

**SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE**  
**MATERIÁLOVOTECHNOLOGICKÁ FAKULTA SO SÍDLOM V TRNAVE**

**Ing. Juraj Michálek**

**Autoreferát dizertačnej práce**

**Štúdium progresívnych oxidačných metód odstraňovania nebezpečných  
látok**

**na získanie akademického titulu:** doktor („philosophiae doctor“, v skratke „PhD.“)

**v doktorandskom študijnom programe:** Integrovaná bezpečnosť

**v študijnom odbore:** 8.3.5. bezpečnosť a ochrana zdravia pri práci

**Forma štúdia:** denná

**Miesto a dátum:** Trnava, dňa 31.5.2023

**Dizertačná práca bola vypracovaná na**

Ústave integrovanej bezpečnosti Materiálovotechnologickej fakulty so sídlom v Trnave Slovenskej technickej univerzity v Bratislave.

**Predkladateľ:**           **Ing. Juraj Michálek**  
Ústav integrovanej bezpečnosti  
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave  
Slovenská technická univerzita v Bratislave  
Botanická 49  
917 24 Trnava

**Školiteľ:**               **prof. Ing. Maroš Soldán, PhD.**  
Ústav integrovanej bezpečnosti  
Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave  
Slovenská technická univerzita v Bratislave  
Botanická 49  
917 24 Trnava

**Oponenti:**               .....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....

**Autoreferát bol rozoslaný: dňa 31.05.2023**

**Obhajoba dizertačnej práce sa bude konať dňa .....**

**o .....h.**

**na** Ústave integrovanej bezpečnosti, Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave, Botanická 49 , 917 24 Trnava

.....  
prof. Ing. Miloš Čambál, CSc.  
dekan Materiálovotechnologickej fakulty STU

## OBSAH

ÚVOD .....	2
1 CIELE PRÁCE.....	3
2 VÝSLEDKY A DISKUSIA .....	4
2.1 SEM-EDX analýza .....	4
2.2 FT-IR analýza .....	6
2.3 Stanovenie odstránenia a mineralizácie fenolu jednotlivými procesmi .....	9
2.3.1 UV fotolýza fenolu.....	9
2.3.2 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> proces odstránenia fenolu .....	11
2.3.3 Foto-Fentonov proces odstránenia fenolu s využitím Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> formy klinoptilolitu 14	
2.3.4 Foto-Fentonov proces odstránenia fenolu s využitím magnetického klinoptilolitu 16	
2.3.5 Foto-Fentonov proces odstránenia fenolu s využitím kompozitu goethit/klinoptilolit .....	18
2.4 Zhodnotenie a porovnanie vybraných procesov odstraňovania fenolu .....	20
3 PRÍNOSY DIZERTAČNEJ PRÁCE .....	21
ZÁVER .....	23
ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV .....	25
SÚHRN .....	29
ABSTRACT .....	30

## ÚVOD

Voda je nevyhnutná pre existenciu všetkých foriem života. V rastúcou populáciou, urbanizáciou a industrializáciou dochádza k čoraz väčšiemu znečisťovaniu vôd. Priemyselné odpadové vody obsahujú veľké množstvo chemických látok, pričom sa dostávajú kolobehom vody do všetkých vodných zdrojov. Väčšina týchto látok sú vysoko toxické pre ľudí a zvieratá.

Čistenie odpadových vôd je veľmi dôležitou úlohou ľudstva, pričom by sa mali využívať také technológie, ktoré sú čo najviac environmentálne prijateľné. Využíva sa niekoľko konvenčných metód na čistenie odpadových vôd z rôznych priemyselných odvetví, ako sú adsorpcia, filtrácia, koagulácia, biologické čistenie, atď. Niektoré z týchto postupov však nie sú úplne účinné kvôli vysokej stabilite niektorých kontaminantov. V súčasnosti je vysokým predmetom záujmu využívanie progresívnych oxidačných metód vzhľadom na ich vysokú účinnosť odstraňovania organických kontaminantov. Tieto metódy využívajú vysokú oxidačnú schopnosť hydroxylových radikálov ( $\text{HO}^\bullet$ ). Organické látky sa vo vodnom prostredí po aplikácii týchto procesov mineralizujú, pričom v konečnom dôsledku vznikajú menej toxické produkty ako oxid uhličitý, voda a anorganické zlúčeniny. Výhodami používania týchto metód sú vysoké reakčné rýchlosti, neselektivita a dokážu súčasne odstraňovať rôzne chemické látky.

Uvedená práca sa zaoberá využitím vybraných progresívnych oxidačných metód pre odstraňovanie fenolu, ktorý sa veľmi často vyskytuje v odpadových vodách z priemyslu. Pre uskutočnenie experimentov sa zostrojila UV-C komora, ktorú je možné univerzálne využiť pre fotooxidačné procesy. Táto práca konkrétne porovnáva UV fotolýzu, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  proces a heterogénne foto-Fentonove procesy s využitím rôznych katalyzátorov. Na prípravu katalyzátorov sa využil dodaný zeolit – klinoptilolit od spoločnosti Zeocem, a.s. z Nižného Hrabovca. Tento materiál sa vyznačuje špecifickými vlastnosťami, ako napríklad iónová vymeniteľnosť, pórovitosť a tepelná stabilita. V heterogénnych Fentonových procesoch sa využívajú rôzne formy kovov (najmä železa) spolu s peroxidom vodíka pre odstraňovanie organických látok. Hlavným cieľom tejto práce je vytvoriť a porovnať rôzne typy Fe foriem nanosené na slovenskom klinoptilolite, ktorý slúži nielen ako nosič malých častíc železa, ale zároveň má potenciál navýšiť účinnosť odstraňovania kontaminantu, pretože poskytuje priestor pre naviazanie kontaminantu na jeho povrchu pre následnú oxidáciu.

## 1 CIELE PRÁCE

Hlavným cieľom dizertačnej práce je odstránenie modelového vodného roztoku vybraného kontaminantu (fenolu) pomocou vybraných fotooxidačných progresívnych oxidačných metód, pričom sa použili rôznymi metódami pripravené Fe formy zeolitu – klinoptilolitu z Nižného Hrabovca.

Plnenie hlavného cieľa sa realizovalo nasledovnými čiastkovými cieľmi:

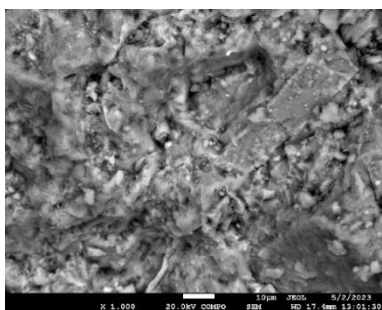
- návrh a konštrukcia UV-C komory pre fotooxidačné procesy,
- príprava kalibračnej krivky pre analytické stanovenie modelového kontaminantu – fenolu,
- predúprava východiskového materiálu (klinoptilolitu),
- úprava predupraveného klinoptilolitu na rôzne Fe formy,
- využitie vybraných AOPs: UV fotolýza, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a heterogénne foto-Fentonove procesy pre odstránenie a mineralizáciu fenolu,
- sledovanie vplyvu parametrov: počiatočná koncentrácia kontaminantu, počiatočné pH, koncentrácia H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a množstvo katalyzátora.
- posúdenie účinnosti odstraňovania fenolu a jeho mineralizácie vybranými AOPs,
- určenie optimálnych podmienok jednotlivých AOPs a zhodnotenie výsledkov.

## 2 VÝSLEDKY A DISKUSIA

### 2.1 SEM-EDX analýza

Na SEM-EDX analýzu sa použil mikroskop JOEL JSM 7600 F, ktorý je vybavený EDX detektorom Oxford Instruments X-MAX 50. Topografia všetkých vzoriek sa pozorovala pri urýchľovacom napätí 20 kV a vzdialenosti približne 17,5 mm. Chemické zloženie katalyzátorov sa stanovilo (pomocou EDX) s využitím softvéru INCA pri 1000 násobnom zväčšení vybraného spektra.

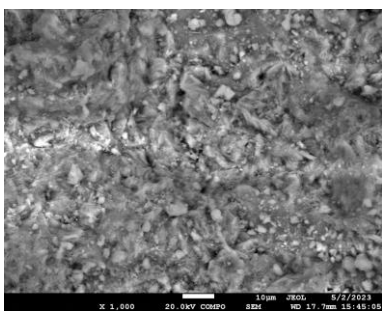
Použitím EDX analýzy sa zistilo zloženie samotného klinoptilolitu, ktorý podľa obrázku 1 obsahuje najmä kyslík, kremík a hliník. Atómový pomer Si/Al možno na základe sledovaného povrchu stanoviť na 4,98.



Prvok	Hm. %	At. %
O	52,35	66,65
Na	0,91	0,81
Mg	0,37	0,31
Al	6,46	4,88
Si	33,50	24,29
K	2,74	1,43
Ca	2,08	1,06
Fe	1,58	0,58

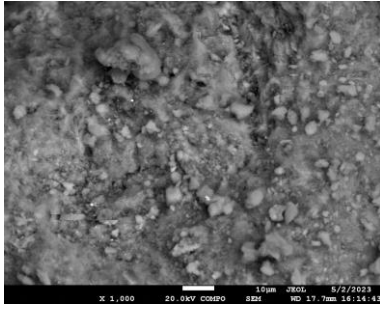
Obr. 1 EDX analýza klinoptilolitu

Povrchy a chemické zloženie  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  foriem klinoptilolitu možno pozorovať na obrázkoch 2 a 13. Na základe nameraných údajov možno pozerať zníženie obsahu Na, čo bolo pravdepodobne spôsobené výmenou  $Na^+$  katiónov za  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ . Zmeny v prípade zvýšenia obsahu železa možno pozorovať len v malom množstve oproti samotnému klinoptilolitu.



Prvok	Hm. %	At. %
O	58,18	71,62
Na	0,28	0,24
Mg	0,34	0,27
Al	4,81	3,51
Si	32,01	22,44
K	1,52	0,76
Ca	0,97	0,47
Fe	1,90	0,67

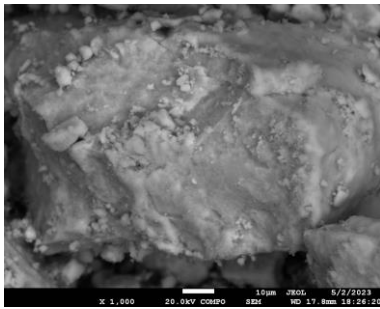
Obr. 2 EDX analýza klinoptilolitu  $Fe^{3+}$ -K



Prvok	Hm. %	At. %
O	58,26	71,75
Na	0,32	0,27
Mg	0,30	0,24
Al	5,00	3,65
Si	31,47	22,07
K	1,67	0,84
Ca	0,83	0,41
Fe	2,16	0,76

Obr. 3 EDX analýza klinoptilolitu Fe<sup>2+</sup>-K

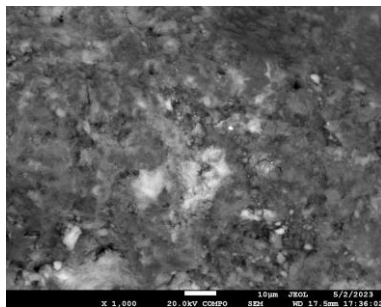
Na samotných magnetické časticiach, ktoré sa pripravovali tým istým spôsobom ako v prípade prípravy magnetického klinoptilolitu sa potvrdilo, že ide o oxid železa, prípadne zmes týchto oxidov. Ako uvádza Oliveira et al. (2004), podľa ktorého sa častice pripravovali, malo by sa jednáť o zmes FeO a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na základe atómového zloženia uvedeného povrchu (obrázok 4), ktorý má Fe/O pomer približne 2:3, možno konštatovať, že ide práve o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Prvok	Hm. %	At. %
O	29,16	58,97
Fe	70,84	41,03

Obr. 4 EDX analýza magnetických častíc FeOx

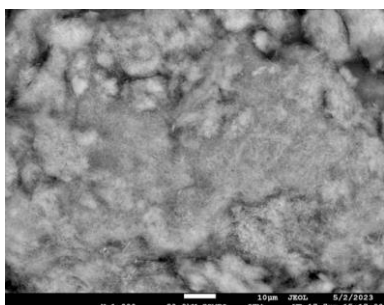
Pri magnetickom klinoptilolite možno pozorovať výraznejšie navýšenie podielu železa (obrázok 5) oproti samotnému klinoptilolitu. Svetlejšie miesta boli na základe EDX pripísané väčšiemu zastúpeniu Fe, čo potvrdzuje, že na východiskový materiál (klinoptilolit) sa podarilo zachytiť oxidy železa.



