collected. The sedimentation period was set as a reference to evaluate sedimentation rate of produced floc. Residual contaminant concentration was measured without further sample treatment.

Dosing concentration was varied by changing input current between set points and holding for sufficient time for steady state to be reached and for a sample to be collected (for Al: 3 A and 30 A; for Fe: 3 A, 10 A, 20 A and 30 A). Input characteristics of model effluent are given in the Table 1.

Several terms are used to evaluate the success of pre-treatment process. The term “residual concentration” is remaining concentration of analyte post EC treatment and jar-test. For clarity, the analyte can be either a contaminant or a dosed ion (e.g., Al or Fe ion). “Control concentration” means the concentration of analyte in control (untreated) sample. “Removal efficacy” (%) is then amount of

contaminant removed expressed in %:

$$100 - \frac{\text{Residual concentration}}{\text{Control concentration}} \times 100$$

2.2 Analysis and characterizations

Al and Fe concentration was determined by ICP (Agilent 420 MP-AES).

Total and residual Al and Fe analysis were carried out by using atomic absorption spectroscopy (AAS) with Varian model Spectra AA 220FS. Total and residual measurements were performed in order to confirm the concentration of dosed iron and aluminum ions.

Al and Fe flocs, formed during electrocoagulation process with a wide range of input current (3–30 A), were subsequently filtered, dried, and characterized by N_2 physisorption, X-ray photoelectron spectroscopy, and scanning electron microscopy.

N_2 physisorption on Al and Fe flocs was performed using Micromeritics ASAP 2020 instrument after drying at 105°C under 1 Pa vacuum for 24 h. The adsorption-desorption isotherms of nitrogen at -196°C were treated by the standard Brunauer–Emmett–Teller (BET) procedure to calculate the specific surface area S_{BET} . The surface area of mesopores S_{meso} and the volume of micropores V_{micro} were determined by the t-plot method using Lecloux–Pirard standard isotherm [16]. The total pore volume V_{total} was determined from the amount of nitrogen adsorbed at nitrogen relative pressure $p/p_0 = 0.99$.

X-ray photoelectron spectroscopy spectra (XPS) of Al and Fe flocs were measured by Kratos ESCA 3400 furnished with a polychromatic Mg X-Ray source of Mg $K\alpha$ radiation (Energy: 1253.4 eV). The base pressure was 5.0×10^{-7} Pa. The spectra were fitted using a Gaussian–Lorentzian line shape, Shirley background subtraction [17] and a damped non-linear least square procedure. Spectra were taken over Fe 2p, O 1s, C 1s, Al 2p and valence band regions. Samples were repeatedly sputtered with Ar^+ ions at 1 kV with current of 10 μA for 30 s to remove superficial layers.

A scanning electron microscope (SEM, Hitachi, model S-520, Japan) was used to obtain images of Al and Fe samples. Flocs were collected from treated sample, dried at 70°C in an oven for three days to remove the liquid. SEM pictures were taken at 10 kV at various magnifications.

3 Results and discussion

Before testing, theoretical dosing was estimated through Faraday’s law, Eq. 1:

$$w = \frac{I \times t \times M}{z \times F}, \quad (1)$$

Table 1 characteristics of treated contaminated water

| Parameter | Value | Unit |
|----------------------|-----------------|-------------------------|
| $C_{\text{Fe}^{3+}}$ | 50 | mg/L |
| pH | 2–4 | |
| Conductivity | 673 | $\mu\text{S}/\text{cm}$ |
| Color | Orange-to-brown | |

where w is the amount of dosed substance in 1 L of the solution at specific current density with relevant current input (A), t is a contact time of 1 L solution with the electrodes (s), M is molecular weight of the substance (g/mol), z is number of electrons transferred per ion, and F is Faraday's constant ($F = 96,485 \text{ C/mol}$).

Real dosing was determined by a calibration curve established by measurement of total Al and Fe dosed by ICP analysis. Theoretical and experimental calibration curves for Al and Fe electrochemical dosing were plotted to the graph in Fig. 3. Good linearity was observed as predicted by Faraday's law, while an error (estimated 10%) is associated with control of flow rate during experiments.

Removal efficiency (amount of contaminant removed, expressed in %) in a function of current density (mA/cm^2) is shown in Fig. 4. EC process using mild steel anode is marked in red and the one using aluminum anode is in gray. Various pH of the process are distinguished by different symbols.

No input current (0 mA) means obviously no reaction and consequently removal efficiency equal to 0%. In whole testing interval of current density ($2\text{--}10 \text{ mA/cm}^2$) and pH (2.2–4), removal efficiency of EC process using mild steel anode was better (27–99%) than the one employing aluminum anode (1–22%). It confirms the statement that in any electrochemical process, choice of electrode material has significant effect on the treatment efficiency [18]. For both anodes, it was observed that Fe^{3+} removal efficiency increased upon increasing the current density, which is also in accordance with the literature [19].

Concerning mild steel anode, removal efficiency reached up to 99% depending on pH and current density. For each current density value, removal efficiency is growing with increasing pH. The best results were achieved for pH = 4.

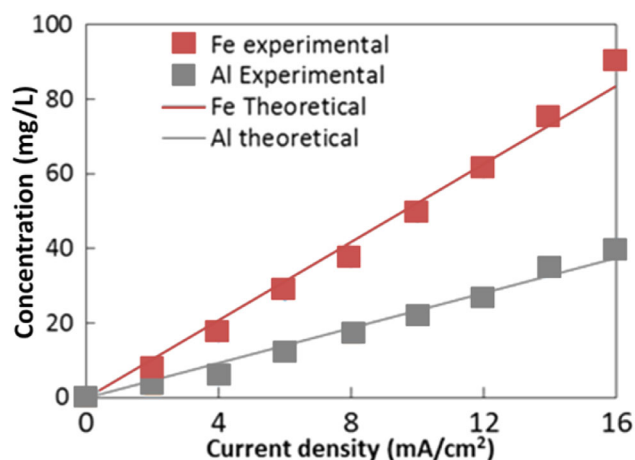


Fig. 3 Theoretical and experimental calibration curves for Al and Fe electrochemical dosing corresponding to the flow rate equal $40 \text{ l/h} \pm 10\%$

Differences of pH may influence the floc formation mechanism (form of hydroxide or magnetite). Higher electrode potential and localized pH is, more preferable is formation of magnetite (Fe_3O_4) rather than the hydroxide species. Given magnetite's poorer performance as an adsorbent, the removal efficiency may be less pronounced despite the higher Fe concentration. This fact, however, do not influence in any significant manner the process in presented testing intervals.

In the case of aluminum anode, removal efficiency reached maximum 22%, for the highest pH (equal to 4) and the highest value of current density (10 mA/cm^2). The possible reason for less contaminant removal by aluminum in comparison to iron could be that the adsorption capacity of hydrous aluminum oxide for iron ions is much lower in comparison to hydrous ferric oxides [20]. Similar results have been recently published for arsenic remediation by Krystynik et al. [20]. Removal efficiency with Fe electrode achieved more than 90% while electrocoagulation technique using Al electrode was less efficient (15%).

Al and Fe flocs formed during electrocoagulation treatment process were characterized N_2 physisorption, XPS, and SEM, with following observations:

Figure 5 shows the photos of Al and Fe flocs formed during electrocoagulation treatment process. Orange-to-brown color was characteristic for Fe flocs. On the other hand, Al flocks were colorless. Textural properties of Al and Fe flocs respectively are given in Table 2.

Specific surface area determined by BET equation (S_{BET}), surface of mesopores (S_{meso}) and volume of micropores (V_{micro}) are significantly higher for $\text{Fe}(\text{OH})_3$ flocs linked to input current 3 A than those of 10, 20, or 30 A. On the contrary, textural characteristics of Al flocs remain practically stable in whole range of input current.

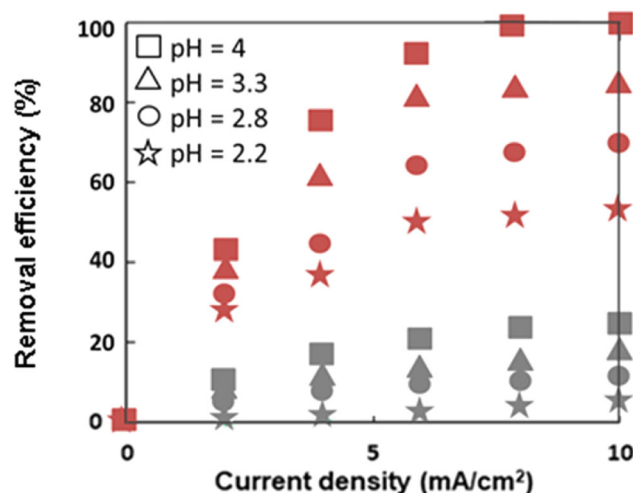


Fig. 4 Removal efficiency (%) in a function of current density (mA/cm^2) for various pH (mild steel anode in red, aluminum anode in gray)

Fig. 5 Al and Fe nanostructured flocs formed during electrocoagulation process

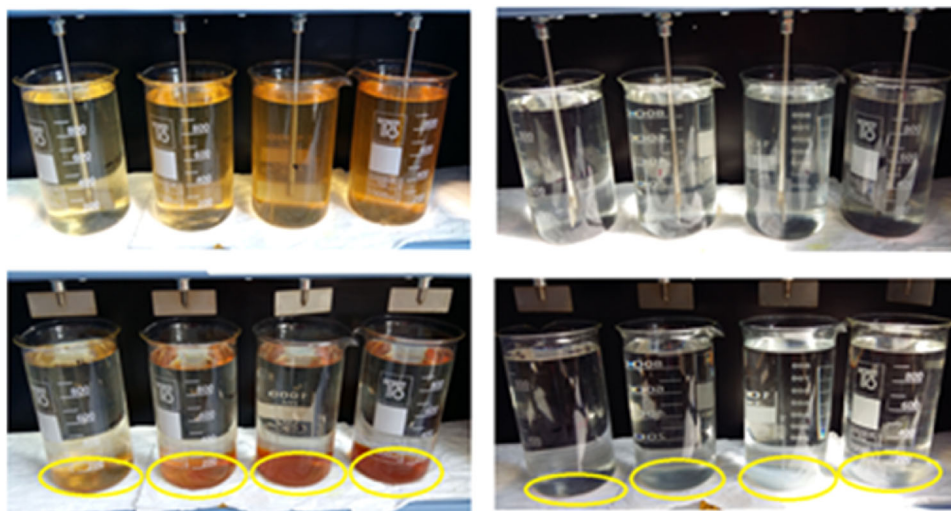


Table 2 Textural properties of Fe and Al flocs

| Sample | S_{BET} (m^2/g) | S_{meso} (m^2/g) | V_{micro} (liq) (mm^3/g) | Intrusion volume (cm^3/g) | ρ_{Hg} (g/m^3) | ρ_{He} (g/m^3) | ϵ (-) |
|--------------------------------|--|---|---|---|--|--|----------------|
| Fe(OH) ₃ flocs 3 A | 329.5 | 223.3 | 56.4 | 0.45 | 2.17 | 1.30 | 0.40 |
| Fe(OH) ₃ flocs 10 A | 87.8 | 59.2 | 16.7 | 0.31 | 3.58 | 1.79 | 0.50 |
| Fe(OH) ₃ flocs 20 A | 63.5 | 49.5 | 10.2 | 0.48 | 3.32 | 1.36 | 0.59 |
| Fe(OH) ₃ flocs 30 A | 67.2 | 45.5 | 11.9 | 0.68 | 2.61 | 1.03 | 0.61 |
| Al(OH) ₃ flocs 3 A | 214.5 | 157.1 | 31.4 | 0.02 | 2.28 | 1.84 | 0.19 |
| Al(OH) ₃ flocs 30 A | 219.9 | 162.4 | 31.7 | 0.03 | 2.24 | 1.71 | 0.24 |

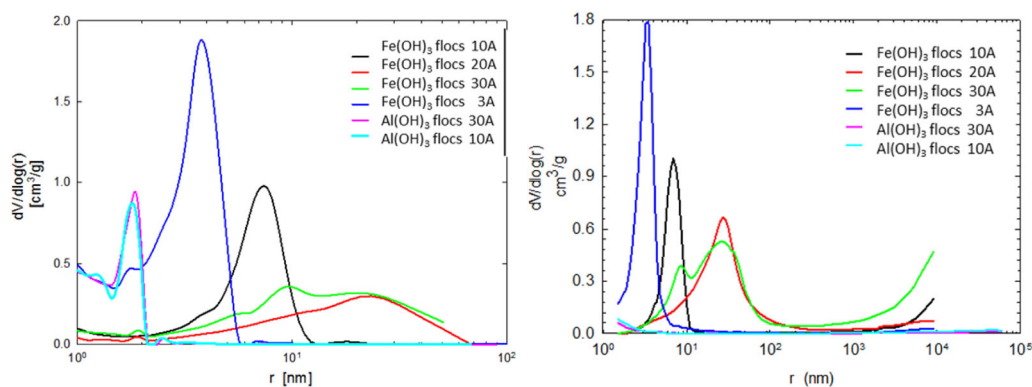


Fig. 6 Pore size distribution from adsorption (left) and desorption (right) process

Pore size distribution, illustrated in Fig. 6, is confirming the textural characterizations from Table 2. For Fe(OH)₃ flocs, pore size distributions is increasing while input current values are growing. In the contrary, pore size distribution of Al(OH)₃ flocs remains stable for different input current. Both, Table II as well as Fig. 6, indicate slight worsening of performance in contaminant adsorption of Fe(OH)₃ flocs while input current is increasing. Drying process of the flocs led to the oxidation of hydroxide species into magnetite (Fe₃O₄) which presence was already

discussed above, for Fig. 4. Common findings underline a coherence of the results.

Other parameters given in Table 2 are: Intrusion volume—the total volume of pores determined by volume of mercury entering all the pores, ρ_{Hg} —apparent mercury density, ρ_{He} —real skeletal density and porosity (ϵ), which is calculated from the Eq. 2:

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{Hg}}}{\rho_{\text{He}}} \quad (2)$$

XPS characterizations (Table 3) support the results from previous measurements. The table gathers the results of XPS analysis only for Fe samples, because Al samples revealed unchanging 100% of Al^{3+} for each input current. On the other hand, the values from the table clearly show different percentages of ferrous and ferric irons. The flocs related to the lowest input current display the highest percentage of Fe^{3+} against Fe^{2+} and nonmagnetic behavior, while for the flocs created with a higher input current the percentage of Fe^{3+} decreased. It indicates that the harder conditions inhibit the oxidation of Fe^{2+} in Fe^{3+} and exhibit magnetic characteristics.

Figure 7 shows the de-convoluted spectrum of Fe 2p peaks. The spectra were corrected to C 1s (binding energy of C 1s sp^3 , 284.8 eV). The sample obtained with current density input of 30 A showed the highest content of Fe^{2+} (ca 710 eV) states against Fe^{3+} (ca 712 eV) states indicating the non-ideal (not maximized) charge transfer from the electrode to the solution.

The dissolution of Al at current density of 30 A led to stable Al^{3+} compound. The higher binding energy against the metallic Al 72.7 ± 0.3 eV could be attributed to a mixture of aluminum oxide, aluminum hydroxyoxide and hydroxide. (ca 74.5–76 eV) (Fig. 8).

Al and Fe flocs produced at 3 and 30 A were dried under vacuum atmosphere and characterized by SEM (Fig. 9). By

comparison of the photos 9a, b, the creation of bigger aggregates of Fe flocs for higher input current can be observed. These facilitate the separation by sedimentation. From the pictures 9c, d can be observed that input current has apparently no influence on structural changes of Al flocs. Again, the interpretations of different Al and Fe flocs characterizations (Tables 2, 3; Figs. 6, 9) are in very good coherence.

Elemental composition of both Fe and Al flocs produced at 3 A are given in Tables 4 and 5. It is obvious that Al samples adsorb dissolved iron during coagulation process as there is evident content of Fe in Al flocs. The same phenomenon is expected according to the results with Fe electrode, however it is not possible to differ between Fe originating from flocs and Fe adsorbed from the solution.

Table 3 XPS analysis of Fe samples

| Input current (A) | Fe^{2+} (%) | Fe^{3+} (%) |
|-------------------|----------------------|----------------------|
| 3 | 40 | 60 |
| 10 | 56–60 | 40–44 |
| 20 | 58–62 | 42–38 |
| 30 | 62–65 | 38–35 |

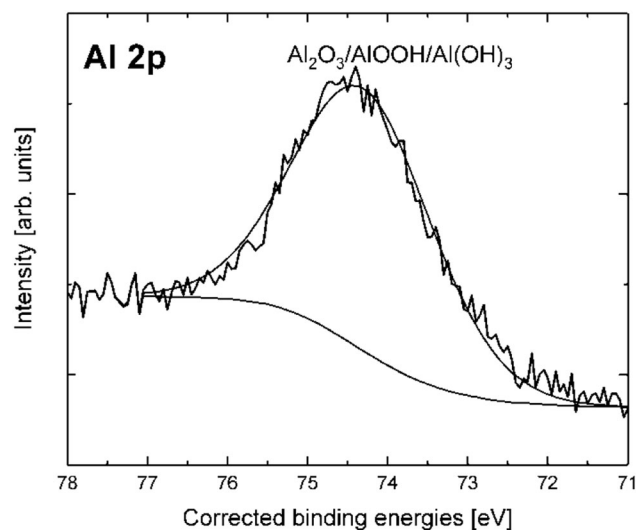


Fig. 8 Original XPS data of Al flocs obtained at 30 A

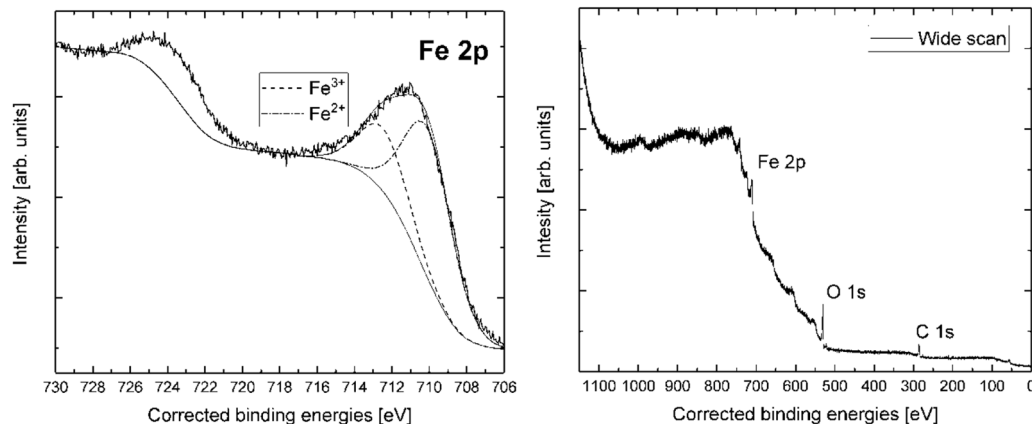


Fig. 7 Original XPS data of Fe flocs obtained at 30 A: Left—deconvoluted spectrum; Right—wide scan

Fig. 9 SEM photos of Fe (a, b) and Al (c, d) nanostructured flocs for different input current (a, c—3 A; b, d—30 A)

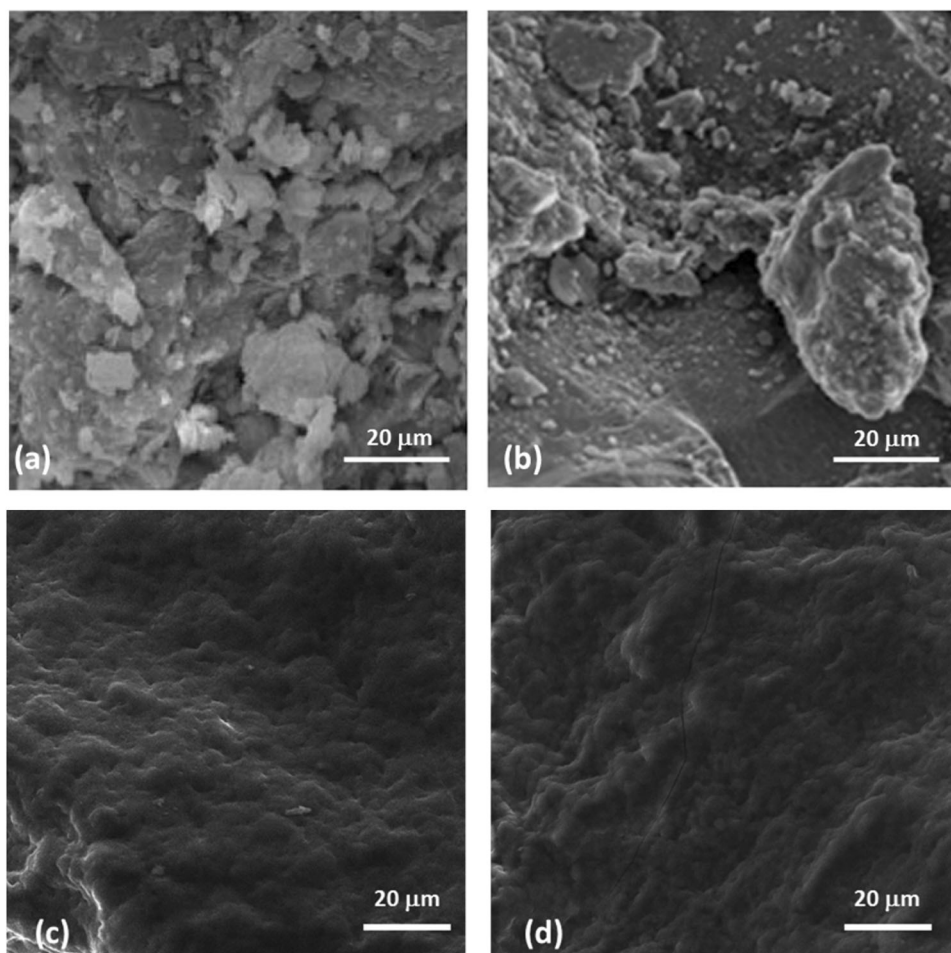


Table 4 EDX analysis of Al flocs (3 A)

| Al 3 A | | | | | | |
|------------|------|-------|-------|------|------|------|
| Spectrum | C | O | Al | Cl | K | Fe |
| Al 1 | 7.35 | 74.33 | 17.25 | 0.18 | 0.31 | 0.45 |
| Al 2 | 6.59 | 74.67 | 17.53 | 0.24 | 0.35 | 0.55 |
| Al 3 | 5.14 | 75.92 | 17.74 | 0.14 | 0.39 | 0.47 |
| Mean value | 6.36 | 74.98 | 17.51 | 0.2 | 0.35 | 0.49 |
| Sigma | 1.12 | 0.84 | 0.25 | 0.03 | 0.04 | 0.05 |
| Sigma mean | 0.65 | 0.48 | 0.14 | 0.02 | 0.02 | 0.03 |

Table 5 EDX analysis of Fe flocs (3 A)

| Fe 3 A | | | | | | |
|------------|------|-------|------|------|-------|--|
| Spectrum | C | O | Cl | K | Fe | |
| Fe 1 | 7.55 | 76.23 | 0.15 | 0.2 | 15.87 | |
| Fe 2 | 8.48 | 79.41 | 0.1 | 0.12 | 13.89 | |
| Fe 3 | 5.79 | 79.09 | 0.12 | 0.18 | 14.82 | |
| Mean value | 7.28 | 78.24 | 0.13 | 0.17 | 14.86 | |
| Sigma | 1.37 | 1.75 | 0.03 | 0.04 | 2.3 | |
| Sigma mean | 0.79 | 1.01 | 0.02 | 0.02 | 1.31 | |

4 Conclusion

Electrochemical coagulation was applied for elimination of dissolved ferric ions from contaminated water. Fe flocs, formed during EC process, have proved to be excellent adsorbents of Fe^{3+} , with the removal efficiency up to 99% depending on pH and current density. Lower removal efficiency while employing aluminum anode (maximum 22%) stresses the importance of right choice of electrode material for treatment process. For both anodes, aluminum and mild

steel electrode, it was observed that Fe^{3+} removal efficiency increased with growing current density as well as pH in selected testing intervals. Excellent process using mild steel electrode was slightly inhibited by growing input current, most likely due to inchoative formation of magnetite instead of hydroxide species. On the other hand, the possible reason for less contaminant removal by aluminum in comparison to iron could be that the adsorption capacity of hydrous aluminum oxide for iron ions is much lower in comparison to hydrous ferric oxides. The characterizations of produced Al

and Fe flocs by N_2 physisorption have consistently revealed the remaining Al flocs properties in whole range of input current, whereas textural characteristics of Fe flocs were shifting in a function of input current. X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscopy complemented the results in very good accordance.

Acknowledgements The financial support of Technology Agency of the Czech Republic (project No.: TA04020130) is gratefully acknowledged. Part of the work was financed by Research Infrastructure NanoEnviCZ (project No.: LM2015073).

