

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí  
Katedra aplikované ekologie



Detoxikace odpadních vod s obsahem sulfidů  
DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vedoucí diplomové práce: Doc. Ing. Jan Vymazal, CSc.

Diplomant: Naděžda Kundertová

2012

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Katedra ekologie krajiny

Fakulta životního prostředí

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Kundertová Naděžda

Regionální environmentální správa - kombinované Litvínov

Název práce

**Detoxikace odpadních vod s obsahem sulfidů**

Anglický název

**Detoxification of wastewaters with high content of sulphides**

### Cíle práce

1. Popsat charakter odpadních vod z Unipetrolu v Litvínově
2. Popsat vznik sulfidových odpadních vod z České rafinérské, a.s.
3. Charakterizovat složení sulfidových odpadních vod
4. Shrnout dosavadní používané technologie detoxikace sulfidových vod
5. Vyhodnocení laboratorních pokusů zaměřených na detoxikaci sulfidových odpadních vod z České rafinérské, a.s.

### Metodika

V rešeršní části bude popsán vznik sulfidických vod v petrochemickém průmyslu a způsoby jejich likvidace. V experimentální části bude popsána metodika laboratorních experimentů zaměřených na detoxikaci sulfidových vod, a jejich vyhodnocení.

### Harmonogram zpracování

duben-říjen 2011: rešerše

květen-prosinec 2011: experimentální část

leden-březen 2012: vyhodnocení výsledků a sepsání práce

### **Rozsah textové části**

60 stran včetně příloh

### **Klíčová slova**

sulfidy, odpadní vody, detoxikace, petrochemický průmysl

### **Doporučené zdroje informací**

- Altas, L. a Büyükgüngör, H., 2008. Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation. *Journal of Hazardous Materials* 153: 462-469.
- Grünwald, A. a Fuchs, P., 1978. Likvidace sulfidů v odpadních vodách ze zpracování ropy. *Vodní hospodářství* 28: 45-48.
- Grünwald, A., Koller, J. a Krmáčková, L., 1983. Vliv sulfidů a thiosíranů na aktivační proces. *Vodní hospodářství* 33: 231-237.
- Remy, H., 1971. *Anorganická chemie I.*, SNTL Praha.
- Remy, H., 1971. *Anorganická chemie II.*, SNTL Praha.
- Pitter, P., 2008. *Hydrochemie.*
- Vaiopoulou, E., Melodie, P. a Aivasidis, A., 2005. Sulfide removal in wastewater from petrochemical industrie by autotrophic denitrification. *Water Research* 39: 4101-4109.

### **Vedoucí práce**


Vymazal Jan, doc. Ing., CSc.

  
**doc. RNDr. Miroslav Martiš, CSc.**

Vedoucí katedry



39.01.2014 14:28:17

  
**prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.**

Děkan fakulty

**Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci na téma „Detoxikace odpadních vod s obsahem sulfidů“, vypracovala samostatně pod odborným vedením Doc. Ing. Jana Vymazala, CSc. Další informace mi poskytl Doc. Ing. Jaromír Lederer, CSc., Ing. Waltr Poslední, Ing. Iva Kubičková, a že jsem uvedla všechny literární prameny, ze kterých jsem čerpala.

V Litvínově 30. 4. 2012

.....

### **Poděkování**

Na tomto místě bych ráda poděkovala Doc. Ing. Jaromíru Ledererovi, CSc., Ing. Waltru Poslednímu a Doc. Ing. Janu Vymazalovi, CSc. za odbornou pomoc a vedení při zpracování mé diplomové práce.

Dále bych chtěla poděkovat za poskytnutí materiálů Ing. Ivě Kubičkové z Výzkumného ústavu anorganické chemie, Ústí nad Labem.

V neposlední řadě děkuji především mojí rodině, která mi velmi pomáhala během celého studia.

V Litvínově 30. 4. 2012

.....

## **ABSTRAKT**

Námětem diplomové práce je přehled výroby základných druhů ropných výrobků v rafinérském a petrochemickém průmyslu a jejich použití v dalším výrobním procesu nebo jako konečných produktů. Při výrobě těchto látek však vzniká nežádoucí odpad v podobě odpadních vod s obsahem sulfidů, který je toxický. Je tedy nutné zpracovat a odstranit ho tak, aby nezatěžoval životní prostředí.

Sulfidové louhy je možné odstranit různými způsoby detoxikace, které jsou závislé na druhu a množství znečištění. Jako jedna z perspektivních možností, na kterou se zaměřily laboratorní pokusy, je odstranění sulfidů z odpadních vod pomocí oxidací peroxidem vodíku. Tímto způsobem lze dosáhnout u sulfidových louhů hluboké oxidace. Řízenou oxidační reakcí by bylo možné také snížit plánovanou spotřebu peroxidu vodíku až o polovinu.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Sulfidy, odpadní vody, detoxikace, petrochemický průmysl, petrochemické produkty, odpadní louhy, sulfidové louhy.

## **ABSTRACT**

The theme of the diploma thesis is an overview of the production of basic kinds of petroleum products in the refinery and petrochemical industries and their use in further manufacturing process or as final products. During the production of these substances unwanted waste originates in the form of wastewater containing toxic sulfides. It is therefore necessary to process and remove it so it will not be a burden to the environment.

Sulfidic caustics can be removed by various methods of detoxification, which depend on the type and amount of the pollution. As one of the promising options, to which laboratory experiments have been focused on, is the removal of sulphides from wastewater by oxidation with hydrogen peroxide. The deep oxidation of sulfidic caustics can be reached by this way. The controlled oxidation reaction could also reduce the planned consumption of hydrogen peroxide up to half.

## **KEY WORDS**

Sulphides, waste waters, detoxification, petrochemical industry, petrochemical products, spent caustics, sulfidic caustics.

## SEZNAM ZKRATEK

AVD	Atmosféricko-vakuová destilace
BČOV	Biologická čistírna
BSK	Biologická spotřeba kyslíku
Celio	Centrální likvidace odpadů
CLAUS	Výrobna síry
ČeR	Česká rafinérská, a. s.
ČOV	Čistírna odpadních vod
DEMI	Demineralizační stanice
EJ	Ethylenová jednotka
ETO	Extralehký topný olej
FCC	Fluidní katalytické krakování (Fluid Catalytic Cracking)
HDPE	Vysokohustotní polyetylen (High Density Polyethylene)
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
CHSK <sub>Cr</sub>	Chemická spotřeba kyslíku bichromatometrickou metodou
CHSK <sub>Mn</sub>	Chemická spotřeba kyslíku manganometrickou metodou
CHZC	Provoz výroby sazí Chezacarb
KDP	Kompresa a distribuce plynů
LDPE	Nízkohustotní polyetylen (Low Density Polyethylene)
LPG	Zkapalněné ropné plyny (Liquefied Petroleum Gas)
LTO	Lehký topný olej
MČ	Výrobna močoviny
MČOV	Mechanická čistírna odpadních vod
MEA	Monoethanolamin
MCHČOV	Mechanicko-chemická čistírna odpadních vod
MTBE	Methyl terciální butyl éter
NH <sub>3</sub>	Výrobna čpavku
NPS	Nová popelová skládka
NRL	Nová rafinerie Litvínov
NTBS	Nízkotlaký bohatý plyn
NTS	Nízkoteplotní sklady
OČ	Oktanové číslo
PE	Polyetylen
pH	Logaritmus aktivity (potential of Hydrogen)
PCH	Závod Petrochemie
POX	Parciální oxidace



PP	Polypropylen
PSP	Provoz – Příprava suroviny pro petrochemii
SOB	Bakterie oxidující síru (Sulfur-Oxidizing Bacteria)
T200	Provoz - Teplárna
T700	Provoz - Elektrárna
TBP	Tlakový bohatý plyn
TTO	Těžký topný olej
TWC	Třícestný katalyzátor (Tree Way Catalyst)
Unipetrol	Unipetrol RPA, a. s. Litvínov
WAO	Mokrá oxidace vzdušným kyslíkem (Wet-Air Oxidation)
ZM	Zplyňování mazutu

## **OBSAH**

<b>1. ÚVOD</b> .....	<b>12</b>
<b>2. ZAMĚŘENÍ A CÍLE PRÁCE</b> .....	<b>13</b>
<b>3. UNIPETROL RPA, A. S.</b> .....	<b>14</b>
<b>3.1 Výrobní profil Unipetrolu RPA</b> .....	<b>14</b>
3.1.1 Pohonné hmoty.....	16
3.1.2 Asfalty a topná média.....	18
3.1.3 Uhlovodíková rozpouštědla .....	19
3.1.4 Síra .....	20
3.1.5 Výroba maziv .....	20
3.1.6 Petrochemické výrobky.....	21
<b>4. ODPADNÍ VODY UNIPETROLU RPA</b> .....	<b>23</b>
<b>4.1 Charakter odpadních vod Unipetrolu</b> .....	<b>23</b>
4.1.1 Pracoviště odpadní vody a odpady.....	27
<b>4.2 Vznik sulfidových odpadních vod v rafinériích</b> .....	<b>29</b>
4.2.1 Rafinační jednotka .....	29
<b>4.3 Charakter složení sulfidových odpadních vod</b> .....	<b>33</b>
<b>4.4 Technologie detoxikace sulfidových vod</b> .....	<b>35</b>
4.4.1 Detoxikace sulfidových louhů oxidací vzdušným kyslíkem.....	35
4.4.2 Detoxikace sulfidových louhů peroxidem vodíku .....	35
4.4.3 Detoxikace sulfidových louhů biologickou oxidací.....	36
<b>5. METODIKA</b> .....	<b>38</b>
<b>5.1 Laboratorní pokusy zaměřené na detoxikaci sulfidových odpadních vod</b> .....	<b>38</b>
5.1.1 Dodané vzorky a jejich rozbor .....	38
5.1.2 Použité chemikálie .....	39
5.1.3 Použité analytické metodiky .....	40
5.1.4 Použitá aparatura.....	41
5.1.5 Popis typického postupu .....	42
<b>6. VÝSLEDKY</b> .....	<b>45</b>
<b>7. DISKUSE</b> .....	<b>48</b>
<b>8. ZÁVĚR</b> .....	<b>50</b>
<b>9. SEZNAM LITERATURY A POUŽITÝCH ZDROJŮ</b> .....	<b>51</b>

<b>10. SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK.....</b>	<b>58</b>
<b>11. PŘÍLOHY .....</b>	<b>61</b>

## 1. ÚVOD

Ropa (nafata) je slovo perského původu, které označovalo „prosakující kapalinu“. Ropa je známá lidem již od starověku. Používala se jako pojivo při stavbách, k náboženským obřadům, jako izolace proti vodě, zápalná bojová látka nebo k lékařským účelům.

Skutečný rozmach průmyslového zpracování ropy spadá až do poloviny padesátých let 19. století. Velký převrat ve výrobě nastal objevem spalovacího motoru na kapalná paliva. Ve 20. století se hlavním produktem zpracování ropy stal benzín. Rozvoj motorismu vynesl do popředí kapalná paliva z ropy, namísto dosud hojně používaného uhlí. Ropa a její deriváty se staly důležitou strategickou surovinou, která přinesla lidem lepší životní úroveň. Z ropy se tak získávaly složky, kterých bylo zapotřebí, jako petrolej, topný olej, mazací oleje, asfalt, benzín a motorová nafta (*Holub et al., 2005*).

Dnešní rafinérie a rafinérské procesy zajišťují výrobu velkého množství produktů, sloužících jednak jako paliva, ale také jako suroviny pro petrochemický průmysl. Jejich výroba je ale doprovázena vznikem škodlivých látek, které jsou toxické a jedovaté. K nejvíce problematickým látkám patří sloučeniny síry, jako např. sulfidy, sulfan a merkaptany. Vzhledem ke zpřísnujícím se normám, je důležité omezit negativní dopady znečištění z rafinérského a petrochemického průmyslu na životní prostředí. Povinností rafinérií je tedy v co největší míře snižovat obsah škodlivých látek na požadované minimum. To ve většině případů znamená zvýšení provozních a investičních nákladů na danou výrobu. Na druhé straně jsou stále vyvíjeny efektivnější a dokonalejší technologické postupy, založené na ekologických, ekonomických a technických faktorech, určených přímo pro konkrétní technologická a provozní zařízení.

## **2. ZAMĚŘENÍ A CÍLE PRÁCE**

V první části diplomové práce je popsán výrobní profil Unipetrolu RPA, a. s. (Unipetrol) a charakter odpadních vod v petrochemickém průmyslu.

Další část diplomové práce je věnována vzniku sulfidových odpadních vod v rafinériích a přehledu dosavadních, používaných technologií jejich detoxikace.

Poslední část se zaměřuje na vyhodnocení laboratorních pokusů, zaměřených na odstranění jedovatých látek ze sulfidových odpadních vod.

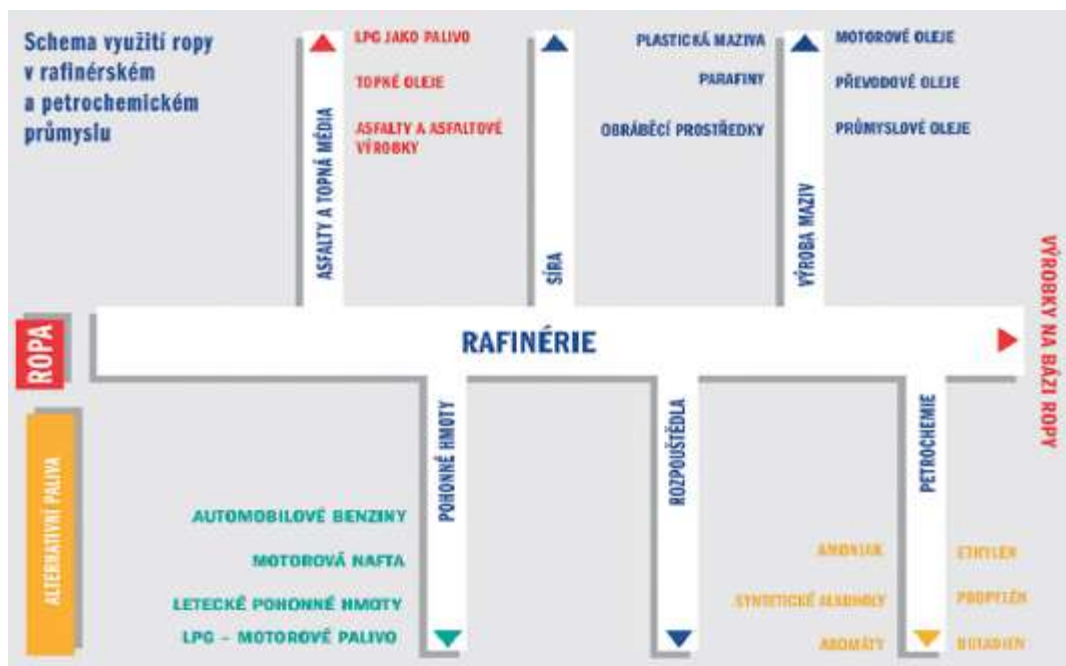
Cílem práce je shrnutí poznatků a údajů o odstraňování škodlivých látek z odpadních vod, uvedených v dostupné odborné literatuře a vyhodnocení laboratorních experimentů, zaměřených na detoxikaci sulfidových odpadních vod z rafinérského průmyslu.