Prvok	Hm. %	At. %
O K	53,51	68,96
Na	1,88	1,69
Mg	0,36	0,31
Al	4,73	3,61
Si	28,60	21,00
K	1,40	0,74
Ca	1,26	0,65
Fe	8,25	3,05

Obr. 5 EDX analýza Mag-K

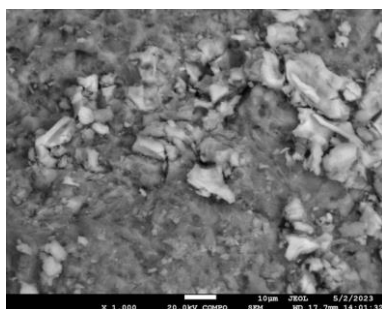
Na obrázku 6 možno pozorovať povrch a chemické zloženie goethitu pripraveného rovnakým spôsobom ako kompozit goethit/zeolit. Z obrázku 47 je zrejmé, že sa jedná o oxid železa a na základe jeho atómového Fe/O pomeru možno konštatovať, že sa môže jednať o FeO(OH) a teda goethit.



Prvok	Hm. %	At. %
O	42,36	71,95
Fe	57,64	28,05

Obr. 6 EDX analýza goethitu

Na katalyzátore Mag-K (obrázok 7) možno pozorovať najvýraznejší zvýšenie podielu železa v klinoptilolite oproti ostatným upraveným vzorkám. Z pôvodného množstva železa na samotnom klinoptilolite (0,58 %) sa tento podiel navýšil na hodnotu 4,39 % v skúmanom spektre daného povrchu. Svetlé častice na povrchu charakterizujú prítomnosť železa.



Prvok	Hm. %	At. %
O	51,14	68,56
Mg	0,41	0,36
Al	5,08	4,03
Si	23,95	18,29
K	7,02	3,85
Ca	0,98	0,52
Fe	11,43	4,39

Obr. 7 EDX analýza kompozitu goethit/zeolit

Na základe topografie a stanovenia chemického (elementárneho) zloženia povrchov skúmaných vzoriek možno potvrdiť, že došlo k navýšeniu podielu železa na upravovaných vzorkách klinoptilolitu.

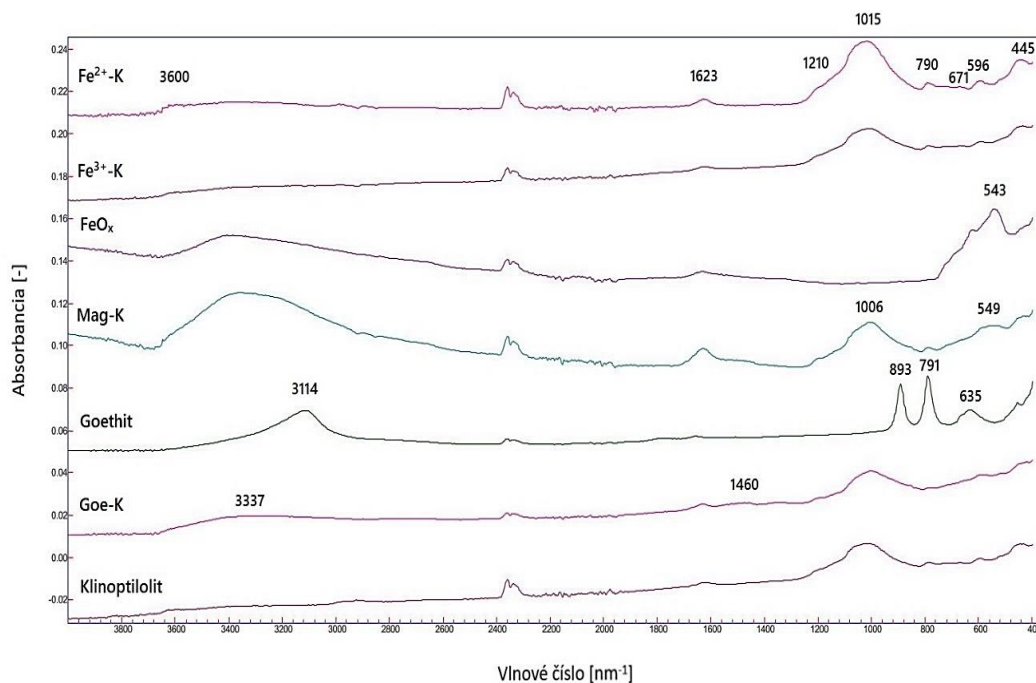
## 2.2 FT-IR analýza

Vzorky sa charakterizovali použitím metódy infračervenej spektroskopie. Spektrum sa získalo použitím FTIR spektrofotometra Varian 660 MidIRDual MCT/DTGS Bundle (obrázok). Jedná sa o vysokocitlivý FTIR spektrometer v prevedení duálneho usporiadania detektorov MCT/DTGS, ktorý disponuje diamantovým ATR GladiATR. Rozsah analýzy bol v rozmedzí vlnových dĺžok 400 – 4000 cm<sup>-1</sup>. Infračervené (IČ) spektrum analyzovanej vzorky



sa zmeralo 128-krát pri rozlíšení  $4\text{ cm}^{-1}$  pričom zaznamenané a vyhodnotené bolo pomocou Varian Resolutions Pro softwaru.

Na nasledujúcom obrázku sú zobrazené IČ spektrá pripravených vzoriek pre heterogénny foto-Fentonov proces odstraňovania modelového roztoku fenolu.



Obr. 8 spektrá vybraných katalyzátorov pre odstraňovanie fenolu

Ako uvádza Doula (2007), v IČ spektre klinoptilolitu možno pozorovať pri vlnočte okolo  $3600\text{ cm}^{-1}$  nevýrazný absorpčný pás zodpovedajúci premost'ujúcim OH skupinám vo väzbe  $\equiv\text{Al-OH-Si}\equiv$  a pripisujúci sa umiestneniu atómov vodíka na rôznych atómoch kyslíka v štruktúre. V IČ spektre ďalej možno pri vlnočte okolo  $3361\text{ cm}^{-1}$  pozorovať nevýrazný absorpčný pás funkčnej skupiny  $-\text{OH}$  zodpovedajúci valenčným vibráciám, pri  $1623\text{ cm}^{-1}$  absorpčný pás funkčnej skupiny  $\text{H-O-H}$  zodpovedajúci harmonickej vibrácii, slabý nevýrazný absorpčný pás pri  $1210\text{ cm}^{-1}$  možno priradiť vonkajším vibráciám  $\text{TO}_4$  ( $\text{T} = \text{Si}$  alebo  $\text{Al}$ ) a absorpčný pás pri  $1015\text{ cm}^{-1}$  zodpovedá valenčným vibráciám  $\text{T-O}$  (Alotaibi a Ismail, 2022). Absorpčný pás prítomný pri  $790\text{ cm}^{-1}$  zodpovedá symetrickým  $\text{O-T-O}$  valenčným vibráciám a pás pri  $596\text{ cm}^{-1}$  zodpovedá symetrickým  $\text{O-T-O}$  deformačným vibráciám. Vrcholy pri vlnočte okolo  $445\text{ cm}^{-1}$  a  $671\text{ cm}^{-1}$  možno priradiť deformačným vibráciám väzieb vo vnútri  $\text{TO}_4$  a symetrickým valenčným vibráciám voľnej tetraedrickej skupiny  $\text{TO}_4$ . Nevýrazný absorpčný pás pri  $525\text{ cm}^{-1}$  možno priradiť valenčným vibráciám označovaným ako „pore opening“ a  $721\text{ cm}^{-1}$  možno priradiť symetrickým valenčným vibráciám voľnej  $\text{TO}_4$  (rovnako

ako pás pri  $671\text{ cm}^{-1}$ ) (Doula, 2007). Absorpčný pás pre  $\text{-OH}$  skupinu v našom IČ spektre nie je dostatočne viditeľný v porovnaní s dátami iných autorov.

V IČ spektre goethitu možno pozorovať pri vlnočte  $3114\text{ cm}^{-1}$  charakteristický absorpčný pás O-H valenčných vibrácií oxyhydroxidov. Absorpčné pásy prítomné pri vlnočtoch okolo  $893$ ,  $791$  a  $635\text{ cm}^{-1}$  sú priradené charakteristickým vibráciám goethitu. Minimálne viditeľné absorpčné pásy okolo  $2900\text{ cm}^{-1}$  sa pripisujú C-H valenčným vibráciám v alkáne a pásy pri vlnočte okolo  $1400\text{ cm}^{-1}$  patria C-H deformačným vibráciám. Vzorka goethitu vykazuje okolo vlnočtu  $1654\text{ cm}^{-1}$  vibračné pásy adsorbovanej vody, avšak pík by mal byť viditeľný aj pri vlnočte okolo  $3400\text{ cm}^{-1}$  – ten však v našom IČ spektre nepozorujeme. Absorpčné pásy identifikované v spektre goethitu zodpovedajú výsledkom autorov Cui et al. (2013).

V IČ spektre vzorky, ktorá predstavuje zmes klinoptilolitu a goethitu, možno pozorovať niektoré absorpčné pásy charakteristické pre klinoptilolit a goethit. Pri vlnočte  $3337\text{ cm}^{-1}$  sa nachádza absorpčný pás charakteristický pre  $\text{-OH}$  valenčné vibrácie. Absorpčné pásy prítomné pri vlnočtoch  $1626$ ,  $1207$ ,  $1002$ ,  $794$  a  $594\text{ cm}^{-1}$  zodpovedajú funkčným skupinám popísaným pre klinoptilolit a pásy v rozsahu okolo  $1460\text{ cm}^{-1}$  zodpovedajú C-H deformačným vibráciám popísaným v goethite.