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

References

- Khatri N, Tyagi S, Rawtani D (2017) Recent strategies for the removal of iron from water: a review. *J Water Process Eng* 19:291–304. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.08.015>
- Tekerlekopoulou AG, Vasiliadou IA, Vayenas DV (2006) Physico-chemical and biological iron removal from potable water. *Biochem Eng J* 31(1):74–83. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.05.020>
- Du X, Liu G, Qu F, Li K, Shao S, Li G, Liang H (2017) Removal of iron, manganese and ammonia from groundwater using a PAC-MBR system: the anti-pollution ability, microbial population and membrane fouling. *Desalination* 403(Supplement C):97–106. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.03.002>
- Alimohammadi V, Sedighi M, Jabbari E (2017) Experimental study on efficient removal of total iron from wastewater using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. *Ecol Eng* 102 (Supplement C):90–97. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.01.044>
- Ellis D, Bouchard C, Lantagne G (2000) Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration. *Desalination* 130(3):255–264. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)00090-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00090-4)
- Vaaramaa K, Lehto J (2003) Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange. *Desalination* 155(2):157–170. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)00293-5](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)00293-5)
- Andersen WC, Bruno TJ (2003) Application of a gas-liquid entraining rotor to supercritical fluid extraction: Removal of iron (III) from water. *Anal Chim Acta* 485(1):1–8. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00400-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00400-8)
- Talaiekhosani A, Talaei MR, Rezaia S (2017) An overview on production and application of ferrate (VI) for chemical oxidation, coagulation and disinfection of water and wastewater. *J Environ Chem Eng* 5(2):1828–1842. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.025>
- Mollah MYA, Schennach R, Parga JR, Cocke DL (2001) Electrocoagulation (EC)—science and applications. *J Hazard Mater* 84 (1):29–41. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00176-5)
- Hakizimana JN, Gourich B, Chafi M, Stiriba Y, Vial C, Drogui P, Naja J (2017) Electrocoagulation process in water treatment: a review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination* 404(Supplement C):1–21. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.011>
- Tito DN, Krystynik P, Kluson P (2016) Notes on process and data analysis in electro-coagulation—the importance of standardisation and clarity. *Chem Eng Process* 104(Supplement C):22–28. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.02.011>
- Schwertmann U (1991) Solubility and dissolution of iron oxides. In: Chen Y, Hadar Y (eds) *Iron nutrition and interactions in plants: “Proceedings of the fifth international symposium on iron nutrition and interactions in plants”*, 11–17 June 1989, Jerusalem, Israel, 1989. Springer Netherlands, Dordrecht, pp 3–27. https://doi.org/10.1007/978-94-011-3294-7_1
- Moussa DT, El-Naas MH, Nasser M, Al-Marri MJ (2017) A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *J Environ Manage* 186(Part 1):24–41. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>
- Hashim KS, Shaw A, Al Khaddar R, Pedrola MO, Phipps D (2017) Iron removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of drinking water using a new flow column reactor. *J Environ Manage* 189(Supplement C):98–108. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.035>
- Krystynik P, Kluson P, Tito DN (2015) Water treatment process intensification by combination of electrochemical and photochemical methods. *Chem Eng Process* 94(Supplement C):85–92. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.01.004>
- Lecloux A, Pirard JP (1979) Importance of standard isotherms in the analysis of adsorption-isotherms for determining the porous texture of solids. *J Colloid Interface Sci* 70(2):265–281. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(79\)90031-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90031-6)
- Shirley DA (1972) High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys Rev B* 5(12):4709
- Aber S, Amani-Ghadim AR, Mirzajani V (2009) Removal of Cr (VI) from polluted solutions by electrocoagulation: Modeling of experimental results using artificial neural network. *J Hazard Mater* 171(1):484–490. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.025>
- Ghosh D, Solanki H, Purkait MK (2008) Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique. *J Hazard Mater* 155 (1):135–143. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.042>
- Krystynik P, Tito DN (2017) Key process parameters affecting performance of electro-coagulation. *Chem Eng Process* 117 (Supplement C):106–112. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.03.022>



Application of electrocoagulation for removal of toxic metals from industrial effluents

P. Krystynik^{1,2} · P. Masin³ · Z. Krusinova⁴ · P. Kluson^{1,4}

Received: 22 August 2017 / Revised: 18 September 2018 / Accepted: 16 October 2018
© Islamic Azad University (IAU) 2018

Abstract

The presented contribution deals with the application of the method for removal of hexavalent chromium from an industrial effluent. The experimental approach followed the path from a laboratory towards a pilot-scale unit. Initially, the laboratory unit was used for optimization of the most important process parameters and it was demonstrated that hexavalent chromium could be efficiently removed from the treated effluent using the technology. Optimization experiments revealed high efficacy in the removal of Cr^{6+} together with its reduction towards Cr^{3+} , and total removal efficacy exceeded 95%. Experiments with industrial effluent revealed a reduction in Cr_{tot} below detection limit. Pilot-scale unit was used for long-term trials focused on the treatment of the industrial effluent. A continuous pilot-scale unit ($0.5 \text{ m}^3/\text{h}$) was operated on contaminated industrial site and revealed removal efficiencies of all contaminants below detection limit. Power consumption during the process was only 0.24 kWh/m^3 ; all the contaminants were reduced below their detection limit.

Keywords Electrocoagulation · Toxic metals · Industrial effluent · Chromium removal · Anodic oxidation

Introduction

The present work is focused on the application of electrocoagulation (EC) for the removal of hexavalent chromium from industrial effluents. It is a naturally occurring element in Earth's crust in concentration of 102 ppm usually accompanying iron ores. The most common source of chromium ore can be chromite (FeCr_2O_4), crocoite (PbCrO_4) and minerals uvarovite ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$) or tongbaite (Cr_3C_2). Small

amounts of chromium contribute to the colour of emerald and ruby (Stary 2015).

Hexavalent chromium is a very toxic element with negative effects of hepatotoxicity, nephrotoxicity and carcinogenic effects. Other forms are much less toxic, and its trivalent form is also an essential element contributing to metabolism of saccharides and lipids (WHO 2011). Anthropogenic sources of chromium come from various fields of industry (Remy 1956; Wren 1924), and all these fields are sources of its release to the aquatic environment.

There are numerous methods for chromium removal from contaminated effluents. It is usually accompanied with other heavy and/or toxic metals in industrial effluents; thus, such effluent must be treated with appropriate physical–chemical methods. Among the most common methods precipitation, adsorption, ionic exchange, membrane processes and electrodialysis can be attributed (Barrera-díaz et al. 2012; Hegazi 2013; Kocanova and Dusek 2016; Lewis and Lewis 2014; Scarazzato et al. 2015; Strathmann 2010).

Another promising electrochemical method for the removal of chromium from industrial effluent might be electrocoagulation. Electrocoagulation is a method similar to standard chemical coagulation, but external addition of coagulating agent is replaced by sacrificial electrode generating electrocoagulant in situ (Harif et al. 2012). Electrolytic

Editorial responsibility: Abhishek RoyChowdhury.

✉ P. Krystynik
krystynik@icpf.cas.cz

¹ Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Rozvojova 135, 165 02 Prague 6, Czech Republic

² Faculty of Environment, University of J. E. Purkyne, Kralova vysina 7, 400 96 Usti nad Labem, Czech Republic

³ Dekonta a.s., Dretovice 109, 273 42 Stehelceves, Czech Republic

⁴ Institute for Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University, Benatska 2, 128 01 Prague 2, Czech Republic



oxidation of sacrificial electrode made of appropriate material releases corresponding cations, and the counter electrode simultaneously provides anions. The most common material used for the fabrication of sacrificial electrode is iron or aluminium (Moreno et al. 2009). Electrocoagulation may be subdivided into following successive phases (Mollah et al. 2001):

- formation of coagulants by electrolytic oxidation of the sacrificial electrode
- destabilization of the contaminants, particulate suspension and breaking of emulsions
- aggregation of the destabilized phases to form flocs.

Detailed descriptions about phenomena occurring during electrocoagulation may be found elsewhere (Akbal and Camci 2010; Barrera-díaz et al. 2012; Mollah et al. 2001).

Iron electrode has been found to be favourable to be used for chromium removal from contaminated effluent because its use causes electrochemical reduction of hexavalent form towards the trivalent form (Gao et al. 2005). Simplified mechanism of electrochemical reactions occurring during electrocoagulation is described in the literature (Lakshmanan and Clifford 2009; Vasudevan et al. 2009). In case of iron electrode, Fe^{2+} released from anode can directly reduce Cr^{6+} to Cr^{3+} and lead to co-precipitation of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Reaction mechanisms of Cr^{6+} reduction are very complicated, and detailed overview over the electrochemical reactions can be found elsewhere (Aoudj et al. 2015; El-Taweel et al. 2015; Gao et al. 2005; Zongo et al. 2009).

The scope of the paper is to show the application of electrocoagulation on real industrial contamination. The case study is divided into two main parts. The first of them is focused on fundamental application of electrocoagulation in laboratory conditions and verification of experimental observations. In the second part of the paper the pilot-scale technology was tested on industrial site showing its feasibility for dealing with industrial contamination.

Part I: Laboratory-scale trials

This part of the study is focused on the bench-top experiments performed in laboratory to assess the potential of the electrocoagulation to remove and alternatively reduce hexavalent chromium from industrially contaminated effluent.

Test solutions

Laboratory-scale trials were performed with model solutions using potassium dichromate (Sigma-Aldrich, p.a.) to evaluate the influence of the selected process parameters, and the verification of laboratory observation was examined on

industrially polluted water containing hexavalent chromium and other dissolved metals.

Materials and methods

A small electrochemical cell with construction of tube in the tube was employed in laboratory trials. The inner tube of the cell was sacrificial iron anode, and the outer jacket of the cell (outer tube) acted as anode and was made of stainless steel. The inter-electrode distance between the anode and the cathode in the EC cell was 6 mm. Prior to use, the sacrificial electrode was immersed in 5% (v/v) H_3PO_4 for 30 min and washed with distilled water to clean the electrode surface. Coagulant dosing was performed according to the equation derived from Faraday's law:

$$w = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F}, \quad (1)$$

where w is the mass of dosed iron coagulant into 1 L of the treated effluent at selected current input (A), t is the contact time of 1 L solution with the electrodes (s), M is the molecular weight of Fe (55,485 g/mol), z is the number of electrons transferred per Fe atom ($z=2$ for iron electrode), and F is Faraday's constant ($F=96,485$ C/mol).

Experiments were performed in a continuous mode. After passing through the electrochemical cell, sample of the treated effluent collected into 1-L beaker was put on Stuart Flocculator SW6 to perform a standard jar-testing procedure and then coagulated particles were allowed to settle for 30 min. After sedimentation period a supernatant sample of 15 mL was collected from the treated effluent and it was stabilized by the addition of HNO_3 (Lach:Mer, 65%). Total and residual concentrations of Fe and Cr were determined by ICP-OES (Agilent 420 MP-AES). Conductivity and pH were measured with a multi-parameter probe (WTW Multi 3620). Wavelength used for Fe determination was 373.486 nm and for Cr was 425.433 nm.

Model effluent

Model effluent's properties are given in Table 1. Selected process parameters optimization is summarized in Table 2. The removal efficacy of chromium is mainly dependent on the amount of coagulant dosed to the treated effluent. Other parameters also affect the process performance. For example, strong acidic pH causes autocatalytic dissolution of dosed coagulant to treated effluent and therefore the removal efficacy of Cr was not observed. In case of high alkaline pH an electrode surface passivation was observed and the amount of dosed coagulant was significantly lower than expected according to Eq. 1; therefore, the removal efficacy was significantly decreased. At pH ranging from 5



Table 1 Model effluent parameters

| Model effluent parameters | |
|--|-------------|
| pH | 6 |
| Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | 500 |
| Cr_{tot} (mg/L) | 20 mg/L |
| Colour | Dark orange |

Table 2 Process parameters optimization range

| Parameter | Optimization range |
|---|--------------------|
| pH | 2–10 |
| Current input (A) | 0–2.08 |
| Current density (mA/cm^2) | 0–95 |
| Dosing molar ratio Fe/Cr | 1/2–4/1 |
| Cr_{tot} (mg/L) | 10–40 mg/L |
| Flow rate (L/h) | 10–60 L/h |

Table 3 Results at optimal pH=6, flow rate=40 L/h, $\text{Cr}_{\text{tot.in}}=20$ mg/L, conductivity = 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, current density = 19 mA/cm^2

| Dosing ratio | Residual Cr_{tot} (mg/L) | Cr^{3+} residual (mg/L) | Cr removal (%) | Power consumption (kWh/m^3) |
|--------------|--|----------------------------------|----------------|---|
| 1/2 | 14.6 | 6.5 | 26.6 | 0.15 |
| 1/1 | 12.6 | 5.1 | 36.8 | 0.31 |
| 2/1 | 8.9 | 3.3 | 55.3 | 0.45 |
| 3/1 | 6.3 | 2.3 | 68.5 | 0.58 |
| 4/1 | 3.8 | 1.8 | 81 | 0.75 |
| 5/1 | 0.7 | 0.6 | 96.5 | 0.91 |

to 8 removal efficacy was mainly dependent on the amount of dosed coagulant into treated effluent.

Table 3 describes the results of Cr removal from treated effluent. It is obvious that the higher the dosing ratio of Fe/Cr, the higher the removal efficacy was observed. It can also be noted that a significant part of residual Cr was present in trivalent form, while the effluent was prepared only of hexavalent form of Cr. This indicates that electrochemical reactions lead to reduction of Cr^{6+} towards Cr^{3+} . This could have a secondary effect on the decrease of toxic properties of the treated effluent because trivalent form of Cr is significantly less toxic than hexavalent form.

At experimental conditions used for trials summarized in Table 3, good flocculation is observed with Cr removal efficacies exceeding 95% (with respect to initial Cr concentration 20 mg/L). Power consumption was progressively increasing with growing dosing ratio which is caused by application of higher current input that is needed for higher coagulant concentration to be dosed.

Overall, it is possible to claim that electrocoagulation in continuous mode revealed good potential for treatment of effluents containing Cr and its successful removal. Power consumption required for removal efficacy exceeding 95% was 0.91 kWh/m^3 , and it indicates that treatment of water containing hexavalent chromium would be feasible in practice.

Industrial effluent

It was necessary to verify laboratory observations on industrially polluted effluent. The origin of the contaminated water is from a former galvanizing plant located in Czech Republic. The exact location of the site is a subject of confidentiality. Sampling of contaminated water was performed via borehole with designation HSV 13 on site, collected in barrels and shipped to laboratory to perform verification experiments. Concentration of contaminants is dependent on current hydro-meteorological conditions, and it can vary during the year.

Contamination was represented by 20 mg/L of Cr accompanied with nearly triple times higher concentration of Ni, 56.1 mg/L. Some other metals such as Zn, Cu, Al, Pb were contained in water in minor concentrations compared to Cr and Ni. The input analysis and results of residual concentrations of contaminants are given in Table 4.

It is evident from Table 4 that Cr removal efficacy increased with increasing dosing ratio and all the Cr was successfully removed at dosing ratio 3/1 which was better than in model solution. It can be seen that inputting concentration of Zn is very high and it is almost triple times higher than input of Cr. Zn concentration progressively decreased with increasing dosing ratio, but maximum efficacy achieved for Zn was 69%. From the growing tendency of removal efficacy, it can be assumed that higher dosing rate would lead to higher removal efficacies of Zn. Similar tendency of increasing removal efficacies can be seen also in case of other elements where Cu, Pb, Al and Cd were successfully removed. Zn concentration was also significantly reduced, and it can again be assumed that higher dosing ratio would lead to its complete removal. From the results it is also obvious that no metal is being preferred and they “compete” among themselves for the adsorption and co-precipitation.

On the other hand, Mn has shown itself as an unsuitable element to be removed by electrocoagulation because its concentration was nearly constant in the range of performed experiments. It can be seen that higher dosing ratio does not lead to a change in Mn content in treated effluent.

Part II: Pilot-scale operation

The pilot-scale unit was operated over a number of weeks on contaminated industrial site to demonstrate the performance of electrocoagulation for the removal of hexavalent



Table 4 Results of industrial effluent treatment (residual concentrations of metals are given in mg/L units)

| Power consumption (kWh/m ³) | 0 | 0.03 | 0.09 | 0.21 | 0.33 | 0.51 |
|---|------|-------|------|-------|-------|-------|
| Dosing ratio | 0 | 1/1 | 2/1 | 3/1 | 4/1 | 5/1 |
| pH | 5.65 | 5.8 | 5.89 | 6.01 | 6.13 | 6.14 |
| Conductivity (mS/cm) | 462 | 456 | 456 | 454 | 452 | 451 |
| Pb | 0.05 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.04 |
| Cu | 1.68 | 0.38 | 0.54 | 1.18 | 0.82 | 0.05 |
| Zn | 6.09 | 5.27 | 3.99 | 1.76 | 0.76 | 0.48 |
| Cr | 18.8 | 11.49 | 1.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| Fe | 0.01 | <0.01 | 7.16 | 18.4 | 29.4 | 19.3 |
| Al | 4.53 | 0.81 | 0.28 | 0.04 | 0.04 | 0.03 |
| Cd | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.04 | 0.03 | 0.03 |
| Mn | 6.05 | 5.91 | 6.09 | 6.26 | 6.18 | 6.14 |
| Ni | 56.1 | 50.6 | 47.3 | 37.2 | 25.8 | 17.4 |

chromium and other metals present in industrially contaminated effluent.

Description of the unit

The pilot-scale system was designed and manufactured in movable container; therefore, it can be easily mounted on a truck and transported to the industrial site. The real appearance of the unit is shown in Fig. 1. The schematic process diagram of the system is shown in Fig. 2.

The main parts of the system were as follows: storage tank for contaminated effluent (2), two electrocoagulation cells with mild steel electrodes (6), fast-mixing tank (7), slow-mixing tank (8) and sedimentation tank for separation of the precipitate from treated water (9). All the parts were interconnected with stainless steel pipelines and centrifugal pumps. There were also additional accessories like tanks of acid or alkali for pH adjustment and electrode regeneration

supported with pumps, set of pH, conductivity and temperature meters to monitor the properties of treated effluents (not part of the simplified process scheme). The operation of the system was carried out through a touch screen control panel comprising power supply, easy set-up of experimental conditions and automated safety cut-out. Experiments were performed with a flow rate 0.5 m³/h.

Experimental procedure

Contaminated water was pumped from a borehole to effluent storage tank via buffer tank. A pre-sedimentation and filtration of solid particles was performed prior to electrocoagulation in order to prevent blocking of electrochemical cell by suspended solids. pH and conductivity of the effluent were monitored through control panel.

A coagulant dosing was carried out in electrochemical cells by applying electrical current to the electrodes



Fig. 1 Left—outer view on operating unit with borehole on site; right—EC chambers inside the container



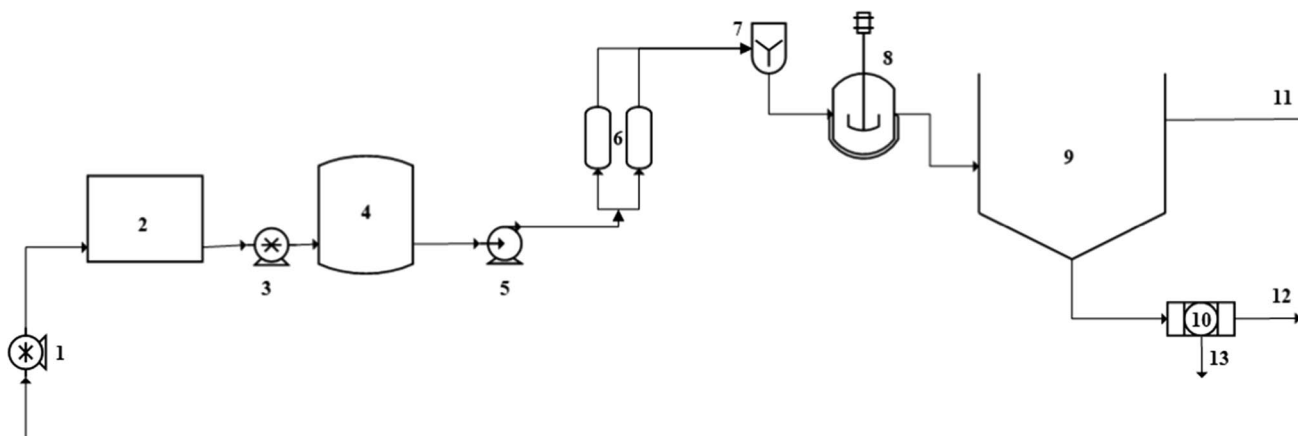


Fig. 2 Simplified process diagram: (1) borehole pump; (2) buffer tank; (3) drawing pump; (4) effluent tank; (5) recirculation pump; (6) electrocoagulation chambers; (7) fast-mixing tank; (8) slow-mixing

tank; (9) sedimentation tank; (10) filter-press; (11) treated effluent after sedimentation; (12) treated effluent after filter-press; (13) sludge collection

releasing iron to the effluent. The dosed effluent flowed into fast- and slow-mixing tanks, where standard jar-testing procedure was simulated in order to enhance particle aggregation and their growth before sedimentation.

The final stage of treatment process comprised the physical separation of coagulated particles in 3 m³ gravitation sedimentation tank equipped with cone-shaped peak disabling whirling of sludge. Treated water freed of coagulated particles was collected through an overflow.

Results and discussion

Table 5 displays inputting contamination of the effluent and summarizes residual concentrations of metals contained. It is evident that the results nicely correspond with laboratory results as it can be seen in the column “Raw output.” Residual concentrations of Cr, Cu, Zn, Al were nicely reduced, and an additional increase in dosing ratio would reduce them below the detection limit. Mn was not reduced at all as it was also observed in laboratory. Treated effluent again contained high amount of Ni, and its content was approx. 50% reduced.

A further increase in power consumption would also lead to the increase in Ni removal efficacy. Long-term trials were performed in order to verify obtained results at experimental conditions described by the caption of Table 5. Residual concentrations of metals were monitored at various stages of the sedimentation process, and they are summarized in Table 5.

Following these observations, it was decided not to increase power consumption because it would not help to remove all the contaminants (Mn especially) as it would increase the overall process cost. Instead, pH of treated effluent was increased to 6, 7, 8 and 9 to see the effect of pH adjustment. As obvious from relevant columns in Table 5, pH=6 did not reveal significant process enhancement, while pH=7 showed significant reduction in Ni content and also a reasonable decrease in Mn concentration. At pH=8 all the remaining Ni was precipitated and Mn was almost removed. pH=9 showed complete removal of all contaminating ions. Lime milk solution (Ca(OH)₂ with c=400 g/L) was used as pH adjustor, and its consumption for adjustment towards pH=9 was only 1 L per 1 m³ of treated effluent, while pH

Table 5 Residual levels of metals in pilot-scale unit (mg/L), power consumption = 0.24 kW/m³, dosing ratio Fe/Cr = 5/1

| | Input HSV 13 | Raw output | Output pH 6 | Output pH 7 | Output pH 8 | Output pH 9 |
|-------------------|--------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| pH | 5.12 | 5.48 | 6 | 7 | 8.5 | 10 |
| Fe | 1 | 0.44 | 0.9 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| Cu | 2.4 | 0.33 | 0.13 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| Zn | 4.9 | 1.07 | 0.8 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| Cr _{tot} | 39.3 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| Cr ⁶⁺ | 29.8 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| Mn | 8.2 | 8 | 8.5 | 5.38 | 0.54 | < 0.1 |
| Al | 13.3 | 0.4 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| Ni | 61.7 | 35.6 | 31.4 | 14.2 | <0.1 | <0.1 |

adjustment of raw effluent towards pH = 9 was 5 times higher.

The sludge precipitated during pilot-scale trials was collected using filter-press, was handled as hazardous waste, and was appropriately disposed.

Conclusion

It has been shown that electrocoagulation reveals a great potential in removal of chromium from industrially polluted effluents. As shown in two experimental sections, testing trials verified that experiments in large scale are easy to perform. The content of chromium was reduced below limit of detection in both laboratory- and pilot-scale units. Also content of other metals was significantly reduced and it was shown that pH adjustment of treated effluent will lead to complete removal of all contaminants present in raw effluent. Energy consumption of the process in the pilot scale was only 0.24 kWh/m³, and it demonstrates that overall operating cost will not be high. Other costs like lime milk as neutralizing agent, maintenance cost or replacement of electrodes would not be significantly high. The sludge precipitated during pilot-scale trials was collected using filter-press, was handled as hazardous waste and was appropriately disposed.

Acknowledgements The financial support of Technology Agency of the Czech Republic (Project No. TA04020130) is gratefully acknowledged. Part of the work was provided by research infrastructure NanoEnviCz (Ministry of Education, Youth and Sports, Project No. LM2015073).