### 3. UNIPETROL RPA, A. S.

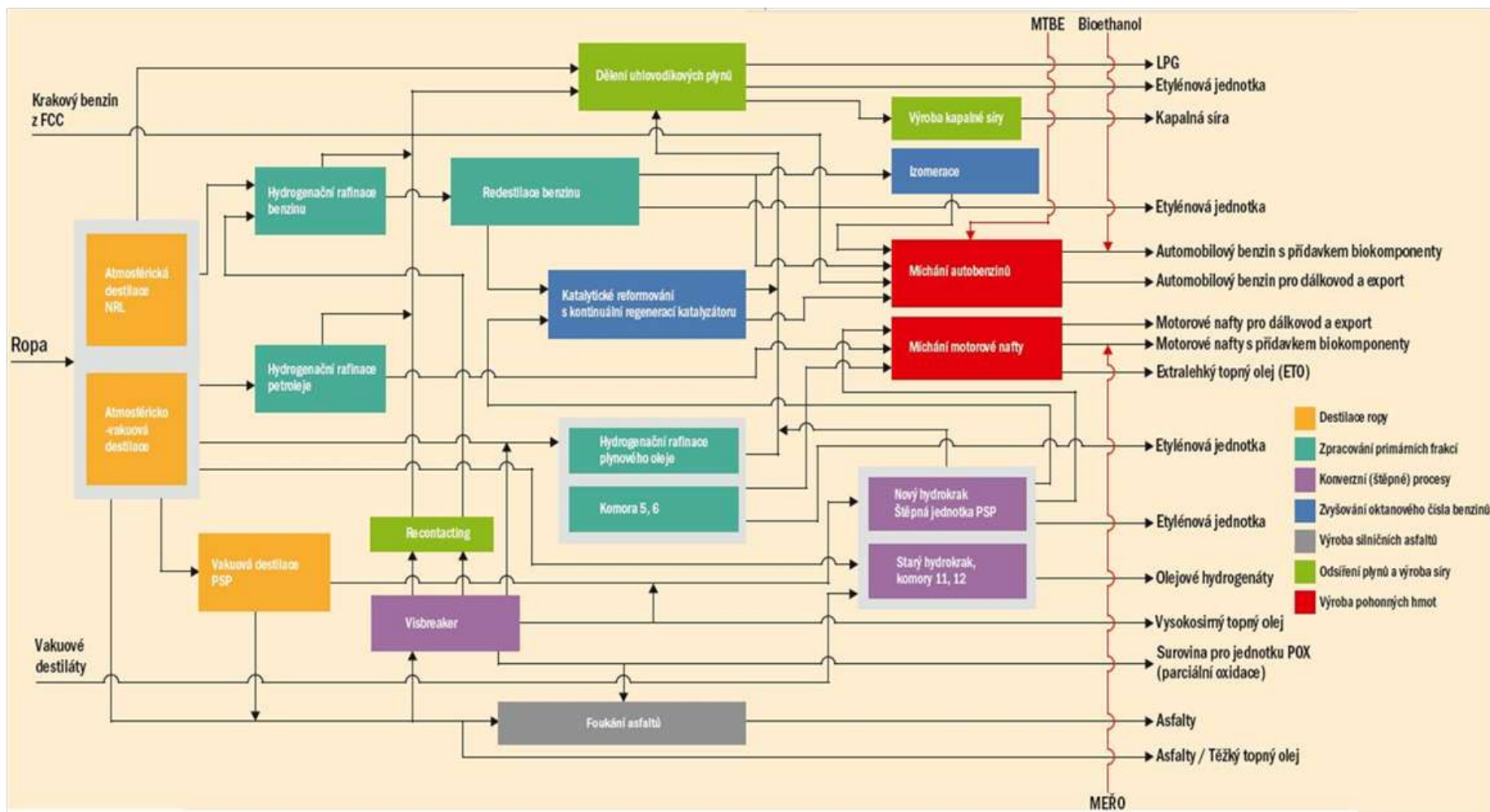
#### 3.1 Výrobní profil Unipetrolu RPA

Ropa je jedna z hlavních a nejdůležitějších surovin chemického průmyslu. Zpracováním ropy v rafinériích se získávají výrobky, jako jsou pohonné hmoty pro automobilovou, leteckou a lodní dopravu, motorové a převodové oleje. Dále to jsou asfalty a asfaltové výrobky. Vyrábí se zde základní chemikálie pro další chemická odvětví a polymery, včetně polyetylen (PE) a polypropylenu (PP). Na (obr. č. 1) je graficky znázorněn přehled výrobků na bázi ropy, vyráběných v rafinérském a petrochemickém průmyslu. Na (obr. č. 2) je uvedeno schéma výroby ropných produktů a vzájemných vazeb mezi hlavními technologickými celky rafinérie.

S ropnými výrobky se dnes setkáváme doslova na každém kroku. Jejich využití je pro nás tak samozřejmé, že si život bez nich již nedokážeme ani představit. Na ropě je závislá doprava, elektrická energie, výroba nejrůznějších předmětů, oděvů i léků ([www.petroleum.cz](http://www.petroleum.cz); [www.vscht.cz](http://www.vscht.cz)).



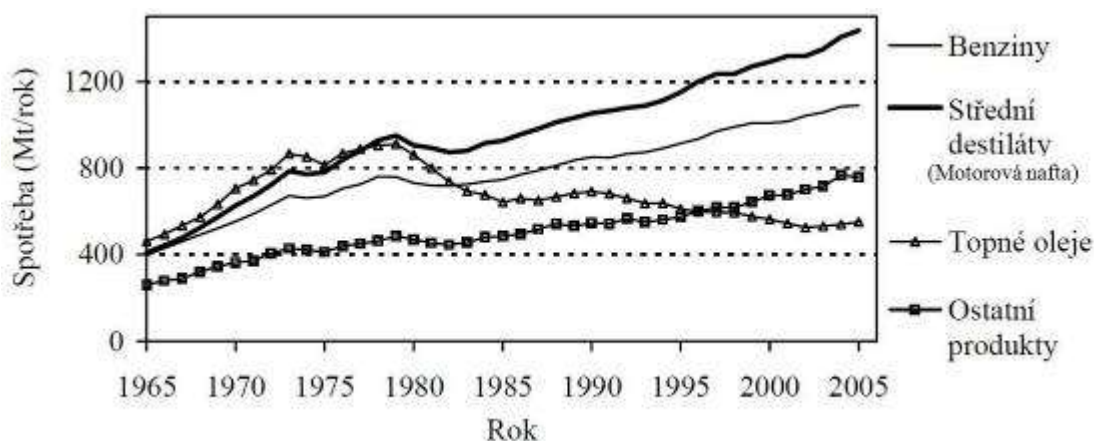
Obr. č. 1. Schéma využití ropy v rafinérském a petrochemickém průmyslu  
([www.petroleum.cz](http://www.petroleum.cz))



Obr. č. 2. Schéma výroby ropných produktů a vzájemných vazeb mezi hlavními technologickými celky rafinérie (Smrčka, 2011)

### 3.1.1 Pohonné hmoty

Hlavní složku motorových paliv tvoří převážně uhlík a vodík. Při jejich spalování v přítomnosti kyslíku dochází k uvolňování tepelné energie, kterou lze přeměňovat na energii mechanickou. Nejčastěji používanými produkty, od druhé poloviny 20. století do dnešní doby, jsou automobilový benzín a motorová nafta (obr. č. 3). Jako alternativní palivo pak (LPG) - zkapalněné ropné plyny ([www.petroleum.cz](http://www.petroleum.cz)).



Obr. č. 3. Spotřeba ropných produktů (Blažek, Rábl, 2006)

### LPG - motorové palivo

Využívání plynného paliva se v průběhu nedávné historie měnilo. Pro pohon motorových vozidel se začalo používat především v období první a druhé světové války pro nedostatek kapalných paliv. V současné době opět vzrostl zájem o plynná paliva především z důvodů ekonomických (úspora provozních nákladů), ekologických (snížení škodlivých látek vypouštěných do ovzduší) a také strategických (nahrazení klasických paliv).

Pro plynné palivo, se vžil název zkapalněné ropné plyny - LPG z anglického (liquified petroleum gas). Je to směs asi 60 % C<sub>3</sub> uhlovodíků a 40 % C<sub>4</sub> uhlovodíků, vznikajících při štěpných procesech, při výrobě paliv. Používají se pro pohon motorových vozidel, vytápění domácností, ohřevu různých zařízení v průmyslu a jako surovina pro výrobu ethylenu a propylenu (Blažek, Rábl, 2006; [www.petroleum.cz](http://www.petroleum.cz); [www.unipetrolrpa.cz](http://www.unipetrolrpa.cz)).



## **Letecké pohonné hmoty**

S rozvojem letectví, se důležitou skupinu motorových paliv, staly také letecké pohonné hmoty. Letecký petrolej je určen pro proudové (tryskové), turbínové motory. Letecký benzín je používán pro zážehové motory.

Pro zlepšení vlastností se petrolej aditivuje různými přísadami. Jsou to především antioxidanty, antistatika, antikoroziiva, mazivostní a protivymrazovací přísady. Požadavky na kvalitu leteckého petroleje jsou velmi vysoké, neboť porucha letadla způsobená nekvalitním palivem by měla obrovské následky (*Blažek, Rábl, 2006; www.petroleum.cz*).

## **Motorová nafta**

Motorové nafty (střední ropné destiláty) se začaly využívat na začátku 20. století. Je to směs odsířených plynových olejů a petrolejů, získaných destilací ropy a z hydrokrakování. Motorová nafta může obsahovat aditiva pro zlepšení vlastností. Jsou to např. přísady na úpravu nízkoteplotních vlastností, vodivostní a mazivostní přísady, inhibitory koroze a detergenty.

Motorová nafta je vzhledem k využití v dnešní době nejdůležitějším motorovým palivem. Používá se pro pohon autobusů, v železniční, lodní a nákladní dopravě, slouží pro pohon zemědělských strojů i automobilů (*Matějovský, 2004; Blažek, Rábl, 2006; www.petroleum.cz*). Na trh se dodávají motorové nafty typu B (letní), D (přechodová), F (zimní) a nafta třídy 2 (arktická). Dále jsou to nafty typu BioNafta - směsná motorová nafta a UltraDiesel - aditivovaná nafta (*www.unipetrolrpa.cz*).

## **Automobilové benzíny**

Použití benzínu, jako motorového paliva, se datuje koncem 19. století. Nejprve se jednalo o frakce získané přímou destilací ropy. Postupem doby docházelo ke zdokonalování benzínových motorů a nároky na kvalitu benzínu se stále zvyšovaly. Způsob, jak dosáhnout, aby měl spalovací motor vyšší výkon, je buď úpravou složení benzínu, nebo použitím aditiv. Jako měřítko kvality bylo zavedeno oktanové číslo (OČ). Jako první se zkoušelo zvyšovat OČ pomocí sloučenin obsahujících olovo. Ty se však dostávaly do ovzduší a kontaminovaly vzduch i půdu. Vzhledem k legislativě, která postupně omezovala obsah olova v benzínech, se tento způsob úpravy benzínů ve vyspělých státech úplně zakázal. Na začátku sedmdesátých let 20. století se začal používat bezolovnatý benzín. Čištění výfukových plynů zajišťoval nejprve oxidační katalyzátor, postupem doby

byly vyvinuty třicestné řízené katalyzátory (TWC), snižující jak emise nespálených uhlovodíků, oxidu uhelnatého i oxidu dusíku.

V rafinériích se vyrábí z 95 % především benzíny automobilové. Složení benzínů závisí na druhu benzínu, technologii výroby a použitých surovinách. Benzíny se míchají z různých složek. Jsou to především reformáty, benzíny z fluidního katalytického krakování (FCC), v menším množství i lehké a střední primární benzíny, butany a (MTBE) – methyl terciální butyl éter. Benzíny musí splňovat požadavky národních technických norem (*Štěpina, 1962a; Matějovský, 2004; Blažek, Rábl, 2006; www.petroleum.cz*). V současnosti se dodávají na trh benzíny typu BA 95 Natural, BA Special, BA 98 Super Plus a Ultra 95 (*www.unipetrolrpa.cz*).

### **3.1.2 Asfalty a topná média**

#### **Topné oleje**

Topné oleje patřily v minulosti k nejrozšířenějším ropným výrobkům. V současné době jejich spotřeba na našem trhu mírně klesá.

Topné oleje jsou vyráběny v několika druzích. Dělíme je na topné oleje extralehké (ETO), lehké (LTO) a těžké (TTO). ETO se vyrábí z petrolejů a plynových olejů. LTO jsou vyráběny z atmosférických a vakuových plynových olejů a TTO je směs vysokovroucích ropných frakcí a zbytků.

Od roku 1993 je v ČR u ETO a LTO zavedena povinnost jejich barvení a značkování. Toto opatření je nutné z důvodu možného zneužívání topných olejů pro pohon motorů a případným daňovým únikům.

Použití topných olejů jako kapalného paliva je velmi široké. Topné oleje se používají k výrobě tepla pro domácnosti a výrobní podniky, pro záložní topné zdroje i nouzové generátory elektřiny (*Štěpina, 1962b; Blažek, Rábl, 2006; www.petroleum.cz*).

#### **Asfalty a asfaltové výrobky**

Asfalty jsou tmavě hnědé až černé, plastické až tuhé, lepkavé podíly koloidního charakteru, získané ze zpracování ropy, ve kterých se soustřeďují asfaltény, ropné živice a nejtěžší uhlovodíkové oleje (*Guthrie, 2005*).

Asfalty se přirozeně vyskytují ve většině rop, od nichž mohou být odděleny rozdílnými rafinačními procesy. Takto získané asfalty jsou dále zpracovávány na různé druhy asfaltových výrobků.

Nejsnadnější způsob výroby asfaltů je oddestilování lehkých podílů z ropy. V přírodě probíhá tento proces přirozeně, pak mluvíme o asfaltech přírodních. Asfaltům, které jsou připraveny při vakuové destilaci ropy, říkáme asfalty destilační. Dále jsou to krakovací asfalty z krakovacích procesů a propanové asfalty z extrakčních procesů. Asfalty se dále upravují různými postupy, jako např. oxidace, modifikace, foukání. Asfaltové výrobky se mohou připravovat buď samostatně, nebo se připravují jako směsi.

Převážná většina výroby asfaltů se zaměřuje na výstavbu a údržbu vozovek. Asfalt se uplatňuje ale i v jiných odvětvích. Používá se k výrobě slévárenských forem, v gumárenském průmyslu, k výrobě drenážních kobereců, asfaltových laků, asfaltových lepících hmot (*Veselý et al., 1967; Speight, 2002; Guthrie, 2005; www.petroleum.cz*).

### **3.1.3 Uhlovodíková rozpouštědla**

Rozpouštědla jsou směsi uhlovodíků vroucích v rozmezí 30 až 280 °C. Na destilačním rozmezí a složení závisí způsob použití.

Uhlovodíková rozpouštědla tvoří z velké části technické benzíny. Používají se např. pro ředění barev a laků, jako extrakční činidla při výrobě tuků, nebo čisticí prostředky a pro účely laboratoří.

Uhlovodíková rozpouštědla se dají klasifikovat různými způsoby podle složení. Z hlediska obsahu aromatů tak rozeznáváme parafinická, aromatická, cyklánická a směsná rozpouštědla. Z hlediska destilačního rozmezí je dělíme na nízkovroucí, středněvroucí a vysokovroucí. Dále se pro označení rozpouštědel používají názvy podle uhlovodíku, který v nich převažuje např. cyklohexanová frakce. Někdy se můžeme setkat i s názvy jako petrolejový ether, lakový benzín nebo benzín lékařský (*www.petroleum.cz*).

### 3.1.4 Síra

Síra se z ropných frakcí a produktů v Unipetrolu odstraňuje hydrogenační rafinací vodíkem. Tímto procesem vzniká prudce jedovatý sulfan ( $H_2S$ ). Další sulfan produkuje aminová vypírka a stripování kyselých vod. Sulfan se z rafinérských plynů začal izolovat až po roce 1970. Do té doby se to z ekonomických důvodů nevyplácelo. Vzhledem ke zvyšující se rafinérské a petrochemické výrobě a ke snižování obsahu síry v konečných produktech, byla pro zneškodnění těchto plynů vybudována jednotka výroby síry procesem (Claus). Vzniklý sulfan již není vypouštěn přímo do ovzduší, ale oxiduje se na síru. Vyrobená síra je velmi čistá a na rozdíl od síry přírodní neobsahuje žádné kontaminanty. Síru lze použít k výrobě kyseliny sírové, organických sirných barviv, k výrobě celulózy a výbušnin, průmyslových hnojiv, při výrobě zápalek, v gumárenském průmyslu i v lékařství (*Echo, informační list České rafinérské, 2011; www.petroleum.cz*).

### 3.1.5 Výroba maziv

#### Mazací oleje

Převážnou část produktů vyrobených z ropy tvoří pohonné hmoty a topné oleje. Je zde ale celá řada dalších, významných produktů, jakými jsou např. mazací oleje. Mazací oleje jsou důležité pro bezproblémový chod motorů a dalších strojů. Vytváří slabou vrstvu kapaliny na kovových plochách, u kterých dochází ke tření. Olej nesmí během své životnosti měnit vlastnosti a vylučovat usazeniny, které by mohly poškodit motory. Musí také odvádět teplo, které třením vzniká.

K výrobě mazacích olejů se používají syntetické olejové základy a jejich směsi. Dále se do olejů přidávají různá aditiva, jako jsou např. inhibitory oxidace a koroze nebo detergentně-disperzní přísady.