V IČ spektre magnetických častíc ( $\text{FeO}_x$ ) možno pozorovať výrazný pás prítomný pri  $543\text{ cm}^{-1}$ , ktorý možno priradiť  $\text{Fe-O-Fe}$ . (Wang et al. 2020).

Pri porovnaní IČ spektra magnetického zeolitu a zeolitu možno pozorovať, že poloha vrcholu absorpčného pásu spôsobená antisymetrickou valenčnou vibráciou Si-O v magnetickom klinoptilolite sa posunula z  $1015$  na  $1006\text{ cm}^{-1}$ , čo naznačuje, že ióny železa sú umiestnené v štruktúre zeolitu na vytvorenie väzby  $\text{Fe-O-Si}$ . (Wang et al. 2020) Pre magnetický klinoptilolit boli absorpčné pásy pri  $721$ ,  $671$  a  $596\text{ cm}^{-1}$  nahradené širokým pásmom pri  $549\text{ cm}^{-1}$ , zatiaľ čo pás pri  $445\text{ cm}^{-1}$  bol posunutý k nižším frekvenciám. V tomto systéme prítomnosť iónov železa v štruktúre zeolitu mení IČ spektrum v oblasti  $700 - 500\text{ cm}^{-1}$ . Viditeľné zmeny boli pozorované pre pásy súvisiace s vibráciami funkčnej skupiny  $\text{-OH}$  v oblasti  $3700 - 3000\text{ cm}^{-1}$ . Vo všeobecnosti, pásy pri  $3550 - 3680\text{ cm}^{-1}$  (pre klinoptilolit  $3600\text{ cm}^{-1}$ ) zodpovedajú premostujúcim OH skupinám vo väzbe  $\equiv\text{Al-OH-Si}\equiv$ . Zmiznutie týchto pásov pre magnetický klinoptilolit naznačuje, že tieto špecifické  $\text{-OH}$  väzby už kvôli zmenám v tejto štruktúre zeolitu nevibrujú. (Doula, 2007)

Pri porovnaní IČ spektra klinoptilolitu (hodnoty v zátvorke) s klinoptilolitom modifikovaným pomocou  $\text{Fe}^{2+}$  sú v spektrách pozorované charakteristické absorpčné pásy s miernym posunom niektorých píkov. Pre klinoptilolit s  $\text{Fe}^{2+}$  možno v spektre pozorovať píky pri vlnočtoch  $1016$  ( $1015$ )  $\text{cm}^{-1}$  (asymetrické valenčné vibrácie),  $791$  ( $790$ )  $\text{cm}^{-1}$  (symetrické

valenčné vibrácie), 597 (596)  $\text{cm}^{-1}$  (T-O väzba) a 446 (445)  $\text{cm}^{-1}$ . Aj napriek tomu, že rozdiel v IČ spektrách nie je jednoznačne viditeľný, začlenenie  $\text{Fe}^{2+}$  do štruktúry zeolitu možno pozorovať bledožltým sfarbeným klinoptilolitu, ktorý je primárnym dôkazom začlenenia iónov železa do danej štruktúry. (Nezamzadeh-Ejhieh a Shahriari, 2011) Pri vzorke klinoptilolitu modifikovaného pomocou  $\text{Fe}^{3+}$  možno v IČ spektre pozorovať podobné zmeny pri absorpčných pásoch ako pri klinoptilolite modifikovanom pomocou  $\text{Fe}^{2+}$ , tzn. absorpčné pásy sú prítomné v porovnaní s klinoptilolitom a iba s miernym posunom.

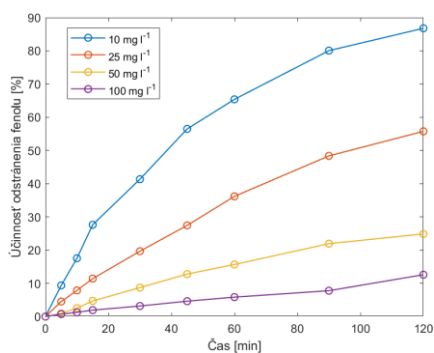
## 2.3 Stanovenie odstránenia a mineralizácie fenolu jednotlivými procesmi

### 2.3.1 UV fotolýza fenolu

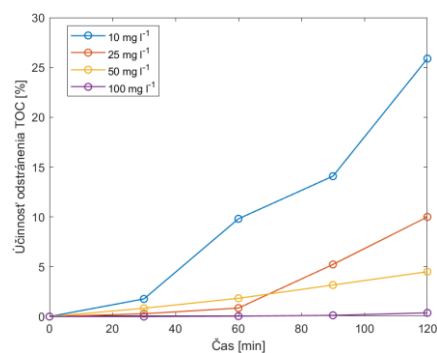
Pri UV fotolýze sa roztok fenolu vystavil iba samotnému UV-C žiareniu samotnej komory, ktorá sa skonštruovala pre potreby tejto dizertačnej práce.

#### Vplyv počiatkovej koncentrácie

Počiatková koncentrácia, ako jeden z hlavných parametrov degradácie fenolu sa sledovala pri hodnotách 10, 25, 50 100  $\text{mg l}^{-1}$ . Ako možno pozorovať z obrázku 9, samotná UV-C komora dokáže efektívne odstrániť fenol len pri nízkej počiatkovej koncentrácii (10  $\text{mg l}^{-1}$ ). So zvyšujúcou počiatkovou koncentráciou sa účinnosť znižuje a pri koncentrácii 100  $\text{mg l}^{-1}$  už dosahuje nízku účinnosť odstránenia.



Obr. 9 Vplyv počiatkovej koncentrácie na účinnosť odstránenia fenolu pomocou UV fotolýzy ( $\text{pH}_0 = 5,3$ )



Obr. 10 Vplyv počiatkovej koncentrácie na účinnosť odstránenia TOC pomocou UV fotolýzy ( $\text{pH}_0 = 5,3$ )

Obrázok 10 popisuje kinetiku odstraňovania celkového organického vplyvom počiatkovej koncentrácie v procese UV fotolýzy. Z kinetiky možno zhodnotiť, že mineralizácia prebieha len pri nižších koncentráciách a pri koncentrácii 100  $\text{mg l}^{-1}$  nedochádza prakticky k žiadnej

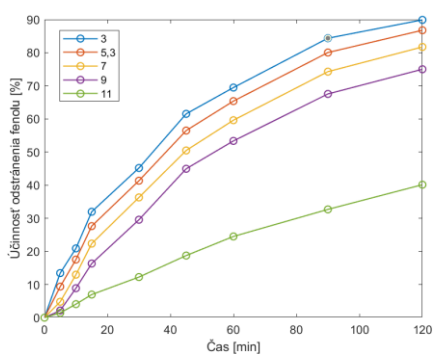
mineralizácii fenolu. Jednotlivé účinnosti pri rôznych koncentráciách sú uvedené v nasledujúcej tabuľke.

Tab. 1 Účinnosť odstránenia a mineralizácie fenolu vplyvom počiatkovej koncentrácie pri UV fotolýze

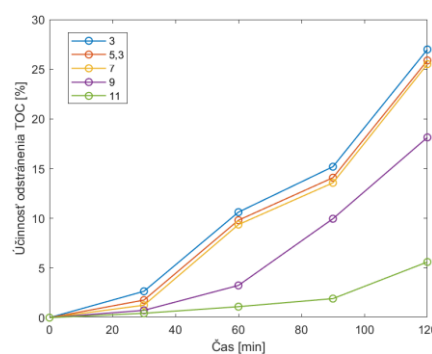
$C_0$ [mg l <sup>-1</sup> ]	$\eta_F$ [%] za 120 min	$\eta_{TOC}$ [%] za 120 min	Parametre pseudoprvého poriadku odstránenia fenolu		
			$R^2$	$k_1$ [min <sup>-1</sup> ]	$t_{1/2}$ [min]
10	86,78	25,86	0,9985	0,0174	39,84
25	55,76	10,00	0,9981	0,0071	97,63
50	24,87	4,50	0,9914	0,0026	266,60
100	12,60	0,37	0,9911	0,0010	693,15

### Vplyv počiatkového pH

Jedným z dôležitých parametrov pri tomto procese je počiatkové pH. Bali et al. (2003) a Maleki et al. (2006) sledovali úbytok fenolového roztoku pomocou UV fotolýzy. Obaja autori potvrdili, že ideálne počiatkové pH je 3, čo potvrdzuje aj obrázok 11, v nami skonštruovanej UV-C komore.



Obr. 11 Vplyv počiatkového pH na účinnosť odstránenia fenolu pomocou UV fotolýzy ( $C_0 = 10 \text{ mg l}^{-1}$ )



Obr. 12 Vplyv počiatkového pH na účinnosť odstránenia TOC pomocou UV fotolýzy ( $C_0 = 10 \text{ mg l}^{-1}$ )

Z obrázku 11 možno taktiež pozorovať, že so zvyšujúcou počiatkovou hodnotou pH sa účinnosť roztoku fenolu znižuje, avšak pri pH = 5,3, nie je z obrázku 12 pozorovateľný veľký pokles pri výslednej mineralizácii fenolu. Pri počiatkovom pH = 11 je reakcia už zreteľne spomalená. V nasledovnej tabuľke sú uvedené účinnosti odstránenia a mineralizácie fenolu vplyvom počiatkového pH.

Tab. 2 Účinnosť odstránenia a mineralizácie fenolu vplyvom počiatočného pH pri UV fotolýze

pH <sub>0</sub>	$\eta_F$ [%] za 120 min	$\eta_{TOC}$ [%] za 120 min	Parametre pseudoprvého poriadku odstránenia fenolu		
			$R^2$	$k_1$ [min <sup>-1</sup> ]	$t_{1/2}$ [min]
3	89,90	26,99	0,9976	0,0199	34,83
5,3	86,78	25,86	0,9985	0,0174	39,84
7	81,73	25,52	0,9985	0,0147	47,15
9	75	18,14	0,9972	0,0121	57,28
11	40,14	5,61	0,9987	0,0044	157,53

Z uvedeného je zrejmé, že proces UV fotolýzy je pre odstraňovanie a mineralizáciu fenolového roztoku je čiastočne účinný len pri nižších koncentráciách. Aj keď pri pH s hodnotou 3 je účinnosť odstránenia fenolu vyššia, tak oproti procesu pri prirodzenom pH roztoku (5,3) je tento rozdiel nevýrazný. Optimálne podmienky UV fotolýzy fenolu možno z uvedeného uviesť:  $C_0 = 10 \text{ mg l}^{-1}$  a počiatočné pH (5,3). Pri týchto podmienkach sa tento proces odstránenia fenolu najviac priblížil modelu pseudoprvého poriadku (interval spoľahlivosti:  $R^2 = 0,99$ ). Rýchlostná konštanta  $k_1$  má hodnotu  $0,0174 \text{ min}^{-1}$  a polčas rozpadu reakcie  $t_{1/2}$  je 39,84 minúty. Kinetika mineralizácie taktiež poukazuje na model pseudoprvého poriadku s intervalom spoľahlivosti  $R^2 = 0,95$ . Na základe tohto modelu sa hodnota rýchlostnej konštanty  $k_1$  rovná  $0,0021 \text{ min}^{-1}$  a polčas rozpadu  $t_{1/2}$  hodnote 330,07 min.