References

- Akbal F, Camci S (2010) Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation for heavy metal removal. *Chem Eng Technol* 33(10):1655–1664
- Aoudj S et al (2015) Simultaneous removal of chromium(VI) and fluoride by electrocoagulation-electroflotation: application of a hybrid Fe–Al anode. *Chem Eng J* 267:153–162. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.081>
- Barrera-díaz CE, Lugo-lugo V, Bilyeu B (2012) A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *J Hazard Mater* 223–224:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.054>
- El-Taweel YA, Nassef EM, Elkheriany I, Sayed D (2015) Removal of Cr(VI) ions from waste water by electrocoagulation using iron electrode. *Egypt J Petrol* 24(2):183–192
- Gao P, Chen X, Shen F, Chen G (2005) Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter. *Sep Purif Technol* 43(2):117–123
- Harif T, Khai M, Adin A (2012) Electrocoagulation versus chemical coagulation: coagulation/flocculation mechanisms and resulting floc characteristics. *Water Res* 46(10):3177–3188. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.034>
- Hegazi HA (2013) Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC J* 9(3):276–282. <https://doi.org/10.1016/j.hbrj.2013.08.004>
- Kocanova V, Dusek L (2016) Tradiční a Elektrochemické Technologie Separace Cu, Pb, Zn a Cd Z Odpadních Vod. *Chem Listy* 110:554–562
- Lakshmanan D, Clifford DA (2009) Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation. *Environ Sci Technol* 43(10):3853–3859
- Lewis A, Lewis AE (2014) Review of metal sulfide precipitation. *Hydrometallurgy* 104(2):22–34. <https://doi.org/10.1016/j.hydro.2010.06.010>
- Mollah MYA, Schennach R, Parga JR, Cocke DL (2001) Electrocoagulation (EC)—science and applications. *J Hazard Mater* 84:29–41
- Moreno C, Hector A et al (2009) Electrochemical reactions for electrocoagulation using iron electrodes. *Ind Eng Chem Res* 48(4):2275–2282
- Remy H (1956) *Treatise on inorganic chemistry: introduction and main groups of the periodic table*. Elsevier Pub. Co. <https://books.google.cz/books?id=8tTvAAAAMAAJ>. Accessed 22 July 2017
- Scarazzato T, Cardoso D, Croce D, Espinosa R (2015) Treatment of wastewaters from cyanide-free plating process by electro dialysis. *J Cleaner Prod* 91:241–250. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.046>
- Stary J (2015) 2014 Surovinové Zdroje České Republiky, 1st edn. Prague 2015, Czech Geological Survey, Klárov 3, Praha 1. ISBN 978-80-7075-903-5
- Strathmann H (2010) Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *DES* 264(3):268–288. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.069>
- Vasudevan S, Jayaraj J, Lakshmi J, Sozhan G (2009) Removal of iron from drinking water by electrocoagulation: adsorption and kinetics studies. *Korean J Chem Eng* 26(4):1058–1064. <https://doi.org/10.1007/s11814-009-0176-9>
- WHO (2011) *Guidelines for drinking-water quality*, 4th edn
- Wren H (1924) *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*. By J. W. Mellor, D.Sc. Vol. V. Pp. x + 1004. London: Longmans, Green and Co., 1924. Price 63s. *J Soc Chem Ind* 43(48):1183. <https://doi.org/10.1002/jctb.5000434804>
- Zongo I et al (2009) Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: a comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes. *Sep Purif Technol* 66(1):159–166

Article

Ecologically Non-Invasive Decontamination of Natura 2000 Locality from Old Deposits of Hexavalent Chromium and Bivalent Nickel by Modular Electrocoagulation Combined with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Addition

Pavel Krystynik ^{1,2,*}, Pavel Masin ³, Zuzana Krusinova ⁴ and Petr Kluson ^{1,4}

¹ Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Rozvojova 135, 165 02 Prague 6, Czech Republic; p.kluson@seznam.cz

² Faculty of Environment, University of J.E. Purkyne, Pasteurova 3632/15, 400 96 Usti nad Labem, Czech Republic

³ Dekonta a.s., Dretovice 109, 273 42 Stehlceves, Czech Republic; masin@dekonta.cz

⁴ Institute for Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University, Benatska 2, 128 01 Prague 2, Czech Republic; zuzana.krusinova@gmail.com

* Correspondence: krystynik@icpf.cas.cz or pavel.krystynik@ujep.cz; Tel.: +42-073-735-9315

Received: 31 August 2020; Accepted: 13 October 2020; Published: 16 October 2020



Abstract: A modular electrocoagulation unit, supported by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ addition to treated water, was operated in the vicinity of a Natura 2000 site for the removal of Cr^{6+} or Ni^{2+} from contaminated groundwater. The process was performed at a constant flow rate of 350 L/h. Day 0 concentrations of Cr^{6+} and Ni^{2+} started at 91.6 mg/L for Ni^{2+} and 43 mg/L for Cr and during testing, were decreased by 15%–25%. Residual concentrations of Cr_{tot} and Ni^{2+} below the required limits of 0.5 mg/L for Cr_{tot} and 0.8 mg/L for Ni^{2+} can be achieved with the electrocoagulation unit and total removal efficiencies often exceeded 98%. The overall economic assessment showed its feasible application for removal of Cr^{6+} and Ni^{2+} on sites with requirements of high environmental protection standards. The polluted area was about 150×150 m (22,500 m²), and it contained approximately 78,750 m³ of water contaminated with Cr^{6+} and Ni^{2+} (over 41 and 91 mg/L, respectively). The modular arrangement might allow a scaling up. The process' output could be thus increased according to the number of EC modules in operation.

Keywords: Natura 2000; electrocoagulation; water treatment; site remediation; chromium; nickel; removal

1. Introduction

As it is commonly known in the EU, Natura 2000 is a network of nature protection areas in EU states. Nowadays, there are 27,312 such sites across Europe, with terrestrial area covering almost 18% percent of the land of EU countries [1]. They vary significantly in their character. There are agricultural and forested localities, and many of them are connected to wetlands, water streams, and water reservoirs, or they are located in the relative wilderness of National Parks and large Nature Protected Territories. However, we may find them quite easily also in urban areas. Unfortunately, Natura 2000 sites, regardless of their individual locations, may suffer as any “ordinary” area from various types of environmental pollution [2]. Old deposits of toxic metals of anthropogenic origin (mining, metallurgy, chemical industry, treatment of metallic ores, etc.) represent a specific problem that often requires to be approached technologically in order to fulfil Natura 2000 protection standards [3,4]. It is obvious that the chosen decontamination approach must be non-invasive to the environment,

but still as highly effective as is usual when treating, for example, brownfields. However, utilization of decontamination tools intended for brownfields is, in most cases, unacceptable. Due to industrial activities on many sites, hexavalent chromium, which originates from the galvanic processing of metals, is often present.

Most of the conventional methods for hexavalent chromium removal were, one after another, excluded from the list of potential decontamination tools. These were tested in preliminary experiments, and then, critically assessed. Cr^{6+} reduction in an acid environment (optimal pH = 4.5 to 5) using Na_2SO_3 yielding Cr^{3+} and its precipitation using NaOH or $\text{Ca}(\text{OH})_2$ towards $\text{Cr}(\text{OH})_3$ at pH = 9 requires ex situ operation, but the main disqualification mark is the extensive use of potentially risky chemicals [5]. The addition of a precipitating agent (FeCl_3 , Fe_2SO_4 , or $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) to the effluent stream forms, at suitable conditions (e.g., pH), insoluble aggregates that bind to the contaminants and form a sludge that can be physically separated from the aqueous phase (e.g., by settlement, flotation, filtration) [6]. Cr^{6+} reduction using nano-sized Fe can be applied in situ but nano-sized Fe requires a special filtration system, is expensive, and very often has low effectiveness [7]. Ionic exchange applied for the additional treatment of residual Cr^{6+} concentrations or adsorption on active carbon reveals the main disadvantage in the requirement of regeneration of ion exchangers and activated carbon or their storage. Under the conditions of the treated locality, the method would be the most expensive per 1 m^3 of treated water [8,9]. There are also other methods of Cr^{6+} adsorption—the use of an adsorbent improved with magnetic particles, enabling enhancement of adsorbing efficiency and utilization of persistent free radicals for the reduction of Cr^{6+} . All these approaches are still at the experimental level and their practical utilization is rather questionable [10]. Microbial methods are not effective due to the high toxicity of Cr^{6+} [11].

Based on our previous knowledge, we finally chose to design, develop, optimize, and process modular electrocoagulation for the reduction of Cr^{6+} to Cr^{3+} and its subsequent removal (as sludge with Cr^{3+}). It should be briefly reminded that electrocoagulation (EC) is an alternative to standard chemical coagulation (CC) [12,13]. It allows the water treatment to be carried out with no or significantly reduced amounts of coagulant chemicals that can potentially exhibit health and safety risks during transportation, handling, process use, or storage. It also offers the potential for reduced sludge volumes or much higher removal efficacy [14,15]. Unlike CC, electrocoagulation does not require the addition of any external coagulating agent as it is formed in situ under optimized process conditions. The process can be supported by the addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ as it is beneficial for low concentrations of Ni^{2+} in treated effluent [16]. It does not serve for precipitation of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ as this is ensured during the electrocoagulation step.

The fundamental physical mechanism of EC performance is colloid destabilization. This results in contaminant removal from solution (by precipitation) and occurs through charge balancing of colloidal particles, leading to particle aggregation and precipitation [17]. The principal difference between CC and EC is the mechanism of the addition of ions to the treated solution. Whilst in CC this is carried out via the addition of coagulant chemicals (e.g., FeCl_3 or $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), in EC, metal ions dosing is achieved through the electrodisolution of an electrode (e.g., steel or aluminum). Mechanisms of electrocoagulation and ongoing electrochemical reactions can be found elsewhere [12,18,19].

The main intention of this communication is to report on the strategy of decontamination of a nature reserve area from chromium and nickel, by using an advanced modular electrocoagulation method. The technology is environment-friendly and does not bring any additional risks to the valuable area. It is highly effective and capable to “fulfil the task” of decontamination of the locality in a reasonable time and for a competitive cost.

2. The Locality and the EC Process

2.1. Site History

Zlate hory (Golden Mountains) is a typical example of a small town located in Zlaty potok (Golden Creek) in the countryside below the ridge of the eastern part of Jeseniky Mountains (Czech–Polish Odra river border). The town was recognized for river gold-bringing sands already in the medieval ages. Gold sources were exhausted quickly, but surveyors and prospectors searching for metallic ores, especially those involving iron, nickel, lead, copper, and chromium, started to come soon afterwards. The industrial revolution induced the expansion of small engineering, metallurgy, chemistry, machinery, and other companies, bringing not only enormous prosperity to the originally remote mountain region, but also, as would be clearly revealed years later, a heavily polluted environment.

To find some gold in Zlaty potok (Golden Creek) is very rare now. On the other hand, the occurrences of European otter (*Lutra lutra*), Wild cat (*Felis silvestris*), Eurasian lynx (*Lynx lynx*), Bullhead small fish (*Cottus gobio*), Black stork birds (*Ciconia nigra*), and European hoopoe (*Upupa epops*) are all exquisite indicators of the nature value of this locality. Unfortunately, due to industrial activities spanning from the 1860s to the 1980s, there is also a high occurrence of hexavalent chromium (Cr^{6+}) deposits.

2.2. Contamination

The contaminated area is located in a zone of a company working in the metallurgic industry and dealing also with galvanic plating. The contaminated water contains mainly Cr^{6+} and Ni^{2+} ions as a consequence of old industrial pollution. The area is equipped with a series of boreholes, enabling monitoring of the contamination concentration.

The depth of the boreholes is 6 m and the level of underground water level oscillates between 3 and 5 m (affected by the intensity of draining the borehole and climatic conditions). The contaminated water in the borehole had been monitored long before the campaign started. The long-term average pH value oscillates between 3.1 and 4.9, with conductivity oscillating between 3 to 5 mS/cm (temperature 15–19 °C). The characteristic contents of contaminants, pH, and conductivity are given in Table 1.

Table 1. Characteristic content of contaminants, pH, and conductivity of untreated water.

| | $\text{Cr}_{\text{tot.}}$ | Cr^{6+} | Ni | Zn | Fe | Mn | pH | κ (mS/cm) |
|--------------|---------------------------|------------------|------|-----|-----|------|-----|------------------|
| Conc. (mg/L) | 43 | 41.9 | 91.6 | 8.9 | 1.3 | 10.7 | 4.4 | 3.5 |

It is obvious that the highest concentration in groundwater reveals Ni^{2+} , which is higher than 90 mg/L. The second dominating contaminant is chromium at a concentration 43 mg/L, of which hexavalent chromium comprises 41.9 mg/L. Contamination by these metallic ions is a consequence of industrial activity on this site, which was already described above. Other contaminants are of minor importance. The polluted area was about 150×150 m ($22,500 \text{ m}^2$), and it contained approximately $78,750 \text{ m}^3$ of water contaminated with Cr^{6+} and Ni^{2+} . The contaminant cloud was located in a subsurface water layer (3 to 6 m deep). Targeted concentrations after treatment were 0.1 mg/L for Cr^{6+} , 0.5 mg/L for $\text{Cr}_{\text{tot.}}$, and 0.8 for Ni^{2+} .

2.3. Process Design

Figure 1 shows the stepwise procedure of the contaminated effluent treatment.

- Firstly, the contaminated water is pumped from the borehole to a storage tank for separation of solid particles appearing together with the pumped water (stones, sand, clay).
- After primary sedimentation, the water is pumped through an electrocoagulation (EC) cell where Fe^{2+} dosing takes place. The EC cell is constructed as a continuous apparatus with a single flow-through loop.

- After Fe^{2+} dosing, rapid agitation with 200 rpm is applied in order to homogenize the treated water with dosed coagulant.
- Flocculant (SUPERFLOC[®] A130, Kemira, Kemifloc, Prerov, Czech Republic) and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ addition to the treated water is implied before the slow agitation period in order to support particle growth and their coalescence to larger aggregates (similar to standard industrial jar-testing).

The constructed unit is modular—this means that if a higher capacity of the process is required, more EC modules (containers) can be connected in series.

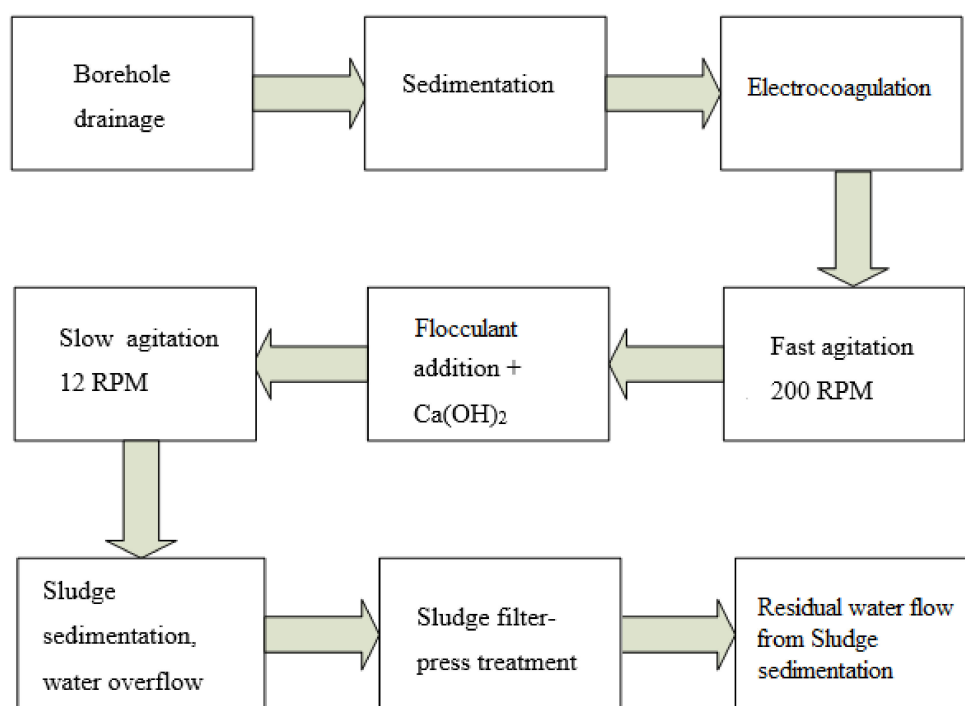


Figure 1. A simplified scheme of the process.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ was mainly added to EC-treated effluent in order to enhance the removal of Ni^{2+} ions. EC itself was unable to remove them below the desired limit (0.8 mg/L) because the pH increase during dosing was not sufficiently high for complete removal of Ni. Gentle addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ brought the desired result in efficiency. The course of Ni residual concentrations followed the course of Fe residual concentrations. In addition, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ could not be used separately for treatment of this industrial effluent because it was unable to remove Cr^{6+} ions (see Table 2).

Table 2. Removal of contaminants using only $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

| (mg/L) | Zn^{2+} | Cr_{tot} | Cr^{6+} | Fe^{3+} | Ni^{2+} | Mn^{2+} |
|--------|------------------|--------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Input | 6.40 | 35.4 | 31.6 | 2.2 | 60.0 | 8.3 |
| Output | 0.39 | 31.9 | 31.5 | <0.5 | 0.05 | 0.05 |

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ was capable of very efficient removal of Ni^{2+} and other metals, but it was not able to remove Cr^{6+} . Treated water then enters the sedimentation tank to separate the precipitated coagulant. Treated water leaves the tank through the overflow and the coagulated sludge is treated with a filter-press (Antares AKHR 400/25-00, ANTARES-AZV s.r.o., Prerov–Dlouhonice, Czech Republic).

2.4. EC Cell Characteristics

The electrodes are constructed as metallic sheets made of mild steel with dimensions $750 \times 75 \times 5$ mm. The gap between the electrodes is set at 6 mm and the complete electrode pack consists of 4 anodes and 4 cathodes, providing 7 channels between the electrodes with 6 mm width. The highest safe current input was determined at 90 A; above this value, an undesired rapid overheating of the conductive wires was observed. The electrodes are connected to a power supply (EA PSI 8080 120 2U), enabling set up of the current in the range 0–120 A, with 0–80 V. The cell is also equipped with a polarity switch.

Switching between the anode and the cathode is possible because they are of identical material (mild steel). While the anode is being consumed, the cathode remains unconsumed. Their switching in defined periods of time enables prolongation of the electrode pack lifetime. Technical data of the EC cell are given in the Table 3.

Table 3. Technical data of the electrocoagulation (EC) cell.

| Flow Rate Range (L/h) | 200–500 |
|---|------------|
| Electrode material | Mild steel |
| pH range | 4.5–10 |
| Maximum current input (A) | 90 |
| Active surface area (dm ²) | 39.4 |
| Working current input (A) | 45 |
| Working dose of Fe (mg/L) | 134 |
| Working current density (mA/cm ²) | 11.42 |
| No. of anodes and cathodes | 4 |

Total and residual concentrations of Cr, Ni²⁺ were determined by microwave plasma-atomic emission spectrometry (Agilent 420 MP-AES, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). Cr⁶⁺ was determined by UV–vis spectrophotometry by reaction with diphenylcarbazide at 540 nm. Conductivity and pH were measured with a multi-parameter probe (WTW Multi 3620, WTW s.r.o., Prague, Czech Republic).

3. Results and Discussion

During the testing period, a range of typical technical problems that can be associated with pilot scale and the prototype unit occurred—unstable weather, clogging of pumps caused by inappropriate setup, oscillation of flow rate, etc. However, all problems were solved and the presented data contain results obtained by operation without interruption. The entire campaign lasted three individual workweeks and this section describes one of these uninterrupted weeks (all three weeks' data are given in the Supplementary Materials).

The EC cell was operated continuously at a flow rate of 350 L/h. The constant flow rate was ensured by an air-operated diaphragm pump and an assigned regulation valve. The flow rate was monitored on a conical flow meter. The unit contains two electrochemical cells. We decided to designate them as Cell A and Cell B. If Cell A is in use during experiment, Cell B is in stand-by mode and vice versa.

The left part of Figure 2 displays the details of a fresh electrode pack ready for testing. The right part of Figure 2 shows the passivated surface requiring maintenance. Passivation is caused by surface clogging due to the agglomeration of produced sludge and coagulation of contaminants and salts contained in groundwater. In addition, some non-clarified mechanisms can contribute to the passivation phenomena. This undesired clogging of electrode surface caused a conductive connection between the anode and cathode, instigating a closed circuit and consequently, electric discharge. This is accompanied with the rise in electric resistance. This passivated surface required mechanical cleaning and chemical regeneration using 5% H₃PO₄.



Figure 2. Fresh and passivated electrode pack.

Some of the process parameters had to be optimized prior to pilot scale testing in order to resolve all possible troubleshooting. These included: flow rate and current input—dosing of coagulant, mixing regime, dose of flocculant, and addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Flow rate and current input are crucial parameters closely bound together and they are the main indicators of the process' performance. Mixing regime and dose of coagulant are important for the separation of coagulated particles from the treated solution. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ addition was applied to enhance removal of Ni^{2+} by an increase in pH. All process parameters were optimized as published before [16].

Current input was kept during the testing period at a constant value of 45 A and its value was set based on previous optimization experiments that provided stable performance in the removal of selected contaminants. Its course is represented by a red line in Figure 3. After 35 h, there was a peak of current input at 75 A and this represented the need of electrode pack maintenance due to the clogging of the electrode surface and consequently, caused the presence of short circuit areas. This is accompanied by a drop and immediate rise in established voltage at the same time. It is obvious that the established voltage is nearly stable and any eye-catching deviation may indicate a process problem. The phenomena were periodically repeated within an interval of 35–50 h, showing that at the current technical arrangement, operation of the EC cell without maintenance is possible approx. two days. Switching between EC cells did not require termination of operation.

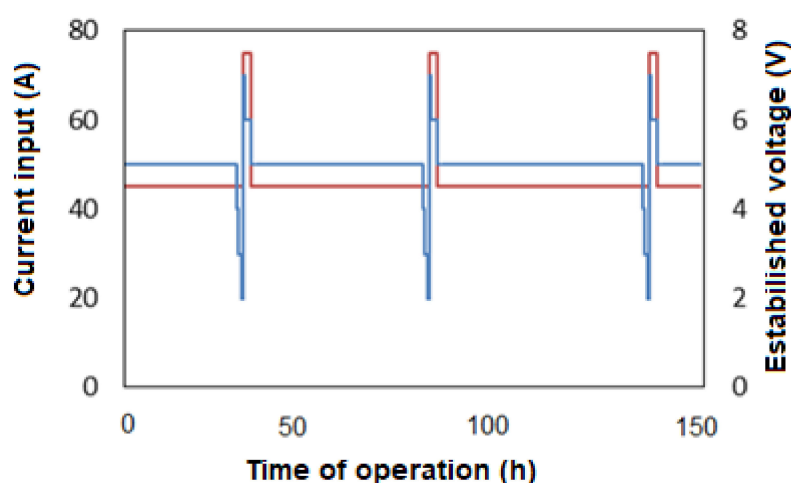
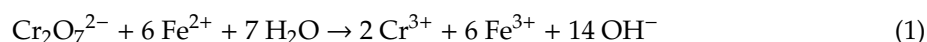


Figure 3. The example of current (red, main y-axis) and voltage (blue, secondary y-axis) control during operation.

3.1. Main Contaminants Removal

The concentrations of Cr^{6+} and Ni^{2+} were noted to be decreasing during the experimental campaign and the decrease varied between 15% and 25% of day 0's concentration (91.6 mg/L for Ni^{2+} and 43 mg/L for Cr). This could have been caused by the continuous pumping of water to the storage tank and subsequent natural dilution caused by underground inflow of water to the borehole. During the process, the reduction of Cr^{6+} ions is performed according to the hypothesized equation:



This is followed by the formation of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and their co-precipitation and adsorption in the coagulant sludge according to conjectured reactions:



Long-term variation of input concentrations can be found in the supplementary data.

An example of residual concentrations of the main contaminants is depicted in Figure 4. Full data of three weeks' testing are included in the Supplementary Materials (Figure S7). The residual concentration of Cr_{tot} was kept below 0.5 mg/L, which was the limit for draining treated water back to the ground. Only at the beginning residual concentration was higher than the permissible limit, but this was caused by launching the technology into operation. From this, it is obvious that a carefully controlled well-timed system of regeneration ensures long-term stable operation. The residual concentration of Ni^{2+} exceeded the limit for Ni^{2+} (0.8 mg/L) a few times and it can be seen that it correlated with the residual concentration of Fe. This might have been caused by the temporary decrease in pH to a value of 8, causing higher Ni solubility. Precipitated $\text{Fe}(\text{OH})_3$ forms the main part of the sludge. A higher residual concentration of Fe (and correspondingly, Ni) might have also been caused by oxygen bubbles, which were being formed during the electrocoagulation process. That might have kept small flocs of Fe sludge suspended in the bulk volume. Average concentrations, including all data with variations, are given in Figure 5. The confidence intervals include all three weeks' data. This displays that the required residual concentrations of Ni and Cr are possible to be reached; however, further optimization would be needed.