Mazací oleje dělíme do tří hlavních skupin. Motorové, ložiskové a oleje pro zvláštní účely. Motorové oleje zajišťují mazání automobilových, traktorových a leteckých motorů. Ložiskové oleje jsou určeny k mazání ložisek obráběcích a průmyslových strojů pro zpracování kovů, dále k mazání ložisek dynam, elektromotorů. Do mazacích olejů pro zvláštní účely patří řada olejů pro speciální obory. Jsou to především izolační, kompresorové, konzervační, obráběcí, převodové, turbínové a válcové oleje (*Štěpina, 1962b*).

## **Parafíny**

Pod názvem parafíny se rozumí krystalické parafíny a cerezíny. Je to směs tuhých vysokomolekulárních uhlovodíků. Parafíny se vyrábí z lehkých olejových destilátů a cerezíny ze středních a těžkých olejových frakcí ropy.

Jde o směsi tuhých, parafinických uhlovodíků, které se získávají odparafinováním olejových frakcí.

Parafíny se liší obsahem oleje, který se pohybuje v hodnotách 1,0 % a 1,8 %. Dále rozlišujeme parafíny na rafinované, které mají bílou barvu a nerafinované, které jsou žlutohnědé.

Parafíny mají širokou oblast využití. Používají se hlavně při výrobě zápalek a svíček, k impregnaci dřeva, v kosmetickém a farmaceutickém průmyslu, k výrobě papíru odolného vůči vlhkosti, ve sklářském a keramickém průmyslu, jako izolační materiál v elektrotechnice, v potravinářském a textilním průmyslu. Cerezínů se využívá ve výrobě krémů na obuv, pekařských a sýrařských vosků, leštících past (*Štěpina, 1962b; www.petroleum.cz*).

### **3.1.6 Petrochemické výrobky**

#### **Ethylen**

Proces krakování ropných uhlovodíků se obvykle nazývá pyrolýza. Výroba ethylenu pyrolýzou je základem petrochemického procesu. Mezi nejdůležitější suroviny používané při výrobě ethylenu patří ethan, propan, primární benzín a atmosférický plynový olej. Dále se používá v malém množství butanová frakce (*Wiseman, 1988; Zimmermann, Walzl, 2009*).

Ethylen je důležitou surovinou pro výrobu hlavních polymerů. Používá se k výrobě PE, styrenu, vinylchloridu, etylenoxidu, jako základní komponenty pro výrobu polyesterů a k různým chemickým syntézám (*www.unipetrolrpa.cz; www.petroleum.cz*).

Největší podíl výroby polymerů tvoří PE. Průmyslově se vyrábí dva základní typy. Polyethylen vysokohustotní (HDPE), na trhu označen pod obchodním názvem „Liten“ a polyethylen nízkohustotní (LDPE). Výroba PE byla v areálu Unipetrolu (obr. č. 4) zahájena již v roce 1975 (*Wiseman, 1988; Mleziva, Šňupárek, 2000*).

PE je vhodný pro výrobu vyfukovaných fólií (Mikroten), balicího materiálu, velkoobjemových nádob i pro výrobu trubek (*Mleziva, Šňupárek, 2000; Kotek, Raab, 2009*).



Obr. č. 4. Areál Unipetrolu RPA, a. s. (*Holub et al., 2005*)

### **Propylen**

Ethylen je vyráběn v pyrolýzních jednotkách, které jsou pro tento účel postaveny. Zatímco propylen je vyráběn jako vedlejší produkt pyrolýzy ethylenu (*Wiseman, 1988*).

Propylen se používá pro výrobu PP, kopolymerů propylenu, akrylonitrilu, propylenoxidu, isopropylalkoholu, kyseliny akrylové a dalších (*Calamur, Carrera, 2005; www.unipetrolrpa.cz*).

Stejně jako PE, i PP tvoří velkou část podílu výroby. V Unipetrolu se vyrábí od roku 1975. Na trhu je tento produkt označen jako „Mosten“ (*Wiseman, 1988; Mleziva, Šňupárek, 2000*).

PP má široké spektrum použití. Slouží k výrobě textilních vláken, automobilových dílů, spotřebičů pro domácnost i ve zdravotnictví (*Kotek, Raab, 2009*).

## 4. ODPADNÍ VODY UNIPETROLU RPA

Odpadní průmyslové vody jsou tekuté odpady, které vznikají při průmyslovém zpracování anorganických a organických surovin. Stupeň znečištění odpadních vod je závislý jak na druhu výroby, tak i na technologickém postupu (*Bogatyrev et al., 1968*). Rozmanitost odpadních vod produkovaných různými průmyslovými odvětvími, zabývající se výrobou a zpracováním chemických látek, je značná. Jejich škodlivý charakter může být při vypouštění do recipientu velmi odlišný. Z každého technologického postupu se odvádějí vody, které mají vlastnosti a složení typické pro danou výrobu (*Mancy, Weber, 1971; Pitter, 1990*).

Některé, silně znečištěné odpadní vody se musí čistit odděleně. Slabě znečištěné vody se mohou čistit společně se splaškovými, a některé jsou pro svoje velmi malé znečištění vypouštěny do recipientu přímo.

Průmyslové odpadní vody jsou směsí látek, které se řadí do různých skupin podle druhu znečištění. Dělíme je tedy podle toho, jaká skupina látek v nich převažuje (*Pitter, 1990*). Jak zmiňuje *Švehla et al. (2007)*, toto dělení lze posuzovat z několika hledisek. Důležité je znát složení a množství odpadních vod a podle těchto ukazatelů navrhnout příslušné postupy čištění.

### 4.1 Charakter odpadních vod Unipetrolu

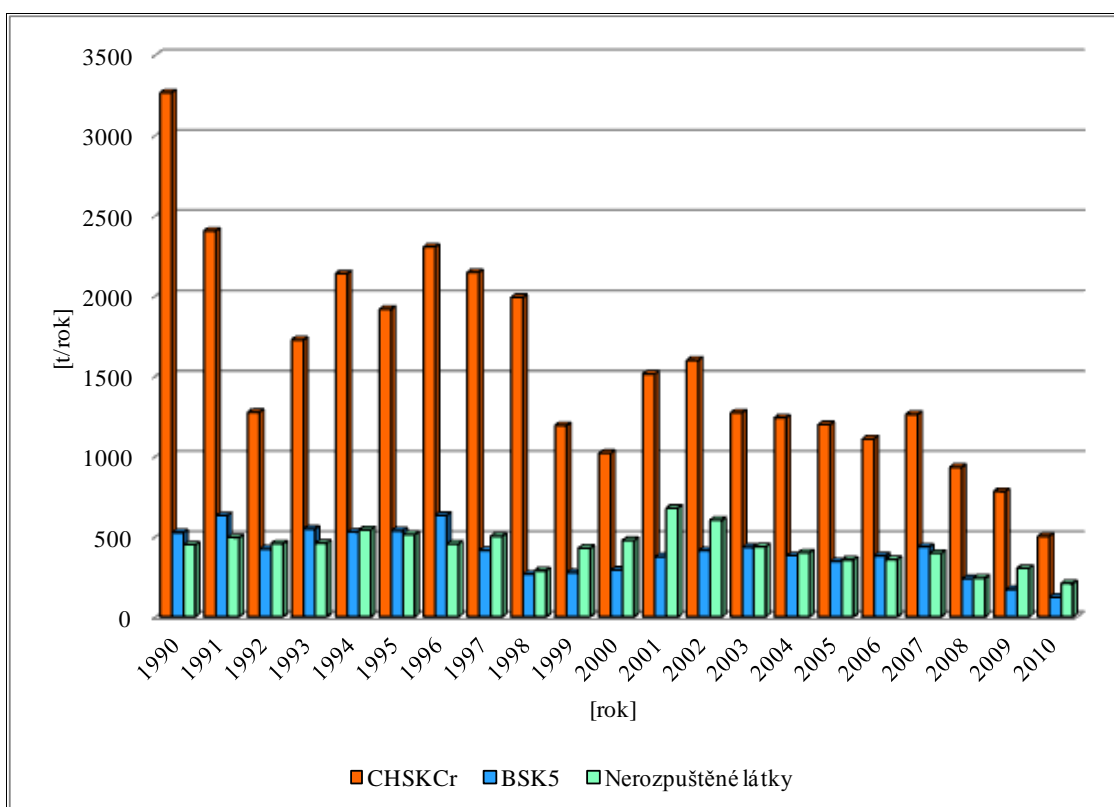
Povrchová voda se do areálu Unipetrolu přivádí z jezera Jiřetín II na vodním toku Loupnice. Dále je to voda z vodního toku Bílina přiváděná korytem toku Loupnice ze vzduť na jezu Jiřetín. V případě nedostatku vody k zabezpečení petrochemických a rafinérských výrob je přiváděna voda (na základě smluvního ujednání se správcem toku) průmyslovým vodovodem pro navýšení průtoku z nádrže Nechranice nebo z nádrže Dřínov. Povrchová voda se dopravuje pomocí potrubí a před použitím se chemicky upravuje. Je používána do chladících věží, k výrobě demineralizované (DEMI) vody pro parovodní okruhy výrobních bloků, dále jako provozní voda pro zajištění výrob a také slouží pro hasební účely.

K vypouštění odpadních vod z areálu Unipetrol slouží výpusť č. 1 z jednotné kanalizace a výpusť č. 2 z biologické čistírny odpadních vod (BČOV) II a III. V (tab. č. 1) je uvedeno maximální množství a znečištění odpadních vod, vypouštěných do řeky Bíliny. Na (obr. č. 5) jsou znázorněny vybrané hodnoty znečištění

vypouštěné v odpadních vodách Unipetrolu z obou výpustí a jejich pokles v průběhu dvaceti let.

Tab. č. 1. Maximální množství a přípustné znečištění odpadních vod vypouštěných do recipientu (*Integrované povolení, 2007*)

Hodnoty platné:	Výpust' č. 1		Výpust' č. 2	
	do 31. 12. 2010	po 31. 12. 2010	do 31. 12. 2010	po 31. 12. 2010
Množství vody [m <sup>3</sup> /rok]	19 000 000	14 000 000	9 000 000	11 500 000
pH	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5
BSK <sub>5</sub> [t/rok]	300	nestanoveno	150	135
CHSK <sub>Cr</sub> [t/rok]	1 000	560	750	720
NL [t/rok]	300	280	350	300
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [t/rok]	120	50	150	100
P celk. [t/rok]	15	nestanoveno	-	-
N celk. [t/rok]	-	-	220	200
C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> [t/rok]	6	5	5	5
RAS [t/rok]	12 000	10 000	11 000	11 000
AOX [t/rok]	2	1	1	0,8
Arzen [t/rok]	-	-	1,6	0,8
Vanad [t/rok]	-	-	8,5	2,2



Obr. č. 5. Znečištění vypouštěné v odpadních vodách Unipetrolu RPA, a. s. ([obelisk.chemopetrol.cz](http://obelisk.chemopetrol.cz); [www.unipetrol.cz](http://www.unipetrol.cz))



Z výpusti č. 1 jsou vypouštěny následující odpadní vody do vodního toku Bílina (*Integrované povolení, 2007*):

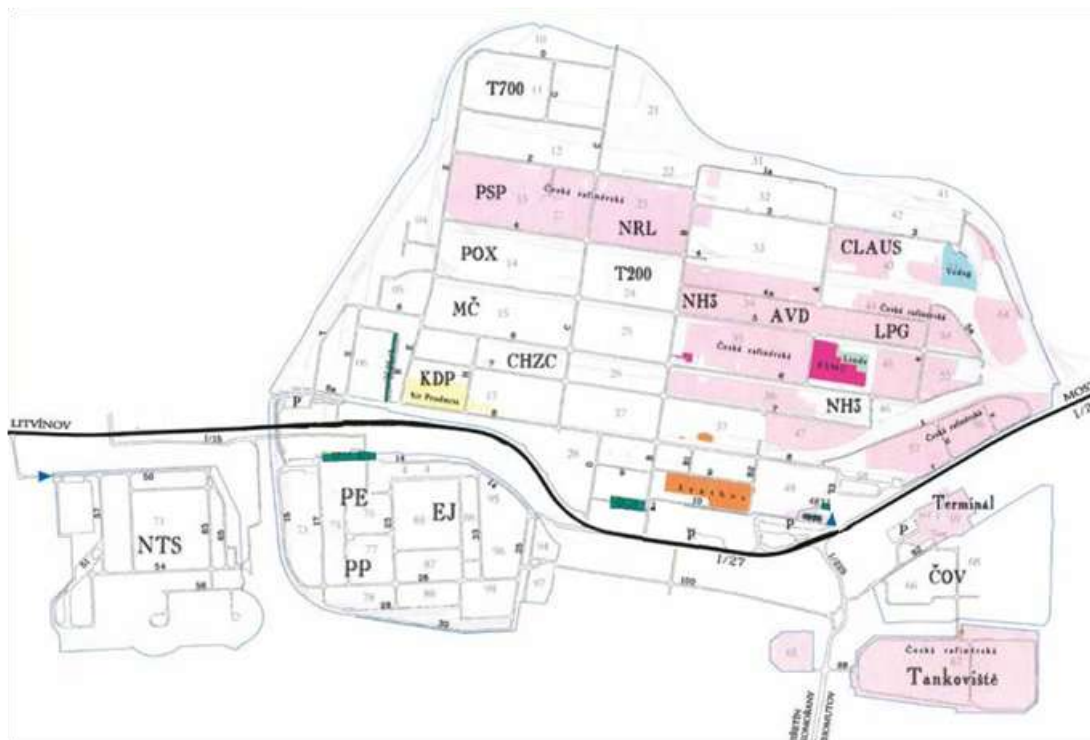
- Městské odpadní vody z obce Litvínov a z areálu Unipetrolu po předčištění v mechanicko-chemické čistírně odpadních vod (MCHČOV)
- Toky technologických odpadních vod výroby čpavku (NH<sub>3</sub>), zplyňování mazutu (ZM), z úpravny vod teplárny T 200 a elektrárny T 700, odluky z chladících věží, vody z DEMI stanice na Etylénové jednotce (EJ) a z výroby zásobování vodou

Odpadní vody se vypouštějí spolu s předčištěnými srážkovými a oplachovými vodami z výrobního komplexu Unipetrol.

Z výpusti č. 2 jsou do vodního toku Bílina vypouštěny jako souprout z BČOV II. a III. tyto vody (*Integrované povolení, 2007*):

- Odluh z nové popelové skládky (NPS)
- Odpadní voda z etylbenzenu
- Odpadní vody z výroby katalyzátorů
- Odpadní voda z výroby močoviny (MČ)
- Odpadní voda a solanka z Nové rafinérie Litvínov (NRL)
- Solanka z atmosféricko-vakuové destilace (AVD)
- Odpadní vody z MCHČOV  
- Petrochemie (PCH)
- Předčištěné zaolejované vody z gravitačního odlučovače
- Předčištěné zaolejované vody z katalytické oxidace za účelem snížení sulfidů

Na (obr. č. 6) jsou znázorněny některé výrobní provozy Unipetrolu, odkud znečištěné vody pochází.



Obr. č. 6. Mapa areálu Unipetrolu RPA, a. s. (UNI, noviny zaměstnanců skupiny chemopetrol, 2011)

Analýzy prováděné u odpadních vod vypouštěných do vod povrchových musí splňovat určitá kritéria, která se neliší od analýz pitné vody. Jen z hlediska většího rozsahu kontaminace je třeba sledovat širší rozsah ukazatelů. Vzhledem k větší koncentraci znečišťujících látek musí některé metody odpovídat potřebám vyšších stanovení. Typickým představitelem takové analýzy je chemická spotřeba kyslíku (CHSK), která se u pitné vody provádí manganometricky ( $CHSK_{Mn}$ ), v případě vody povrchové nebo znečištěné se používá metoda bichromatometrická ( $CHSK_{Cr}$ ).

Kromě biochemické spotřeby kyslíku ( $BSK_5$ ) a  $CHSK_{Cr}$  jsou dalšími významnými ukazateli znečištění obsah amoniakálního a dusičnanového dusíku, celkový fosfor a saprobní index makrozoobentosu. V (tab. č. 2) je uveden přehled povrchových vod, řazených podle jakosti a jejich mezní hodnoty znečištění. Norma ČSN 75 7221 (1998) „Kontrola jakosti povrchových vod“ uvádí jako další významné ukazatele ještě teplotu, logaritmus aktivity (pH), rozpuštěný kyslík, konduktivitu, (měrnou vodivost), nerozpuštěné látky, sírany, chloridy, vápník, hořčík, železo, mangan a jiné.