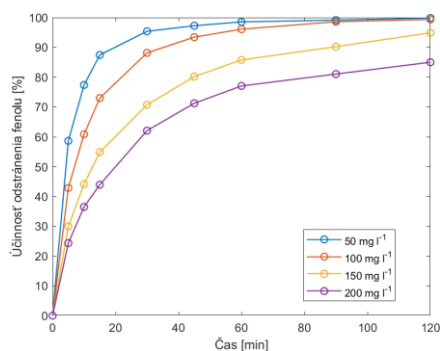
Keďže jedným z cieľov práce je odstrániť roztok fenolu v čo najväčšej miere, ostatné procesy sa budú sledovať najmä pri počiatočnej koncentrácii ( $100 \text{ mg l}^{-1}$ ), ktorá bola v procese UV fotolýzy prakticky neúčinná.

### 2.3.2 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces odstránenia fenolu

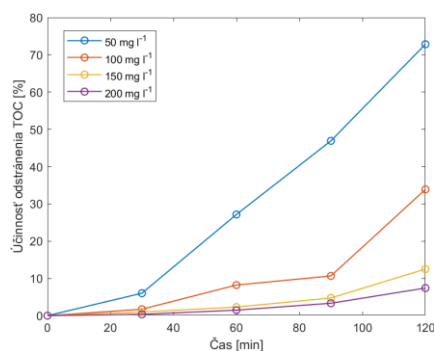
Využívanie procesu UV žiarenia spolu s peroxidom vodíka pre odstraňovanie organických kontaminantov v poslednej dobe vzrástlo. Tento homogénny proces chemickej oxidácie má niekoľko výhod v porovnaní s inými metódami úpravy vody, ako napríklad, že nedochádza k obmedzeniu prenosu hmoty a nevzniká žiadny kal vyžadujúci následné spracovanie a likvidáciu (Rubio Clemente et al., 2017).

## Vplyv počiatkovej koncentrácie

Počiatková koncentrácia sa pri tomto procese sledovala pri hodnotách 50, 100, 150 a 25 mg l<sup>-1</sup>. Z obrázku 13 možno pozorovať vplyv počiatkovej koncentrácie na proces odstránenia fenolu za pomoci kombinácie UV žiarenia a peroxidu vodíka. So zvyšujúcou sa koncentráciou účinnosť klesá, avšak vo všetkých prípadoch sa podarilo odstrániť viac ako 85 % roztoku po 120 minútach.



Obr. 13 Vplyv počiatkovej koncentrácie na účinnosť odstránenia fenolu pomocou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH<sub>0</sub> = 5,3; C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 20 mmol dm<sup>-3</sup>)



Obr. 14 Vplyv počiatkovej koncentrácie na účinnosť odstránenia TOC pomocou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH<sub>0</sub> = 5,3; C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 20 mmol dm<sup>-3</sup>)

Z obrázku 14 možno pozorovať kinetiku mineralizácie fenolového roztoku. Pri koncentrácii 50 mg l<sup>-1</sup> sa dosiahla úroveň mineralizácie na vyše 77 %, čo naznačuje, že tento proces je omnoho účinnejší ako v prípade samotnej UV fotolýzy (tabuľka 3).

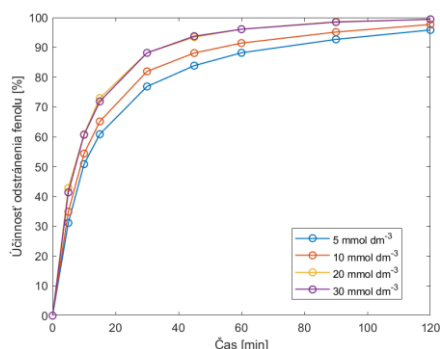
Tab. 3 Účinnosť odstránenia a mineralizácie fenolu vplyvom počiatkovej koncentrácie pri procese UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

C <sub>0</sub> [mg l <sup>-1</sup> ]	η <sub>F</sub> [%] za 120 min	η <sub>TOC</sub> [%] za 120 min	Parametre pseudoprvého poriadku odstraňovania fenolu		
			R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> [min <sup>-1</sup> ]	t <sub>1/2</sub> [min]
50	99,86	77,77	0,9450	0,0603	11,49
100	99,37	33,87	0,9700	0,0478	14,50
150	94,90	12,5	0,9650	0,0277	25,02
200	85,02	7,41	0,9349	0,0193	35,91

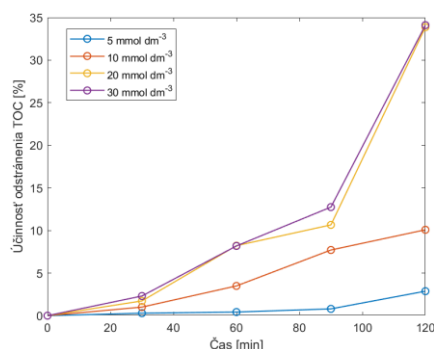
S narastajúcou koncentráciou sa mineralizácia znižuje a pri koncentrácii 200 mg l<sup>-1</sup> už pri tomto procese nepresahuje hodnotu 8 %. Aj keď v prípade 100 mg l<sup>-1</sup> počiatkovej koncentrácie sa dosiahla účinnosť mineralizácie iba 33,87 %, ostatné parametre sa sledovali pri tejto koncentrácii.

## Vplyv koncentrácie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Vplyv koncentrácie peroxidu vodíka je jedným z hlavných parametrov sledovania tohto procesu. Z obrázkov 15 a 16 možno pozorovať, že s narastajúcou koncentráciou peroxidu vodíka sa zvyšuje účinnosť odstránenia a mineralizácie fenolu.



Obr. 15 Vplyv koncentrácie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na účinnosť odstránenia fenolu pomocou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $C_0 = 100 \text{ mg l}^{-1}$ ;  $pH_0 = 5,3$ )



Obr. 16 Vplyv koncentrácie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na účinnosť odstránenia TOC pomocou UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $C_0 = 100 \text{ mg l}^{-1}$ ;  $pH_0 = 5,3$ )

Z tabuľky 4 je zrejmé, že pri koncentráciách 20 mmol dm<sup>-3</sup> a 30 mmol dm<sup>-3</sup> sa dosiahli takmer rovnaké účinnosti, preto sa v celom procese sledovala koncentrácia peroxidu vodíka najmä pri 20 mmol dm<sup>-3</sup>.

Tab. 4 Účinnosť odstránenia a mineralizácie fenolu vplyvom koncentrácie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pri procese UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> [mmol dm <sup>-3</sup> ]	η <sub>F</sub> [%] za 120 min	η <sub>TOC</sub> [%] za 120 min	Parametre pseudoprvého poriadku		
			R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> [min <sup>-1</sup> ]	t <sub>1/2</sub> [min]
5	95,83	2,87	0,9546	0,0304	27,80
10	97,68	10,08	0,9586	0,0356	19,47
20	99,37	33,87	0,9700	0,0478	14,50
30	99,42	34,12	0,9719	0,0480	14,44

Pri koncentráciách peroxidu vodíka 5 mmol dm<sup>-3</sup> a 10 mmol dm<sup>-3</sup> pozorovať oveľa nižšiu mineralizáciu fenolu, čo potvrdzuje, že tento parameter má zásadný vplyv na tento proces.

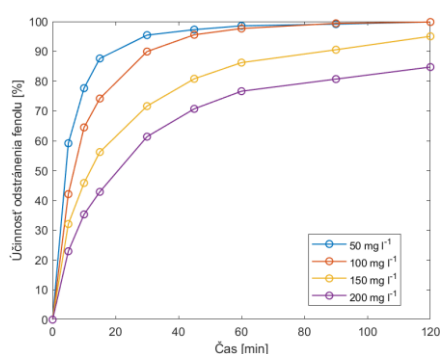
Proces UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> preukazoval na základe výsledkov pri počiatkovej koncentrácii 100 mg l<sup>-1</sup> nasledovné optimálne podmienky: počiatkové pH s hodnotou 5,3 a koncentráciu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20 mmol dm<sup>-3</sup>. Pri týchto podmienkach sa tento proces odstránenia fenolu najviac priblížil modelu pseudoprvého poriadku (interval spoľahlivosti: R<sup>2</sup> = 0,97). Rýchlostná konštanta k<sub>1</sub> má hodnotu 0,0478 min<sup>-1</sup> a polčas rozpadu reakcie t<sub>1/2</sub> je 14,50 minúty. Kinetika mineralizácie taktiež poukazuje na model pseudoprvého poriadku, avšak s intervalom spoľahlivosti iba R<sup>2</sup> = 0,83 (pre pseudonultý a pseudoprvý poriadok bol interval spoľahlivosti 0,80 a 0,72 v uvedenom

poradí). Na základe tohto modelu sa hodnota rýchlostnej konštanty  $k_1$  rovná  $0,0024 \text{ min}^{-1}$  a polčas rozpadu  $t_{1/2}$  hodnote 288,81 min.

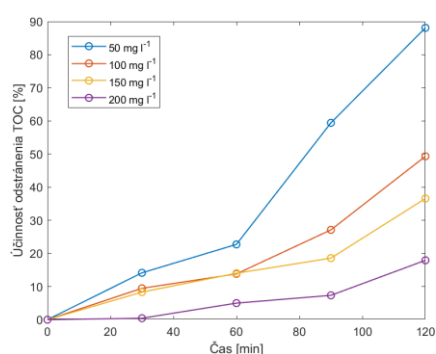
### 2.3.3 Foto-Fentonov proces odstránenia fenolu s využitím $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ formy klinoptilolitu

#### Vplyv počiatkovej koncentrácie

Počiatkové koncentrácia v procese  $\text{UV}/\text{Fe}^{3+}\text{-K}/\text{H}_2\text{O}_2$  má vplyv na odstránenie fenolu. So zvyšujúcou sa počiatkovou koncentráciou sa rýchlosť reakcie zvyšuje obrázok 17.



Obr. 17 Vplyv počiatkovej koncentrácie na účinnosť odstránenia fenolu pomocou  $\text{UV}/\text{Fe}^{3+}\text{-K}/\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{pH}_0 = 5,3$ ;  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mmol dm}^{-3}$ ;  $m_{\text{Fe}^{3+}\text{-K}} = 0,25 \text{ g l}^{-1}$ )



Obr. 18 Vplyv počiatkovej koncentrácie na účinnosť odstránenia TOC pomocou  $\text{UV}/\text{Fe}^{3+}\text{-K}/\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{pH}_0 = 5,3$ ;  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mmol dm}^{-3}$ ;  $m_{\text{Fe}^{3+}\text{-K}} = 0,25 \text{ g l}^{-1}$ )

Ako možno pozorovať na obrázku 18, tak mineralizácia fenolu prebiehala najúčinnejšie pri koncentrácii  $50 \text{ mg l}^{-1}$  (88,11 %), avšak pri hodnote  $100 \text{ mg l}^{-1}$  sa mineralizácia priblížila takmer k hodnote 50 %.