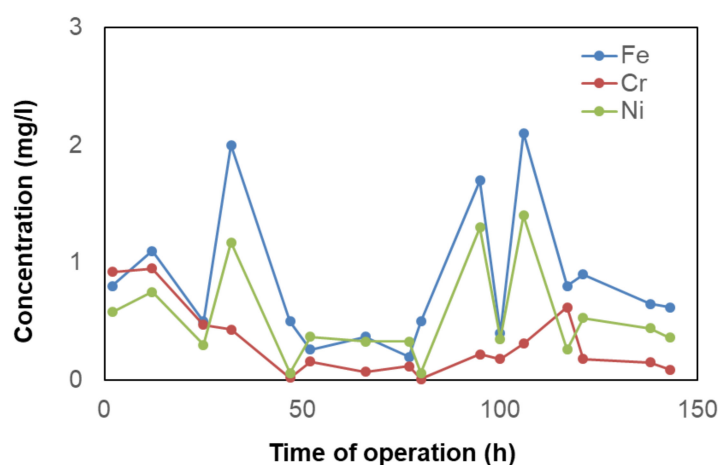


Figure 4. An example of residual concentrations of the contaminants after sedimentation.

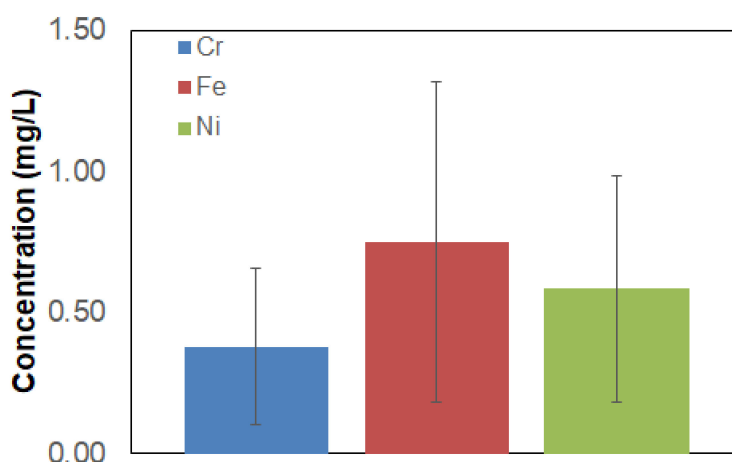


Figure 5. Average concentrations of Ni and Cr during the entire period of pilot scale testing.

The decrease in pH may have several reasons. Water is pumped to the EC cell with an air-operated diaphragm pump, which is supported by a compressor. With this pump, it may be difficult to regulate flow rate precisely and sometimes, non-precise regulation could cause short-term increase or decrease in the flow rate. Simultaneously, the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dosing was not interconnected to the current value of flow rate and due to manual regulation of the flow rate, it may have caused a temporary excess or lack of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, causing an increase in residual concentration—the modular unit was a prototype. It is possible to assume that in the case of series manufacture, the pumping of water to be treated and the dosing of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ would be fully automated and this would be avoided. Finally, natural variation in the borehole water level and its pH could act its role during the process, which is, unfortunately, not possible to influence.

Sludge collected at the bottom of the sedimentation tank had to be treated by using a filter-press. The residual concentration of metals in the water leaving the filter-press is given in Table 4. The filter-press was operated once per day and the volume of treated water with concentrated sludge varied from 1 to 1.5 m^3 .

Table 4. Residual concentration of Cr_{tot} , Cr^{6+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , and Mn^{2+} in water leaving the filter-press (mg/L).

| Time (h) | pH | Cr_{tot} | Cr^{6+} | Ni^{2+} | Zn^{2+} | Fe^{3+} | Mn^{2+} |
|----------|-----|--------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 2 | 9.5 | 2.9 | <0.1 | 1.4 | 0.2 | 4.1 | 0.2 |
| 23 | 9.3 | 0.7 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 47 | 8.9 | 0.2 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 63 | 8.6 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 82 | 8.8 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 105 | 8.7 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 128 | 8.5 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| 146 | 8.8 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |

It can be seen that the first values of residual concentration significantly differ from other concentrations and the content of contaminants is much higher. This was caused by the fact that there was a concentrated sludge from the previously performed experiments with a not sufficiently high degree of removal in the filter-press. Backward leaching of metals to treated water was thus observed. This could also have been caused by leaching of the smallest-grained particles from sludge to the treated water, which could have been intensified by a rise in filtration pressure in the fully filled filter-press and consequently, lower flow rate through the filter-press. After clearing out the filtering chambers, all residual concentrations of monitored contaminants were below detection limits. It is

obvious that detected concentrations in water leaving the filter-press were lower than water leaving electrocoagulation after sedimentation. This might be caused by imperfect separation by sedimentation as some of the flocs might have been carried away by emerging oxygen during electrocoagulation and helped them to remain in bulk volume, while the filter-press effectively separated them. Table 5 summarizes concentrations of Ni and Cr in influent, effluent, and sludge dewatering, including removal efficiencies.

Table 5. Residual concentrations and removal efficiencies of Ni and Cr in water streams.

| | Cr ⁶⁺ (mg/L) | Cr _{tot.} (mg/L) | Ni (mg/L) |
|--------------------|-------------------------|---------------------------|--------------|
| Influent | 28.85 ± 6.29 | 32.04 ± 6.13 | 59.19 ± 6.49 |
| Effluent | <0.01 | 0.38 ± 0.32 | 0.58 ± 0.41 |
| Removal efficiency | >99.99% | 98.81 ± 1.18 | 99.02 ± 0.73 |
| Sludge dewatering | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| Removal efficiency | >99.99% | >99.99% | >99.99% |

During the entire period of testing the unit (not just the period presented in this manuscript), more than 74 m³ of contaminated water was treated and 220 kg of electrocoagulation sludge was produced with 47% of dry matter. Standard chemical coagulation would produce up to 50% more sludge than electrocoagulation [20]. Collected sludge was mineralized in aqua regia (1 g of sludge in 10 mL of aqua regia) under microwave conditions and the leachate was then diluted to 100 mL. Samples were analyzed on MP-AES and the concentrations of metals were calculated for dry matter. It is obvious that most of the removed contaminants remained in the concentrated sludge (see Table 6).

Table 6. Concentrations of Cr, Ni, and Fe in collected sludge.

| Element | Fe | Cr _{tot.} | Ni |
|----------------------|---------------|--------------------|--------------|
| Concentration (mg/g) | 106.32 ± 5.52 | 31.47 ± 4.32 | 59.58 ± 5.41 |

The collected sludge enabled simple manipulation and disposal. After sampling, it was stored in the metallic barrel and then, treated as a non-hazardous waste (category II; based on leaching examination test). The leaching test was performed according to Czech regulation 294/2005 legal code. The sludge could not have been categorized in group I because of the higher leaching of fluorides that was allowed (limit is 1 mg/L, leachate contained 1.28 mg/L). Fluorides are bound in the form of CaF₂, with $K_s = 2.69 \times 10^{-11}$; equilibria concentration of fluorides is then 3.5 mg/L, therefore electrocoagulation leachate would most probably always exceed the limits for being categorized in group I (inert waste). The full protocol of the leaching test can be found in the supplementary material.

3.2. Operating Cost

Based on long-term testing, an estimation of operating cost was performed. All the costs are related to 1 m³ of treated water. It is obvious that electric energy is the dominating item in determining the cost of the technology. The energy supply to the EC cells represents only 14% of the total energy consumed. The rest of the energy was consumed by other components requiring electricity (centrifugal pumps, sensors, mixing motors, etc.). The energy consumption of other apparatuses is given in Table 7. It is important to point out that a range of these Natura 2000 sites have available small hydro plants (SHP); thus, the cost of electricity might be favorably low.

The second highest item determining the operating cost is the fabrication of the electrode pack (cutting and connecting electrodes from a steel sheet and working for their exchange in the cells). Other process costs are of minor importance, as can be seen in Table 8.

Table 7. Power consumption for particular items in the container unit ((%) of total power consumption).

| Apparatus | (%) of Power Consumption |
|-------------------------------|--------------------------|
| EC cell | 14 |
| Fast agitation | 20 |
| Slow agitation | 8 |
| Flocculant agitation | 6 |
| Air compressor | 40 |
| Ca(OH) ₂ agitation | 2 |
| Flocculant pump | 5 |
| Ca(OH) ₂ pump | 5 |

Table 8. Operating cost for treatment of 1 m³ of contaminated water on industrial site.

| Item Cost | Amounts | Price (EUR) |
|--------------------------------------|------------------------|-------------|
| Electric energy supplied to EC cells | 1.28 kWh | 0.19 |
| Energy | 8.8 kWh | 1.35 |
| Electrode pack (1.58 EUR/piece) | 1 pc/70 m ³ | 0.02 |
| Ca(OH) ₂ | 0.8 kg | 0.09 |
| Flocculant | 4 g | 0.02 |
| H ₃ PO ₄ | / | 0.11 |
| Sludge treatment | 2.97 kg | 0.11 |
| Indirect cost | / | 0.08 |
| Total | / | 1.97 |

The total process cost for treatment of groundwater on the treated site contaminated mainly with Cr⁶⁺ and Ni²⁺ was determined at 1.97 EUR/m³. The operating cost is seemingly high, but it must be noted that such contaminations and specific sites require an explicit approach. The most suitable application could be on sites with high protection standards like the presented Natura 2000 site because modular units do not necessitate insensitive adjustment of surroundings.

An advantage of the presented prototype unit lies in its modular construction that can be placed in a transportable container, providing compact dimensions of the entire technology. It can be easily transported to the contaminated site and the site can be treated for a required period of time. The entire container unit is a “plug and play” system. The only requirement is the accessibility of electric energy, which is often available via SHP.

3.3. Theoretical and Simplified Strategy for Site Groundwater Remediation

The authors' team proposed a simplified theoretical remediation scenario for removal of Cr_{tot} and Ni²⁺ from Zlatý potok (Golden Creek) groundwater based on pilot scale testing and the presented results. It must be pointed out that the proposed groundwater remediation strategy does not account for the contaminated soils on site. The overall strategy must compulsorily cover both aspects (contaminated soil and contaminated groundwater) and groundwater remediation must follow soil decontamination (the source of contamination must be eliminated before groundwater treatment). This groundwater remediation scenario is grounded on several considerably simplifying assumptions:

- The contaminated site has limited supplies of groundwater.
- A series of boreholes prevents mixing of contaminated water with clean water.
- The contaminated site has well described contamination; the issue is that the site is not brownfield.
- The level of contamination is constant (after remediation, the site is completely cleansed).
- Soil contamination is already resolved and no more contaminants are being leached to the groundwater environment.

Based on these assumptions, a simplified calculation was performed:

- The underground water level is 3 m, its depth is 3.5 m → maximum depth 6.5 m.

- The theoretical area of contamination is: $150 \times 150 = 22,500 \text{ m}^2$.
- Thus, the theoretical contaminated volume is $22,500 \times 3.5 = 78,750 \text{ m}^3$ of contaminated groundwater.
- In the case of just one modular EC unit in use (as presented), the flow rate of 350 L/h would treat the entire volume in $78,750,000:350 = 225,000 \text{ h} \rightarrow 225,000:24 = 9375 \text{ days} \rightarrow 9375:365 = 25.68 \text{ years}$.
- Multiplication of modular units could proportionally decrease the time of remediation (e.g., use of ten EC modular units could decrease the duration of site remediation $25.68:10 = 2.568 \text{ years}$).

Simplified calculations have shown that the time needed for theoretical remediation of groundwater could be determined by the number of used modular EC units. The total time could be divided into a corresponding number of treatment campaigns with a duration of six months during late spring, the entire summer, and early autumn—this might provide a theoretical scenario for the treatment of contaminated groundwater in the area. It would of course require other idealistic assumptions, such as avoiding mixing of treated and untreated water, diluting of contaminated water with rainwater, undisturbed groundwater flow, etc. Such an environment-friendly approach might help in the development of a strategy for Zlaty potok (Golden Creek) site remediation. An example of a proposed groundwater remediation strategy can be seen on Figure 6.

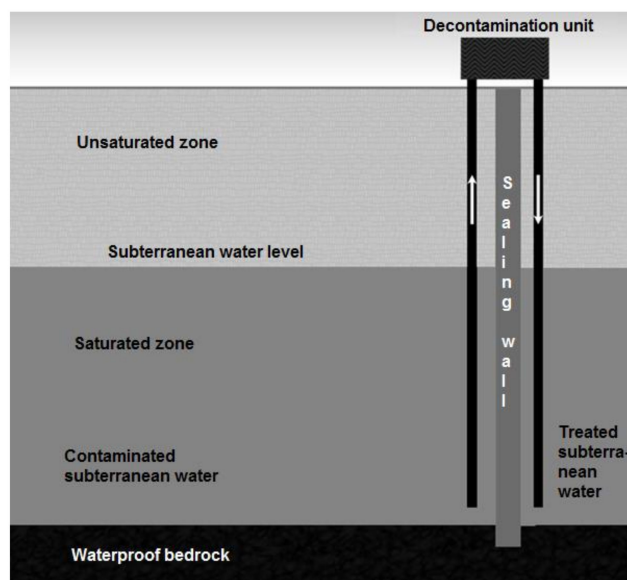


Figure 6. Proposed way of the presented Natura 2000 site remediation.

4. Conclusions

The modular electrocoagulation unit supported by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ addition was constructed and operated in the vicinity of the Natura 2000 site for the removal of Cr^{6+} and Ni^{2+} from heavily polluted groundwater. It was shown that such a combination is capable of reducing residual concentrations of Cr^{6+} and Ni^{2+} below the required limits of 0.5 mg/L for Cr_{tot} and 0.8 mg/L for Ni^{2+} , with removal efficiencies exceeding 98%. Natura 2000 sites are, of course, extremely valuable but also extremely vulnerable if located close to old contamination deposits. Full remediation is just compulsory in these cases. Obviously, standard approaches usually used for the decontamination of brownfields and other common areas are of limited use in such cases. The priority of nature values protection could be achieved here via the utilization of ecologically non-invasive operated modular electrocoagulation units supported with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ addition. Its output could be adjusted according to the specific contamination situation. In this communication, it was shown that at a low impact on the environment of Natura 2000 site, groundwater can be remediated. The findings could be taken into account when a holistic strategy for site remediation is being considered.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/2073-4441/12/10/2894/s1>. Figure S1: Detail of EC cell: Upper—Outer jacket of the cell; Lower—Electrode pack with top cap. Figure S2: Placement of the container unit. Figure S3: Schematic drawings of EC chamber and mixing tanks arrangement inside the container. Figure S4: A borehole used for pumping of contaminated water. Figure S5: Filter-press with concentrated sludge. Figure S6: Long-term variation of Cr and Ni input concentrations. Figure S7: All three weeks data of residual concentrations of Fe, Cr, and Ni. Table S1: Protocol of sludge leachate analysis according to Czech regulation 294/2005 legal code.

Author Contributions: P.K. (Pavel Krystynik) and P.M. conceptualized the study. P.M. made the experimental plan and design of the unit. Z.K. performed the field experiments and analyses. P.K. (Petr Kluson) wrote the introduction and consulted the results. P.K. (Pavel Krystynik) wrote the main part of the paper. All authors contributed with their inputs and comments and agreed for the paper to be published. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The financial support of the Technology Agency of the Czech Republic (Project No. TA04020130, TH03030388) and Ministry of Education, Youth, and Sports of the Czech Republic (Project No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_048/0007435) is gratefully acknowledged. Part of the work was provided by research infrastructure NanoEnviCz (Project No. LM2015073).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Strategy, M.; Directive, F.; Directives, H. *A Starter's Guide. Overview on the Main Provisions of the Water Framework Directive, the Marine Strategy Framework Directive, the Birds and Habitats Directives, and the Floods Directive: Similarities and Differences*; European Commission: Brussels, Belgium, 2016. [[CrossRef](#)]
2. Lillebø, A.I.; Teixeira, H.; Morgado, M.; Martínez-López, J.; Marhubi, A.; Delacamara, G.; Strosser, P.; Nogueira, A. Ecosystem-based management planning across aquatic realms at the Ria de Aveiro Natura 2000 territory. *Sci. Total. Environ.* **2019**, *650*, 1898–1912. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Křenová, Z.; Kindlmann, P. Natura 2000—Solution for Eastern Europe or just a good start? The Šumava National Park as a test case. *Biol. Conserv.* **2015**, *186*, 268–275.
4. Macedo-Sousa, J.A.; Soares, A.M.; Tarazona, J.V. A conceptual model for assessing risks in a Mediterranean Natura 2000 Network site. *Sci. Total. Environ.* **2009**, *407*, 1224–1231. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Li, Y.; Cundy, A.B.; Feng, J.; Fu, H.; Wang, X.; Liu, Y. Remediation of hexavalent chromium contamination in chromite ore processing residue by sodium dithionite and sodium phosphate addition and its mechanism. *J. Environ. Manag.* **2017**, *192*, 100–106. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Martín-Domínguez, A.; Rivera-Huerta, M.; Pérez-Castrejón, S.; Garrido-Hoyos, S.; Villegas-Mendoza, I.E.; Gelover-Santiago, S.; Drogui, P.; Buelna, G. Chromium removal from drinking water by redox-assisted coagulation: Chemical versus electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *200*, 266–272. [[CrossRef](#)]
7. Desalegn, B.; Megharaj, M.; Chen, Z.; Naidu, R. Reduction of hexavalent chromium by green synthesized nano zero valent iron and process optimization using response surface methodology. *Environ. Technol. Innov.* **2016**, *5*, 136–147.
8. Korak, J.A.; Huggins, R.; Arias-Paic, M. Regeneration of pilot-scale ion exchange columns for hexavalent chromium removal. *Water Res.* **2017**, *118*, 141–151. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
9. Wang, W. Chromium (VI) removal from aqueous solutions through powdered activated carbon countercurrent two-stage adsorption. *Chemosphere* **2018**, *190*, 97–102. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
10. Zhong, D.; Zhang, Y.; Wang, L.; Chen, J.; Jiang, Y.; Tsang, D.C.; Zhao, Z.; Ren, S.; Liu, Z.; Crittenden, J.C. Mechanistic insights into adsorption and reduction of hexavalent chromium from water using magnetic biochar composite: Key roles of Fe₃O₄ and persistent free radicals. *Environ. Pollut.* **2018**, *243*, 1302–1309. [[CrossRef](#)]
11. Němeček, J.; Lhotsky, O.; Cajthaml, T. Nanoscale zero-valent iron application for in situ reduction of hexavalent chromium and its effects on indigenous microorganism populations. *Sci. Total. Environ.* **2014**, *485*, 739–747. [[CrossRef](#)]
12. Mollah, M.Y.A.; Schennach, R.; Parga, J.R.; Cocke, D.L. Electrocoagulation (EC)—Science and applications. *J. Hazard. Mater.* **2001**, *84*, 29–41. [[CrossRef](#)]
13. Butler, E.; Hung, Y.-T.; Yeh, R.Y.-L.; Al Ahmad, M.S. Electrocoagulation in Wastewater Treatment. *Water* **2011**, *3*, 495–525. [[CrossRef](#)]

14. Holt, P.K.; Barton, G.W.; Wark, M.; Mitchell, C.A. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *211*, 233–248. [[CrossRef](#)]
15. Bagga, A.; Chellam, S.; Clifford, D.A. Evaluation of iron chemical coagulation and electrocoagulation pretreatment for surface water microfiltration. *J. Membr. Sci.* **2008**, *309*, 82–93. [[CrossRef](#)]
16. Krystynik, P.; Masin, P.; Krusinova, Z.; Kluson, P. Application of electrocoagulation for removal of toxic metals from industrial effluents. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2018**, *16*, 4167–4172. [[CrossRef](#)]
17. Cañizares, P.; Martínez, F.; Carmona, M.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Continuous Electrocoagulation of Synthetic Colloid-Polluted Wastes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 8171–8177. [[CrossRef](#)]
18. Vasudevan, S.; Jayaraj, J.; Lakshmi, J.; Sozhan, G. Removal of iron from drinking water by electrocoagulation: Adsorption and kinetics studies. *Korean J. Chem. Eng.* **2009**, *26*, 1058–1064. [[CrossRef](#)]
19. Moreno, C.H.; Cocke, D.L.; Gomes, J.A.G.; Morkovsky, P.; Parga, J.R.; Peterson, E.; Garcia, C. Electrochemical reactions for electrocoagulation using iron electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 2275–2282. [[CrossRef](#)]
20. Barrera-Díaz, C.; Palomar-Pardavé, M.; Romero-Romo, M.; Martínez, S. Chemical and electrochemical considerations on the removal process of hexavalent chromium from aqueous media. *J. Appl. Electrochem.* **2018**, *33*, 61–71. [[CrossRef](#)]

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

29 833

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

C02F 1/463 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2016-32779**
(22) Přihlášeno: **07.09.2016**
(47) Zapsáno: **27.09.2016**

(73) Majitel:
Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha 6,
CZ
DEKONTA, a.s., Stehelčevy, CZ

(72) Původce:
doc. Dr. Ing. Petr Klusoň, Praha 4, CZ
Ing. Pavel Krystyník, Ph.D., Praha 6, CZ
Duarte Novaes Tito, Praha 10, CZ
Ing. Pavel Mašín, Praha 6, CZ
Ing. Jiří Kroužek, Trutnov, CZ

(74) Zástupce:
PatentCentrum Sedlák & Partners s.r.o., Husova 5,
370 01 České Budějovice

(54) Název užitného vzoru:
**Zařízení pro dekontaminaci vody s obsahem
toxických kovů**

CZ 29833 U1

Zařízení pro dekontaminaci vody s obsahem toxických kovů

Oblast techniky

Technické řešení se týká oblasti čištění vod, konkrétně zařízení pro dekontaminaci vody s obsahem toxických kovů.

5 Dosavadní stav techniky

V současné době je zapotřebí ekologicky odstraňovat stále větší objem toxických kovů škodlivých pro životní prostředí vyskytujících se v kontaminovaných vodách. Toxické kovy jako jsou např. olovo, kadmium, chrom, rtuť, arsen, antimon, nikl, měď, případně zinek, představují významné nežádoucí látky v odpadních vodách se značným environmentálním dopadem na vodní ekosystémy. Jejich zdrojem je celá řada průmyslových odvětví, kde lze uvést zejména chemický průmysl, metalurgii barevných kovů, strojírenský průmysl (povrchové úpravy kovů), elektrotechnický průmysl (tištěné spoje) apod.

Pro čištění odpadních vod se používají chemické, fyzikálně-chemické i biologické metody. Jednou z těchto metod je i srážení či chemická koagulace, využívající koagulační činidla (např. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , sulfidy, železité či hlinité soli apod.), jež umožní vyloučení ve vodě rozpustných kontaminujících sloučenin (většinou v iontové formě), v podobě málorozpustné sraženiny, která přechází do koagulačního kalu. Kal je následně možné odstranit usazováním, filtrací nebo jinou mechanickou metodou. Při úpravě vod se koagulace používá na odstranění vápníku a hořčíku a při odželezování a odmanganování vody. Při čištění odpadních vod má největší význam odstraňování iontů toxických kovů. Nevýhody tohoto způsobu odstraňování toxických kovů z odpadních vod spočívají zejména v nízkých účinnostech odstraňování kovů nacházejících se v alkalickém prostředí ve formě aniontů (např. arseničnany, antimoničnany) dále ve spotřebě koagulačních činidel a produkci větších objemů kontaminovaných kalů, které vyžadují další zpracování, což se projevuje ve zvýšené ekonomické nákladnosti celého procesu.

Další skupinou řešení odstranění toxických kovů jsou elektrokoagulační metody. Elektrokoagulace je principiálně podobná chemickému srážení tím, že je také založena na interakci mezi koagulačním činidlem a kontaminantem, které jsou vyloučeny ve formě nerozpustné sraženiny, avšak koagulační činidlo je generováno přímo in-situ. Elektrokoagulační metoda využívá elektrochemickou celou, která zahrnuje pracovní elektrodu – anodu zhotovenou většinou ze železa, případně z hliníku, katodu a elektrolyt, který je tvořen roztokem (odpadní vodou) s obsahem odstraňovaných toxických kovů. Elektrický proud prochází mezi anodou a katodou, přičemž dochází k postupné oxidaci anody, do roztoku se uvolňují ionty z anody, čímž se anoda postupně zmenšuje a uvolněné ionty vytváří shluky oxidů kovů, které sedimentují ke dnu a tvoří tzv. kal. Sedimentovaný kal se následně mechanicky odstraňuje. Dokumenty GB 2494299 a US 2010116650 popisují odstraňování kontaminujících látek z vody pomocí této metody. Elektrokoagulace představuje fyzikálně-chemický dekontaminační proces, kdy jsou odstraňované rozpustné kovy, případně organické látky převedeny do kalu, který pak musí být následně odstraněn z čištěné vody zpracován podobně jako v případě chemické koagulace. Nevýhody těchto řešení spočívají zejména v nutnosti časté výměny neustále se zmenšující anody v průběhu odstraňování toxických kovů.