Tab. č. 2. Mezní hodnoty znečištění a třídy jakosti povrchových vod podle (ČSN 75 7221, 1998)

Ukazatel		I. třída	II. třída	III. třída	IV. třída	V. třída
BSK <sub>5</sub>	[mg/l]	< 2	< 4	< 8	< 15	≥ 15
CHSK <sub>Cr</sub>	[mg/l]	< 15	< 25	< 45	< 60	≥ 60
Amoniakální dusík	[mg/l]	< 0,3	< 0,7	< 2	< 4	≥ 4
Dusičnanový dusík	[mg/l]	< 3	< 6	< 10	< 13	≥ 13
Celkový fosfor	[mg/l]	< 0,05	< 0,15	< 0,4	< 1,0	≥ 1
Saprobní index makrozoobentosu		< 1,5	< 2,2	< 3,0	< 3,5	≥ 3,5
Rozpuštěný kyslík	[mg/l]	> 7,5	> 6,5	> 5,0	> 3,0	≥ 3
Konduktivita (měrná vodivost)	[mS/m]	< 40	< 70	< 110	< 160	≥ 160
Sírany	[mg/l]	< 80	< 150	< 250	< 400	≥ 400
Chloridy	[mg/l]	< 100	< 200	< 300	< 450	≥ 450
Vápník	[mg/l]	< 150	< 200	< 300	< 400	≥ 400
Hořčík	[mg/l]	< 50	< 100	< 200	< 300	≥ 300
Železo	[mg/l]	< 0,5	< 1	< 2	< 3	≥ 3
Mangan	[mg/l]	< 0,1	< 0,3	< 0,5	< 0,8	≥ 0,8
Zinek	[mg/l]	< 0,015	< 0,05	< 0,1	< 0,2	≥ 0,2
Měď	[mg/l]	< 0,05	< 0,02	< 0,05	< 0,1	≥ 0,1
Rtuť	[μg/l]	< 0,05	< 0,1	< 0,5	< 1,0	≥ 1,0
Kadmium	[μg/l]	< 0,1	< 0,4	< 1,0	< 2,0	≥ 2,0

#### 4.1.1 Pracoviště odpadní vody a odpady

Pracoviště Odpadní vody a odpady se nachází v areálu Unipetrolu. Jeho součástí je také vodní dílo NPS a čerpací stanice. Ty jsou umístěny mimo areál Unipetrolu v Kopistech (*Integrované povolení, 2007*).

Pracoviště Odpadní vody a odpady se dělí na dva provozní úseky:

##### **Předčištění odpadních vod**

###### Blok - předčištění zaolejovaných vod

Zařízení je určeno pro příjem zaolejovaných odpadních vod obsahujících mechanické nečistoty. Po odstranění nečistot a odvodnění je takto získaný olej dodáván externím odběratelům. Voda je následně čerpána na blok odolejování odpadních vod (*Letalíková, 2010*).

### Blok - odolejování odpadních vod

Zde dochází k odolejování odpadních vod a odvodnění získaného oleje z bloku předčištění zaolejovaných vod z České Rafinérské a. s. (ČeR), Parciální oxidace (POX), Centrální likvidace odpadů (Celio), pařící stanice cisteren. Olej je dále skladován v zásobních nádržích a odtud se vrací zpět do výroby na ČeR. Do odolejovaných odpadních vod jsou přidávány sulfidové louhy z výroby ČeR, které se předčišťují v bloku odolejování (*Integrované povolení, 2007; Letalíková, 2010*).

### Blok - katalytická oxidace

V bloku katalytické oxidace se v odpadních vodách snižují obsahy sulfidů a organických látek oxidací vody vzdušným kyslíkem. Dále je voda čerpána k biologickému dočištění.

### Blok - odolejování

Zde se provádí odolejování odpadních vod před dalším čištěním. Odseparovaný olej se vrací do bloku předčištění zaolejovaných vod a odpadní voda je dále odváděna k dalšímu biologickému dočištění.

### Blok - MCHČOV

Účelem zařízení je mechanicko-chemické předčištění odpadních vod z EJ a ze Závodu PCH. Dochází zde k odloučení olejů, ropných látek a odstranění mechanických nečistot.

### Čerpací stanice a NPS v Kopistech

NPS slouží k usazování tzv. „Hydrosměsi“. Tato směs se skládá z popela a škváry z teplárny T 200 a elektrárny T 700, sazové vody ze ZM a výroby sazí Chezacarb (CHZC). Obsahuje také stabilizovaný a sedimentační kal z biologické čistírny společnosti. Po usazení se oddělená voda odčerpává zpět do závodu a odluh je odveden na BČOV II. a III. k dalšímu čištění (*Integrované povolení, 2007*).

### **Dočištění odpadních vod**

#### Blok - BČOV II.

Procesní vody z areálu Unipetrolu a NPS prochází dvoustupňovým biologickým čištěním. V prvním stupni aktivační a dosazovací nádrže I. dochází k odstranění největšího podílu organického znečištění a sulfidů. Druhý stupeň slouží k nitrifikaci

a denitrifikaci. Dále je odpadní voda vedena do dosazovací nádrže II. a odtud již jako vyčištěná do recipientu. BČOV odebírá a čistí i splaškové vody z PCH a odpadní vody z města Litvínova (Hejna, 2009).

### Blok - BČOV III.

Jedná se o chemicko-biologické čištění odpadních vod z výroby MČ a ČeR, dále pak z mechanické čistírny odpadních vod (MČOV) a odluhu z NPS. Chemické předčištění probíhá formou flokulace a flotace. Biologické jednostupňové čištění zahrnuje aktivační nádrž, dosazovací nádrž a kalové hospodářství. Vyčištěná voda stále ještě obsahuje dusíkaté znečištění, proto je odvedena k dočištění do druhého stupně BČOV II. (Integrované povolení, 2007; Letalíková, 2010).

## **4.2 Vznik sulfidových odpadních vod v rafinériích**

Sulfidové louhy vznikají při výrobě ropných destilátů, jako jsou LPG, benzín, petrolej a plynový olej. Tyto produkty obsahují širokou škálu organických sloučenin síry, které jsou nežádoucí (Parkash, 2006).

Velký problém způsobují např. merkaptany, které nepříznivě ovlivňují stabilitu a kvalitu destilátů, vyznačují se zápachem a jsou korozivní. Produkty se proto vypírají roztoky hydroxidu sodného (Speight, 2005). Proces, kdy se merkaptany přeměňují pomocí louhu na disulfidy, se označuje jako slazení. Pomocí tohoto procesu lze odstranit pouze sloučeniny, které mají kyselý vodík. Jsou to především merkaptany, které se přemění na merkaptidy. Další sloučeniny síry není možné slazením odstranit, protože kyselý vodík nemají (Blažek, Rábl, 2006).

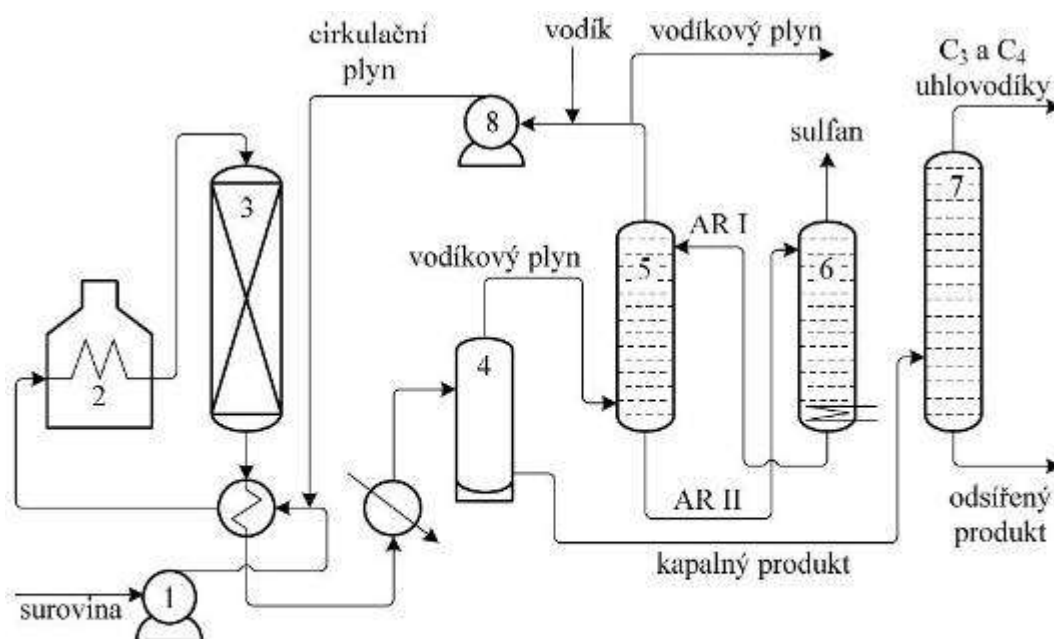
### **4.2.1 Rafinační jednotka**

Hydrogenační rafinace je jedním z nejčastěji používaných chemických procesů v rafinériích na celém světě.

Účelem rafinace je zlepšování vlastností motorových paliv, technických benzinů a benzinových frakcí. Na (obr. č. 7) je uvedeno typické schéma hydrogenační rafinace benzínu.

Nejčastějším způsobem rafinace ropných frakcí je katalytická hydrogenační rafinace. Další používané termíny jsou např. hydrodesulfurace nebo hydrodenitrogenace. Název určuje, k jakému účelu je proces rafinace použit.

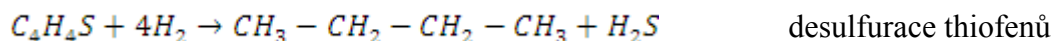
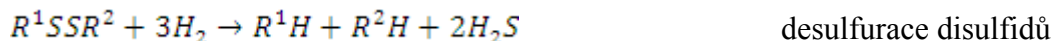
Touto cestou se z produktů odstraňují nežádoucí látky, jako jsou sloučeniny síry, dusíku a kyslíku, které zhoršují jejich vlastnosti.



(1 - nástríkové čerpadlo, 2 - trubková pec, 3 - hydrorafinační reaktor, 4 - separátor vodíku, 5 - absorbér, 6 - regenerátor, 7 - frakční kolona, 8 - vodíkový kompresor, AR I - absorpční roztok, AR II - absorpční roztok se sulfanem)

Obr. č. 7. Schéma hydrogenační rafinace benzínu (Blažek, Rábl, 2006)

Mezi hlavní rafinační reakce patří desulfurace, denitrogenace, deoxidace a někdy i hydrogenace alkenů. Při desulfuraci merkaptanů, sulfidů, disulfidů, thiofenů a dalších siřných sloučenin vzniká sulfan a příslušné nasycené uhlovodíky.

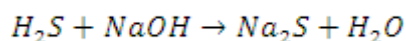


Při opakované destilaci přechází sulfan do destilačních plynů a určité procento zůstává rozpuštěno v benzínu. Takto získané produkty se dále upravují louhovou rafinací a tím se odstraňují z benzínů škodlivé látky (Blažek, Rábl, 2006).

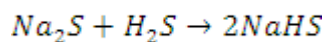
## Louhová rafinace benzínů

Benzinové výrobky jsou směsi s bodem varu 40 až 200 °C. Mezi specifikace, které musí splňovat, patří hustota, bod varu, oktanové číslo, oxidační stálost (Surinder, 2003; Alfke et al., 2007). Účelem louhové rafinace benzínů je především odstranění sulfanu. Aby mohl benzín splnit tyto požadavky, musí se nejprve podrobit rafinaci hydroxidem sodným.

Při odstraňování sulfanu z benzínů hydroxidem sodným probíhají tyto reakce (Remy, 1972a):



Pokud je v pracím roztoku volný hydroxid sodný, vzniká reakcí se sulfanem normální siřník sodný. Pokud se louh nasytí, vzniká při další reakci sulfanu kyselý siřník sodný:



Druhá reakce probíhá ale pomaleji než první. Koncentrace hydroxidu sodného by neměla tedy klesnout pod 1 %, protože by mohlo dojít k průniku sulfanu za louhovou pračku.

Louhová rafinace se skládá z prvního a druhého louhového oběhu. V prvním oběhu se z benzínu louhem odstraní převážná část nečistot jako je sulfan a ve druhém oběhu se odstraní zbytky příměsí. Ve vodním oběhu se benzín vypírá vodou. Zde se odstraňují zbytky louhu, sole, rafinovaný benzín tím získá neutrální reakci (Blažek, Rábl, 2006). Velkým problémem v tomto procesu je likvidace použitého louhového roztoku.

## Odsíření bohatých plynů a regenerace monoethanolaminu (MEA)

Výrobna LPG slouží ke zpracování bohatých plynů, dodávaných z výroben v rafinériích. Jsou to odplyny skládající se z propanu, butanu, a jejich směsi, vznikající při zpracování ropných surovin, meziproductů a produktů. Výroby LPG jsou založeny na národních technických normách. Vlastnosti jejich kvality se týkají především tlaku par, hustoty, a obsahu nečistot (Alfke et al., 2007).

Bohaté plyny dělíme na nízkotlaké (NTBP) a tlakové (TBP). NTBP se rafinuje od kyselých složek, vypíráním roztokem MEA. Toto rozpouštědlo obsahuje zvláštní přísady a umožňuje tím lépe absorbovat nečistoty (*Taylor, 2000*). MEA spolu s hydroxidem sodným zbavuje NTBP příměsí, jako je sulfan a oxid uhličitý. TBP se vypírá jen MEA. K regeneraci nasyceného MEA dochází ve dvou kolonách. Sulfan, který se při regeneraci uvolňuje, stoupá nasycený vodní párou vzhůru do vzduchových kondenzátorů. Zde se ochlazuje a vodní pára vykondenzuje. Sulfanový kondenzát se vrací do regenerační kolony. Technický sulfan je veden do výroby síry na jednotku Claus (obr. č. 8).



Obr. č. 8. Jednotka Claus (*Smrčka, 2011*)

Procesem Claus dochází k využití síry z plynů obsahujících sulfan (*Alfke et al., 2007*). Regenerovaný MEA se vrací zpět do pracích okruhů praček a do ostatních provozů rafinérie. Sulfidové odpadní vody se odčerpávají do bloku odolejování odpadních vod.

### **Louhování lehkého benzínu z AVD**

Lehké benzíny jsou frakce vroucí do 100 °C. Jejich nečistoty se odstraňují pomocí alkalické vypírky. Na jednotce AVD je umístěna louhová rafinace, kde dochází k odstranění sulfanu a nižších merkaptanů z lehkých benzínových frakcí. K lehkému benzínu se přidává roztok hydroxidu sodného. Ve statickém mixéru dochází k promísení obou fází a k neutralizačním reakcím sulfanu, příp. nižších merkaptanů. Merkaptany, které mají kratší alkyly, přecházejí formou sodných solí



do louhového roztoku a jsou tak částečně odstraňovány. Směs postupuje do dělicí nádrže. Oddělený louhový roztok cirkuluje pomocí čerpadla a po jeho vypotřebování je vzniklý sulfidový louh odčerpán a nádrž se naplní novým naředěným louhem. Benzín je odveden na vodní vypírku, smíchá se s vodou a vstupuje do rozdělovací nádrže. Zde se benzín oddělí a dále stabilizuje. Odsazená voda cirkuluje zpět (Blažek, Rábl, 2006; Alfke et al., 2007). Použitý louhový roztok z tohoto procesu je velkým problémem, neboť nevyextrahované merkaptany s delšími alkylovými řetězci se těžko odstraňují a přeměňují se na disulfidy (Blažek, Rábl, 2006).