Tab. 5 Účinnosť odstránenia a mineralizácie fenolu vplyvom počiatkovej koncentrácie pri procese  $\text{UV}/\text{Fe}^{3+}\text{-K}/\text{H}_2\text{O}_2$

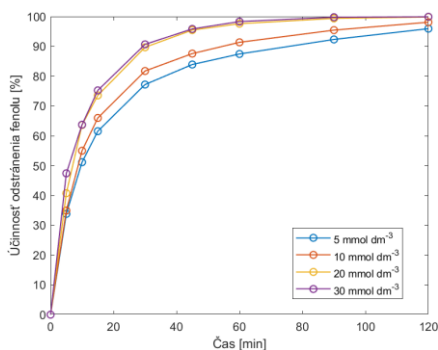
$C_0$ [ $\text{mg l}^{-1}$ ]	$\eta_F$ [%] za 120 min	$\eta_F$ [%] za 120 min	Parametre pseudoprvého poriadku odstránenia fenolu		
			$R^2$	$k_1$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	$t_{1/2}$ [min]
50	99,86	88,11	0,9445	0,0605	11,46
100	99,85	49,33	0,9871	0,0579	11,97
150	95,06	36,57	0,9622	0,0281	24,67
200	84,74	17,92	0,9373	0,0190	36,48

Z tabuľky 5 vyplýva, že proces  $\text{UV}/\text{Fe}^{3+}\text{-K}/\text{H}_2\text{O}_2$  dokáže viac mineralizovať fenol ako samotný proces  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ , preto môžeme považovať pripravený katalyzátor za účinný.

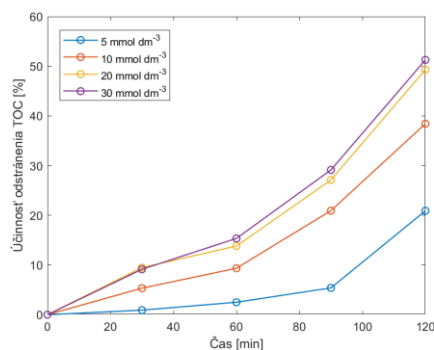
#### Vplyv koncentrácie $\text{H}_2\text{O}_2$



Koncentrácia peroxidu vodíka sa sledoval v rozmedzí 5 – 30 mmol dm<sup>-3</sup>. S narastajúcou koncentráciou sa zvyšovala účinnosť odstránenia a mineralizácie fenolu obrázky 19 a 20.



Obr. 19 Vplyv koncentrácie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na účinnosť odstránenia fenolu pomocou UV/Fe<sup>3+</sup>-K/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH<sub>0</sub> = 5,3; C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 20 mmol dm<sup>-3</sup>; m<sub>Fe<sup>3+</sup>-K</sub> = 0,25 g l<sup>-1</sup>)



Obr. 20 Vplyv koncentrácie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na účinnosť odstránenia TOC pomocou UV/Fe<sup>3+</sup>-K/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH<sub>0</sub> = 5,3; C<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 20 mmol dm<sup>-3</sup>; m<sub>Fe<sup>3+</sup>-K</sub> = 0,25 g l<sup>-1</sup>)

Z vyššie uvedených obrázkov možno na základe priebehu kinetiky konštatovať, že pri koncentráciách peroxidu vodíka 20 mmol dm<sup>-3</sup> a 30 mmol dm<sup>-3</sup> nebolo pozorovať markantný rozdiel a kinetika procesu bola takmer identická.

Tab. 6 Účinnosť odstránenia a mineralizácie fenolu vplyvom koncentrácie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pri procese UV/Fe<sup>3+</sup>-K/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> [mmol dm <sup>-3</sup> ]	η <sub>F</sub> [%] za 120 min	η <sub>TOC</sub> [%] za 120 min	Parametre pseudoprvého poriadku odstránenia fenolu		
			R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> [min <sup>-1</sup> ]	t <sub>1/2</sub> [min]
5	95,94	20,91	0,9538	0,0303	22,87
10	98,11	38,43	0,9662	0,0365	18,99
20	99,85	49,33	0,9871	0,0579	11,97
30	99,93	51,29	0,9913	0,0651	10,65

Vyššie uvedená tabuľka porovnáva jednotlivé účinnosti odstránenia fenolu a TOC vplyvom koncentrácie peroxidu vodíka. Keďže koncentrácie 20 mmol dm<sup>-3</sup> a 30 mmol dm<sup>-3</sup> vykazujú takmer identickú efektívnosť procesu, v rámci šetrenia chemikálií sa vo všetkých ostatných parametroch využila práve koncentrácia 20 mmol dm<sup>-3</sup>.

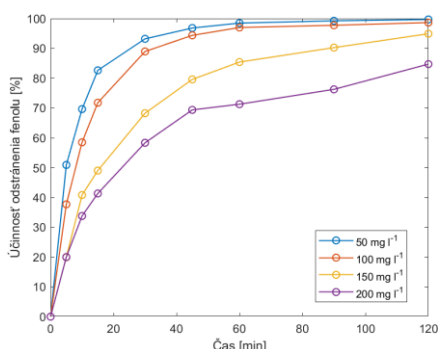
Foto-Fentonov proces s využitím Fe<sup>3+</sup> formy klinoptilolitu malo pri zvolenej sledovanej počiatkovej koncentrácii (100 mg l<sup>-1</sup>) optimálne podmienky pri: prirodzenom pH (5,3), koncentrácii peroxidu vodíka s hodnotou 20 mmol dm<sup>-3</sup> a množstvom katalyzátora 0,25 g l<sup>-1</sup>. Reakcia odstraňovania fenolu sa najviac zhodovala s modelom pseudoprvého poriadku (R<sup>2</sup> = 0,9871), pričom rýchlostná konštanta k<sub>1</sub> mala hodnotu 0,0579 min<sup>-1</sup> a polčas rozpadu t<sub>1/2</sub> bol

11,97 minúty. Pri týchto istých podmienkach sa kinetika pri mineralizácii taktiež zhodovala s modelom pseudoprvého poriadku a parametre mali nasledovné hodnoty:  $R^2 = 0,927$ ,  $k_1 = 0,0045 \text{ min}^{-1}$  a  $t_{1/2} = 154,03$  minúty.

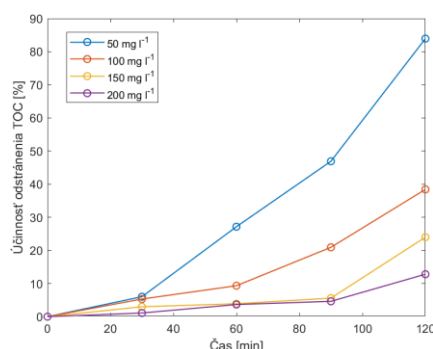
### 2.3.4 Foto-Fentonov proces odstránenia fenolu s využitím magnetického klinoptilolitu

#### Vplyv počiatkovej koncentrácie

Vplyv počiatkovej koncentrácie sa sledoval v rozmedzí 50 – 200  $\text{mg l}^{-1}$ . Na obrázkoch 21 a 22 možno pozorovať kinetiku odstránenia a mineralizácie fenolu vzhľadom na pozorované počiatkové koncentrácie a možno konštatovať, že koncentrovanejší roztok sa odstraňuje a mineralizuje pomalšie.



Obr. 21 Vplyv počiatkovej koncentrácie na účinnosť odstránenia fenolu pomocou UV/Mag-K/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\text{pH}_0 = 5,3$ ;  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mmol dm}^{-3}$ ;  $m_{\text{Mag-K}} = 0,1 \text{ g l}^{-1}$ )



Obr. 22 Vplyv počiatkovej koncentrácie na účinnosť odstránenia TOC pomocou UV/Mag-K/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\text{pH}_0 = 5,3$ ;  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ mmol dm}^{-3}$ ;  $m_{\text{Mag-K}} = 0,1 \text{ g l}^{-1}$ )

Zaujímavosťou je, že roztoky s koncentráciou 50 a 100  $\text{mg l}^{-1}$  dosahovali rovnakú účinnosť odstránenia (98,65 %), avšak pri účinnosti odstránenia celkového organického uhlíka sa pozoroval výrazný rozdiel po 120 minútach (tabuľka 7).

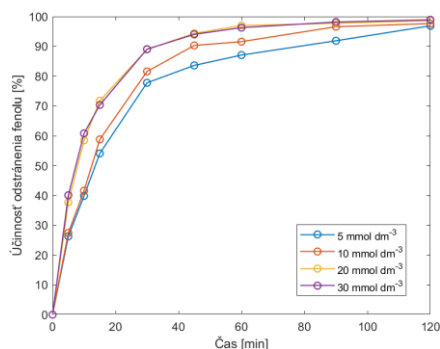
Tab. 7 Účinnosť odstránenia a mineralizácie fenolu vplyvom počiatkovej koncentrácie pri procese UV/Mag-K/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

$C_0$ [ $\text{mg l}^{-1}$ ]	$\eta_F$ [%] za 120 min	$\eta_{\text{TOC}}$ [%] za 120 min	Parametre pseudoprvého poriadku odstránenia fenolu		
			$R^2$	$k_1$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	$t_{1/2}$ [min]
50	98,65	89,95	0,9512	0,0567	12,22
100	98,65	38,43	0,9354	0,0440	15,75
150	94,91	24,00	0,9750	0,0274	25,29
200	84,72	12,72	0,9459	0,0178	38,94

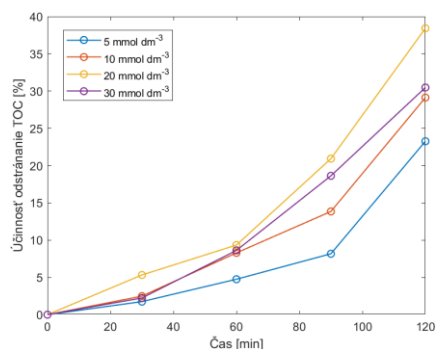
V nasledujúcich experimentoch sa pri skúmaní vplyvov ďalších parametrov sledovala koncentrácia 100  $\text{mg l}^{-1}$ .

## Vplyv koncentrácie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Na základe obrázkov 23 a 24 možno konštatovať, že na priebeh kinetiky odstraňovania a mineralizácie má vplyv aj koncentrácia peroxidu vodíka. Najvyššia rýchlosť procesu sa dosahovala pri koncentráciách H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> s hodnotou 20 a 30 mmol dm<sup>-3</sup> (98,65 a 98,91 % v uvedenom poradí) po 120 minútach.



Obr. 23 Vplyv počiatkovej koncentrácie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na účinnosť odstránenia fenolu pomocou UV/Mag-K/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $C_0 = 100 \text{ mg l}^{-1}$ ;  $pH_0 = 5,3$ ;  $m_{\text{Mag-K}} = 0,1 \text{ g l}^{-1}$ )



Obr. 24 Vplyv počiatkovej koncentrácie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na účinnosť odstránenia TOC pomocou UV/Mag-K/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $C_0 = 100 \text{ mg l}^{-1}$ ;  $pH_0 = 5,3$ ;  $m_{\text{Mag-K}} = 0,1 \text{ g l}^{-1}$ )

Z nasledujúcej tabuľky možno vyčítať, že účinnosť odstránenia TOC bola pri 20 mmol dm<sup>-3</sup> peroxidu vodíka najvyššia (38,43 %).