Úkolem technického řešení je odstranit nedostatky výše uvedených známých řešení a vytvořit zařízení pro dekontaminaci vody s obsahem toxických kovů, které by efektivně a s nízkými náklady na provoz dekontaminovalo vody znečištěné toxickými kovy.

Podstata technického řešení

45 Výše uvedené nedostatky odstraňuje zařízení pro dekontaminaci vody s obsahem toxických kovů podle tohoto technického řešení. Zařízení zahrnuje zásobní nádrž na vodu kontaminovanou toxickými kovy a elektrokoagulační celou, v níž je uspořádána alespoň jedna dvojice elektrod anoda-katoda propojená propojovacími kabely se zdrojem elektrického napětí. Podstata technického řešení spočívá v tom, že mezi zdrojem elektrického napětí a elektrodami je zapojen střídač

polarity pro rovnoměrnou přepolarizaci elektrod a rovnoměrné spotřebovávání anody i katody při elektrokoagulaci. Optimální hodnota proudu, který je přiváděn do elektrokoagulační cely se při průtoku čištěné vody 100 l.hod⁻¹ pohybuje mezi 25 až 40 A, kdy se napětí následně ustálí na 3,5 až 15 V dle konduktivity vody, resp. v závislosti na obsahu ve vodě rozpuštěných solí. Řízená přepolarizace elektrod má za následek rovnoměrné ubývání, respektive rozpouštění anody po určité dobu a následně i katody po stejně dlouhou dobu při dekontaminaci vody znečištěné toxickými kovy. Dobu rozpouštění anody či katody lze časově regulovat dle aktuálního stavu a potřeby po nastaveném časovém intervalu. Tímto řešením se také výrazně prodlužuje životnost elektrokoagulační cely a její provozní stabilita, neboť bez přepolarizace je katoda postupně pokrývána vyloučenými vrstvami redukovaných kovů a jejich oxidů a solí, čímž má výrazně horší vlastnosti z hlediska průchodu elektrického proudu. Současně nelze opomenout ani ekologické hledisko, kdy výrazně klesá množství odpadu v podobě neupotřebené katody.

Ve výhodném provedení je každá elektroda tvořena alespoň jednou deskou a desky jsou uspořádány proti sobě ve výměnné elektrodové kazetě opatřené izolovanými kontakty, která je uložena uvnitř elektrokoagulační cely. Propojovací kabely jsou izolované a procházejí od střídače polarity přes utěšňovací průchodky dovnitř elektrokoagulační cely na izolované kontakty elektrodové kazety. Kontakty jsou tímto způsobem utěšněny, nedostanou se do styku s vodou a je zcela eliminováno nebezpečí úrazu obsluhy či poničení zařízení.

S výhodou je elektrodová kazeta opatřena alespoň dvěma za sebou uspořádanými dvojicemi desek z materiálu na bázi hliníku nebo železa. Každá deska má tloušťku nejvýše 4 mm a její plocha je v rozmezí 0,1 až 0,35 m². Takto uspořádané desky vykazují dlouhou životnost, stabilní provoz a možnost dekontaminace znečištěné vody po dlouhou dobu. S výhodou součet ploch desek v elektrodové kazetě leží v rozmezí od 3 m² do 3,5 m².

Zásobní nádrž je ve výhodném provedení na elektrokoagulační celu napojena propojovacím potrubím z plastu nebo nerezové oceli přes oběhové čerpadlo, regulační ventil, čidlo průtoku, čidlo pH a čidlo vodivosti. Tyto kontrolní prvky MaR jsou nezbytné pro zajištění správného průběhu procesu elektrokoagulace, kde jsou zejména důležité hodnoty pH, které se musí pohybovat v intervalu 6 až 10 či rychlost čerpání znečištěné vody do elektrokoagulační cely, která je závislá na koncentraci toxických kovů ve vodě.

Elektrokoagulační cela je s výhodou opatřena výstupem, který je napojen do koagulačního homogenizátoru zárodečných vloček, který je opatřen míchadlem s frekvencí 250 ot.min⁻¹. Rychlé míchání zajišťuje homogenitu vzniklých vloček iontů uvolněných z elektrod a iontů toxických kovů v celém objemu koagulačního homogenizátoru. Výstup koagulačního homogenizátoru je napojen do sedimentační nádrže, která je opatřena míchadlem s frekvencí 10 až 30 ot.min⁻¹. Pomalé míchání zajišťuje sedimentaci vzniklých vloček oxidů a hydroxidů železa či hliníku s adsorbovanými sloučeninami toxických kovů, za vzniku kalu, který je následně odváděn.

Sedimentační nádrž je ve výhodném provedení opatřena přepadem přečištěné vody zbavené toxických kovů a odvodním potrubím odsazeného kalu do kalolisu, který je opatřen odvodním potrubím filtrátu a odvodním potrubím zahuštěného kalu. Přečištěná voda zbavená nebezpečných toxických kovů představujících ekologickou zátěž pro životní prostředí je následně využita pro různé aplikace. Zahuštěný kal je poté odstraňován standardními postupy jako je stabilizace/solidifikace případně z něj mohou být některé kovy regenerovány (např. Cu). Postup dekontaminace vody s obsahem toxických kovů je možné dle tohoto technického řešení nastavit jak ve vsádkovém, tak v kontinuálním režimu.

Ve výhodném provedení je elektrokoagulační cela opatřena výstupem, který je napojen do koagulačního homogenizátoru zárodečných vloček, který je opatřen míchadlem s frekvencí 250 ot.min⁻¹. Výstup koagulačního homogenizátoru je napojen přímo do kalolisu, který je opatřen odvodním potrubím filtrátu.

Výhody zařízení pro dekontaminaci vody s obsahem toxických kovů podle tohoto technického řešení spočívají zejména v efektivním odstraňování toxických kovů z vody za nízkých nákladů pro provoz zařízení. Další výhodou je rovnoměrné spotřebovávání anody i katody díky přepolari-

zaci elektrodového systému v porovnání s klasickými elektrokoagulačními metodami, kdy dochází k postupnému ubývání pouze anody.

Objasnění výkresů

Uvedené technické řešení bude blíže objasněno na následujících vyobrazeních, kde:

- 5 obr. 1 znázorňuje schéma zařízení pro dekontaminaci vody s obsahem toxických kovů,
 obr. 2 znázorňuje tabelární výstup rentgenové fluorescenční analýzy vzorku sedimentovaného kalu po zpracování vody z metalurgického průmyslu.

Příklad uskutečnění technického řešení

10 Rozumí se, že dále popsané a zobrazené konkrétní případy uskutečnění technického řešení jsou představovány pro ilustraci, nikoliv jako omezení technického řešení na uvedené příklady. Odborníci znalí stavu techniky najdou nebo budou schopni zajistit za použití rutinního experimentování větší či menší počet ekvivalentů ke specifickým uskutečněním technického řešení, která jsou zde popsána. I tyto ekvivalenty budou zahrnuty v rozsahu následujících nároků na ochranu.

15 Zařízení pro dekontaminaci vody s obsahem toxických kovů zobrazené na obr. 1 zahrnuje zásobní nádrž 1, pro zadržení vody znečištěné toxickými kovy. Zásobní nádrž 1 je dále pomocí propojovacího potrubí 2 napojena na oběhové čerpadlo 3, regulační ventil 4, čidlo 5 průtoku, čidlo 6 pH a čidlo 7 vodivosti na elektrokoagulační celu 8. Propojovací potrubí 2 je vytvořeno z nerezové oceli, v jiných příkladech provedení však může být vytvořeno i z plastu. Elektrokoagulační cela 8 je opatřena deskami představující šest dvojic elektrod anoda-katoda, které jsou
 20 uspořádány ve výměnné elektrodové kazetě 9, která je uložena uvnitř elektrokoagulační cely 8. Elektrokoagulační cela 8 je dále opatřena propojovacími kabely 12 pro spojení elektrokoagulační cely 8 se střídačem 11 polaritu umožňující přepínání mezi katodou a anodou pro rovnoměrné rozpouštění elektrodových desek. Střídač polaritu periodicky mění polaritu stejnosměrného elektrického proudu generovaného zdrojem napětí 10. Elektrokoagulační cela 8 je dále napojena na
 25 koagulační homogenizátor 13 umožňující rychlé míchání zárodečných vloček s rychlostí otáček 250 ot.min⁻¹. Koagulační homogenizátor 13 je napojen na sedimentační nádrž 14 s pomalým mícháním s rychlostí 10 ot.min⁻¹ pro účinnou agregaci a sedimentaci vzniklých vloček oxidů a hydroxidů železa. Sedimentační nádrž 14 je dále opatřena přepadem 15 vody zbavené toxických kovů odvádějící přečištěnou vodu ze zařízení, odvodním potrubím 16 odsazeného kalu na kalolis 17, kde dochází k filtraci odsazeného kalu a k zahuštění kalu. Kalolis 17 je následně opatřen odvodním potrubím 18 filtrátu. Takto uspořádané zařízení následně slouží k dekontaminaci vod znečištěných toxickými kovy.

Příklad 1

35 Příklad 1 popisuje dekontaminační proces odpadních vod z automobilového průmyslu v zařízení dle tohoto technického řešení v kontinuálním režimu. První série testů byla provedena s odpadní vodou pocházející z lakovny a povrchových úprav kovů v automobilovém průmyslu. Vzhledem k výchozímu pH odpadní vody na hodnotě 7,1 jej nebylo třeba nijak upravovat. Zde byly provedeny tři nezávislé testy, každý s výchozím objemem 50 l, které sledovaly růst účinnosti procesu elektrokoagulace v závislosti na zvyšujícím se proudu vloženém na elektrody. Kontaminovaná
 40 voda procházela ze zásobní nádrže 1 skrz elektrokoagulační celu 8 s ocelovými elektrodami, kde byly dávkovány ionty Fe, a následně vstupovala do koagulačního homogenizátoru 13, kde byla míchána při otáčkách 250 ot.min⁻¹ a poté vstupovala do sedimentační nádrže 14, kde byl nastaven režim pomalého míchání po dobu 10 min při otáčkách 20 ot.min⁻¹ a nakonec následovala gravitační sedimentace po dobu 40 min. Průtok čištěné vody elektrokoagulační celou 8
 45 byl nastaven na 50 l.hod⁻¹ a dávkování elektrod bylo po časový interval 20 min. V závislosti na vstupní hodnotě proudu pak bylo vydávkováno příslušné hmotnostní množství železa. Základní technologická data čtvrtprovozního testu elektrokoagulace (EC) jsou shrnuta v následující tabulce 1.

Tab. 1 Technologická data při procesu elektrokoagulace OV z automobilového průmyslu

| Režim EC | Proud [A] | Napětí [V] | Výkon [kW] | dávkování Fe [mg/l] |
|----------|-----------|------------|------------|---------------------|
| I. | 10 | 3,53 | 0,06 | 69,5 |
| II. | 20 | 6,40 | 0,12 | 138,9 |
| III. | 30 | 9,60 | 0,22 | 208,4 |

V průběhu testu byla patrná barevná změna čištěné vody z nazelenalé do světle hnědé až hnědé, neboť byly dávkované ionty Fe^{2+} , postupně transformovány na formy oxidů a hydroxidů Fe^{3+} např. $FeO(OH)$, $Fe(OH)_3$, Fe_2O_3 .

- 5 V průběhu každého testu byly odebrány vzorky do 1 l kádinky pro kontrolu procesu provedením externí koagulace a sedimentace na míchacím setu. Pro analýzu byly odebrány vzorky vstupní kontaminované vody a vyčištěné vody prostředním bočním ventilem ze sedimentační nádrže 14. Odsazený kal nebyl v této sérii testů dále zpracováván ani analyzován. Výsledky analýz vstupní kontaminované a výstupní vyčištěné vody jsou shrnuty v tabulce 2.
- 10 Tab. 2 Parametry vstupní a vyčištěné vody z automobilového průmyslu při různých režimech testů elektrokoagulace.

| Ozn. vzorku | pH | vodivost | Zn | Ni | Fe | TOC | TIC |
|-------------|-----|----------|------|------|------|------|------|
| | - | mS/m | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| EC_Š_vstup | 6,9 | 725 | 32,2 | 21,3 | 1,02 | 20,8 | 5,2 |
| EC_Š_10A | / | 794 | 2,25 | 12,1 | 51,3 | 14,9 | 4,8 |
| EC_Š_20A | / | 865 | 0,42 | 6,73 | 39,0 | 14,5 | 4,5 |
| EC_Š_30A | / | 789 | 0,15 | 2,43 | 26,5 | 13,6 | 3,9 |

- Z představených výsledků je patrný nárůst účinnosti odstranění všech kovů procesem elektrokoagulace v závislosti na zvyšování vstupního proudu. Kromě kovů došlo ve všech testech také k poklesu obsahu organické kontaminace vyjádřené obsahem celkového organického uhlíku (TOC). Hodnota proudu 30 A byla v použité konfiguraci považována za limitní, jednak z technického hlediska, kdy použité kabely byly určeny na maximální proud 36 A, při jehož překročení dojde k přehřátí a vypnutí zdroje napětí a také proto, že při vyšších hodnotách proudu může narůstat hmotnostní podíl magnetitu Fe_3O_4 , který vykazuje špatné sedimentační vlastnosti.

Příklad 2

- 20 Příklad 2 popisuje dekontaminační proces odpadních vod z metalurgického průmyslu v zařízení dle tohoto technického řešení v kontinuálním režimu. Druhá série testů byla provedena s odpadní vodou pocházející z metalurgického průmyslu barevných kovů. Jde především o odpadní vodu z vypírky emisí a pevného úletu z vysokoteplotních pecí. Vzhledem k výchozímu pH 7,5 nebylo třeba vodu nijak upravovat. Zde byly provedeny dva nezávislé testy procesu elektrokoagulace
- 25 v kontinuálním režimu při průtoku odpadní vody 50 l/hod., kontaminovaná voda procházela ze zásobní nádrže 1 skrz elektrokoagulační celu 8 s ocelovými elektrodami, kde byly dávkovány ionty Fe, poté vstupovala do koagulačního homogenizátoru 13 s rychlým mícháním 250 ot/min pro zajištění tvorby vloček $FeO(OH)$, $Fe(OH)_3$, Fe_2O_3 a následně vstupovala do sedimentační nádrže 14 s pomalým mícháním 10 až 20 ot.min⁻¹. Objem koagulačního homogenizátoru 13 pro rychlé míchání byl 10 l, doba zdržení v koagulačním homogenizátoru 13 byla 6 min a objem sedimentační nádrže 14 pro pomalé míchání 150 l s dobou zdržení 3 hod. Čas dávkování elektrod byl nastaven na 40 min. Základní technologická data pak poskytuje následující tabulka 3.
- 30

Tab. 3 Základní technologická data procesu elektrokoagulace při čištění odpadní vody z metalurgického průmyslu.

| Režim EC | Proud [A] | Napětí [V] | Výkon [kW] | dávkování Fe [mg/l] |
|----------|-----------|------------|------------|---------------------|
| II. | 20 | 3,01 | 0,06 | 277,8 |
| III. | 30 | 4,12 | 0,124 | 416,8 |

Vzhledem k vysoké vodivosti testované odpadní vody, jak je znázorněno v tabulce 4, která je průměrně trojnásobná oproti vodě z automobilového průmyslu je patrný velmi nízký výkon zdroje napětí, který při 30 A dosahuje hodnoty necelých 60 % oproti testu s vodou z automobilového průmyslu. Z tohoto poznatku vyplývá, že čím bude vyšší vodivost zpracovávané vody, tím bude mít proces elektrokoagulace nižší spotřebu elektrické energie. Výsledky analýz vstupní kontaminované a výstupní vyčištěné vody z metalurgického průmyslu jsou shrnuty v tabulce 4.

Tab. 4 Parametry vstupní a vyčištěné vody z metalurgického průmyslu při různých režimech testů elektrokoagulace.

| Ozn. vzorku | pH | vodivost | Tl | Cd | Zn | Pb | TOC |
|-------------|------|----------|------|---------|---------|-------|------|
| | | mS/m | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| EC_vstup | 7,50 | 2 030 | 27,8 | 1,73 | 1,53 | 0,15 | 24,6 |
| EC_20A | 9,13 | 2 070 | 21,2 | 0,020 | < 0,005 | 0,025 | 23,5 |
| EC_30A | 10,0 | 2 080 | 0,32 | < 0,001 | < 0,005 | 0,021 | 20,8 |

Z těchto výsledků jsou patrné vysoké účinnosti odstranění kovů, jako je Cd, Zn, Pb i v nízkých vstupních koncentracích a současně mírný pokles obsahu TOC. Thalium představuje složitější prvek vzhledem k tomu, že se velmi obtížně sráží do formy málo rozpustných sloučenin, s nízkou hodnotou součinu rozpustnosti. V režimu při 20 A došlo pouze 30%-nímu úbytku thalia ovšem v režimu při 30 A pak účinnost jeho odstranění přesahovala 99 %.

Z odsazeného kalu, po gravitační sedimentaci, který tvoří cca 30 % vstupní vody, byl odebrán vzorek cca 1 l, který byl přefiltrován přes filtr 0,45 μm a podroben rentgenové fluorescenční analýze, která poskytuje informaci o prvkovém složení dané matrice vyjma lehkých prvků. Výstup z této analýzy je v tabelární formě ukázán na obr. 2. Z analýzy je patrný vysoký obsah Fe kolem 83 % hm., což je dáno rozpouštěním železné elektrody a také zastoupení dalších kovů jako Tl, Mn, Zn, Pb, As. Všechny tyto prvky původně zastoupené v odpadní vodě byly procesem elektrokoagulace převedeny do kalu.

Příklad 3

Třetí série testů byla provedena s odpadní vodou pocházející z metalurgického průmyslu barevných kovů. Jde o průsakovou vodu, tzv. skládkový výluh ze skládky anorganických látek, jako jsou tavidla a struska. Vzhledem k výchozímu pH 9,5 nebylo třeba vodu nijak upravovat. Zde byl proveden test procesu elektrokoagulace v kontinuálním režimu při průtoku 100 l.hod⁻¹ pro jednu hodnotu proudu. Kontaminovaná voda procházela ze zásobní nádrže 1 skrz elektrokoagulační celu 8 s ocelovými elektrodami, kde byly dávkovány ionty Fe, poté vstupovala do koagulačního homogenizátoru 13 s rychlým mícháním 250 ot.min⁻¹ pro zajištění tvorby vloček FeO(OH), Fe(OH)₃, Fe₂O₃ a následně vstupovala do sedimentační nádrže 14 s pomalým mícháním, a to 10 až 20 ot.min⁻¹. Objem koagulačního homogenizátoru 13 pro rychlé míchání byl 10 l a doba zdržení v rychle míchaném koagulačním homogenizátoru 13 byla 6 min. Pro pomalé míchání v sedimentační nádrži 14 byl objem 150 l s dobou zdržení 3 hod. Čas dávkování elektrod byl nastaven na 60 min. Základní technologická data ze čtvrtprovozního testu EC pak poskytuje následující tabulka 5.

Tab. 5 Základní technologická data procesu elektrokoagulace při čištění odpadní vody ze skládkového výluhu anorganických odpadů v metalurgickém průmyslu.

| Režim EC | Proud [A] | Napětí [V] | Výkon [kW] | dávkování Fe[mg/l] |
|----------|-----------|------------|------------|--------------------|
| I | 25 | 3,36 | 0,084 | 260,0 |

5 Vzhledem k velmi vysoké vodivosti testované odpadní vody, jak je znázorněno v předchozí tabulce, je patrný velmi nízký výkon zdroje napětí, který při 25 A dosahuje hodnoty necelých 0,084 kW.

Následující tabulka 6 znázorňuje odstranění toxických kovů ze skládkového výluhu anorganických odpadů v metalurgickém průmyslu technologií elektrokoagulace (EC).

Tab. 6 Parametry vstupní a vyčištěné vody ze skládkového výluhu anorganických odpadů v metalurgickém průmyslu.

| | pH | vodivost | As | Sb | Zn | Cd | Pb |
|----------|-----|----------|------|------|------|------|-------|
| | | mS/m | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l |
| EC_Vstup | 9,5 | 8 510 | 12,2 | 3,31 | 5,35 | 3,46 | 0,33 |
| EC_25 A | 9,8 | 8 480 | 1,9 | 2,43 | 0,01 | 1,24 | 0,009 |

10 Z těchto výsledků jsou patrné vysoké účinnosti odstranění kovů (As, Zn, Cd), kde účinnost odstranění arsenu přesahovala 84 %.

Příklad 4

15 Příklad 4 popisuje dekontaminační proces odpadních vod v zařízení dle tohoto technického řešení ve vsádkovém režimu. Proces odstraňování toxických kovů z odpadních vod probíhalo obdobným způsobem, jako v příkladech 1 až 3, bez využití dopravních článků zařízení, jako je oběhové čerpadlo 3, regulační ventil 4, čidlo 5 průtoku, čidlo 6 pH a čidlo 7 vodivosti, neboť elektrokoagulační cela 8 je ponořena v zásobní nádrži 1 s odpadní vodou a k dekontaminaci dochází přímo v zásobní nádrži 1.

Příklad 5

20 Příklad 5 popisuje dekontaminační proces odpadních vod v zařízení dle tohoto technického řešení v kontinuálním režimu. Proces odstraňování toxických kovů z odpadních vod probíhalo obdobným způsobem, jako v příkladech 1 až 3, ve kterém je ale koagulační homogenizátor 13 zárodečných vloček opatřen výstupem napojeným přímo do kalolisu 17 s odvodním potrubím 18 filtrátu. Odpadní voda tedy neprochází přes sedimentační nádrž 14.

25 Průmyslová využitelnost

Zařízení pro dekontaminaci vody s obsahem toxických kovů podle tohoto technického řešení je průmyslově využitelné pro čištění vod znečištěných nebezpečnými toxickými kovy v kontinuálním provozním, případně vsádkovém režimu.

N Á R O K Y N A O C H R A N U

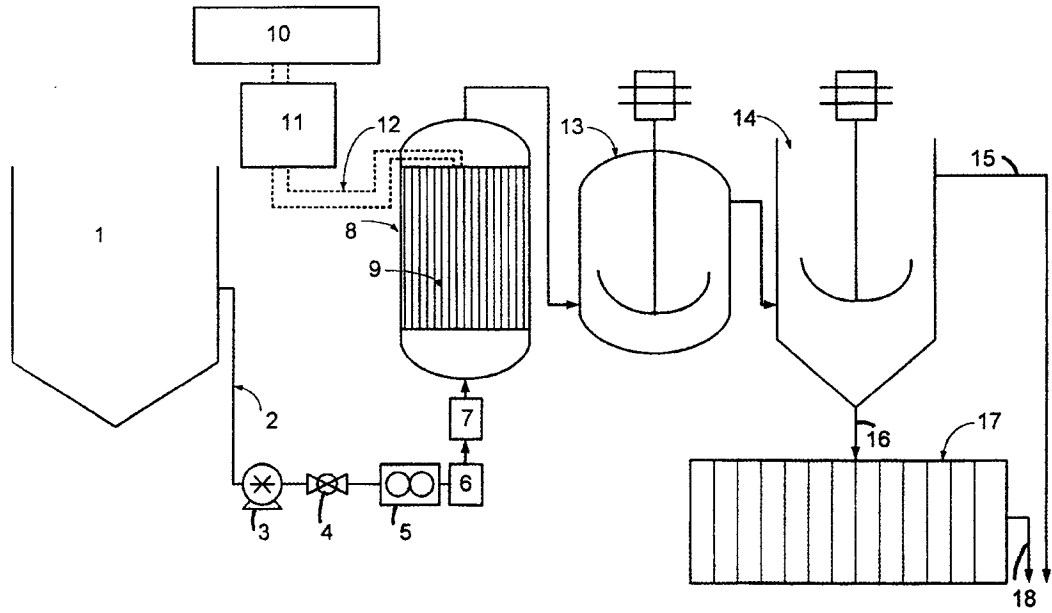
30 **1.** Zařízení pro dekontaminaci vody s obsahem toxických kovů zahrnující zásobní nádrž (1) na vodu kontaminovanou toxickými kovy, a elektrokoagulační celu (8), v níž je uspořádána alespoň jedna dvojice elektrod anoda-katoda propojená propojovacími kabely (12) se zdrojem (10) elektrického napětí, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že mezi zdrojem (10) elektrického napětí a elektrodami je zapojen střídač (11) polarity pro rovnoměrnou přepolarizaci elektrod.

2. Zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že každá elektroda je tvořena alespoň jednou deskou a desky jsou uspořádány proti sobě ve výměnné elektrodové kazetě (9) opatřené izolovanými kontakty, která je uložena uvnitř elektrokoagulační cely (8), přičemž propojovací kabely (12) jsou izolované a procházejí od střídače (11) polarity přes utěšňovací průchodky dovnitř elektrokoagulační cely (8) na izolované kontakty elektrodové kazety (9).
3. Zařízení podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že elektrodová kazeta (9) je opatřena alespoň dvěma za sebou uspořádanými dvojicemi desek z materiálu na bázi hliníku nebo železa, přičemž každá deska má tloušťku nejvýše 4 mm a její plocha je v rozmezí 0,1 až 0,35 m².
4. Zařízení podle nároku 2 nebo 3, **vyznačující se tím**, že součet ploch desek v elektrodové kazetě leží v rozmezí od 3 m² do 3,5 m².
5. Zařízení podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že zásobní nádrž (1) je na elektrokoagulační celu (8) napojena propojovacím potrubím (2) z plastu nebo nerezové oceli přes oběhové čerpadlo (3), regulační ventil (4), čidlo (5) průtoku, čidlo (6) pH a čidlo (7) vodivosti.
6. Zařízení podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že elektrokoagulační cela (8) je opatřena výstupem, který je napojen do koagulačního homogenizátoru (13) zárodečných vložek, který je opatřen míchadlem s frekvencí 250 ot.min⁻¹, jehož výstup je napojen do sedimentační nádrže (14), která je opatřena míchadlem s frekvencí 10 až 30 ot.min⁻¹.
7. Zařízení podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že sedimentační nádrž (14) je opatřena přepadem (15) vody zbavené toxických kovů a odvodním potrubím (16) odsazeného kalu do kalolisu (17), který je opatřen odvodním potrubím (18) filtrátu.
8. Zařízení podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že elektrokoagulační cela (8) je opatřena výstupem, který je napojen do koagulačního homogenizátoru (13) zárodečných vložek, který je opatřen míchadlem s frekvencí 250 ot.min⁻¹, jehož výstup je napojen do kalolisu (17), který je opatřen odvodním potrubím (18) filtrátu.

2 výkresy

Seznam vztahových značek:

- | | | |
|----|----|---------------------------------|
| | 1 | zásobní nádrž |
| | 2 | propojovací potrubí |
| 30 | 3 | oběhové čerpadlo |
| | 4 | regulační ventil |
| | 5 | čidlo průtoku |
| | 6 | čidlo pH |
| | 7 | čidlo vodivosti |
| 35 | 8 | elektrokoagulační cela |
| | 9 | elektrodová kazeta |
| | 10 | zdroj napětí |
| | 11 | střídač polarity |
| | 12 | propojovací kabel |
| 40 | 13 | koagulační homogenizátor |
| | 14 | sedimentační nádrž |
| | 15 | přepad vody |
| | 16 | odvodní potrubí odsazeného kalu |
| | 17 | kalolis |
| 45 | 18 | odvodní potrubí filtrátu. |



OBR. 1

VSCMT PRAHA
 INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY
 TECHNICKA 5
 CZ-16628-PRAHA Fax:0042-2-3116109
 \uq4\Job\JOB.005 2016-01-04
 Hendrych 30A C. 51g,

ARL 9400 Rh 60kv LiF200 LiF220 Ge111 T1A
 \uq4\ASC\data.asc 2001-05-15 ...chdata.asc 2010-02-01
 Calculated as : Elements Matrix (Shape & ImpFc) : 12 Cr-Fe-Ni
 X-ray path = vacuum Film type = 2 PP 4mikr
 Case number = 0 Known Mass, Area, Rest, Dilution
 Eff.Diam. = 25.0 mm Eff.Area = 490.6 mm2
 KnownConc = 0 %
 Rest = 0 %
 Dil.Sample = 0
 Viewed Mass = 292.700 mg
 Sample Height = 0.57 mm

| Z | wt% | StdErr | Z | wt% | StdErr | Z | wt% | StdErr |
|-------|--------|--------|-------|--------|--------|-----------|-------|--------|
| 11+Na | 2.38 | 0.08 | 29 Cu | < | | 52 Te | < | |
| 12+Mg | 0.516 | 0.036 | 30+Zn | 0.424 | 0.032 | 53 I | < | |
| 13 Al | < | | 31 Ga | < | | 55+Cs | < | |
| 14+Si | 0.776 | 0.044 | 32 Ge | < | | 56 Ba | < | |
| 15 P | < | | 33+As | 0.0140 | 0.0059 | SumLa..Lu | 0.014 | 0.077 |
| 15+P | 1.06 | 0.05 | 34+Se | 0.0365 | 0.0095 | 72 Hf | < | |
| 16+S | 1.42 | 0.06 | 35+Br | 0.497 | 0.035 | 73 Ta | < | |
| 17+Cl | 3.15 | 0.09 | 37+Rb | 0.0120 | 0.0055 | 74 W | < | |
| 18+Ar | < | | 38 Sr | < | | 75 Re | < | |
| 19+K | 1.48 | 0.06 | 39 Y | < | | 76 Os | < | |
| 20+Ca | 2.70 | 0.08 | 40+Zr | < | | 77 Ir | < | |
| 21 Sc | < | | 41+Nb | < | | 78 Pt | < | |
| 22+Ti | <2e | 0.0024 | 42 Mo | < | | 79 Au | < | |
| 23 V | < | | 44 Ru | < | | 80 Hg | < | |
| 24+Cr | 0.0135 | 0.0051 | 45 Rh | < | | 81+Tl | 0.858 | 0.046 |
| 25+Mn | 0.709 | 0.042 | 46 Pd | < | | 82+Pb | 0.179 | 0.018 |
| 26+Fe | 83.22 | 0.19 | 47 Ag | < | | 83 Bi | < | |
| 27+Co | 0.0292 | 0.0085 | 48+Cd | 0.520 | 0.036 | 90 Th | < | |
| 28+Ni | 0.0217 | 0.0074 | 49 In | < | | 92 U | < | |
| | | | 50 Sn | < | | 94+Pu | < | |
| | | | 51 Sb | <2e | 0.0082 | 95 Am | < | |

| SumBe..F | Light Elements | Noble Elements | Lanthanides |
|----------|----------------|----------------|-------------|
| 4 Be | 0 | 44 Ru | 57 La |
| 5 B | 0 | 45 Rh | 58 Ce |
| 6 C | 0 | 46 Pd | 59+Pr |
| 7 N | 0 | 47 Ag | 60 Nd |
| 8 O | 0 | 75 Re | 62 Sm |
| 9 F | 0 | 76 Os | 63 Eu |
| | | 77 Ir | 64+Gd |
| | | 78 Pt | 65+Tb |
| | | 79 Au | 66 Dy |
| | | | 67 Ho |
| | | | 68+Er |
| | | | 69 Tm |
| | | | 70 Yb |
| | | | 71 Lu |

KnownConc= 0 REST= 0 C/S= 0
 Sum Conc's before normalisation to 100% : 88.5 %

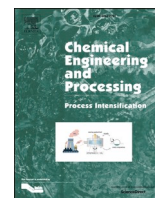
OBR. 2

Konec dokumentu



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering and Processing - Process Intensification

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cep

Implementation of electrocoagulation for reduction of Zn in an outlet stream from waste incineration plant

Pavel Krystynik^{a,b,*}, Petr Kluson^{c,f}, Pavel Masin^d, Michal Syc^c, Josef Jadrny^e, Zuzana Krusinova^{b,f}

^a Faculty of Environment, University of J. E. Purkyne in Usti nad Labem, Pasteurova 3632/15, 40096, Usti nad Labem, Czech Republic

^b Institute of Hydrodynamics of the Czech Academy of Sciences, Pod Patankou 30/5, 16612 Prague 6, Czech Republic

^c Institute of Chemical Process Fundamentals, Czech Academy of Sciences, Rozvojova 135/2, 160 00 Prague, Czech Republic

^d Dekonta a.s., Dretovice 109, 27342, Stehelceves, Czech Republic

^e Faculty of Environmental Technology, University of Chemistry and Technology, Technicka 3, 166 28 Prague, Czech Republic

^f Faculty of Science, Institute of Environmental Studies, Charles University in Prague, Benatska 2, 120 00 Prague, Czech Republic

ARTICLE INFO

Keywords:

Electrocoagulation
Zn removal
Full scale
Municipal incineration plant
Iron electrodes

ABSTRACT

The paper is focusing on the full-scale operation of electrocoagulation for Zn removal from wastewater with origin in a municipal incineration plant. The process was custom designed for continuous full-scale operation. Total capacity of the process varied between 1200 and 1400L/h. This was achieved by two simultaneous electrocoagulation cells operated in parallel. Residual concentrations of Zn in the treated water were consistently lower than 0.5 mg/L during the testing period. Residual concentrations of Zn and other accompanying contaminants were reduced below the desired limits (current limit for Zn in outlet water is 1.5 mg/L). The process cost was critically assessed. The electricity consumption for the operation of electrocoagulation cells is 0.75–1.1 kWh/m³ of purified water. A more significant expense is the consumption of electrode cartridges. The service life of electrode cartridges with a plate thickness of 5 mm is about 1 200 m³ of water/electrode pack, which represents a cost of around 0.6–1 EUR/m³ out of total 1.6 EUR/m³ of purified water. Waste incineration plants usually produce their own electricity therefore technologies like electrocoagulation become affordable and competitive.

1. Introduction

The presence of toxic metals in water represents a significant environmental problem, the solution of which has been permanently the subject of an extensive research effort. The paper presents the full-scale application of electrochemical coagulation for the removal of metals from process water of acid ash leaching in the waste incineration plant. The plant is a highly efficient cogeneration source, with an average annual capacity of 96 000 t of waste for energy. This waste produces heat for approx. 13 000 households (i.e. approx. 650 TJ of heat). This can replace the burning of roughly 30 million m³ of natural gas. Its own turbines (3.5 MW + 1 MW) produce electricity for the operation of the entire incinerator technology and also supply 13 GWh of electricity to the public grid, which is the annual consumption of approximately 3 000 households. On the other hand, incineration of this kind of waste is

obviously much more environment-non-friendly compared to natural gas. Burning the municipal waste causes release of various contaminants in flue gas and solid residue. That contamination must be treated within the incineration plant prior leaving the facility. This incineration plant focuses on the use of municipal waste for the production of heat, hot water and electricity for households and companies in the nearest neighborhood via its combustion. As mentioned at the beginning, the facility treats approx. 96 000 tons of municipal waste annually and can meet the demands of approx. 20% inhabitants in the city with 100 000 people.

Dominating contaminant is primarily Zn. Secondarily residuals of As, Pb and other metals can also be detected in the process water. Removal of organic compounds from acid leachate via electrocoagulation coupled with electro-Fenton [1], or individually [2,3], has been described in the past. On the other hand, its application for heavy metals removal in such

Abbreviations: EC, electrocoagulation; WWTP, wastewater treatment plant.

* Corresponding author at: Faculty of Environment, University of J. E. Purkyne in Usti nad Labem, Pasteurova 3632/15, 40096, Usti nad Labem, Czech Republic.

E-mail address: pavel.krystynik@ujep.cz (P. Krystynik).

<https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109368>

Received 9 December 2022; Received in revised form 27 March 2023; Accepted 30 March 2023

Available online 2 April 2023

0255-2701/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

an incineration plant technology has not yet been reported.

The technology of electrocoagulation is based on the controlled electrochemical dissolution of sacrificial metal electrodes by application of an electric current. This results in metallic ions release into the solution, the electrode is consumed and interacts with hydroxyl anions to form hydroxides that bind and adsorb the dissolved toxic metals [4,5]. Electrocoagulation has been successfully tested for the removal of many toxic metals – cadmium, zinc [6], manganese, copper [7], strontium, cesium [8], cobalt [9], mercury [10], vanadium [11], boron [12,13] or arsenic [14,15], in a laboratory scale. Various electrodes, their combinations or alloys were tested, especially iron and combined iron + aluminum electrodes, as well as aluminum, copper and magnesium alloys [16–18]. Xu et al. focused on the removal of cadmium, zinc and manganese and showed that greater efficiency can be achieved with iron electrodes rather than with aluminum or combined (Fe-Al and Al-Fe) electrodes [6]. Similar conclusions were reached also in the case of mercury [19], copper [7] organic matter and turbidity [20,21] and especially for hexavalent chromium [22]. Dermentzis et al., 2011 successfully tested the removal of Ni, Cu, Zn and Cr⁶⁺ from real wastewater from the electroplating plant with a concentration of individual metals in the order of hundreds of mg/l [23]. High removals of COD were also reported [24,25].

Electrocoagulation has great potential for industrial use, mainly due to the simplicity of this technology, ease of operation, and relatively low electricity requirements [26,27]. The process has been successfully applied on treatment of various industrial effluents. Sometimes in combination with other methods, however, still in lab-scale [28–31]. In case of waste incineration plants where electricity is produced from burning of waste, EC represents perfect and affordable technology. Not only that electricity is free in such kind of facility but also incineration plant receives payments for treatment of waste. That makes the process environment-friendly with great potential to broader use in similar industrial enterprises. It can be used to remove metal ions, colloidal particles and soluble inorganic pollutants from water [5].

This paper aims to report on full-scale operation of electrocoagulation for removal of Zn from water coming out of waste incineration plant. Before implementation of EC, the process water was additionally treated with membrane technology. Due to high salinity of the treated water, membranes are very easily clogged and the process is unprofitable. To the best of our knowledge, operation of EC in such industrial facility at such scale has not been reported yet. Full scale operation of electrocoagulation was introduced by Li et al. The authors report on positive effect of electrocoagulation for removal of ammonia nitrogen at WWTPs [32]. Some other recent studies reflecting larger scales of electrocoagulation operation and studies focusing on continuous Zn removal are summarized in the Table 1:

1.1. Brief description of fly ash processing and motivation for the EC full scale operation

The municipal waste that is processed in the incineration plant also contains substances that may have dangerous properties. A modern incinerator disposes of these dangerous components and its technology separates approximately 100 tons of toxic metals per year from the original amount of municipal waste received. These metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) are converted into stable and insoluble forms (metals, oxides, hydroxides, sulfides) in the incinerator technology and are transferred to a secure hazardous waste landfill. This virtually eliminates the possibility of contamination of the groundwater under the landfills, which is an alarming danger in the future for localities depositing municipal waste in poorly secured facilities. Disposing of hazardous waste may also be very expensive for the company.

In near future EU will undoubtedly rely on a circular economy, which is based on better use of ever-decreasing resources, both by households and by manufacturing and by industrial enterprises. According to this principle, products that stop working should not end up in a landfill. The

Table 1
Recent studies reporting on operation of electrocoagulation in larger scales.

| Treated effluent | Targeted contaminants | Removal efficiency | Refs. |
|---|---|--|-------|
| Natural municipal wastewater | Color, turbidity, suspended solids, COD, phosphorus | 86–99.5%, 100%, 88.5–91%, 60.8–36.5%, 94.5–96% | [33] |
| Opium pharmaceutical wastewater | COD, color, TDS, TSS | 64%, 60%, 61%, 50% | [34] |
| Dairy animal manure | Phosphorus | 79.3% | [35] |
| Printing wastewater | COD, color | 81.9–88.9%, 95.8–98.6% | [36] |
| Microalgae effluent | Chlorella vulgaris | 85% | [37] |
| Moquette industry wastewater | COD, TSS, PVAc, TDS, electric conductivity | 90.4%, 91.3%, 93.9%, 59.7% and 72.6% | [38] |
| Metallurgical industry wastewater | Turbidity, TSS, Al, Cr, Zn, COD | 96%, 92%, 87%, 99.9%, 99.6%, 96% | [39] |
| Leather production wastewater | COD, TDS, TSS, electric conductivity | 92.84%, 37.97%, 53.57%, 33.58% | [40] |
| Artisanal wastewater | Cr, P, COD, Turbidity | > 90% | [41] |
| Marigold wastewater | TOC, P | 76%, 83% | [42] |
| Surface water | NOM (DOC) | < 54.7% | [43] |
| Geothermal water | SiO ₂ , As | > 90% | [44] |
| Surface water | Turbidity | 98.28–99.52% | [45] |
| Continuous operation of EC for Zn removal | | | |
| Food waste digestate | P, COD, range of metals | 87.7%, 33.2%, presence in sludge confirmed | [46] |
| Roofing rainwater | N-NH ₃ , P, COD, heavy metals | > 90%, > 90%, 40%, > 90% | [47] |
| Electroplating wastewater | Ni, Zn, Cu | 98.9%, 97.4%, 96.6% | [48] |

materials from which they are made should be further used to the maximum extent, either as by-products or recovered substances. The acid extraction of metals from fly ash is a critical step for recovering elements. The efficiency of Zn extraction is primarily influenced by redox potential, pH value and chemical speciation of elements. The efficiency of Pb extraction is mainly influenced by the presence of sulfates and fluorides in the system. The efficiency of Cu extraction is influenced by the pH value, redox potential, presence of less noble metals (e.g. Fe) in the system [49,50]. The current efficiency of the extraction process is highly variable due to significant unpredictability in the composition of inputs and a number of other factors that affect efficiency. Estimations of various metals extractability and recovery has been discussed in the study made by Syc et al [51].

The incineration plant, where municipal waste combustion takes place, is equipped with the technology of acid extraction of fly ash using technological water from the first stage of the wet flue gas scrubber. A mixture of fly ash from the boiler section and electrostatic precipitators is extracted. The extraction takes place at an approximate L/S ratio (liquid to solid) of 3, at pH≈3.5, for 2 h.

The extracted ash is then dehumidified on a belt filter and fed as a waste stream to the slag management. An elemental composition of fly ash is always absolutely dependent on the composition of incinerated waste and it “constantly varies”. The acidic post-extraction water is led to the cleaning process of the technological wastewater treatment plant prior its discharging and still contains measurable amounts of Zn in range of units of mg/L. Further treatment of this water was originally meant to lead towards possible recovery of Zn via its electrochemical deposition. This was, however, thoroughly tested in a laboratory and it did not reveal desired economic feasibility. Therefore, considering the effectivity of electrocoagulation in removal of dissolved metals, EC unit was designed, developed and implemented based on previously gained knowledge to control outlet concentration in order to meet actual legal regulations [15,52,53].

The “treatment” step in Fig. 1 consists of three consecutive methods

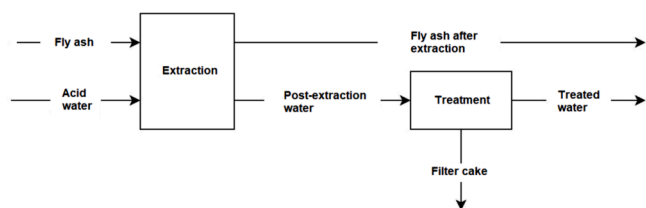


Fig. 1. Simplified scheme of acid extraction.

for removal of metallic ions from post-extraction water – addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2S , FeCl_3 + flocculant. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is used for neutralization of pH to prevent formation of H_2S and hydrogen-sulfides by Na_2S . Na_2S is used in the second step for removal of toxic metals from post-extraction of heavy metals (Hg, Pb, Cd, Ni, Co, Zn). The third step consists of flocculant and FeCl_3 addition to support precipitation and separation of heavy metals sulfides. Before the development and implementation of the EC discussed in this paper, this was the last step of water treatment resulting in residual concentration of Zn in the range of units of mg/L.

2. Experimental procedure

2.1. EC development and legal regulations

It must be emphasized that the employed EC units have been developed for the reduction of Zn and other possible contaminants in outlet stream of water in a particular waste incineration plant. The development was based on our previous general experiences with electrocoagulation technology in laboratory and pilot-scale [15,52–54]. Before the implementation in the full-scale operation, EC was tested in the laboratory and also in the container unit on contaminated site.

During launching and optimization of the technology, some typical problems were observed (unstable flow rate, consecutive clogging of pumps, bad communication between the technology and control panel, approval by authorities etc.). Also, detailed operation procedure documentation must have been prepared prior full integration of the new unit into existing technology.

Therefore, appropriate measures were taken for elimination of these negative phenomena. All the problems were fortunately solved out and the data presented here contained results obtained in an uninterrupted period of successful operation after setting up optimized process parameters.

Electrocoagulation was then successfully applied as the fourth step of the treatment to achieve the residual concentration of Zn below 1 mg/L. (Regulation No. 401/2015 Coll. on indicators and values of permissible pollution of surface water and wastewater, requirements for permits for discharge of wastewater into surface waters and into sewers, and sensitive areas) [55]. Original limit for Zn during the testing period was 2.1 mg/L. Current limit for Zn was updated by changes 445/2021 Coll. to a value 1.5 mg/L [56]. It is evident that implementation of EC is ready for hypothetical future tightening and the unit was designed towards the limit of 0.5 mg/L.

The sequence of coagulation methods with EC implemented as fourth stage of treatment is given on Fig. 2.

2.2. Description of EC unit

The used electrocoagulation consists of five cells in parallel connection. The cell is made of cylindrical PVC tube with diameter 200 mm and length 1 200 mm equipped with conical bottom and inlet of water. The electrodes are made of mild steel sheets (7 anodes, 7 cathodes) with dimensions of $960 \times 100 \times 6$ mm. Electrodes are connected in parallel so the applied current spread out between all electrode sheets

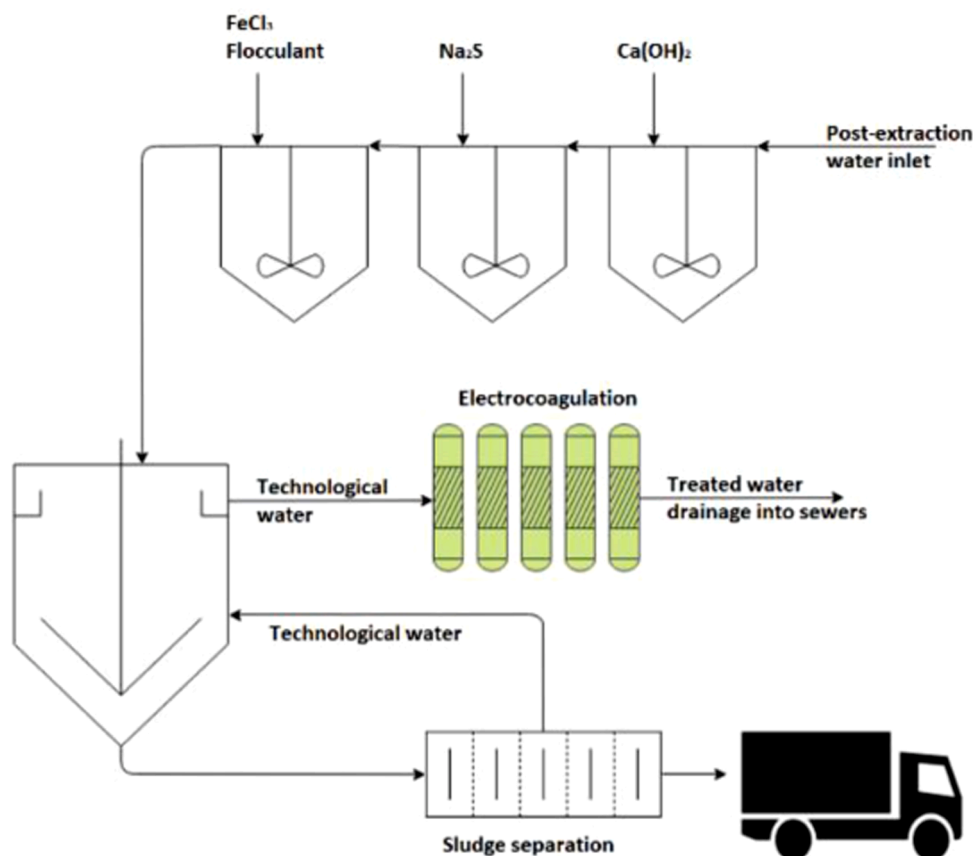
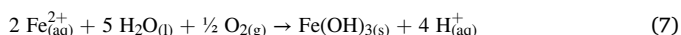
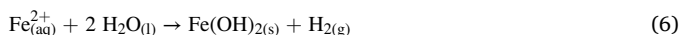
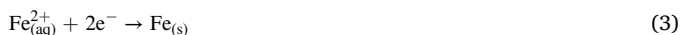


Fig. 2. Implementation of electrocoagulation for removal of Zn from post-extraction water.

uniformly. Arrangement of monopolar parallel electrodes was similar to the one used in one of our previous studies [53], schematically shown in [57]. Based on the electrode pack dimensions and weight, flow rate, current input and consumption limit 92% can be estimated that the lifetime of the electrode pack is about 1 280 m³ of treated water which theoretically corresponds to more than 1 000 h.