### 4.3 Charakter složení sulfidových odpadních vod

Cirne et al. (2008) popisuje odpadní vody s obsahem organických látek a síranů, které jsou produkovány v mnoha průmyslových odvětvích. Vznikají při použití kyseliny sírové (potravinářský a kvasný průmysl), síranů (zpracovatelský průmysl pro mořské výrobky), sulfidů (koželužný průmysl), thiosíranů (zpracování fotografií) a disířičitanů (bělení buničiny). Rafinérie jsou ale jedny z nejhorších znečišťovatelů povrchových a podzemních vod. Produkují odpadní vody s různými druhy kontaminantů, od kterých se musí voda čistit před vypuštěním do recipientu (Kurukchi et al., 2007; Shafique et al., 2009). Analýzy provedené u odpadních vod z různých fází rafinačního procesu zjistily vysoké množství znečišťujících látek (Fornchenko et al. 1999). Jak uvádí Christoskova et al. (1999); Cervantes et al. (2002); Altas, Büyükgüngör (2008); Shafique et al. (2009), odpadní vody, vzniklé katalytickým hydrokrakováním, obsahují kromě uhlovodíků také velké množství dusíku a sloučenin síry jako jsou např. sulfidy, disulfidy, sulfan, sírany, merkaptany, thiofeny, fenoly a další. Tyto složky nejvíce znečišťují odpadní vody ze zpracování ropy. Mohou vynikat i problémy s nahromaděním sirných složek ve vodách s následnou korozí betonových kanalizačních stok. Uvolňují se toxické sirné plyny a může dojít k ohrožení bezpečnosti zaměstnanců kanalizace. Nuñez et al. (2009) charakterizuje dva nejčastější typy odpadních vod z rafinérského průmyslu (tab. č. 3). Přítomnost znečišťujících látek ve vodách je spojena nejen s obsahem sirných sloučenin v ropě, ale také ve způsobu desulfurizace jednotlivých ropných frakcí (Grünwald, Fuchs, 1978; Cirne et al., 2008). Obsah jednotlivých forem síry v odpadních průmyslových vodách je velmi variabilní, většinou však převládá obsah sulfidů a sulfanu (Grünwald, Fuchs, 1978; Andreev, Andrikanis, 2006; Lee et al., 2011).

Tab. č. 3. Charakter dvou typů odpadních průmyslových vod (Nuñez et al., 2009)

	<b>Sulfidové odpadní vody</b>	<b>Fenolové odpadní vody</b>
NaOH	5 %	12-18 %
S <sup>2-</sup>	2-5 g/l	10-25 %
Merkaptany	5-10 g/l	10-30 %
Fenoly	1-5 g/l	10-40 %

Pro odpadní vody ze zpracování ropy se uvádí koncentrace sulfidů v desítkách až stovkách mg/l, v některých případech jsou ale hodnoty mnohem vyšší, např. vody z alkalického praní ropných frakcí, v kondenzátech z krakování nebo z odvodnění ropných produktů (Grünwald, Fuchs, 1978; Altas, Büyükgüngör, 2008; Park et al., 2008a).

Vody, obsahující sulfidy, merkaptany a těkavé organické sloučeniny vytvářejí silný zápach, je zde také velké riziko toxicity plynů a znečišťujících látek, které jsou škodlivé pro vyšší i nižší vodní organismy (Vaiopoulou et al., 2005; Oh et al., 2006; Maugans et al., 2010; www.fmcforet.com). Vzhledem k zápachu a toxicitě je často čištění sulfidových vod znemožněno (Conner et al., 2000; Martinez et al., 2008). Nejvíce sulfidových vod se proto posílá na čištění mimo rafinérie nebo na opětovné použití např. do papíren nebo k výrobě celulózy (Conner et al., 2000). Likvidace sulfidových vod z petrochemického průmyslu má tedy velký význam z hlediska ochrany životního prostředí. Tyto vody vykazují vysokou BSK<sub>5</sub> a CHSK. Je tedy nutné odstranění sulfidů a dalších škodlivých sloučenin z těchto vod dříve, než dojde ke spojení s ostatními vodami ze zpracování ropy a jejich biologickému čištění na BČOV, kde tyto látky způsobují velké problémy (Grünwald, Fuchs, 1978; Nuñez et al., 2009).

Některé z těchto vod se v současné době spalují a způsobují tak problémy sekundárního znečištění. Vzhledem k zpřísnujícím se požadavkům pro emise z výrobních jednotek nastává velký problém, jak naložit s těmito vodami, jejichž koncentrace znečištění se stávají kritickými (Andreev, Andrikanis, 2006). Opětovné využití tohoto odpadu bude stále důležitějším jak v ekonomické oblasti, tak z hlediska životního prostředí (Jagushte, Mahajani, 1999; Park et al., 2008b). Hlavní povinností moderní civilizace je chránit životní prostředí a čištěním odpadních vod zabránit kontaminaci vodních toků (Diáková et al., 2010).

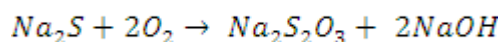
## 4.4 Technologie detoxikace sulfidových vod

*Sharipov (2001)* ve své práci na téma „Oxides of organic sulfides for refining and petrochemistry“ uvádí nejčastější oxidanty sulfidů, mezi které patří oxidy dusíku, oxidy kyseliny dusičné a kyseliny chloristé, dále je to především ozón, molekulární kyslík a peroxid vodíku.

### 4.4.1 Detoxikace sulfidových louhů oxidací vzdušným kyslíkem

V roce 2005 začala rafinérská společnost Respol YPF La Pampilla v Peru používat mokrou oxidaci vzdušným kyslíkem (WAO). Tento systém pro detoxikaci sulfidových louhů umožňuje snížit vysokou CHSK a odstraňuje sulfidy a merkaptany pod přípustnou mez (*Huaman et al., 2007; Subramaniyan et al., 2008*).

Sulfidy se oxidují vzdušným kyslíkem, ale pouze za vzniku thiosíranů (*Remy, 1972a*).



WAO také umožňuje transformovat tyto škodlivé látky na snadno biologicky rozložitelné odpadní vody (*Subramaniyan et al., 2008*).

Kinetika WAO thiosíranu byla dále sledována za přítomnosti i nepřítomnosti heterogenních měděných katalyzátorů (*Jaguste, Mahajani, 1999*). Většina podniků dnes používá k čištění WAO systém, ale ten má za následek významné zvýšení kapitálových investic a vysoké provozní náklady. Může tedy být velmi zatěžující hlavně pro malé a střední rafinérie (*Conner et al., 2000*) a vyžaduje také neustálé doplňování sodných solí (*Kurukchi et al., 2007*).

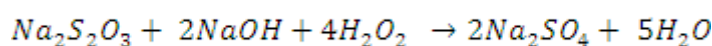
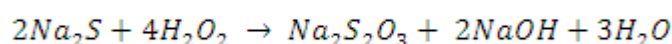
Detoxikace u WAO probíhá za vysokého tlaku (25-90 barů) a při vysokých teplotách (200-300 °C). Oxidační činidlo je kyslík, který je zaveden jako pára do sulfidových vod. Je to ale velmi drahý proces a vzhledem k obtížným reakčním podmínkám a bezpečnosti je i problémový (*Nuñez et al., 2009*).

### 4.4.2 Detoxikace sulfidových louhů peroxidem vodíku

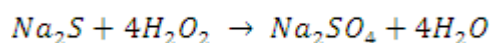
Mokrá oxidace WAO je velmi efektivní proces, ale ke svému provozu potřebuje vysoké teploty a tlakové podmínky. Aby se snížilo toto omezení, používají se oxidační činidla. Nejprve se v procesu zkoušel použít katalyzátor např. soli

přechodových kovů, aby se podpořila vzduchová oxidace při nižší teplotě. Dalším pokusem bylo použít místo molekulárního kyslíku peroxid vodíku. Systém WAO používá jako zdroj plynné oxidační činidlo vzduch nebo kyslík. Peroxid vodíku je ale kapalně okysličovadlo a tím se eliminují možné problémy, vznikající během procesu (Alnaizy, 2008).

Oxidace sulfidů při použití peroxidu vodíku. Ten se sulfidy reaguje přes thiosíranu až na sírany dle následujících reakcí (Remy, 1972a):



Sumární reakce:



Efektivní odstranění je možné dosáhnout také pomocí Fenton činidla. Je to roztok peroxidu vodíku a katalyzátoru železa. Aby byl postup účinný, vyžaduje nejprve v odpadních vodách snížení pH na 3-5, dále přidání katalyzátoru železa (např.  $FeSO_4$ ) a pomalé přidávání peroxidu. Reakce probíhá při teplotách 90-130 °C a tlaku 1-5 barů (Nuñez *et al.*, 2009). Peroxidy vodíku (27- 40% vodné roztoky) jsou nejúčinnějšími oxidanty sulfidů. Tento oxidant je proto velmi nadějný pro detoxikaci sulfidových vod (Sharipov, 2001).

#### 4.4.3 Detoxikace sulfidových louhů biologickou oxidací

Biologická oxidace je v současné době velice používanou metodou detoxikace sulfidů. Bakterie oxidující síru (SOB) jsou důležitými organismy v detoxikaci sulfidových vod. (*Thiobacilli thioparus*, *Thiobacilli thiooxidans* a *Chlorobium thiosulfatophilum*) jsou nejčastějšími druhy, které přispívají k oxidaci (Luo *et al.*, 2002; Sipma *et al.*, 2004; Oh *et al.*, 2006). Vytvořený aktivační kal je směs mikroorganismů, která aktivačním procesem čistí odpadní průmyslové vody. Získává se provzdušňováním odpadních vod, při kterém dochází k množení organismů, které se ve vodě volně vyskytují. Jsou to především rody (*Azotobacter*, *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Achromobacter*, *Chromobacterium*, *Micrococcus*, *Bacillus subtilis*) a další. Dále se v kalu vyskytují plísně, houby a kvasinky (Švehla *et al.*, 2007).

Ve snaze o stále efektivnější proces detoxikace odpadních vod byla nalezena nová, účinnější, síru oxidující bakterie (*Enterobacter hormaechei JH*). Bakterie roste při pH 2-9 a teplotě okolo 30 °C. Růst této bakterie byl porovnán s klasicky používaným kmenem (*Thiobacillus delikates KCTC2851*). *E. hormaechei JH* vykazuje mnohem lepší růst a proto je tento kmen slibným kandidátem pro aktivační proces (Kim et al., 2008).

Další z metod odstraňování sulfidů z odpadních vod je biologická oxidace pomocí bioreaktoru s obsahem mikrobiální kultury (*Thiobacillus denitrificans*). Tento proces by mohl rozšířit stávající rafinérské závody o jednotky s aktivovaným kalem, i v případě vyšších koncentrací sulfidů, bez ohrožení toxicitou nebo zápachem (Sublette, 1997; Conner et al., 2000). Již byly provedeny pokusy v provozních podmínkách. Proces byl schopen tolerovat vysokou koncentraci sulfanu a sulfidy se odstranili téměř s 99% účinností (Zhang et al., 2010).

Některé vody z rafinérské výroby obsahují také merkaptany. Bylo provedeno několik pokusů obohacení kultur, které jsou schopné oxidovat merkaptany a sulfidy současně. Obohacená kultura, která se skládá z (*Thiobacilli thioparus, Thiobacilli denitrificans, Thiobacilli thiooxidans, Thiobacilli neopolitanus*) by mohla být použita při odstraňování sulfidových vod s obsahem merkaptanů (Conner et al., 2000).

U detoxikace sulfidových louhů biologickou oxidací je ale velký problém s koncentrací znečišťujících látek v odpadních vodách. Grünwald et al. (1983) posuzovali problém vlivu sulfidů na aktivační proces, při koncentraci do 50 mg/l se výrazně neprojevoval. U sulfidů s vyšší koncentrací docházelo však již k rozpadu aktivovaného kalu. Na základě provedených pokusů bylo možné připustit, že při vhodné době zdržení lze přivádět na aktivaci odpadní vody s koncentrací sulfidů až 100 mg/l.

Pokud jde o vliv thiosíranů na aktivační proces, Grünwald et al. (1983) uvádí koncentrace od 1000 mg/l až 4000 mg/l thiosíranů. Je zde však malé množství údajů, jednak z důvodu jejich menšího výskytu, a jednak pro to, že se obtížněji analyticky stanovují.

## **5. METODIKA**

### **5.1 Laboratorní pokusy zaměřené na detoxikaci sulfidových odpadních vod**

V Unipetrolu RPA se sulfidové vody odstraňují na BČOV, kde působí nemalé problémy. Bylo proto rozhodnuto o nalezení takového způsobu detoxikace, který by následně umožnil tyto vody na BČOV bezproblémově zpracovat.

Nejběžnějšími způsoby odstranění těchto nebezpečných látek ve většině rafinérií jsou oxidace peroxidem vodíku, kyslíkem, ozónem a biologickou oxidací. Vzhledem k charakteru sulfidových vod a očekávaným provozním a investičním nákladům byla pro experimentální pokusy vybrána metoda oxidace sulfidových louhů peroxidem vodíku.

#### **5.1.1 Dodané vzorky a jejich rozbor**

Pro rozbor byly odebírány vzorky ze dvou zdrojů, kde vznikají sulfidové louhy, a to:

1. Louhová rafinace benzínů (tab. č. 4).
2. Louhování lehkého benzínu z AVD (tab. č. 5).

Přičemž u vzorků z louhové rafinace benzínů se jednalo o vyčerpané roztoky, zatímco ostatní vzorky byly odebrány z cirkulující násady. U vzorků sulfidových louhů se neprováděl detailní rozbor, byla pouze stanovena hustota při 15 °C a pH. Dále byl stanoven obsah sulfidů, aby bylo možné porovnání výsledků získaných z laboratorních pokusů oxidace. U vybraných vzorků se orientačně stanovil i obsah thiosíranů, ale jeho hodnoty byly nulové. Výsledky stanovení jsou uvedeny v (tab. č. 4 a 5).

Tab. č. 4. Základní vlastnosti vzorků z louhové rafinace benzínů a jejich rozbor

Číslo	Označení	Datum	Hustota při 20 °C [kg/m <sup>3</sup> ]	pH	Obsah sulfidů [g/l]	Obsah thiosíranů [g/l]
1	SL1902	19. 2. 2011	1108	12	43,0	
2	SL2502	25. 2. 2011	1113	12	102,3	
3	SL0303	3. 3. 2011	1107	12	72,1	
4	SL1503	15. 3. 2011	1106	12	104,0	
5	SL1603	16. 3. 2011	1112	12	104,0	
6	SL1603	16. 3. 2011	1106	12	104,0	
7	SL2503	25. 3. 2011	1103	12	102,0	
8	SL2803	28. 3. 2011	1107	12	103,0	
9	SL3003	30. 3. 2011	1106	12	99,4	
10	SL0404	4. 4. 2011	1107	12	99,4	
11	SL0504	5. 4. 2011	1121	12	86,0	
12	SL2104	21. 4. 2011	1102	12	91,9	
13	SL2604	26. 4. 2011	1105	12	102,0	
14	SL0405-střed	4. 5. 2011	1124	12	117,0	0
15	SL0505-konec	5. 5. 2011	1124	12	109,0	0
16	SL1205	12. 5. 2011	1135	12	92,9	0
17	SL1805	18. 5. 2011	1134	12	96,7	0
18	SL2405	24. 5. 2011	1108	12	96,7	0

Tab. č. 5. Základní vlastnosti vzorků z louhování lehkého benzínu (AVD) a jejich rozbor

Číslo	Označení	Datum	Hustota při 20 °C [kg/m <sup>3</sup> ]	pH	Obsah sulfidů [g/l]	Obsah thiosíranů [g/l]
1A	SLA1703	17. 3. 2011	1105	11	36,5	
2A	SLA2903	29. 3. 2011	1005	12	3,5	
3A	SLA1105	11. 5. 2011	1089	10-11	18,6	0
4A	SLA1705	17. 5. 2011	1013	12	4,5	0

### 5.1.2 Použité chemikálie

**Peroxid vodíku** – (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) se běžně používá jako oxidační činidlo a dodává se v různých koncentracích. Kromě běžně užívané 35% hm. se dodává i v koncentraci 50% hm. Pro pokusy byl použit roztok o koncentraci 5,02 až 5,68 % hm.

**Kyselina sírová, 96%** – (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Pro pokusy se použil 10% hm. roztok.

**Octan kademnatý, dihydrát** – (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Cd . 2H<sub>2</sub>O). Byl připraven roztok o koncentraci 50 g/l H<sub>2</sub>O.

### 5.1.3 Použité analytické metodiky

**Hustota** se stanovovala podle *ČSN EN ISO 12185 (1999)* na automatickém hustoměru DMA 48 (firmy AP PAAR, Rakousko). U hustoměru DMA 48 je stanovení hustoty kapalin a plynů převedeno na elektronické měření doby trvání oscilace, z něj se potom automaticky počítá hustota. Vzorek se naplní do dutého skleněného oscilátoru ve tvaru písmene U, který má přesně definovaný objem a je elektronicky buzen k netlumenému kmitání, jehož směr je kolmý k rovině obou ramen. Vlastní frekvence oscilátoru je tak ovlivněna pouze tou částí vzorku, která se nachází mezi uzly kmitání, tj. mezi body uchycení oscilátoru. Při zvolené a konstantně udržované teplotě platí proporcionalita mezi diferencí hustoty a diferencí čtverců příslušné doby trvání kmitu a přístroj automaticky počítá výslednou hustotu vzorku. Pro měření hustoty se používají jako jednotky  $\text{g/cm}^3$ , resp.  $\text{kg/m}^3$ .