Tab. 8 Účinnosť odstránenia a mineralizácie fenolu vplyvom koncentrácie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pri procese UV/Mag-K/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> [mmol dm <sup>-3</sup> ]	η <sub>F</sub> [%] za 120 min	η <sub>TOC</sub> [%] za 120 min	Parametre pseudoprvého poriadku odstránenia fenolu		
			R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> [min <sup>-1</sup> ]	t <sub>1/2</sub> [min]
5	96,90	23,27	0,9713	0,0310	22,36
10	97,65	29,13	0,9639	0,0367	18,89
20	98,65	38,43	0,9354	0,0440	15,75
30	98,91	30,48	0,9503	0,0451	15,37

Vzhľadom na to, že najvyššia mineralizácia sa dosiahla pri hodnote koncentrácie peroxidu vodíka 20 mmol dm<sup>-3</sup>, pri sledovaní vplyvu ostatných parametrov sa vybrala práve táto hodnota.

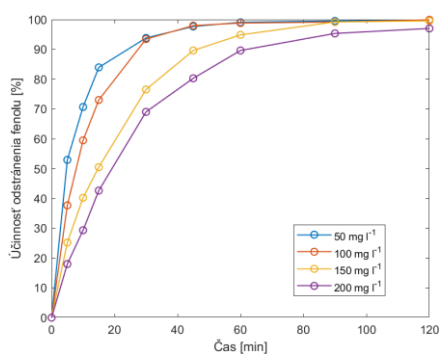
V rámci foto-Fentonovho procesu s využitím magnetického klinoptilolitu možno na základe nameraných výsledkov vymedziť ideálne podmienky procesu. Pri zvolenej sledovanej počiatkovej koncentrácii (100 mg l<sup>-1</sup>) sa ako ideálne počiatkové pH ponechalo na prirodzenej hodnote (5,3), koncentrácia peroxidu vodíka základe mineralizácie fenolu preukázala ako najefektívnejšia pri hodnote 20 mmol dm<sup>-3</sup> a množstvo katalyzátora pri hodnote 0,1 g l<sup>-1</sup>.

V rámci týchto podmienok sa tento proces odstránenia fenolu najviac priblížil modelu pseudoprvého poriadku s intervalom spoľahlivosti  $R^2 = 0,94$ . Rýchlostná konštanta  $k_1$  má hodnotu  $0,0440 \text{ min}^{-1}$  a polčas rozpadu reakcie  $t_{1/2}$  je 15,75 minúty. Kinetika mineralizácie sa taktiež poukazuje priblížila modelu pseudoprvého poriadku s intervalom spoľahlivosti  $R^2 = 0,92$ . V tomto prípade sa hodnota rýchlostnej konštanty  $k_1$  rovná  $0,0032 \text{ min}^{-1}$  a polčas rozpadu  $t_{1/2}$  hodnote 216,61 min.

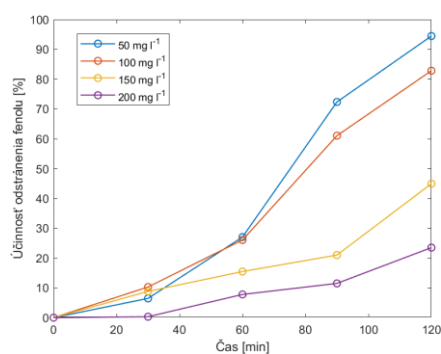
### 2.3.5 Foto-Fentonov proces odstránenia fenolu s využitím kompozitu goethit/klinoptilolit

#### Vplyv počiatkovej koncentrácie

Počiatková koncentrácia sa sledovala v rozmedzí  $50 - 200 \text{ mg l}^{-1}$ . Priebeh kinetiky odstraňovania popisuje obrázok 25. Z kinetiky účinnosti odstránenia a mineralizácie (obrázok 26) fenolu možno pozorovať, že jej rýchlosť je veľmi podobná pri koncentráciách  $50 \text{ mg l}^{-1}$  a  $100 \text{ mg l}^{-1}$ .



Obr. 25 Vplyv počiatkovej koncentrácie na účinnosť odstránenia fenolu pomocou UV/Goe-K/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $pH_0 = 5,3$ ;  $C_{H_2O_2} = 20 \text{ mmol dm}^{-3}$ ;  $m_{Goe-K} = 0,25 \text{ g l}^{-1}$ )



Obr. 26 Vplyv počiatkovej koncentrácie na účinnosť odstránenia TOC pomocou UV/Goe-K/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $pH_0 = 5,3$ ;  $C_{H_2O_2} = 20 \text{ mmol dm}^{-3}$ ;  $m_{Goe-K} = 0,25 \text{ g l}^{-1}$ )

Na základe vyššie uvedených grafov možno konštatovať, že odstraňovanie TOC, resp. mineralizácia pomocou systému UV/Goe-K/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sa javí ako vysokoúčinná. Pri koncentrácií  $50 \text{ mg l}^{-1}$  sa dosiahla účinnosť odstránenia TOC až 94,47 % a pri  $100 \text{ mg l}^{-1}$  to bola hodnota 82,84 %. V nasledujúcej tabuľke sú uvedené účinnosti odstránenia fenolu a jeho mineralizácie pri skúmaných koncentráciách po 120 minútach procesu.

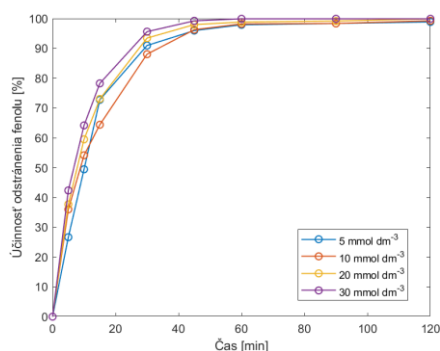
Tab. 9 Účinnosť odstránenia a mineralizácie fenolu vplyvom počiatkovej koncentrácie pri procese UV/Goe-K/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

$C_0$ [mg l <sup>-1</sup> ]	$\eta_F$ [%] za 120 min	$\eta_{TOC}$ [%] za 120 min	Parametre pseudoprvého poriadku odstránenia fenolu		
			$R^2$	$k_1$ [min <sup>-1</sup> ]	$t_{1/2}$ [min]
50	99,85	94,47	0,9578	0,0626	11,07
100	99,93	82,84	0,9716	0,0630	11,00
150	99,56	44,94	0,9942	0,0486	14,26
200	97,03	23,50	0,9892	0,0325	21,33

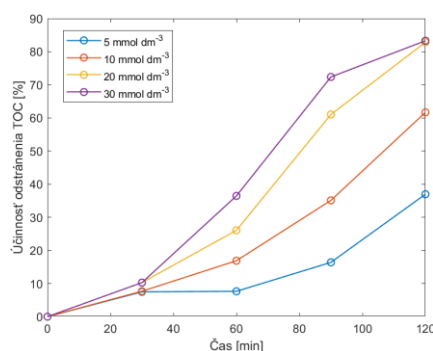
Vyššie uvedené výsledky naznačujú, že proces je veľmi účinný a má predispozíciu, pokračovať do úplnej mineralizácie v prípade predĺženia času úpravy fenolového roztoku. Vzhľadom na uvedené skutočnosti sa v súvislosti so sledovaním ďalších parametrov sledovala koncentrácia 100 mg l<sup>-1</sup>.

### Vplyv koncentrácie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Nasledovné výsledky hodnotia vplyv koncentrácie peroxidu vodíka, ktorý plní jednu z hlavných úloh v procesoch Fentonovho typu. Z obrázku 27 možno pozorovať, že kinetika odstránenia fenolu má veľmi podobný charakter vo všetkých koncentráciách v rozmedzí 5 – 30 mmol dm<sup>-3</sup>.



Obr. 27 Vplyv počiatočnej koncentrácie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na účinnosť odstránenia fenolu pomocou UV/Goe-K/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $C_0 = 100$  mg l<sup>-1</sup>;  $pH_0 = 5,3$ ;  $m_{Goe-K} = 0,25$  g l<sup>-1</sup>)



Obr. 28 Vplyv počiatočnej koncentrácie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na účinnosť odstránenia TOC pomocou UV/Goe-K/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $C_0 = 100$  mg l<sup>-1</sup>;  $pH_0 = 5,3$ ;  $m_{Goe-K} = 0,25$  g l<sup>-1</sup>)

Na druhej strane, rozdiel možno pozorovať pri mineralizácii fenolu (obrázok 28). Koncentrácia má vplyv na odstránenie TOC a uvedené hodnoty po 120 min sú uvedené v nasledujúcej tabuľke.

Tab. 10 Účinnosť odstránenia a mineralizácie fenolu vplyvom koncentrácie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pri procese UV/Goe-K/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

$C_{H_2O_2}$ [mmol dm <sup>-3</sup> ]	$\eta_F$ [%] za 120 min	$\eta_{TOC}$ [%] za 120 min	Parametre pseudoprvého poriadku odstránenia fenolu		
			$R^2$	$k_1$ [min <sup>-1</sup> ]	$t_{1/2}$ [min]
5	98,80	36,97	0,9286	0,0390	17,77
10	99,25	61,67	0,9456	0,0489	14,17
20	99,93	82,84	0,9716	0,0630	11,00
30	99,92	83,30	0,9285	0,0779	8,90

Z hodnôt z vyššie uvedenej tabuľky možno vyčítať, že najväčšiu účinnosť odstraňovania dosahuje koncentrácia H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pri hodnotách 20 mmol dm<sup>-3</sup> a 30 mmol dm<sup>-3</sup>. Keďže rozdiel po 120 minútach procesu úpravy modelového kontaminantu nie je veľký, koncentrácia 20 mmol dm<sup>-3</sup> sa využila pre sledovanie ostatných parametrov.

Foto-Fentonov proces s využitím kompozitu goethit/klinoptilolit je zo všetkých pripravených foriem slovenského zeolitu najúčinnější, o čom svedčia vyššie uvedené výsledky (99,93 % účinnosť odstránenia fenolu a 82,84 % účinnosť odstránenia TOC). Ideálne podmienky tohto procesu sa vymedzili na počiatočnú koncentráciu 100 mg l<sup>-1</sup>, prirodzené pH (5,3), koncentrácia peroxidu vodíka 20 mmol dm<sup>-3</sup> a množstvo katalyzátora pri hodnote 0,25 g l<sup>-1</sup>. Kinetika odstránenia mala charakter pseudoprvého poriadku s  $R^2 = 0,97$ . Rýchlostná konštanta  $k_1$  má hodnotu 0,0630 min<sup>-1</sup> a polčas rozpadu reakcie  $t_{1/2}$  je 11 minút. V prípade mineralizácie mala kinetika taktiež charakter pseudoprvého poriadku s intervalom spoľahlivosti  $R^2 = 0,91$ , pričom rýchlostná konštanta  $k_1$  má hodnotu 0,0118 min<sup>-1</sup> a polčas rozpadu reakcie  $t_{1/2}$  je 58,74 minúty.

## 2.4 Zhodnotenie a porovnanie vybraných procesov odstraňovania fenolu

V experimentálnej časti sa sledovali vybrané procesy odstraňovania modelového roztoku fenolu. Procesy ako UV fotolýza, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a heterogénne foto-Fentonove procesy s využitím pripravených katalyzátorov.