Simplified electrochemical reactions occurring during electrocoagulation process can be described as follows [5,58,59]:



The cells are designed for the flowrate in range of 500 to 1 200 L/h and every electrode pack is connected to power supply (EA-PSI-9080-120-2U) with the current input range 0–120 A and corresponding voltage 0–80 V. Water is pumped with a diaphragm pump from a technological water tank (6 m³). The pipe system is equipped with a series of automatic T-valves enabling several options: (i) flow of treated water; (ii) flow of flushing water or regeneration media; (iii) closing up the cell. Two cells operate simultaneously and two are spares (they are used when the other cells need to be regenerated etc.). The fifth cell is extra one for an unexpected failure of any cell during operation and

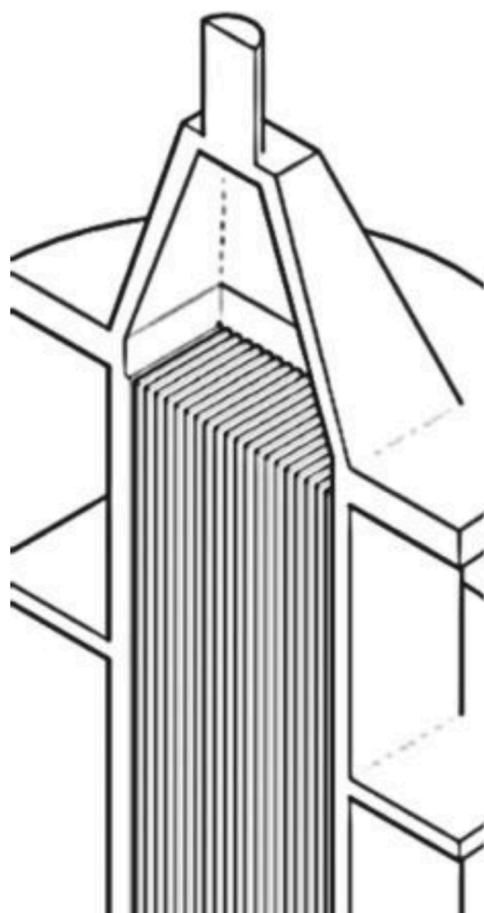


Fig. 3. Schematic arrangement of electrodes in the cell.

“waits” in a stand-by mode.

On the outlet of EC cells, a fast-mixing tank (180 L) is placed for nucleation of Fe flocs generated during dosing. During nucleation the slow growth of flocs and intensive contact with treated water can be observed. In the 2 m³ slow mixing tank aggregation and floc growth into larger aggregates takes place. This tank is also enriched of anionic flocculant dosing in order to enhance separation of flocs via sedimentation that occurs in the sedimentation tank (35 m³). Sedimentation tank is equipped with ultrasound probe that monitors the height of sludge suspension (interface of clean water and sludge suspension). Once maximum height is achieved, a sludge pump is turned on for the sludge disposal. The technology is fully automated and can be operated via PLC touchscreen which enables operation of every element in the full-scale technology.

3. Process operation

3.1. Process monitoring

Two cells were operated simultaneously with applied current input of 50 A and the water flow varied between 600 and 700 L/h through each EC cell. Left part of Fig. 6 displays the flow rate through the cells with periodical regeneration of electrode pack using fresh 8% HCl solution (this solution is being used during the acid extraction of fly ash) and pressurized stream of water. Regeneration is being performed after electrode surface is passivated and this phenomenon is accompanied with voltage drop (right side of Fig. 6).

The course of voltage during the operation of individual electrocoagulation cells is shown in the right part of Fig. 6. It can be seen that the voltage ranged mostly between 1.4 and 2 V, which was due to the high conductivity of the treated water, reaching average values of 130–140 mS/cm. First seven days, cells EC 1 and EC 2 were under operation. EC 2 and EC 3 were operated during the next seven days and the last two days EC 2 and EC 4 were under operation. EC 2 was operated during the entire testing period while other cells must have been switched off and cleaned manually due to higher rate of clogging – the reason may be uniform flow provided by diaphragm pumps through the cells. These types of pumps do not reveal unvarying flow and pulses of compressed air may cause undesired changes in flow uniformity that may be responsible for higher rate of clogging. Placement of EC 2 may seem to be beneficial to eliminate undesired pulses. This would probably not happen with centrifugal pumps; however, these are not suitable for highly saline waters. The data were collected through datalogger (Ultrasonic transit-time flowmeter) and every 96 points of collected data correspond to one day of operation (data were collected every 15 min).

3.2. Analyses

Total and residual concentrations of metallic ions were determined by microwave plasma-atomic emission spectrometry (Agilent 420 MP-AES, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). The long-term average pH value was in the range 2.5–4.5, with conductivity oscillating between 130 and 140 mS/cm (maximum up to 160 mS/cm), the temperature of treated water varied between 15 and 19 C. pH and conductivity were controlled with a multi-parameter probe which also enabled temperature monitoring (WTW Multi 3620, WTW s.r.o., Prague, Czech Republic).

3.3. Process results

The process efficiency evaluation was based on the concentration difference of Zn between input and output (purified) water samples. Samples were collected at points shown in Fig. 4. Sampling of water entering the process was performed in the storage tank, and purified water samples were taken from the slow mixing tank. To determine the content of dosed Fe from the electrocoagulation cells, samples were

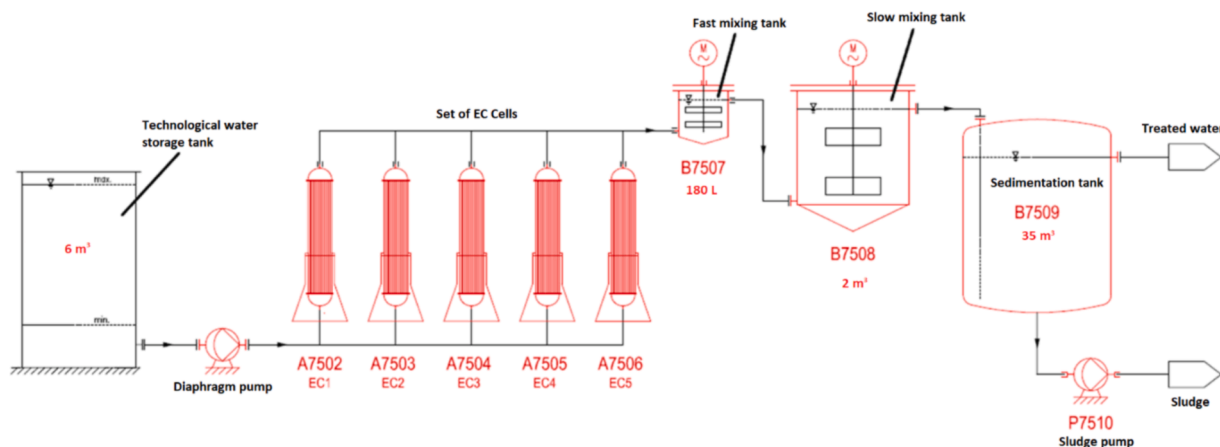


Fig. 4. Scheme of full-scale process.



Fig. 5. Detailed picture of EC cells.

taken in the fast-mixing tank. All three samples were taken simultaneously every 12 h.

For analyses, 100 mL of a sample was always collected, followed by acidification of 1–2 mL of conc. HNO₃. Samples from the slow mixing tank were filtered through a filter paper before acidification.

Fig. 7 shows the course of Fe dosed from the electrode cartridges to the treated water. For the first 5 days, the concentrations were approximately constant between 40 and 50 mg/L. Then EC 1 was switched off and EC 3 was switched on and the Fe concentration increased. Subsequently, there were repeated decreases in Fe

concentrations, which, however, did not drop below 20 mg/l. The minimum Fe dosing concentration was a subject of optimization prior launching full operation. It was set to Fe:Zn = 4:1 at minimum due to high salinity of water and other possible accompanying contaminants. The minimum dosing ratio was maintained during the entire period of operation. The decrease in concentrations was due to clogging of the electrode cartridges between their periodic regenerations.

The course of Zn concentrations at the inlet and outlet of the electrocoagulation line is shown in the left part of Fig. 8. Zn concentrations in treated water were consistently lower than 0.5 mg/L, except for the 13th day of operation, where Zn concentrations reached up to 1 mg/L. However, despite this fact, the limit of 2.1 mg/L Zn content in the treated water discharged into the sewerage system is safely met (This

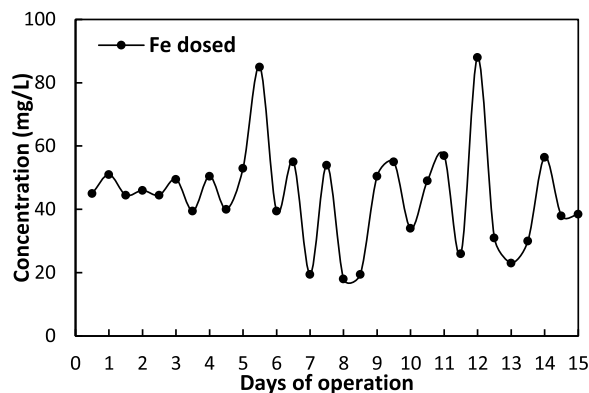


Fig. 7. Fe concentration in the fast-mixing tank, indicating its "dosing".

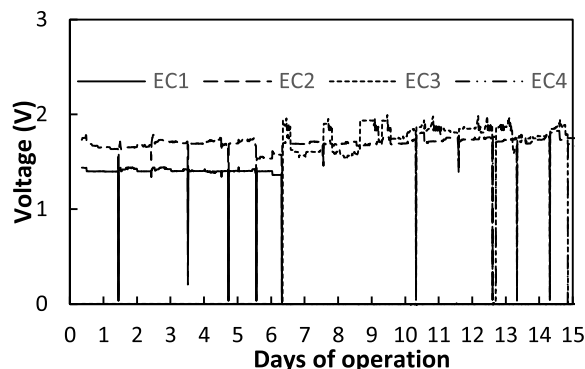
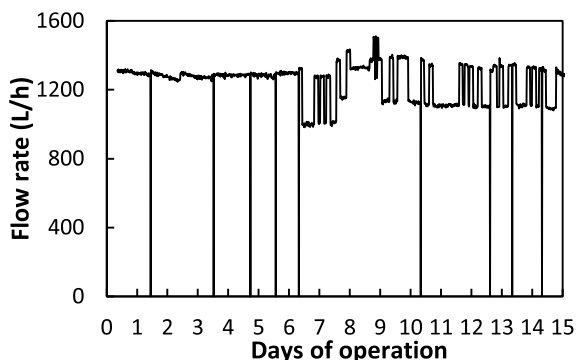


Fig. 6. Left – the course of flow rate during the testing; Right – the course of voltage during the testing.

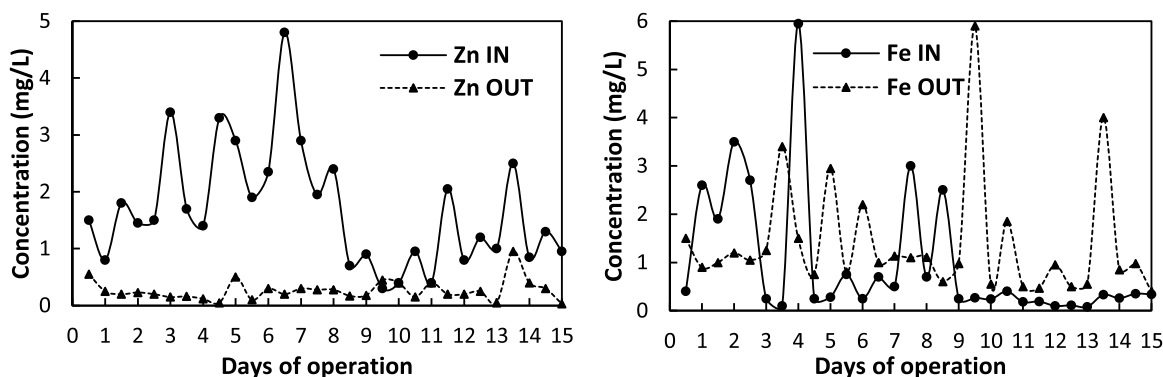


Fig. 8. Left – Inlet and residual concentration of Zn; Right – Inlet and residual concentrations of Fe.

limit was valid during the testing period. In the time of publication, the limit was tightened up – as discussed in the Section 2.1). The input concentrations of Zn are variable and depend on the type of waste incinerated, on the ash extraction regimes, etc.

It is obvious that typically more than 90% removal of Zn was achieved. Abdel-Shafy et al. treated electroplating wastewater in continuous mode with Zn removal efficiency achieving 97.4% with initial concentrations of Zn = 5 mg/L which is higher initial concentration than in our study; but much lower scale which makes the processes incomparable [48]. Xu J. et al. operated pilot-scale electrocoagulation combined with membrane bioreactor for the treatment of rainwater. The authors achieved 90% removal efficiency of heavy metals including Zn, however initial concentration of Zn was 0.2 mg/L which is much lower than reported here. Another issue is that the treated medium is of different character than process water therefore the results are incomparable too. Kuokkanen et al. conducted continuous electrocoagulation of metallurgical industry wastewater and achieved up to 96% of Zn removal (initial concentration 70.6 mg/L at 135 L/h). The design of the cell was different than from the cells used in this study (the cell was divided into several Sections with separate electrode pairs by settling space). The results look interesting; however, the operating cost look unrealistically low and long-term running results are missing [39].

Furthermore, the course of Fe concentrations at the inlet and outlet of the electrocoagulation line was compared, as shown in right part of Fig. 8. Residual concentrations of Fe mostly did not exceed 3 mg/L, in rare cases the concentrations increased up to 6 mg/L. The reason may be the worsened sedimentation of Fe flocs, which remain suspended. To eliminate this phenomenon, several types of anionic flocculants of different strengths, slow and fast mixing regimes, etc. have been tested. As obvious from both sides of Fig. 8, even relatively high residual Fe concentrations on the outlet did not result in residual concentration of Zn higher than 1 mg/L. That makes the technology ready and adaptable

for another toughening of current legal regulations [56]. It must also be noted that increase in Fe concentrations to the units of mg/L still meets limits for its discharge.

However, it must be considered that the sampling was carried out in a slow mixing tank and it can distort the result. It can be expected that the sedimentation tank with a volume of 35 m³ will provide sufficient results after completion of all technical modifications in order to enhance settlement efficiency. This is obvious from the Table 2, where results from 35 m³ sedimentation tank are presented. It is clear that not only Zn or Fe, but also other contaminants possibly present in treated water were reduced below desired legal limits. During the verification campaign of the electrocoagulation technology, 468 m³ of water was purified into which 18,720 g of Fe was released. 481 kWh of electricity was consumed for the operation of electrocoagulation cells. The high efficiency of metal removal from process waters and compliance with concentration limits is also proved by long-term weekly analyses of discharged waters, these values are given in Table 1. Weeks 0 and 1 can be considered weeks of daily data presentation (days 1–14), weeks 2–11 are upcoming weeks confirming correct setup of the technology. Standard deviations are usually within ±10% of measured values. Upcoming monthly average values of residual concentrations are presented in supplementary material.

Electricity consumption for the operation of electrocoagulation cells is 0.75–1.1 kWh/m³ of purified water. A more significant expense is the consumption of electrode cartridges. The service life of electrode cartridges with a plate thickness of 5 mm is cca 1 200 m³ of water, which represents a cost of around 0.6–1 EUR/m³ of purified water depending on dosing and flowrate. Total price estimation was based also on other inputting parameters that are relevant for treatment such as flocculant addition, regeneration of cells, maintenance works or sludge disposal. The process cost estimation is based on several items that can influence the total price of the treatment and these items are listed in the Table 3:

Table 2

Residual concentrations of monitored contaminants compared to their limits during weeks of testing and upcoming weeks. Samples collected from sedimentation tank.

| Parameter | As | Zn | Cr | Cd | Cu | Fe | Pb | Hg | F | Cl | SO ₄ | RAS | pH | Q |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|--------|------|------|-----------------|------|------|----------------|
| Unit | mg/L | | | | | | | | | | | g/L | | m ³ |
| Limit | 0.15 | 2.1 | 0.7 | 0.07 | 0.7 | 8 | 0.3 | 0.04 | 28 | 56 | 6.3 | 112 | 6–9 | 3000 |
| Max. | 0.13 | 0.76 | 0.13 | 0.04 | 0.19 | 5.84 | 0.05 | < 0.04 | 5.07 | 43.4 | 2.42 | 76.9 | 8.91 | 1367 |
| Week 0 | 0.05 | 0.39 | 0.08 | 0.02 | 0.07 | 1.31 | 0.05 | < 0.04 | 5.07 | 2.82 | 2.42 | 54.2 | 8.54 | 1139 |
| Week 1 | 0.05 | 0.28 | 0.08 | 0.02 | 0.12 | 5.84 | 0.05 | < 0.04 | 3.25 | 43.4 | 1.49 | 76.9 | 7.92 | 1131 |
| Week 2 | 0.13 | 0.28 | 0.08 | 0.02 | 0.11 | 1.35 | 0.05 | < 0.04 | 2.7 | 37.7 | 1.33 | 68.1 | 8.91 | 1282 |
| Week 3 | 0.1 | 0.22 | 0.11 | 0.04 | 0.19 | 0.98 | 0.05 | < 0.04 | 4.38 | 33.7 | 1.45 | 61.8 | 8.61 | 1367 |
| Week 4 | 0.08 | 0.76 | 0.07 | 0.04 | 0.13 | 1.04 | 0.05 | < 0.04 | 2.8 | 26.5 | 0.983 | 49.9 | 8.14 | 961.5 |
| Week 5 | 0.12 | 0.64 | 0.08 | 0.04 | 0.15 | 0.47 | 0.05 | < 0.04 | 2.82 | 39.1 | 1.8 | 72.1 | 7.39 | 961.5 |
| Week 6 | 0.04 | 0.69 | 0.07 | 0.01 | 0.08 | 0.98 | 0.05 | < 0.04 | 2.08 | 9.73 | 0.899 | 20.4 | 7.55 | 1269 |
| Week 7 | 0.08 | 0.58 | 0.13 | 0.02 | 0.15 | 1.26 | 0.05 | < 0.04 | 2.85 | 32.8 | 1.22 | 63 | 7.98 | 1295 |
| Week 8 | 0.12 | 0.59 | 0.09 | 0.02 | 0.13 | 0.68 | 0.05 | < 0.04 | 2.81 | 31.3 | 1.17 | 60.5 | 8.41 | 1324 |
| Week 9 | 0.09 | 0.38 | 0.13 | 0.04 | 0.14 | 0.78 | 0.05 | < 0.04 | 2.06 | 33.1 | 1.13 | 64.1 | 8.34 | 1360 |
| Week 10 | 0.11 | 0.64 | 0.10 | 0.04 | 0.17 | 0.74 | 0.05 | < 0.04 | 2.63 | 38.2 | 1.95 | 69.1 | 8.5 | 1154 |
| Week 11 | 0.05 | 0.70 | 0.11 | 0.02 | 0.10 | 0.98 | 0.05 | < 0.04 | 2.81 | 26.7 | 1.13 | 50.4 | 8.25 | 1256 |

The amount of electrocoagulation sludge produced varies between 0.28 and 0.4 kg/m³ of treated water. The great advantage of EC application in waste incineration plant is an autonomous production of electricity via waste processing towards energy. This makes the process competitive because the cost of electricity is usually the dominating parameter in determination of procedural price. The process of electrocoagulation is still successfully operating and it has not stopped since testing period reported in this paper.

Another technology that is focused on Zn removal from fly ash acid leachate is FLUREC method which is based on acid leaching of fly ash, solidification of metals using Zn powder and solvent extraction of Zn from residual leachate. Method is suitable for high Zn leachate [60,61]. Tang et.al. were focused on Zn removal from leachate using selective extractions and adsorption techniques and achieved about 70% on Zn recovery from treated solution [62]. The authors report on high selectivity and put a significant attention to economic and environmental aspect of the Zn removal and recovery [63]. The process can also be combined with electrolytic deposition of Zn with high recovery efficiency [64]. Another method is based on the rules of coordination chemistry using specific organic solvents that can provide high selectivity for only specific metallic ions [65]. Some authors also compared methods of chemical leaching with bioleaching and results showed that bioleaching can provide an interesting selectivity for toxic elements [66]. Simpler method using just phosphoric acid and electrodeposition was also reported as feasible method for obtaining high yield of Zn (95–97%) [67].

These methods certainly represent interesting approaches of Zn removal from fly-ash acid leachate. However, application of these extraction methods would require high investments and significant modification of the current process of acid leachate treatment. Current state of technology (as briefly introduced at the end of Section 1.1.) would not allow to implement such methods to the operation procedure. The assignment was to develop and implement a technology for treatment of residual concentration of Zn and potentially other elements that can be easily integrated in the current technology. Electrocoagulation perfectly fitted that assignment. Its task is to control residuals that would leak from the current acid leaching treatment procedure and eliminate potential deflection that could possibly occur due to different composition of treated waste. Another task was to fulfill legal regulations that are expected to be tightened in the future and achieved results have shown that the electrocoagulation technology successfully fulfilled the required assignments and have been working efficiently.

4. Conclusions

The full-scale operation of electrocoagulation was thoroughly tested. It showed the strengths and weaknesses of the technology and provided a basic idea of the operating cost and profitability of the process. The results were compared with some of the relevant papers and it was shown that studies enabling comparison of performances are still infrequent due to the scale of the process described in this paper. The results show detailed data of two weeks of operation followed by three-months data given on weekly basis and supplemented with a one-year data average values (supplementary material). The process effectively reduced the Zn content to values below 1 mg/l, which meets well the desired limits of permissible water pollution. Other contaminants were reduced below the desired limits as well. Operating costs were calculated to be approx. 1.6 EUR/m³ and were determined via several items – fabrication of electrode cartridges, sludge treatment, flocculant and regeneration media. Electricity was not among items determining the operating cost because the facility produces energy via thermal treatment of municipal waste – this makes the process competitive due to the fact that electricity is not required to be purchased. It is important to note that the process unit has not stopped its operation since the testing reported in this paper.

Table 3
Process cost estimation.

| Unit | Amounts/m ³ | Price [EUR] |
|-----------------------|--------------------------|-------------|
| Energy for EC cells | 0.75–1.1 kWh | 0 |
| Total energy consumed | 11.4 kWh | 0 |
| Electrode pack | 1 pc/1000 m ³ | 0.8 |
| Flocculant | 4 g | 0.12 |
| HCl for regeneration | / | 0.1 |
| Sludge treatment | 0.4 kg | 0.2 |
| Indirect cost | / | 0.28 |
| Total | / | 1.60 |

Author contributions

P.Kr. and P.M. made conceptualization of the study and experimental plan. P.M. and J.J. supervised unit design and installation, P.Kr., P.M., Z. K. and J.J. performed experiments and evaluated data. P.Kl. and M.S. provided feedback on data evaluation, formal analysis. P.Kr. wrote original draft and other authors contributed with their comments. P.Kr. wrote the main part of revised manuscript, P.Kl. and P.M. provided feedback. All authors contributed with their inputs and comments and agreed for the paper to be published. All authors have read and agreed to the revised version of the manuscript. P.Kl., P.Kr. and M.S. administered project funding.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgment

The financial support of the Technology Agency of the Czech Republic (Project No. TH03030388) is gratefully acknowledged. Part of the work was financed via Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (Project No. 375 CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_048/0007435) and institutional support of the Czech Academy of Sciences (RVO:67985874).

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.cep.2023.109368.

References

- [1] J. Ding, M. Jiang, G. Zhao, L. Wei, S. Wang, Q. Zhao, Treatment of leachate concentrate by electrocoagulation coupled with electro-fenton-like process: efficacy and mechanism, *Sep. Purif. Technol.* 255 (2021), 117668, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117668>.
- [2] M. Afsharnia, H. Biglari, S.S. Rasouli, A. Karimi, M. Kianmehr, Sono-electrocoagulation of fresh leachate from municipal solid waste; simultaneous applying of iron and copper electrodes, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 472–484, <https://doi.org/10.20964/2018.01.22>.
- [3] D. Sivakumar, D. Shankar, B. Keerthana, K. Vasuki, Removal of toc and cod from municipal solid waste leachate using electrocoagulation cum aeration technique, *J. Chem. Pharm. Sci.* 9 (2016) 276–280.
- [4] M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D.L. Cocke, Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* 114 (2004) 199–210, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.08.009>.
- [5] M.Y. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, Electrocoagulation (EC) – science and applications, *J. Hazard. Mater.* 84 (2001) 29–41, [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00176-5).