**Analýza pH** se stanovovala indikátorovými papírky firmy Fisher Scientific, s barevnou etalonovou stupnicí 1-12.

**Sulfidy a thiosírany (jodometricky)** byly stanovovány po oddělení srážením síranem zinečnatým. Po vysrážení síranem zinečnatým vzniká bílá sraženina siřníku zinečnatého, která se kvantitativně oddělí a promyje. Sraženina obsahuje siřník, roztok thiosíran. Oboje se potom stanoví nepřímou jodometrií. Do známého množství okyseleného roztoku jódu se kvantitativně převede filtrát (thiosíran) nebo filtr se sraženinou (siřník) a nespotřebovaný jód se titruje roztokem thiosíranu sodného do slámové žluti a po přidání škrobu se dotitruje z modré do odbarvení.

Příprava a faktorování roztoků se provádělo dle *ČSN 68 4066 (1984)*. Srážecí roztok síranu zinečnatého: 44,6g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  do 250 ml - roztok zneutralizován na směsný pH indikátor Tashiro (methylčerveň + methylenová modř). Ačkoliv byla na stanovení thiosíranu brána větší pipetace, v původním sulfidovém louhu nebyl nalezen. Srážení Zn bylo zvoleno kvůli menší toxicitě než při použití Hg.



### 5.1.4 Použitá aparatura

Pro pokusy byla použita aparatura (obr. č. 9), skládající se z automatické byrety dle Pelleta, třída přesnosti B o objemu 50 ml s výpustným a přepouštěcím kohoutem, se zásobní lahví a balónkem, jako zásobník pro naředěný peroxid vodíku používaný k titraci.



Obr. č. 9. Pokusná aparatura na oxidaci sulfidových louhů peroxidem vodíku (foto: Kundertová N.)

Pokusné vzorky byly dávkovány do skleněné kádinky s výlevkou, SIMAX o objemu 250 ml, s magnetickým skleněným míchadélkem pro intenzivní míchání vzorku. Míchání zajišťovala magnetická míchačka MM7, Lavat.

Teplota byla snímána odporovým teploměrem GMH 3750, firmy GREISINGER, s možností uchování naměřených dat.

Skleněné pipety o objemu 1 ml byly použity k odběru části oxidovaného vzorku a následné detekci sulfidů v malém množství roztoku pomocí octanu kademnatého a detekci koloidní síry pomocí kyseliny sírové.

## 5.1.5 Popis typického postupu

### Příprava vzorků na oxidaci

V (tab. č. 6-10) je uveden souhrn všech zkoumaných vzorků sulfidových louhů, včetně navážky a použité koncentrace peroxidu vodíku na jejich oxidaci.

Tab. č. 6. Použitý postup přípravy vzorků z louhové rafinace benzínů k oxidaci

Číslo	1	2	3	4	5
<b>Označení titrovaného vzorku</b>	<b>SL2503</b>	<b>SL2803</b>	<b>SL3003</b>	<b>SL0404</b>	<b>SL0504</b>
Datum odběru	25.3.11	28.3.11	30.3.11	4.4.11	5.4.11
Navážka vzorku [g]	22,05	22,14	22,12	11,06	11,21
Objem vzorku [ml]	20	20	20	10	10
Hustota vzorku [kg/m <sup>3</sup> ]	1103	1107	1106	1107	1121
Koncentrace peroxidu konc. [g/l]	246	246	246	246	246
Hustota peroxidu konc. [kg/m <sup>3</sup> ]	1085	1085	1085	1085	1085
Koncentrace peroxidu konc. [% hm.]	22,66	22,68	22,68	22,68	22,68
Konc. ředěného peroxidu [% hm.]	5,67	5,67	5,67	5,67	5,67
pH před oxidací	12	12	12	12	12

Tab. č. 7. Použitý postup přípravy vzorků z louhové rafinace benzínů k oxidaci

Číslo	6	7	8	9	10
<b>Označení titrovaného vzorku</b>	<b>SL1603+ 5% NaOH</b>	<b>SL2503</b>	<b>SL2803</b>	<b>SL3003</b>	<b>SL0404 +NaOH</b>
Datum odběru	16.3.11	25.3.11	28.3.11	30.3.11	4.4.11
Navážka vzorku [g]	22,11	22,05	22,14	22,12	11,06
Objem vzorku [ml]	20	20	20	20	10
Hustota vzorku [kg/m <sup>3</sup> ]	1106	1103	1107	1106	1107
Koncentrace peroxidu konc. [g/l]	246	246	246	246	246
Hustota peroxidu konc. [kg/m <sup>3</sup> ]	1084	1085	1085	1085	1085
Koncentrace peroxidu konc. [% hm.]	22,69	22,66	22,68	22,68	22,68
Konc. ředěného peroxidu [% hm.]	5,67	5,67	5,67	5,67	5,67
pH před oxidací	12	12	12	12	12

Tab. č. 8. Použitý postup přípravy vzorků z louhové rafinace benzínů k oxidaci

Číslo	11	12	13	14	15
<b>Označení titrovaného vzorku</b>	<b>SL0504</b>	<b>SL2104</b>	<b>SL2604</b>	<b>SL0405 střed</b>	<b>SL0505 konec</b>
Datum odběru	5.4.11	21.4.11	26.4.11	4.5.11	5.5.11
Navážka vzorku [g]	11,21	22,04	11,05	11,24	11,24
Objem vzorku [ml]	10	20	10	10	10
Hustota vzorku [kg/m <sup>3</sup> ]	1121	1102	1105	1124	1124
Koncentrace peroxidu konc. [g/l]	246	246	246	217,8	217,8
Hustota peroxidu konc. [kg/m <sup>3</sup> ]	1085	1083	1082	1084	1073
Koncentrace peroxidu konc. [% hm.]	22,68	22,71	22,73	20,10	20,30
Konc. ředěného peroxidu [% hm.]	5,67	5,68	5,68	5,02	5,07
pH před oxidací	12	12	12	12	12

Tab. č. 9. Použitý postup přípravy vzorků z louhové rafinace benzínů k oxidaci

Číslo	16	17	18
Označení titrovaného vzorku	SL1205	SL1805	SL2405
Datum odběru	12.5.11	18.5.11	24.5.11
Navážka vzorku [g]	11,35	11,34	11,08
Objem vzorku [ml]	10	10	10
Hustota vzorku [kg/m <sup>3</sup> ]	1135	1134	1108
Koncentrace peroxidu konc. [g/l]	217,8	217,8	217,8
Hustota peroxidu konc. [kg/m <sup>3</sup> ]	1069	1074	1074
Koncentrace peroxidu konc. [% hm.]	20,37	20,29	20,29
Konc.ředěného peroxidu [% hm.]	5,09	5,07	5,07
pH před oxidací	12	12	12

Tab. č. 10. Použitý postup přípravy vzorků z louhování lehkého benzínu (AVD) k oxidaci

Číslo	1A	2A	3A	4A
Označení titrovaného vzorku	SLA1703	SLA2903	SLA1105	SLA1705
Datum odběru	17.3.11	29.3.11	11.5.11	17.5.11
Navážka vzorku [g]	22,09	20,1	21,78	20,25
Objem vzorku [ml]	20	20	20	20
Hustota vzorku [kg/m <sup>3</sup> ]	1105	1005	1089	1013
Koncentrace peroxidu konc. [g/l]	246	246	217,8	217,8
Hustota peroxidu konc. [kg/m <sup>3</sup> ]	1084	1085	1075	1074
Koncentrace peroxidu konc. [% hm.]	22,70	22,68	20,26	20,29
Konc.ředěného peroxidu [% hm.]	5,68	5,67	5,06	5,07
pH před oxidací	11	10	10-11	12

### Postup oxidace sulfidových louhů peroxidem vodíku

Při laboratorních testech oxidace sulfidových louhů peroxidem vodíku, byly použity koncentrace peroxidu vodíku 5,02-5,68 % hm. Vzhledem k vysoké koncentraci sulfidových louhů byl peroxid vodíku ředěn vodou, neboť reakce oxidace byla značně exotermní a při smíchání roztoků docházelo k lokálnímu přehřátí, které přecházelo v prskání. Jak uvádí *Remy (1972a)*, při přehřátí roztoku by také mohlo docházet ke ztrátám peroxidu vodíku jeho rozkladem.

Vzorek 10 až 20 ml sulfidového louhu, byl titrován peroxidem vodíku z ručně ovládané byrety o objemu 50 ml. Vzorek byl intenzivně míchán magnetickým míchadlem.

Při testech byla v sekundových intervalech snímána teplota roztoku, zaznamenáváno dávkované množství peroxidu a zapisovány poznámky o doprovodných jevech nebo kvalitativních analýzách (tab. č. 11-32, Příloha).

Během oxidace docházelo k zahřátí reakční směsi. Zvyšování teploty při titraci bylo jedním z indikátorů probíhajících reakcí, to se týkalo především detekce thiosíranů, jejichž zoxidování bylo detekováno poklesem teploty, jak je vidět na (obr. č. 11-32, Příloha) a také jeho chybějícími produkty rozkladu po okyselení 10% kyselinou sírovou v oddělené malé části roztoku (bez bílého zákalu koloidní síry a bez zápachu oxidu siřičitého -  $\text{SO}_2$ ).

Detekce sulfidů jako nejdůležitější složky byla jednodušší, protože přechod na thiosírany byl doprovázen barevnými efekty. U nepřiliš vyčerpaných vzorků se jednalo o přechod roztoků s různým zbarvením na téměř čirý roztok, někdy slabě nažloutlé barvy. U více vyčerpaných vzorků sulfidových louhů (z hlediska alkality) to byl vznik žlutého zákalu syté barvy, který přecházel na bílý zákal koloidní síry (obr. č. 10).

Sulfidy byly detekovány v odebraném malém množství roztoku pomocí octanu kademnatého, který za jejich přítomnosti vytvářel sytě žlutou sraženinu sulfidu kademnatého ( $\text{CdS}$ ). Množství sraženiny nemusí vždy dávat správný odhad o množství přítomných sulfidů, protože sraženina vzniká i v přítomnosti uhličitanů, ale její zbarvení je bílé (*Remy, 1972b*).



Obr. č. 10. Postupný barevný přechod roztoků sulfidových louhů při titraci ředěným peroxidem vodíku (foto: Kundertová N.)

## 6. VÝSLEDKY

Výsledky podrobného průběhu oxidace peroxidem vodíku (včetně vizuálních změn) u vzorků sulfidových louhů z louhové rafinace benzínů jsou uvedeny v (tab. č. 11-28, Příloha). Průběh oxidace u vzorků sulfidových louhů z louhové rafinace benzínu z AVD je uveden v (tab. č. 29-32, Příloha). Změny, ke kterým docházelo v průběhu titrování peroxidem vodíku, jsou v tabulkách popsány formou poznámek z laboratorního deníku tak, jak byly pozorovány.

Průběhy oxidací jsou pro přehlednost zobrazeny také pomocí grafického znázornění na (obr. č. 11-32, Příloha). Z obrázků je dobře patrný pokles teploty při přechodu sulfidů na thiosírany. Další pokles teploty byl sledován při přechodu thiosíranů na sírany. V průběhu měření se odebírala malá část vzorku oxidovaného louhu na kontrolní stanovení obsahu sulfidů pomocí octanu kademnatého a koloidní síry pomocí roztoku kyseliny sírové.

Koncentrace sulfidů se stanovovala jednak titračně, pomocí peroxidu vodíku a jednak jodometricky (v externí laboratoři) po oddělení srážením síranem zinečnatým. Na (obr. č. 33) je porovnán rozdíl mezi oběma postupy stanovení, kdy kromě několika výjimek např. u vzorku (SL0404+NaOH, SL1205 a SL1805) se výsledky obou analýz výrazně nelišily.

Koncentrace sulfidů vyjádřených jako S ze spotřeby na sulfidy (tab. č. 11-32 Příloha) byly vypočteny pomocí vzorce:

$$C_{hm.} = \frac{V_{(H_2O_2)}}{M_{(H_2O_2)}} * \frac{M_{(S)}}{n_{(H_2O_2)}} * \frac{n_{(S)}}{V_{(\odot)}} * 1000$$

$C_{hm.}$  koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy (g/l)

$V_{(H_2O_2)}$  spotřeba  $H_2O_2$  na oxidaci sulfidů (ml)

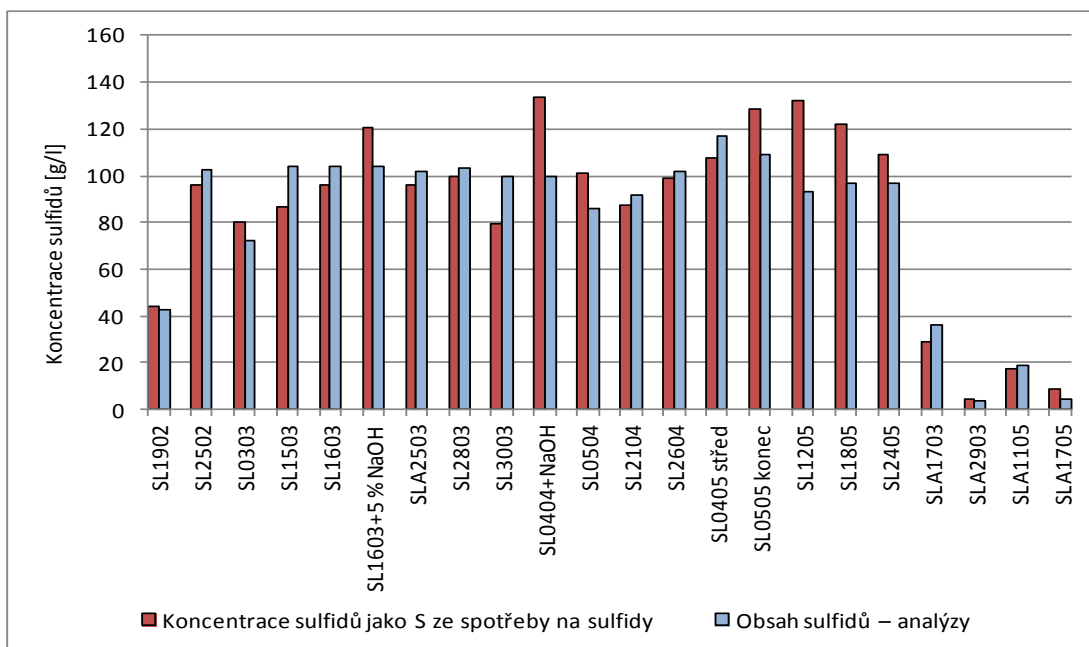
$M_{(H_2O_2)}$  molární hmotnost peroxidu vodíku (g)

$M_{(S)}$  molární hmotnost síry (g)

$n_{(H_2O_2)}$  látkové množství peroxidu vodíku (mol)

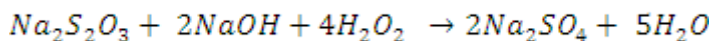
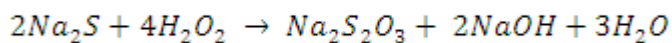
$n_{(S)}$  látkové množství síry (mol)

$V_{(\odot)}$  objem celkového roztoku v (ml)