Na základe rýchlostných konštánt  $k_1$ , ktoré sa získali vykreslením nameraných údajov podľa modelu pseudoprvého poriadku sa získala energetická spotreba ( $EE/O$ ) pre odstránenie a mineralizáciu jednotlivých procesov (tabuľka 11). Tento údaj nám udáva, že koľko je potrebnej elektrickej energie v kWh na odstránenie 90 % sledovanej koncentrácie (fenolu alebo TOC) v objeme 1 m<sup>3</sup>.

Tab. 11 Porovnanie jednotlivých procesov odstránenia a mineralizácie na základe energetickej spotreby

Proces	$k_1$ odstránenia fenolu	$k_1$ mineralizácie fenolu	$EE/O$ odstránenia fenolu [kWh m <sup>-3</sup> ]	$EE/O$ mineralizácie fenolu [kWh m <sup>-3</sup> ]
UV fotolýza	0,0174	0,0021	400,33	33017,0
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0478	0,0024	145,73	2902,4
UV/Fe <sup>3+</sup> -K/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0579	0,0045	158,31	1547,95
UV/Mag-K/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0440	0,0032	120,31	2176,8
UV/Goe-K/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0630	0,0118	110,57	590,32

Ak berieme do úvahy účinnosť mineralizácie a množstvo potrebnej spotrebovanej energie pre tieto procesy, môžeme jednotlivé procesy porovnať nasledovne: UV/Goe-K/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV-Fe<sup>3+</sup>-K > UV/Mag-K/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV fotolýza.

Za najúčinnější proces možno považovať UV/Goe-K/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ktorý dokázal nie len účinne odstrániť 100 mg l<sup>-1</sup> roztoku fenolu, ale aj ho mineralizovať (82,84 %). Pri týchto podmienkach, ktoré boli v experimentoch by bola energetická spotreba odstránenia fenolu približne 110,57 kWh m<sup>-3</sup> a odstránenia celkového organického uhlíka 590,32 kWh m<sup>-3</sup>.

Z uvedeného vyplýva, že zo slovenského zeolitu – klinoptilolitu možno pripraviť efektívny katalyzátor (kompozit goethit/klinoptilolit) pre odstraňovanie vyšších koncentrácií fenolu s predispozíciou odstraňovať aj iné nebezpečné organické kontaminanty.

### 3 PRÍNOSY DIZERTAČNEJ PRÁCE

Nasledujúca kapitola sa zaoberá sumarizáciou prínosov, ktoré vyplývajú z predkladanej dizertačnej práce. Hlavný cieľ tejto práce sa zameriaval na posúdenie možnosti odstránenia vybraného kontaminantu – fenolu, ktorý sa často vyskytuje v odpadových vodách z priemyslu pomocou vybraných progresívnych oxidačných metód s využitím UV-C žiarenia a rôznymi spôsobmi pripravených Fe foriem slovenského zeolitu. Pomocou realizácie čiastkových cieľov sa preukázala vysoká účinnosť odstránenia a mineralizácie vodného roztoku fenolu zvolenými

procesmi. V nasledovnej časti tejto kapitoly sa uvádzajú najdôležitejšie prínosy práce pre pedagogiku, vedu a prax.

### **Prínosy dizertačnej práce pre pedagogiku**

- spracovaním teoretických poznatkov z dostupnej literatúry a vedeckých článkov sa vytvoril prehľad danej problematiky pre tvorbu napr. učebných textov, študijných materiálov a skrípt,
- v rámci potreby zostrojenia zariadenia, ktoré by súčasne zabezpečovalo odstraňovanie, premiešavanie a chladenie odstraňovaného kontaminantu sa zostrojila UV-C komora typu „batch reactor“, ktorá otvára priestor pre vytváranie nových laboratórnych prác v rámci pedagogického procesu a taktiež záverečných prác. Toto zariadenie slúži na univerzálne použitie pri fotooxidačných procesoch a je dostupné v laboratóriách UIBE.
- riešením práce sa podrobne popísala metodika kvantifikácie a odstraňovania vybraného modelového kontaminantu vybranými procesmi, ktoré možno využiť pri procese vzdelávania a tvorbe záverečných prác študentov UIBE.

### **Prínosy dizertačnej práce pre vedu**

- zostrojením UV-C komory sa otvárajú nové možnosti pre realizáciu výskumu a vedy v oblasti progresívnych oxidačných metód na UIBE,
- výsledky poukázali na porovnanie rôznych metód odstraňovania fenolu a optimálnych podmienkach pre tieto procesy,
- výsledky sa dajú využiť pre tvorbu vedeckých článkov a príspevkov v oblasti skúmanej problematiky,
- potvrdilo sa, že slovenský zeolit má predpoklad pre úpravu na rôzne Fe formy, ktoré je možné využiť napríklad v procesoch Fentonovho typu.

### **Prínosy dizertačnej práce pre prax**

- charakterizáciou materiálu pomocou SEM-EDX analýzy sa vykonala topografia povrchu a stanovenie elementárneho zastúpenia prvkov slovenského zeolitu,
- potvrdilo sa, že slovenský zeolit môže byť po úprave účinný katalyzátor pre odstraňovanie organických kontaminantov v odpadových vodách z priemyslu.



## ZÁVER

Progresívne oxidačné metódy (AOPs), ktoré sa v práci spomínajú, sú v súčasnosti jednými z najviac využívaných metód pri čistení odpadových vôd. Ich vysoká účinnosť odstraňovania kontaminantov sa osvedčila a výskum je naďalej zameraný na hľadanie, čo najviac environmentálne prijateľných podmienok. Vedci v súčasnosti taktiež upriamujú pozornosť na využitie rôznych prírodných alebo syntetických materiálov s katalytickými vlastnosťami v procesoch čistenia kontaminovaných vôd.

Táto práca sa zameriavala na využitie vybraných progresívnych oxidačných metóda ich kombináciou s katalyzátormi a oxidačným činidlom (peroxid vodíka) pre odstraňovanie fenolu z modelového vodného roztoku. Pre prípravu katalyzátorov sa využil klinoptilolit z Nižného Hrabovca, ktorého funkciou je slúžiť ako nosič rôznych železných foriem a tvoriť priestor pre lepšiu reakciu kontaminantu z dôvodu jeho pórovitej štruktúry. Konkrétne sa pripravila monionická forma ( $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ ) tohto materiálu, magnetický klinoptilolit a kompozit goethit/zeolit. Takto upravený materiál má veľkú predispozíciu sa efektívne podieľať na heterogénnom foto-Fentonovom procese a tak urýchliť čas a navýšiť účinnosť odstránenia fenolu oproti tradičným fotooxidačným procesom (UV fotolýza a UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  proces).

Samotná UV fotolýza dokázala roztok fenolu účinne odstraňovať len pri nízkych koncentráciách, pričom nedochádzalo ani k výraznej mineralizácii. Proces UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  bol schopný efektívne odstraňovať aj vyššie koncentrácie a dosahovala sa aj úctíhodná mineralizácia. Na základe výsledkov z experimentov s využitím heterogénnych foto-Fentonových procesov je zrejmé, že predpoklad urýchlenia odstránenia fenolového roztoku s pripravenými katalyzátormi sa naplnil, pričom došlo aj k výraznej mineralizácii.  $\text{Fe}^{2+}$  forma nemala takmer žiaden vplyv na rýchlosť odstránenia fenolu oproti UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  procesu, zatiaľ čo  $\text{Fe}^{3+}$  forma bola zreteľne účinnejšia. Magnetický klinoptilolit má zaujímavú vlastnosť vďaka ktorej je ho možné separovať z roztoku magnetom, avšak pri tomto procese vznikalo tmavo-hnedé sfarbenie, ktoré pravdepodobne inhibovalo účinnosť odstránenie a potencionálne vznikali nežiadúci produkt rozkladu. Za najúčinnější katalyzátor sa na základe výsledkov považuje kompozit goethit/zeolit, ktorý dokázal za dve hodiny odstrániť takmer 83 % celkového organického uhlíka roztoku fenolu s koncentráciou  $100 \text{ mg l}^{-1}$ . Výsledky dokonca jasne hovoria, že tento kompozit odstraňuje kontaminant výrazne lepšie ako ostatné pripravené formy železa na klinoptilolite. Z výsledkov je zrejmé, že podmienky ako počiatočná koncentrácia, počiatočné pH a množstvo majú významný vplyv na celkový proces odstraňovania. Pri foto-Fentonových

procesoch je veľmi dôležitý aj pomer katalyzátora k peroxidu vodíka, pretože zle zvolený pomer môže naopak reakciu spomaliť. Z uvedeného vyplýva, že slovenský zeolit má po správnej úprave schopnosť účinne odstraňovať nebezpečné organické zlúčeniny z vôd, ktoré sú produkované priemyselnou činnosťou.

Ďalšie experimenty, ktoré na základe výsledkov tejto práce je možné odporučiť by sa mali zamerať na možnosť opakovaného použitia katalyzátorov a sledovať priebeh vylúhovania železa, ktoré sa v značnej miere podieľa na procese odstraňovania. V neposlednom rade by bolo vhodné identifikovať aj vznik produktov rozkladu a ekotoxicitu vyčistenej odpadovej vody.

## ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

ALOTAIBI, A. M., a ISMAIL, A. F. (2022). Modification of Clinoptilolite as a Robust Adsorbent for Highly-Efficient Removal of Thorium (IV) from Aqueous Solutions. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(21), 13774.

BALI, U., et al. (2003). Photochemical degradation and mineralization of phenol: a comparative study. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(10), 2259-2275.

CUI, H., et al. (2013). Structure control synthesis of iron oxide polymorph nanoparticles through an epoxide precipitation route. *Journal of Experimental Nanoscience*, 8(7-8), 869-875.

DOULA, M. K. (2007). Synthesis of a clinoptilolite-Fe system with high Cu sorption capacity. *Chemosphere*, 67(4), 731-740. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.10.072.

MALEKI, A., et al. (2006). Advanced oxidation of phenol by ultraviolet irradiation in aqueous system. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 9(12), 2338-2341.

NEZAMZADEH-EJHIEH, A., a SHAHRIARI, E. (2011). Heterogeneous photodecolorization of methyl green catalyzed by Fe (II)-o-phenanthroline/zeolite Y nanocluster. *International Journal of Photoenergy*, 2011.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. (2004). Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water. *Water Research*, 38(17), 3699-3704. doi:10.1016/j.watres.2004.06.008.

RUBIO-CLEMENTE, A., et al. (2017). Kinetic modeling of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: determining the effective hydroxyl radical concentration. *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery*, 19-41.

WANG, S., et al. (2002). A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 87(2), 261-271. doi: 10.1016/s1385-8947(02)00016-5.