- [6] L. Xu, G. Cao, X. Xu, S. Liu, Z. Duan, C. He, Y. Wang, Q. Huang, Simultaneous removal of cadmium, zinc and manganese using electrocoagulation: influence of operating parameters and electrolyte nature, *J. Environ. Manag.* 204 (2017) 394–403, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.020>.
- [7] E. Gatsios, J.N. Hahladakis, E. Gidararakos, Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals, *J. Environ. Manag.* 154 (2015) 117–127, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.018>.
- [8] R. Kamaraj, S. Vasudevan, Evaluation of electrocoagulation process for the removal of strontium and cesium from aqueous solution, *Chem. Eng. Res. Des.* 93 (2015) 522–530, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.03.021>.
- [9] X. Li, L. Liu, Recent advances in nanoscale zero-valent iron/oxidant system as a treatment for contaminated water and soil, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106276>.
- [10] A. Shafaei, E. Pajootan, M. Nikazar, M. Arami, Removal of Co (II) from aqueous solution by electrocoagulation process using aluminum electrodes, *Desalination* 279 (2011) 121–126, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.070>.
- [11] R. Solís-Rodríguez, R. Pérez-Garibay, O. Alonso-González, D. Mendieta-George, A. Alvarado-Gómez, Vanadium removal by electrocoagulation with anodes of zinc, *J. Environ. Chem. Eng.* (2022) 10, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108082>.
- [12] H. Särkkä, M. Vepsäläinen, M. Sillanpää, Natural organic matter (NOM) removal by electrochemical methods - A review, *J. Electroanal. Chem.* 755 (2015) 100–108, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.07.029>.
- [13] M. Chen, O. Dollar, K. Shafer-Peltier, S. Randtke, S. Waseem, E. Peltier, Boron removal by electrocoagulation: removal mechanism, adsorption models and factors influencing removal, *Water Res.* 170 (2020), 115362, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115362>.
- [14] L.S. Thakur, P. Mondal, Simultaneous arsenic and fluoride removal from synthetic and real groundwater by electrocoagulation process: parametric and cost evaluation, *J. Environ. Manag.* 190 (2017) 102–112, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.053>.
- [15] P. Krystynik, D.N. Tito, Key process parameters affecting performance of electrocoagulation, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* (2016), <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.03.022>.
- [16] M.K. Kim, T. Kim, T.K. Kim, S.W. Joo, K.D. Zoh, Degradation mechanism of perfluorooctanoic acid (PFOA) during electrocoagulation using Fe electrode, *Sep. Purif. Technol.* 247 (2020), 116911, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116911>.
- [17] R. Krishna, B. S. Bhuvaneshwari, F. Majeed, S.P. A. Development and applicability of aluminium - copper alloy electrodes for dairy effluent treatment, *SSRN Electron. J.* 48 (2022), 102915, <https://doi.org/10.2139/ssrn.4065596>.
- [18] A. Dura, C.B. Breslin, Electrocoagulation using aluminium anodes activated with Mg, In and Zn alloying elements, *J. Hazard. Mater.* 366 (2019) 39–45, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.094>.
- [19] C.P. Nansue-Njiki, S.R. Tchamango, P.C. Ngom, A. Darchen, E. Ngameni, Mercury (II) removal from water by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 1430–1436, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.042>.
- [20] S.N. Ashraf, J. Rajapakse, L.A. Dawes, G.J. Millar, Impact of turbidity, hydraulic retention time, and polarity reversal upon iron electrode based electrocoagulation pre-treatment of coal seam gas associated water, *Environ. Technol. Innov.* 23 (2021), 101622, <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101622>.
- [21] M. Kobya, E. Gengec, E. Demirbas, Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 101 (2016) 87–100, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.11.012>.
- [22] I. Zongo, J.P. Leclerc, H.A. Maïga, J. Wéthé, F. Lapique, Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: a comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes, *Sep. Purif. Technol.* 66 (2009) 159–166, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.11.012>.
- [23] K.K. Dermentzis, A. Christoforidis, E. Valsamidou, Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation, *Int. J. Environ. Sci.* 1 (2011) 697–710, <https://doi.org/10.6088/ijessi.00105020001>.
- [24] A. Dehdar, A. Reza Rahmani, G. Azarian, R. Jamshidi, S. Moradi, Removal of furfural using zero gap electrocoagulation by a scrap iron anode from aqueous solution, *J. Mol. Liq.* 367 (2022), 120368, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120368>.
- [25] D. Djajasmita, A.B.Lubis Sutrisno, I. Darmawan Ma'mur, S.T. Pratiwi Danurrendra, F. Rusgiyanto, F.A. Nugroho, P.T. Prihartini Aryanti, High-efficiency contaminant removal from hospital wastewater by integrated electrocoagulation-membrane process, *Process. Saf. Environ. Prot.* 164 (2022) 177–188, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.05.071>.
- [26] I. Heidmann, W. Calmano, Removal of Cr(VI) from model wastewaters by electrocoagulation with Fe electrodes, *Sep. Purif. Technol.* 61 (2008) 15–21, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.09.011>.
- [27] G. Jing, S. Ren, S. Pooley, W. Sun, P.B. Kowalczyk, Z. Gao, Electrocoagulation for industrial wastewater treatment: an updated review, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 7 (2021) 1177–1196, <https://doi.org/10.1039/D1EW00158B>.
- [28] P.V. Nidheesh, A. Kumar, D. Syam Babu, J. Scaria, M. Suresh Kumar, Treatment of mixed industrial wastewater by electrocoagulation and indirect electrochemical oxidation, *Chemosphere* 251 (2020), 126437, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126437>.
- [29] S. Sediqi, A. Bazargan, A. Mirbagheri, Consuming the least amount of energy and resources in landfill leachate electrocoagulation, *Environ. Technol. Innov.* 22 (2021), 101454, <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101454>.
- [30] M. Morozeski, M.M. Bonomo, L.D. Rocha, I.D. Duarte, E.R.L. Zanezi, H.C. Jesus, M. N. Fernandes, S.T. Matsumoto, Landfill leachate sludge use as soil additive prior and after electrocoagulation treatment: a cytological assessment using CHO-k1 cells, *Chemosphere* 158 (2016) 66–71, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.054>.
- [31] M. Al-Shannag, Z. Al-Qodah, K. Bani-Melhem, M.R. Qtaishat, M. Alkasrawi, Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: kinetic study and process performance, *Chem. Eng. J.* 260 (2015) 749–756, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.035>.
- [32] L. Li, G. Qian, L. Ye, X. Hu, X. Yu, W. Lyu, Research on the enhancement of biological nitrogen removal at low temperatures from ammonium-rich wastewater by the bio-electrocoagulation technology in lab-scale systems, pilot-scale systems and a full-scale industrial wastewater treatment plant, *Water Res.* 140 (2018) 77–89, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.04.036>.
- [33] L. Smoczyński, S. Kalinowski, H. Ratnaweera, M. Kosobucka, M. Trifescu, K. Pieczulis-Smoczyńska, Electrocoagulation of municipal wastewater - a pilot-scale test, *Desalin. Water Treat.* 72 (2017) 162–168, <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20654>.
- [34] A. Ansari, M.M. Khoram, D. Nematollahi, G. Azarian, E. Niknam, A. Khalaj, A comprehensive study on opium pharmaceutical wastewater treatment in laboratory and semi-industrial scales, *J. Water Process Eng.* 44 (2021), 102353, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102353>.
- [35] X. Zhang, H. Lin, B. Hu, A pilot-scale study of electrocoagulation on phosphorus removal from animal manure and the economic analysis, *Biosyst. Eng.* 219 (2022) 205–217, <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2022.05.005>.
- [36] N.T. Thuy, N.X. Hoan, D. Van Thanh, P.M. Khoa, N.T. Tai, P.Q.H. Hoang, N.N. Huy, Application of electrocoagulation for printing wastewater treatment: from laboratory to pilot scale, *J. Electrochem. Sci. Technol.* 12 (2021) 21–32, <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00444>.
- [37] S. Lucakova, I. Branyikova, S. Kovacicova, J. Masojidek, K. Ranglova, T. Branyik, M.C. Ruzicka, Continuous electrocoagulation of *Chlorella vulgaris* in a novel channel-flow reactor: a pilot-scale harvesting study, *Bioresour. Technol.* 351 (2022), 126996, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126996>.
- [38] H. Ehsani, N. Mehrdadi, G. Asadollahfardi, G.N. Bidhendi, G. Azarian, Continuous electrocoagulation process for pretreatment of high organic load moquette industry wastewater containing polyvinyl acetate: a pilot study, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 102 (2022) 2260–2276, <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1753716>.
- [39] V. Kuokkanen, M. Kuokkanen, I. Hynynen, T. Kuokkanen, Electrocoagulation treatment of metallurgical industry wastewater – A laboratory scale batch and pilot scale continuous study, *Hydrometallurgy* 202 (2021), 105596, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105596>.
- [40] A. Ali, I.A. Shaikh, N.A. Abbasi, N. Firdous, M.N. Ashraf, Enhancing water efficiency and wastewater treatment using sustainable technologies: a laboratory and pilot study for adhesive and leather chemicals production, *J. Water Process Eng.* 36 (2020), 101308, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101308>.
- [41] A. Loukanov, N. El Allaoui, A. Omor, F.Z. Elmadani, K. Bouayad, S. Nakabayashi, Large-scale removal of colloidal contaminants from artisanal wastewater by bipolar electrocoagulation with aluminum sacrificial electrodes, *Results Chem.* 2 (2020), 100038, <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2020.100038>.
- [42] M. Damaraju, D. Bhattacharyya, T.K. Panda, K.K. Kurilla, Marigold wastewater treatment in a lab-scale and a field-scale continuous bipolar-mode electrocoagulation system, *J. Clean. Prod.* 245 (2020), 118693, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118693>.
- [43] S.T. McBeath, M. Mohseni, D.P. Wilkinson, Pilot-scale iron electrocoagulation treatment for natural organic matter removal, *Environ. Technol.* 41 (2020) 577–585, <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1505965> (United Kingdom).
- [44] E.K. Mroczek, D. Graham, L. Bacon, Removal of arsenic and silica from geothermal fluid by electrocoagulation, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019), 103232, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103232>.
- [45] E. Afiatun, H. Pradiko, E. Fabian, Turbidity reduction for the development of pilot scale electrocoagulation devices, *Int. J. GEOMATE* 16 (2019) 123–128, <https://doi.org/10.21660/2019.56.4682>.
- [46] M. Reilly, A.P. Cooley, B. Richardson, D. Tito, M.K. Theodorou, Electrocoagulation of food waste digestate and the suitability of recovered solids for application to agricultural land, *J. Water Process Eng.* 42 (2021), 102121, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102121>.
- [47] J. Xu, X. Du, W. Zhao, Z. Wang, X. Lu, L. Zhu, Z. Wang, H. Liang, Roofing rainwater cleaner production using pilot-scale electrocoagulation coupled with a gravity-driven membrane bioreactor (EC-GDMBR): water treatment and energy efficiency, *J. Clean. Prod.* 314 (2021), 128055, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128055>.
- [48] H.I. Abdel-Shafy, R.M.M. Morsy, M.A.I. Hewehy, T.M.A. Razek, M.M.A. Hamid, Treatment of industrial electroplating wastewater for metals removal via electrocoagulation continuous flow reactors, *Water Pract. Technol.* 17 (2022) 555–566, <https://doi.org/10.2166/wpt.2022.001>.
- [49] H. Li, G. Marie, Pulsed stirring for energy efficiency improvements during electrodialytic extraction of As, Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn from municipal solid waste incineration fly ash and air pollution control residue, *Sep. Purif. Technol.* 290 (2022), 120835, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120835>.
- [50] Y. Wei, S. Liu, R. Yao, S. Chen, J. Gao, T. Shimaoka, Removal of harmful components from MSWI fly ash as a pretreatment approach to enhance waste recycling, *Waste Manag.* 150 (2022) 110–121, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.06.041>.
- [51] M. Šyc, A. Krausová, P. Kameníková, R. Šomplák, M. Pavlas, B. Zach, M. Pohořelý, K. Svoboda, M. Punčochář, Material analysis of Bottom ash from waste-to-energy

- plants, *Waste Manag.* 73 (2018) 360–366, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.045>.
- [52] P. Krystynik, P. Masin, Z. Krusinova, P. Kluson, Application of electrocoagulation for removal of toxic metals from industrial effluents, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 (2018) 1–6, <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2074-3>.
- [53] P. Krystynik, P. Masin, Z. Krusinova, P. Kluson, Ecologically non-invasive decontamination of natura 2000 locality from old deposits of hexavalent chromium and bivalent nickel by modular electrocoagulation combined with ca(OH)₂ addition, *Water* 12 (2020) 1–13, <https://doi.org/10.3390/w12102894> (Switzerland).
- [54] D.N. Tito, P. Krystynik, P. Kluson, Notes on process and data analysis in electrocoagulation-The importance of standardisation and clarity, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 104 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.02.011>.
- [55] Ministry of the interior of the Czech Republic, Legal code No. 401/2015, (2015) 64. aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/ViewFile.aspx?type=c&id=15968.
- [56] Ministry of the Interior of the Czech Republic, Legal code No. 445/2021, (2021) 16. <http://ftp.aspi.cz/opispdf/2021/200-2021.pdf>.
- [57] P. Krystynik, P. Kluson, D.N. Tito, Water treatment process intensification by combination of electrochemical and photochemical methods, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 94 (2015), <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.01.004>.
- [58] H.A. Moreno C, D.L. Cocke, J.A. Gromes, P. Morkovsky, J.R. Parga, E. Peterson, C. Garcia, Electrochemical reactions for electrocoagulation using iron electrodes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2275–2282, <https://doi.org/10.1021/ie8013007>.
- [59] B.K. Zaied, M. Rashid, M. Nasrullah, A.W. Zularisam, D. Pant, L. Singh, A comprehensive review on contaminants removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation process, *Sci. Total Environ.* 726 (2020), 138095, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138095>.
- [60] J. Fellner, J. Lederer, A. Purgar, A. Winterstetter, H. Rechberger, F. Winter, D. Laner, Evaluation of resource recovery from waste incineration residues - The case of zinc, *Waste Manag.* 37 (2015) 95–103, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.10.010>.
- [61] M.J. Quina, E. Bontempi, A. Bogush, S. Schlumberger, G. Weibel, R. Braga, V. Funari, J. Hyks, E. Rasmussen, J. Lederer, Technologies for the management of MSW incineration ashes from gas cleaning: new perspectives on recovery of secondary raw materials and circular economy, *Sci. Total Environ.* 635 (2018) 526–542, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.150>.
- [62] J. Tang, M. Su, Q. Wu, L. Wei, N. Wang, E. Xiao, H. Zhang, Y. Wei, Y. Liu, C. Ekberg, B.M. Steenari, T. Xiao, Highly efficient recovery and clean-up of four heavy metals from MSWI fly ash by integrating leaching, selective extraction and adsorption, *J. Clean. Prod.* 234 (2019) 139–149, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.198>.
- [63] J. Tang, M. Su, H. Zhang, T. Xiao, Y. Liu, Y. Liu, L. Wei, C. Ekberg, B.M. Steenari, Assessment of copper and zinc recovery from MSWI fly ash in Guangzhou based on a hydrometallurgical process, *Waste Manag.* 76 (2018) 225–233, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.040>.
- [64] S. Schlumberger, Neue technologien und möglichkeiten der behandlung von rauchgasreinigungsrückständen im sinne eines nachhaltigen ressourcenmanagements, KVA-Rückstände Der Schweiz Der Rohst. Mit Mehrwert. (2010) 194–202.
- [65] A.M. Wilson, P.J. Bailey, P.A. Tasker, J.R. Turkington, R.A. Grant, J.B. Love, Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 123–134, <https://doi.org/10.1039/c3cs60275c>.
- [66] V. Funari, J. Mäkinen, J. Salminen, R. Braga, E. Dinelli, H. Revitzer, Metal removal from Municipal Solid Waste Incineration fly ash: a comparison between chemical leaching and bioleaching, *Waste Manag.* 60 (2017) 397–406, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.07.025>.
- [67] E. Rudnik, Recovery of zinc from zinc ash by leaching in sulphuric acid and electrowinning, *Hydrometallurgy* 188 (2019) 256–263, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.07.006>.

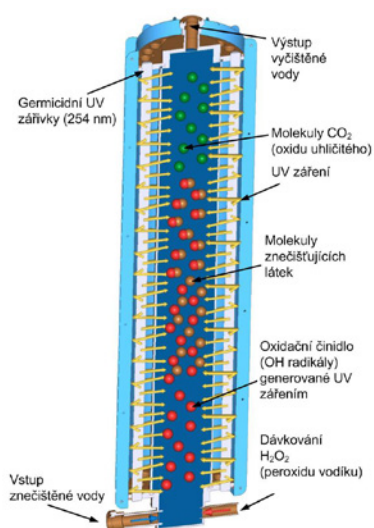
ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD METODOU FOTOCHEMICKÉ OXIDACE ZA POUŽITÍ H₂O₂/UVC



PRINCIP

Při fotochemické oxidaci H₂O₂/UVC dochází k rozkladu H₂O₂ působením UV záření (o vlnové délce 254 nm) za vzniku hydroxylových radikálů. Ty jsou schopné rozložit většinu organických látek. Reagují s rozpuštěnými organickými kontaminanty v sérii navazujících řetězových reakcí za tvorby méně toxických reakčních intermediátů až na cílové netoxické oxidační produkty CO₂ a H₂O.

V případě rozkladu substituovaných uhlovodíků vznikají také příslušné minerální kyseliny nebo soli.



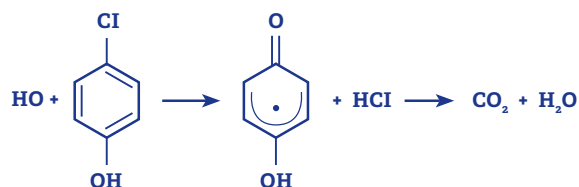
Schematické znázornění principu fotochemické H₂O₂/UVC oxidace

POPIS

Kontejnerová jednotka „RECHEBA“ je vybavena dvěma fotoreaktory. Každý fotoreaktor se sestává z křemenné trubice o délce 1200 mm a průměru 153 mm, která je obklopena dvaceti nízkotlakými germicidními UV zářivkami o výkonu 36 W. Kontaminovaná voda je čerpána ze zásobní nádrže do rozvodného potrubí, prochází směšovacím elementem, kam je vstříkován H₂O₂, a poté vstupuje do spodní části fotoreaktoru, v němž je ozařována a po opuštění reaktoru se vrací zpět do zásobní nádrže.

Celý proces cirkulace čištěné vody je vícekrát opakován, dokud nedojde k poklesu kontaminace na požadované limity. Vstupní část fotoreaktoru sestává ze série plastových sít, pro zajištění rovnoměrného toku ozařovanou reakční zónou reaktoru. Plášť reaktoru je vyroben z nerezové oceli pro zajištění ochrany obsluhy před únikem UV záření a zajištění maximální odrazivosti záření zpět do křemenné trubice.

Maximální průtok kontaminované vody reakční zónou je 35 l/min, což odpovídá době zdržení kontaminované vody v reakční zóně 38 s. Celý proces lze naprogramovat v ovládacím PLC panelu (nastavení času ozařování a dávkování H₂O₂) a průběh čištění včetně sběru dat poté probíhá plně automaticky.



Příklad rozkladné fotochemické reakce

Hlavní výhody technologie

- Vysoká účinnost při odstraňování obtížně rozložitelných organických látek
- Zcela automatizovaný proces, vyžaduje pouze občasnou kontrolu
- Ve vyčištěné vodě nezůstávají rezidua chemikálií a lze ji vypouštět přímo do recipientu
- Na jeden m³ vyčištěné vody vychází spotřeba elektrické energie 5 až 10 kWh a dávkování peroxidu vodíku je od 2 do 10 l, dle obsahu vstupního znečištění vody
- Zařízení neprodukuje žádné odpady (nasyčené sorbenty, kaly, apod.)

Potenciální omezení

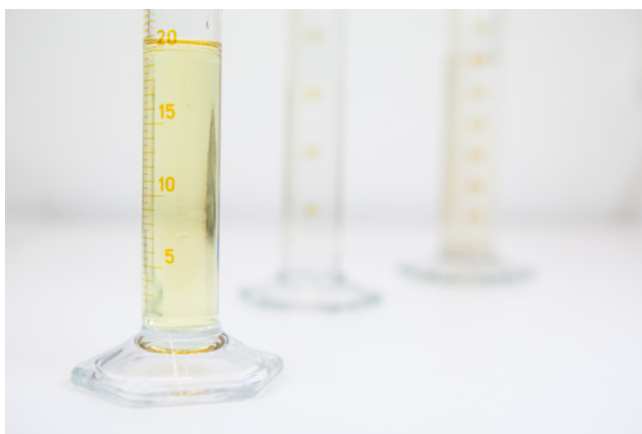
- Kontejnerové zařízení „RECHEBA“ má maximální denní kapacitu 5 m³ znečištěných vod
- Kontaminanty musí být dokonale rozpuštěné ve vodě, v případě fáze či pevných suspendovaných částic je nutné zařadit stupeň předúpravy surové kontaminované vody
- V případě koncentrace iontů Fe²⁺ a Mn²⁺ > 10 mg/l je nutná jejich separace
- Některé organické kontaminanty mohou snižovat intenzitu UV záření

Služby a produkty

- Laboratorní a poloprovozní testy pro ověření účinnosti fotochemické H₂O₂/UVC oxidace při čištění odpadních vod
- Návrh a dodávka provozního zařízení pro čištění odpadních vod fotochemickou H₂O₂/UVC oxidací, včetně předúpravy vody
- Pronájem mobilního zařízení RECHEBA pro využití u zákazníka
- Monitoring dekontaminačního procesu, analýzy vzorků

Informace pro posouzení použitelnosti technologie

- Druh a koncentrace kontaminantu v čištěné vodě
- Požadovaná kapacita zařízení
- Maximálně přípustná úroveň obsahu kontaminantů ve vypouštěné vodě

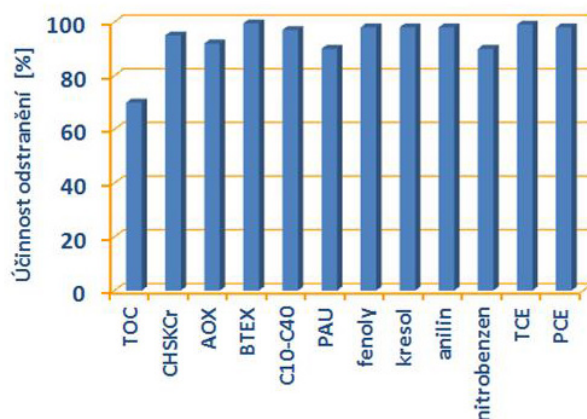


REFERENČNÍ PROJEKT

V rámci provozního ověření byla fotochemická oxidační jednotka „RECHEBA“ použita k čištění tří různých typů kontaminovaných vod. Počáteční úroveň kontaminace ve vodě z lokality č. 1 dosahovala 2,2 mg/l BTEX, 16,9 mg/l C₁₀ – C₄₀, 5,49 mg/l fenolů, a 3,7 mg/l TOC.

Ve vodě z lokality č. 2 byl obsažen benzen (57,4 mg/l), anilin (12,9 mg/l) nitrobenzen (120,8 mg/l) a voda z lokality č. 3 obsahovala 55,3 mg/l TOC a 305,6 mg/l chlorovaných etylenů.

Při výkonu jednotky 120 l/hod bylo dosaženo průměrné účinnosti odstranění vybraných kontaminantů: 70 % pro TOC, 95 % pro CHSKCr, 99,5 % pro BTEX, 98 % pro fenoly, 97 % pro C₁₀ – C₄₀, 92 % pro AOX. Reziduální obsah TOC (nejvýše 4 mg/l) je způsoben stabilními oxidačními meziprodukty, které již nebylo možné rozložit.



Průměrně dosažené účinnosti odstranění kontaminantů

AOX-adsorbovatelné organicky vázané halogeny,

BTEX: benzen, toluen, etylbenzen, xylen,

C₁₀ – C₄₀: vyjadřuje ropné látky uhlovodíkových frakcí o počtu 10 až 40 atomů uhlíku

CHSKCr: chemická spotřeba kyslíku titrací K₂Cr₂O₇,

TCE: trichlorethylen

TOC: celkový organický uhlík

PAU: polyaromatické uhlovodíky

PCE: tetrachlorethylen

POUŽITELNOST, VÝHODY A OMEZENÍ

Technologie fotochemické H₂O₂/UVC oxidace je určena k čištění vod obsahujících široké spektrum organických látek, včetně perzistentních organických polutantů, které jsou konvenčními technologiemi odstraňovány obtížně a s nízkými účinnostmi.

Kontejnerové zařízení pro fotochemickou H₂O₂/UVC oxidaci „RECHEBA“ má denní provozní kapacitu 5 m³ a je možné jej okamžitě instalovat na libovolnou lokalitu. Toto zařízení je vhodné zejména pro čištění odpadních vod z maloobjemových farmaceutických, chemických, potravinářských a jiných provozů.