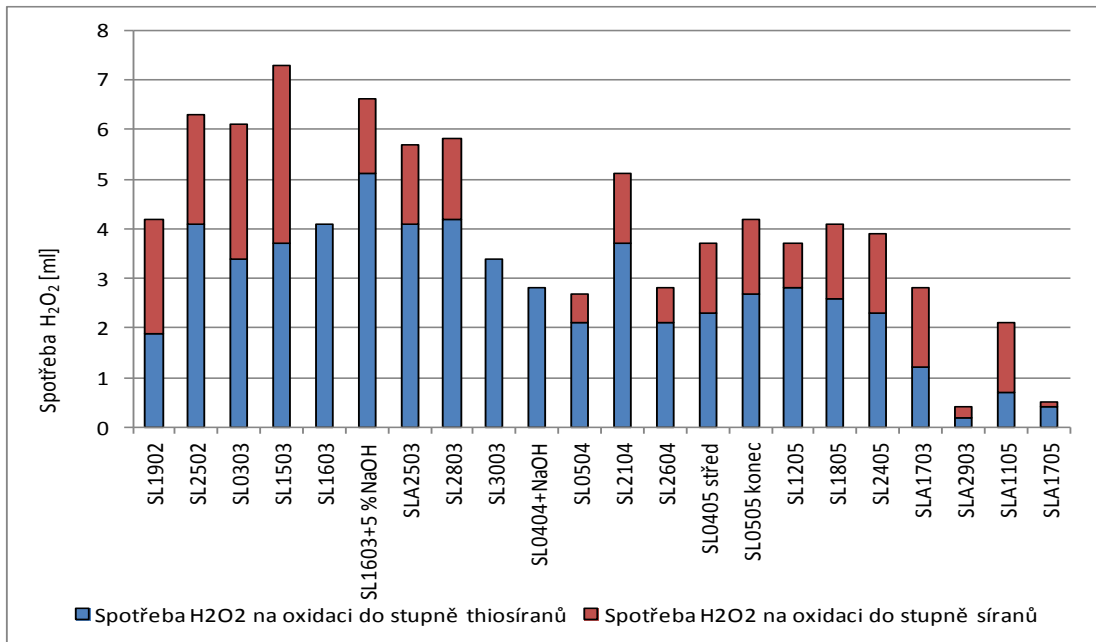


Obr. č. 33. Porovnání výsledků analýz u obsahu sulfidů

Dále se porovnávala spotřeba peroxidu vodíku na oxidaci sulfidů na thiosíraný a dále na sírany. Reakce probíhá podle rovnice (Remy, 1972a):

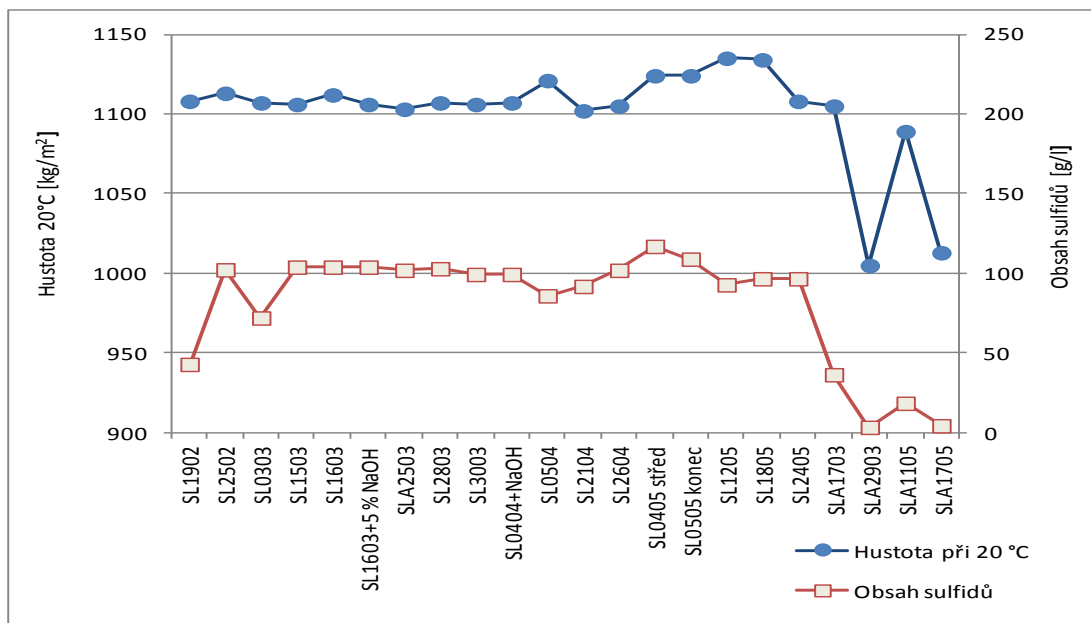


Na (obr. č. 34) je znázorněno množství peroxidu vodíku, které je potřebné k zoxidování vzorků sulfidových louhů do stupně thiosíranů a následně až síranů. Z obrázku je patrné, že pokud by sulfidové louhy byly oxidovány až do stupně síranů, spotřeba peroxidu by vzrostla téměř dvojnásobně, oproti oxidaci jen do stupně thiosíranů.



Obr. č. 34. Spotřeba peroxidu vodíku na oxidaci sulfidů do stupně thiosíranů a síranů

Na (obr. č. 35) se porovnával obsah sulfidů v odebraných vzorcích sulfidových vod v závislosti na hustotě. Z grafu vyplývá, že s vyšším množstvím obsahu sulfidů v odpadních vodách vzrůstá jejich hustota a naopak. Nárůst hustoty v závislosti na obsahu sulfidů je patrný zejména u vzorků SL2502, SL0405 střed a SLA1105. Naopak pokles je viditelný u vzorků SL0303, SLA2903 a SLA1705.



Obr. č. 35. Závislost obsahu sulfidů v odebraných vzorcích na hustotě

## 7. DISKUSE

Testy oxidace sulfidových louhů nelze zcela srovnávat s jejich analýzou, neboť byl řešen kompromis mezi rychlým nadávkováním peroxidu vodíku, nepřetitrováním roztoku a zároveň pozorováním a záznamem průvodních jevů při testu. Při oxidaci thiosíranů na sírany, kdy nepřímou indikací konce oxidace byl pokles teploty, mohlo dojít i k přetitrování, vzhledem ke zpožděnému vlivu na teplotu. K přetitrování mohlo docházet i u roztoků s nízkou koncentrací sulfidů.

Bylo prokázáno, jak uvádí *Sharipov (2001)*, že peroxidem vodíku lze dosáhnout u sulfidových louhů hluboké oxidace. Reakce se sulfidy je téměř okamžitá a při pomalém vedení procesu a intenzivním míchání se sulfidy oxidují na thiosírany a ty pak dále na sírany (*Remy, 1972a*). Vzhledem k tomu, že roztoky louhů byly z hlediska alkality vyčerpané, tj. s obsahem hydrogensulfidů, docházelo při jejich oxidaci ke vzniku síry, a to již v alkalické oblasti pH 8-10, když ještě byla v roztoku přítomná část sulfidů. Při pokračování oxidace, tj. po oxidaci sulfidů na thiosírany, se thiosírany oxidovaly na sírany, roztok se dále okyseloval. Po dosažení pH 1-2 docházelo k dalšímu vzniku zákalu koloidní síry, který již byl doprovázen uvolněním SO<sub>2</sub>. U roztoků obsahujících kromě sulfidů také uhličitany (AVD) docházelo při oxidaci thiosíranů k uvolňování oxidu uhličitého (CO<sub>2</sub>).

Teplota, na kterou se oxidované roztoky zahřejí, je závislá na koncentraci sulfidů v roztoku. Pro peroxid obecně platí, že při teplotách nad 80 °C již dochází k jeho výraznějším ztrátám rozkladem (*Remy, 1972a*), to ovšem nemusí platit u rychlých reakcí. K chlazení je možné použít studenou vodu, kterou by se 35% hm. roztok peroxidu vodíku naředil. Studená voda tak může část reakčního tepla spotřebovat na svůj ohřev. K naředění peroxidu vodíku se doporučuje použít vody, jejichž znečištění nebude odbourávat peroxid vodíku, či jinak znemožňovat reakci se sulfidovými louhy. Teploty dosažené při laboratorních testech jsou jen orientační, neboť se jednalo o malé měřítko, kdy podstatnou roli měly ztráty tepla do okolí, zvláště když byl možný volný odpar za intenzivního míchání.

Ředění peroxidu vodíku by mělo i další pozitivní vliv na to, že nebude vznikat jeho zvýšená lokální koncentrace, která by mohla způsobit přímou oxidaci sulfidů až na sírany místo na thiosírany, což by se nepříznivě odrazilo ve vyšší spotřebě peroxidu vodíku. Spotřeba peroxidu vodíku při oxidaci na sírany by byla



dvojnásobná oproti oxidaci na thiosíranu. I přes ředění je nutno počítat s mícháním a případně i s rozptylem dávkovaného peroxidu vodíku, např. tryskou.

Po zahřátí roztoku oxidací se zvýší tenze těkavých látek (tedy zápach organických látek a sulfanu) z dosud neúplně zoxidovaných roztoků, proto je nutné počítat s uzavřenými aparáty a s možností odvodu vzniklého CO<sub>2</sub> při případném kyselém rozkladu uhličitanů z roztoku.

Thiosíran nemá žádné R a S-věty. V některých zemích se používá jako přídavná látka do potravin jako okyselující prostředek pod označením E539. Tato látka také váže ionty kovů a tím napomáhá zlepšení vlastností potravin. I když nebyly zjištěny žádné nežádoucí účinky, není používání thiosíranu sodného v ČR povoleno na rozdíl např. od USA ([www.emulgatory.cz](http://www.emulgatory.cz)).

Z uvedených důvodů se nepředpokládají žádné jeho nežádoucí účinky vůči bakteriím na BČOV, ale vzhledem k jeho koncentraci po oxidaci sulfidů by bylo vhodné provést s bakteriemi a oxidovanými sulfidovými louhy kontrolní testy.

## 8. ZÁVĚR

Diplomová práce „Detoxikace odpadních vod s obsahem sulfidů“ se zabývá jednak výrobou základních druhů ropných výrobků v rafinérském a petrochemickém průmyslu, ale především je zde shrnuta problematika vzniku sulfidových odpadních vod a jejich zpracování v rafinériích.

V současné době se sulfidové odpadní louhy zpracovávají s ostatními procesními vodami na BČOV, kde tyto vody působí problémy. Jejich účinkem dochází ke snižování efektivity biologického čištění především tím, že omezují růst mikroorganismů, které jsou využívány k čištění těchto vod. Pro mikroorganismy jsou nejškodlivější složkou sulfidových louhů především samotné sulfidy a případně obsažené thioly. Z těchto důvodů jsou prováděny pokusy, zaměřené na snížení obsahu těchto složek v sulfidových loužích.

Z teoretického rozboru vyplývá, že odstranění sulfidů ze sulfidových vod je možné různými metodami detoxikace. Nejúčinnější způsob je jejich oxidace rozdílnými oxidačními činidly. Jako běžná oxidační činidla, s ohledem na další zpracování vod se používá např. peroxid vodíku, ozón, ale i kyslík včetně vzdušného kyslíku. Další z metod odstraňování sulfidů z odpadních vod je biologická oxidace.

Na základě charakteru složení sulfidových odpadních vod a problémům, které působí na BČOV byla pro experimentální pokusy, jako jedna z možností, vybrána metoda oxidace sulfidových louhů peroxidem vodíku. Vzhledem k technologickému postupu a odhadovaným provozním a investičním nákladům se tento způsob detoxikace jeví jako nejméně problematický.

Laboratorními pokusy bylo potvrzeno, že peroxidem vodíku lze dosáhnout u odpadních sulfidových vod hluboké oxidace. Peroxid reaguje se sulfidy velmi rychle a sulfidy se oxidují na thiosíranů a dále pak na sírany. Při provozní oxidaci se doporučuje ředit 35% peroxidem vodíku studenou vodou. Zabrání se tím přehřívání reakční směsi a bude tak možné řídit chemickou reakci jen do stupně thiosíranů, což by se příznivě odrazilo na spotřebě peroxidu.

## 9. SEZNAM LITERATURY A POUŽITÝCH ZDROJŮ

- ALFKE G., IRION W. W., NEUWIRTH, O. S., 2007: Oil Refining. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. [online]. [cit. 2011-04-21]. Dostupné z: <[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a18\\_051.pub2/pdf](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a18_051.pub2/pdf)>.
- ALNAIZY R., 2008: Economic analysis for wet oxidation processes for the treatment of mixed refinery spent caustic. Environmental Progress. Vol. 27, No. 3: s. 295-301.
- ALTAS L., BÜYÜKGÜNGÖR H., 2008: Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation. Journal of Hazardous Materials Vol. 153, No 1-2: s. 462-469.
- ANDREEV B. V., ANDRIKANIS V. V., 2006: Ecology: Exhaustive local treatment of refinery effluents to remove hydrogen sulfide and ammonia. Chemistry and Technology of Fuels and Oils. Vol. 42, No. 2: s. 154-158.
- BLAŽEK J., RÁBL V., 2006: Základy zpracování a využití ropy. 2. vydání. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha: 254 s.
- BOGATYREV O., KERÉNYI P., NANÁČKOVÁ-ZEKEROVÁ Z., 1968: Zneškodňovanie a využitie odpadových vôd chemického priemyslu I. 1. vydání. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava: 282 s.
- CALAMUR N., CARRERA M., 2005: Propylene. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 25 s. [online]. [cit. 2011-10-17]. Dostupné z: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.1618151603011201.a01.pub2/pdf>>.
- CERVANTES F. J., ESCALANTE E. R. M., TEXIER A., GÓMEZ J., 2002: Kinetic limitations during the simultaneous removal of p-cresol and sulfide in a denitrifying process. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. Vol. 36, No. 11: s. 1417-1424.
- CIRNE D. G., ZEE F. P., POLANCO M. F., POLANCO F. F., 2008: Control of sulphide during anaerobic treatment of S-containing wastewaters by adding limited amounts of oxygen or nitrate. Reviews in Environmental Science and Biotechnology. Vol. 7, No. 2: s. 93-105.

- CONNER J. A., BEITLE R. R., DUNCAN K., KOLHATKAR R., SUBLETTE K. L., 2000: Biotreatment of refinery spent-sulfidic caustic using an enrichment culture immobilized in a Novel Support Matrix. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Vol. 84, No. 6: s. 707-719.
- ČSN 68 4066 1984. Čisté chemikálie. Příprava odměrných roztoků pro redox titrace. Český normalizační institut, Praha 1. 7. 1984: 16 s.
- ČSN 75 7221. Jakost vod – Klasifikace jakosti povrchových vod. Český normalizační institut, Praha 1. 10. 1998: 12 s.
- ČSN EN ISO 12185. Ropa a ropné výrobky – stanovení hustoty – metoda oscilační trubice. Český normalizační institut, Praha 1. 5. 1999: 16 s.
- DIÁKOVÁ K., ŠÍMA J., ARIAS C. A., BRIX H., 2010: Analytická chemie v hodnocení alternativních systémů pro čištění odpadních vod. *Chemické Listy*. Vol. 104, No. 13: s. 10-12.
- FORNCHENKO N. V., SHCHEBLYKIN I. N., BIRYUKOV V. V., 1999: Industrial ecology: Cleaning concentrated refinery wastewaters from sulfides, phenols, and ammonia nitrogen. *Chemical and Petroleum Engineering*. Vol. 35, No. 7-8: s. 399-402.
- GRÜNWALD A., FUCHS P., 1978: Likvidace sulfidů v odpadních vodách ze zpracování ropy. *Vodní hospodářství*. Vol. 28b, No. 2: s. 45-48.
- GRÜNWALD A., KOLLER J., KRNÁČOVÁ L., 1983: Vliv sulfidů a thiosíranů na aktivační proces. *Vodní hospodářství*. Vol. 33b, No. 9: s. 231-237.
- GUTHRIE V. B., 2005: *Petroleum Products Handbook*. Encyclopedia Knovel. [online]. [cit. 2011-10-12]. Dostupné z: <[http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=1127&VerticalID=0](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1127&VerticalID=0)>.
- HEJNA M., 2009: Biologické čistírny odpadních vod. „nepublikováno“ Bakalářská práce. „Dep.: Česká zemědělská univerzita, Fakulta životního prostředí, katedra ekologie krajiny“. Praha: 54 s.
- HOLUB L., ŠVAJGL O., NEVOSAD M., SOUKUP A., KOPAL R., 2005: Století benzínu, historie rafinérského průmyslu v českých zemích. Praha: Asco, 104 s.