## Zoznam publikačnej činnosti

Autor: Michálek, Juraj

Ďalšie spracovanie: NOT e~f

Zobrazovací formát: Zoznam dokumentov podľa ISO690 - nová kategorizácia

Štatistika: Kategória publikačnej činnosti od 2022

### V2 Vedecký výstup publikačnej činnosti ako časť editovanej knihy alebo zborníka

- V2\_01 ČEKAN, Pavol - MICHÁLEK, Juraj. Posúdenie prenosu vibrácií na človeka v legislatívnych požiadavkách Slovenskej republiky v nadväznosti na implementované požiadavky Európskej únie. In *Nástroje environmentálnej politiky 2017 : zborník zo 7. medzinárodnej vedeckej konferencie v Bratislave, 5. máj 2017*. 1. vyd. Žilina : Strix, 2017, S. 73-79. ISBN 978-80-89753-18-5.  
Kategória publikácie do 2021: AFD
- V2\_02 ČEKAN, Pavol - MICHÁLEK, Juraj. Metódy kalibrácie snímačov vibrácií prenášaných na človeka. In *Integrovaná bezpečnosť prostredia 2017 : Zborník z medzinárodnej vedeckej konferencie, 10.11.2017, Rajecká kotlina - Lietavská Svinná*. 1. vyd. Žilina : Strix, 2017, S. 114-123. ISBN 978-80-89753-17-8.  
Kategória publikácie do 2021: AFD
- V2\_03 KVORKOVÁ, Veronika - PASTIEROVÁ, Alica - MICHÁLEK, Juraj. Pesticídy a ich dopad na životné prostredie. In *Nástroje environmentálnej politiky 2020 : 10. medzinárodná vedecká konferencia, 17.1.2020, Bratislava*. 1. vyd. Bratislava : SSŽP, 2020, S. 146-154. ISBN 978-80-973460-6-5.  
Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: AFD
- V2\_04 KVORKOVÁ, Veronika - BLINOVÁ, Lenka - MICHÁLEK, Juraj. Porovnanie sorpčnej účinnosti biochar a modifikovaného biochar pri odstraňovaní metylénovej modrej z vodného roztoku. In *Integrovaná bezpečnosť prostredia 2021 : recenzovaný zborník z medzinárodnej vedeckej konferencie konanej 21.júna 2021 v Bratislave*. 1. vyd. Bratislava : Slovenská spoločnosť pre životné prostredie, 2021, S. 21-28. ISBN 978-80-973844-2-5.  
Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: AFD
- V2\_05 MICHÁLEK, Juraj - PASTIEROVÁ, Alica. Odstraňovanie vybraných pesticídov progresívnymi oxidačnými metódami: Prehľad. In ŠTEFKO, Tomáš. *Advances in Fire and Safety Engineering 2020 : Recenzovaný zborník pôvodných vedeckých prác z IX. ročníka medzinárodnej vedeckej konferencie, Trnava, 22.10.2020*. 1. vyd. Trnava : AlumniPress, 2020, S. 173-187. ISBN 978-80-8096-272-2.  
Kategória publikácie do 2021: AFD
- V2\_06 MICHÁLEK, Juraj - BLINOVÁ, Lenka - KVORKOVÁ, Veronika. Posúdenie starnutia tesniacej dosky na báze kaučuku. In *Nástroje environmentálnej politiky 2020 : 10. medzinárodná vedecká konferencia, 17.1.2020, Bratislava*. 1. vyd. Bratislava : SSŽP, 2020, S. 43-52. ISBN 978-80-973460-6-5.  
Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: AFD

- V2\_07 MICHÁLEK, Juraj - BLINOVÁ, Lenka. UV activated persulfate for decolorization of congo red. In *International Doctoral Seminar 2022* : 27. - 28. 04. 2022, Smolenice, SR. 1. vyd. Trnava : AlumniPress, 2022, S. 194-200. ISBN 978-80-8096-292-0.  
Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: AFD
- V2\_08 MICHÁLEK, Juraj - BLINOVÁ, Lenka - KVORKOVÁ, Veronika. Posúdenie účinnosti odstraňovania kongočervene pomocou persíranu aktivovaného UV žiarením. In *Integrovaná bezpečnosť prostredia 2021 : recenzovaný zborník z medzinárodnej vedeckej konferencie konanej 21.júna 2021 v Bratislave*. 1. vyd. Bratislava : Slovenská spoločnosť pre životné prostredie, 2021, S. 98-102. ISBN 978-80-973844-2-5.  
Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: AFD
- V2\_09 PASTIEROVÁ, Alica - KVORKOVÁ, Veronika - MICHÁLEK, Juraj - RANTUCH, Peter. Nové trendy v BOZP. In *Advances in Fire & Safety Engineering 2021 : 10. medzinárodná vedecká konferencia, 21. október 2021, Zvolen, SR*. 1. vyd. Zvolen : Technická univerzita, 2021, S. 85-93. ISBN 978-80-228-3284-7.  
Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: AFD
- V2\_10 SIROTIK, Maroš - MICHÁLEK, Juraj - HLAVATOVIČOVÁ, Adriána. Posúdenie účinnosti odstraňovania parabénu z vôd využitím vybraných AOP metód. In *Integrovaná bezpečnosť prostredia 2019 : recenzovaný zborník príspevkov z medzinárodnej vedeckej konferencie, 27.9.2019, Bratislava*. 1. vyd. Žilina : Strix, 2019, S. 80-92. ISBN 978-80-89753-34-5.  
Kategória publikácie do 2021: AFD

### V3 Vedecký výstup publikačnej činnosti z časopisu

- V3\_01 KVORKOVÁ, Veronika - IVANOVA, Tatiana - MICHÁLEK, Juraj - FILIPOVA, Margarita - ŠEFČOVIČOVÁ, Kristína - SOLDÁN, Maroš. The use of red mud and black nickel mud in sorption of 3,5-dichlorophenol. In *Vedecké práce MtF STU v Bratislave so sídlom v Trnave. Research papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology in Trnava*. Vol. 29, no. 48 (2021), s. 73-80. ISSN 1336-1589. V databáze: INSPEC.  
Typ výstupu: článok; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: ADF
- V3\_02 MICHÁLEK, Juraj - DOMNINA, Kseniia - KVORKOVÁ, Veronika - ŠEFČOVIČOVÁ, Kristína - MONČEKOVÁ, Klaudia - SOLDÁN, Maroš. Heterogeneous fenton-like oxidation of methylene blue using alternative catalysts. In *Vedecké práce MtF STU v Bratislave so sídlom v Trnave. Research papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology in Trnava*. Vol. 29, no. 48 (2021), s.91-97. ISSN 1336-1589. V databáze: INSPEC.  
Typ výstupu: článok; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: ADF
- V3\_03 MICHÁLEK, Juraj - KVORKOVÁ, Veronika - ŠEFČOVIČOVÁ, Kristína - KUCMANOVÁ, Alexandra - SOLDÁN, Maroš. The Usage of Red Mud and Black Nickel Mud for Removal of Methylene Blue. In *Acta Montanistica Slovaca*. Vol. 26, iss. 3 (2021), s. 546-554. ISSN 1335-1788 (2021: 1.833 - IF, Q3 - JCR Best Q, 0.284 - SJR, Q3 - SJR Best Q). V databáze: DOI: 10.46544/AMS.v26i3.12 ; SCOPUS: 2-s2.0-85122089996 ; WOS: 000754373800002.  
Typ výstupu: článok; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: ADN

- V3\_04 ŠEFČOVIČOVÁ, Kristína - BODÍK, Igor - KVORKOVÁ, Veronika - MICHÁLEK, Juraj - KORSHUNOV, Aleksandr Ivanovich - SOLDÁN, Maroš. Influence of selected pharmaceuticals on biogas production in mesophilic anaerobic fermentation. In *Vedecké práce MTF STU v Bratislave so sídlom v Trnave. Research papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology in Trnava*. Vol. 29, no. 48 (2021), s. 149-157. ISSN 1336-1589. V databáze: INSPEC.  
Typ výstupu: článok; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: ADF

**Štatistika: kategória publikačnej činnosti od 2022**

V2	Vedecký výstup publikačnej činnosti ako časť editovanej knihy alebo zborníka	10
V3	Vedecký výstup publikačnej činnosti z časopisu	4
<b>Súčet</b>		<b>14</b>

## SÚHRN

Práca sa zaoberá problematikou odstraňovania vodného modelového roztoku fenolu pomocou vybraných fotooxidačných progresívnych oxidačných metód, pričom sa využili katalyzátory pripravené zo slovenského prírodného zeolitu – klinoptilolitu, ktorý slúži ako nosič železa v rôznej forme. Dizertačná práca je rozdelená do piatich kapitol, ktoré na seba logicky nadväzujú. V teoretickej časti sa stručne popisuje vybraný kontaminant, jeho vplyvy na životné prostredie, konvenčné metódy odstraňovania, progresívne oxidačné metódy a v neposlednom rade súčasný stav využitia katalyzátorov na báze zeolitu, pre odstraňovanie kontaminantov z vôd. V ďalšej časti sa vymedzujú všetky kroky pre dosiahnutie hlavného cieľa. V metodike záverečnej práce sa detailne popísala konštrukcia vytvorenej UV-C komory (reaktora), analytické metódy, parametre a podmienky jednotlivých procesov odstraňovania vďaka ktorým sa dosiahli výsledky experimentov riešenej problematiky. Experimentálna časť práce obsahuje charakterizáciu pripravených katalyzátorov pomocou SEM-EDX a FT-IR. Ďalej na základe výsledkov z kvantitatívnej analýzy sa popisujú grafy, ktoré hovoria o kinetike odstraňovania a mineralizácii fenolu jednotlivými AOPs. V neposlednom rade táto kapitola obsahuje zhodnotenie nameraných výsledkov a potvrdzuje, že upravené Fe formy slovenského klinoptilolitu dokážu efektívne odstrániť fenol z odpadových vôd. Porovnaním pripravených katalyzátorov dosiahol najlepší kompozit goethit/klinoptilolit v procese heterogénnej foto-Fentonovej reakcie, pričom dokázal za 120 minút odstrániť až 82,84 % celkového organického uhlíka z fenolového roztoku s koncentráciou 100 mg l<sup>-1</sup>. V závere sú špecifikované prínosy dizertačnej práce pre oblasti pedagogiky, vedy a praxe

**Kľúčové slová:** AOPs, klinoptilolit, Fentonov proces, fenol, zeolit

## **ABSTRACT**

The work deals with the issue of removing an aqueous model solution of phenol using selected photo-oxidative advanced oxidation processes, while catalysts prepared from Slovak natural zeolite - clinoptilolite, which serves as a carrier of iron in various forms, were used. The thesis is divided into five chapters that logically follow each other. The theoretical part briefly describes the selected contaminant, its effects on the environment, conventional removal methods, advanced oxidation processes and, last but not least, the current state of use of zeolite-based catalysts for the removal of contaminants from water. In the next part, all the steps to achieve the main goal are defined. In the methodology of the final work, the construction of the created UV-C chamber (reactor), analytical methods, parameters and conditions of individual removal processes were described in detail, thanks to which the results of the experiments of the solved problem were achieved. The experimental part of the work includes the characterization of the prepared catalysts using SEM-EDX and FT-IR. Further, based on the results from the quantitative analysis, graphs are described that talk about the kinetics of removal and mineralization of phenol by individual AOPs. Last but not least, this chapter contains an evaluation of the measured results and confirms that modified Fe-forms of Slovak clinoptilolite can effectively remove phenol from wastewater. By comparing the prepared catalysts, the goethite/clinoptilolite composite achieved the best results in the process of heterogeneous photo-Fenton reaction, while it was able to remove up to 82.84% of total organic carbon from a phenolic solution with a concentration of  $100 \text{ mg l}^{-1}$  in 120 minutes. In the conclusion, the benefits of the dissertation for the fields of pedagogy, science and practice are specified.

**Keywords:** AOPs, clinoptilolite, Fenton process, phenol, zeolite