- HUAMAN, F. D., VILLAR N., FELCH CH., MAUGANS C., OLSEN S., 2007: Disposal of spent caustic at the Repsol YPF Refinery in La Pampilla, Peru. NPRA Environmental Conference. s. 1-11.
- CHRISTOSKOVA S., STOJANOVA M., GEORGIAVA M., ARGIROV O., 1999: Low-temperature heterogeneous oxidation of sulfide ions on a higher Co oxide system in aqueous medium. Reaction Kinetics and Catalysis Letters. Vol. 66, No. 1: s. 55-62.
- JAGUSHTE M. V., MAHAJANI V. V., 1999: Insight into spent caustic treatment: on wet oxidation of thiosulfate to sulfate. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Vol. 74, No. 5: s. 437-444.
- KIM S., KIM I. H., LEE W. J., LEE J., 2008: Characterization of thiosulfate-oxidizing *Enterobacter hormaechei* JH isolated from barnyard manure. Korean Journal of Chemical Engineering. Vol. 25, No. 5: s. 1131-1135.
- KOTEK J., RAAB M., 2009: Quo vadete, polymery? Časopis Vesmír, 13. 3. 2009, No. 3: s. 186-189.
- KURUKCHI S., JORGE L. M., SIDORUK D., 2007: Cutting-edge methods convert waste into salable product: Innovative pretreatment process removes hazardous contaminants from ethylene production-generated spent caustic. Hydrocarbon processing: Process and plant optimization. [Special Report]. s. 79-83.
- LEE J. H., LEE S. M., COI G. C., PARK H. S., KANG D. H., PARK J. J., 2011: Microbial community analysis in the autotrophic denitrification process using spent sulfidic caustic by denaturing gradient gel electrophoresis of PCR-amplified genes. Water Science and Technology. Vol. 63, No. 3: s. 475-483.
- LETALÍKOVÁ I., 2010: Vliv odpadních vod ze závodu UNIPETROL na kvalitu vody v řece Bílině. „nepublikováno“ Bakalářská práce. „Dep.: Česká zemědělská univerzita, Fakulta životního prostředí, katedra ekologie krajiny“, Praha: 42 s.
- LUO J., LIN W., GUO Y., 2002: Functional genes based analysis of sulfur-oxidizing bacteria community in sulfide removing bioreactor. Applied Microbiology and Biotechnology. Vol. 90, No. 2: s. 769-778.
- MANCY K. H., WEBER W. J., 1971: Analysis industrial wastewaters. John Wiley & Sons, New York: 562 s.

- MARTINEZ A., RATHIBANDLA S., JONES K., CABEZAS J., 2008: Biofiltration of wastewater lift station emissions: evaluation of VOC removal in the presence of H<sub>2</sub>S. *Clean Technologies and Environmental Policy*. Vol. 10, No. 1: s. 81-87.
- MATĚJOVSKÝ V., 2004: *Automobilová paliva*. Nakladatelství Grada, Praha: 228 s.
- MAUGANS C., HOWDESHELL M., HAAN S., 2010: Update: Spent caustic treatment: Better operating practices and prevention methods reduce problems in handling red oil. *Hydrocarbon processing: Petrochemical Development*. [Special Report]. s. 61-65.
- MLEZIVA J., ŠŇUPÁREK J., 2000: *Polymery, výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Sobotáles, Praha: 237 s.
- NUÑEZ P., HANSEN H. K., RODRIGUEZ N., GUZMAN J., GUTIERREZ CH., 2009: Electrochemical generation of fenton's reagent to treat spent caustic wastewater. *Separation Science and Technology*. Vol. 44, No. 10: s. 2223-2233.
- OH K. J., CHO O. K., CHOUNG Y. H., PARK S. K., CHO S. K., KIM D., 2006: Removal of hydrogen sulfide, benzene and toluene by a sulfidized bed bioreactor. *Korean Journal of Chemical Engineering*. Vol. 23, No. 1: s. 148-152.
- PARK S., PARK J., BYUN I., PARK T., LEE T., 2008a: Autotrophic denitrification and inhibitory effect caused by the injection of spent sulfidic caustic in a modified Ludzak-Ettinger Process. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. Vol. 13, No. 6: s. 694-704.
- PARK J., PARK S., JU D., AN J., BYUN I., PARK T., 2008b: Application of spent sulfidic caustics for autotrophic denitrification in a MLE process and their microbial characteristics by fluorescence in situ hybridization. *Korean Journal of Chemical Engineering*. Vol. 25, No. 3: s. 542-547.
- PARKASH S., 2006: *Refining Processes Handbook*. Chemistry & Chemical Engineering. Encyclopedia Knovel. No. 721: [online]. [cit. 2011-06-20]. Dostupné z:  
<[http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=1259&VerticalID=0](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1259&VerticalID=0)>.
- PITTER P., 1990: *Hydrochemie*. 2. přepracované vydání. Státní nakladatelství technické literatury, Praha: 565 s.

- REMY H., 1972a: Anorganická chemie I. díl. 2. české vydání. Státní nakladatelství technické literatury, Praha: 936 s.
- REMY H., 1972b: Anorganická chemie II. díl. 2. české vydání, dotisk. Státní nakladatelství technické literatury, Praha: 831 s.
- SHAFIQUE M., KIRMANI Z. U., KHURSHID A., ALAM N., AHMED N., 2009: Wasterwater treatment: A refinery case study: This refiner used an in-house initiative to troubleshoot plant-wide process water problems. Hydrocarbon processing: Wather Management. [Bonus report], s. 67-71.
- SHARIPOV A. K., 2001: Reviews: Oxides of organic sulfides for refining and petrochemistry. Chemistry and Technology of Fuels and Oils. Vol. 37, No. 1: s. 62-72.
- SIPMA J., SVITELSKAYA A., MARK B., POL L. W. H., LETTINGA G., BUISMAN J. N., JANSSEN A. J. H., 2004: Potentials of biological oxidation processes for the treatment of spent sulfidic caustics containing thiols. Water Research. Vol. 38, No. 20: s. 4331-4340.
- SMRČKA Z., 2011: Od uhlí k ropě, historie a současnost rafinérie v Litvínově. Česká rafinérská, a. s. 159 s.
- SPEIGHT J. G., 2002: Handbook of Petroleum Product Analysis. John Wiley & Sons. Encyclopedia Knovel. [online]. [cit. 2011-010-12]. Dostupné z: <[http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=1108&VerticalID=0](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1108&VerticalID=0)>.
- SPEIGHT J. G., 2005: Petroleum Refinery Processes. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. [online]. [cit. 2011-04-21]. Dostupné z: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.1805060919160509.a01.pub2/abstract>>.
- SUBLETTE K. L., 1997: A preliminary cost analysis of the biotreatment of refinery spent-sulfidic caustic. Applied Biochemistry and Biotechnology. Vol. 63, No. 5: s. 695-706.
- SUBRAMANIYAN A., KOLHATKAR R., SUBLETTE K. L., BEITL R., 2008: Microbial oxidation of mixtures of methylmercaptan and hydrogen sulfide. Applied Biochemistry and Biotechnology. Vol. 70-72, No. 1: s. 999-1005.

- SURINDER P., 2003: Refining Processes Handbook. Treting Processes. Encyclopedia Knovel. 219 s. [online]. [cit. 2011-04-21]. Dostupné z: <[http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=1259&VerticalID=0](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1259&VerticalID=0)>.
- ŠTĚPINA V., 1962a: Ropa – zdroj energie II. díl. 1. vydání. UTEIN, Praha: 344 s.
- ŠTĚPINA V., 1962b: Ropa – zdroj energie III. díl. 1. vydání. UTEIN, Praha: 521 s.
- ŠVEHLA P., TLUSTOŠ P., BALÍK J., 2007: Odpadní vody. 2. přepracované vydání. Katedra agrochemie a výživy rostlin, Česká zemědělská univerzita v Praze, Praha: 142 s.
- TAYLOR R. R., 2000: Liquefied Petroleum Gas. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 14 s. [online]. [cit. 2011-04-22]. Dostupné z: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.1209172120012512.a01/abstract>>.
- VAIOPOULOU E., MELIDIS P., AIVASIDIS A., 2005: Sulfide removal in wastewater from petrochemical industries by autotrophic denitrification. Water Research. Vol. 39, No. 17: s. 4101-4109.
- VESELÝ V., KÁŠ P., ŠTĚPINA V., 1967: Chémia a technológia ropy II. Slovenské vydavateľstvo technickej literatury, Bratislava: 567 s.
- WISEMAN P., 1988: Základy petrochemie. Státní nakladatelství technické literatury, Praha: 260 s.
- ZHANG B., ZHOU S., ZHAO H., SHI CH., KONG L., SUN J., YANG Y., NI J., 2010: Factors affecting the performance of microbial fuel cells for sulfide and vanadium (V) treatment. Bioprocess and Biosystems Engineering. Vol. 33, No. 2: s. 187-194.
- ZIMMERMANN H., WALZL R. 2009: Ethylene. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 66 s. [online]. [cit. 2011-10-17]. Dostupné z: <[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a10\\_045.pub3/pdf](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a10_045.pub3/pdf)>.



## Ostatní zdroje

Echo, informační list České rafinérské. Česká rafinérská, a. s. Litvínov 2011: No 8, 24 s.

Emulgátory.cz. E539 - Thiosíran sodný. [online]. 2010, [cit. 2011-11-17]. Dostupné z: <<http://www.emulgatory.cz/seznam-ecek?prisada=E539>>.

Integrované povolení: pro zařízení „Výrobní T 200, T 700 a výrobní Odpadní vody a odpady“ společnosti UNIPETROL RPA, s. r. o., Litvínov. Ústí nad Labem: Krajský úřad Ústeckého kraje, odbor životního prostředí a zemědělství, 11. 10. 2007: 25 s.

Spent caustic treatment with OHP® wet peroxide oxidation. FMC Foret: Oxidation Technology OHP® news. [online]. 2010, [cit. 2011-04-16]. Dostupné z: <<http://www.fmcforet.com/tecnologiasoxidacion/Oxidaci%C3%B3nH%C3%BAmeda/NoticiasOHP/tabid/3892/language/en-GB/Default.aspx>>.

Výroční zpráva – ochrana životního prostředí, ochrana zdraví a bezpečnost za rok 2003. Chemopetrol 2004: 40 s. Dostupné z: <[http://obelisk.chemopetrol.cz/obelisk/servlet/dms?oper=show&dfd=obelisk\\_nopass\\_binn&keys=42403,9](http://obelisk.chemopetrol.cz/obelisk/servlet/dms?oper=show&dfd=obelisk_nopass_binn&keys=42403,9)>.

Společná zpráva o ochraně zdraví, bezpečnosti práce a životního prostředí skupiny Unipetrol za rok 2010. Environmentální zpráva 2010: 36 s. Dostupné z: <[http://www.unipetrol.cz/miranda2/export/sites/intranet/cs/sys/galerie-download/UNIPETROL\\_EZ\\_2010.pdf](http://www.unipetrol.cz/miranda2/export/sites/intranet/cs/sys/galerie-download/UNIPETROL_EZ_2010.pdf)>.

UNI, noviny zaměstnanců skupiny Unipetrol, letní speciál. Unipetrol a. s. Praha 2011: Vol. 5, No. 7-8, 24 s.

Unipetrol RPA. Nabídka produktů. [online]. [cit. 05-10-2011]. Dostupné z: <<http://www.unipetrolrpa.cz/cs/nabidka-produktu/>>.

Petroleum.cz. Co se z ropy vyrábí. [online]. 2007-2011, [cit. 23-08-2011]. Dostupné z: <<http://www.petroleum.cz/vyrobky/index.aspx>>.

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Ropa? Ropa! [online]. 2009, [cit. 27-09-2011]. Dostupné z: <[http://www.vscht.cz/homepage/tisk/stredni\\_skoly/Jarmark/31](http://www.vscht.cz/homepage/tisk/stredni_skoly/Jarmark/31)>.

## 10. SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

### Obrázky

Obr. č. 1. Schéma využití ropy v rafinérském a petrochemickém průmyslu .....	14
Obr. č. 2. Schéma výroby ropných produktů a vzájemných vazeb mezi hlavními technologickými celky rafinérie.....	15
Obr. č. 3. Spotřeba ropných produktů .....	16
Obr. č. 4. Areál Unipetrolu RPA, a. s. ....	22
Obr. č. 5. Znečištění vypouštěné v odpadních vodách Unipetrolu RPA, a. s. ....	24
Obr. č. 6. Mapa areálu Unipetrolu RPA, a. s. ....	26
Obr. č. 7. Schéma hydrogenační rafinace benzínu.....	30
Obr. č. 8. Jednotka Claus .....	32
Obr. č. 9. Pokusná aparatura na oxidaci sulfidových louhů peroxidem vodíku.....	41
Obr. č. 10. Postupný barevný přechod roztoků sulfidových louhů při titraci ředěným peroxidem vodíku.....	44
Obr. č. 11. Průběh oxidace vzorku SL1902 .....	61
Obr. č. 12. Průběh oxidace vzorku SL2502 .....	62
Obr. č. 13. Průběh oxidace vzorku SL0303 .....	63
Obr. č. 14. Průběh oxidace vzorku SL1503 .....	64
Obr. č. 15. Průběh oxidace vzorku SL1603 .....	65
Obr. č. 16. Průběh oxidace vzorku SL1603 s přidavkem 5 % NaOH.....	66
Obr. č. 17. Průběh oxidace vzorku SL2503 .....	67
Obr. č. 18. Průběh oxidace vzorku SL2803 .....	68
Obr. č. 19. Průběh oxidace vzorku SL3003 .....	69
Obr. č. 20. Průběh oxidace vzorku SL0404 s přidavkem dvou pecek NaOH.....	70
Obr. č. 21. Průběh oxidace vzorku SL0504 .....	71
Obr. č. 22. Průběh oxidace vzorku SL2104 .....	72
Obr. č. 23. Průběh oxidace vzorku SL2604 .....	73
Obr. č. 24. Průběh oxidace vzorku SL0405 střed .....	74
Obr. č. 25. Průběh oxidace vzorku SL0505 konec.....	75
Obr. č. 26. Průběh oxidace vzorku SL1205 .....	76
Obr. č. 27. Průběh oxidace vzorku SL1805 .....	77
Obr. č. 28. Průběh oxidace vzorku SL2405 .....	78
Obr. č. 29. Průběh oxidace vzorku SLA1703 .....	79

Obr. č. 30. Průběh oxidace vzorku SLA2903 .....	80
Obr. č. 31. Průběh oxidace vzorku SLA1105 .....	81
Obr. č. 32. Průběh oxidace vzorku SLA1705 .....	82
Obr. č. 33. Porovnání výsledků analýz u obsahu sulfidů .....	46
Obr. č. 34. Spotřeba peroxidu vodíku na oxidaci sulfidů do stupně thiosíranů a síranů .....	47
Obr. č. 35. Závislost obsahu sulfidů v odebraných vzorcích na hustotě .....	47

## Tabulky

Tab. č. 1. Maximální množství a přípustné znečištění odpadních vod vypouštěných do recipientu.....	24
Tab. č. 2. Mezní hodnoty znečištění a třídy jakosti povrchových vod.....	27
Tab. č. 3. Charakter dvou typů odpadních průmyslových vod .....	34
Tab. č. 4. Základní vlastnosti vzorků z louhové rafinace benzínů a jejich rozbor.....	39
Tab. č. 5. Základní vlastnosti vzorků z louhování lehkého benzínu (AVD) a jejich rozbor .....	39
Tab. č. 6. Použitý postup přípravy vzorků z louhové rafinace benzínů k oxidaci .....	42
Tab. č. 7. Použitý postup přípravy vzorků z louhové rafinace benzínů k oxidaci .....	42
Tab. č. 8. Použitý postup přípravy vzorků z louhové rafinace benzínů k oxidaci .....	42
Tab. č. 9. Použitý postup přípravy vzorků z louhové rafinace benzínů k oxidaci .....	43
Tab. č. 10. Použitý postup přípravy vzorků z louhování lehkého benzínu (AVD) k oxidaci.....	43
Tab. č. 11. Oxidace vzorku SL1902.....	61
Tab. č. 12. Oxidace vzorku SL2502.....	62
Tab. č. 13. Oxidace vzorku SL0303.....	63
Tab. č. 14. Oxidace vzorku SL1503.....	64
Tab. č. 15. Oxidace vzorku SL1603.....	65
Tab. č. 16. Oxidace vzorku SL1603 s přidavkem 5 % NaOH .....	66
Tab. č. 17. Oxidace vzorku SL2503.....	67
Tab. č. 18. Oxidace vzorku SL2803.....	68
Tab. č. 19. Oxidace vzorku SL3003.....	69
Tab. č. 20. Oxidace vzorku SL0404 s přidavkem dvou pecek NaOH .....	70
Tab. č. 21. Oxidace vzorku SL0504.....	71
Tab. č. 22. Oxidace vzorku SL2104.....	72

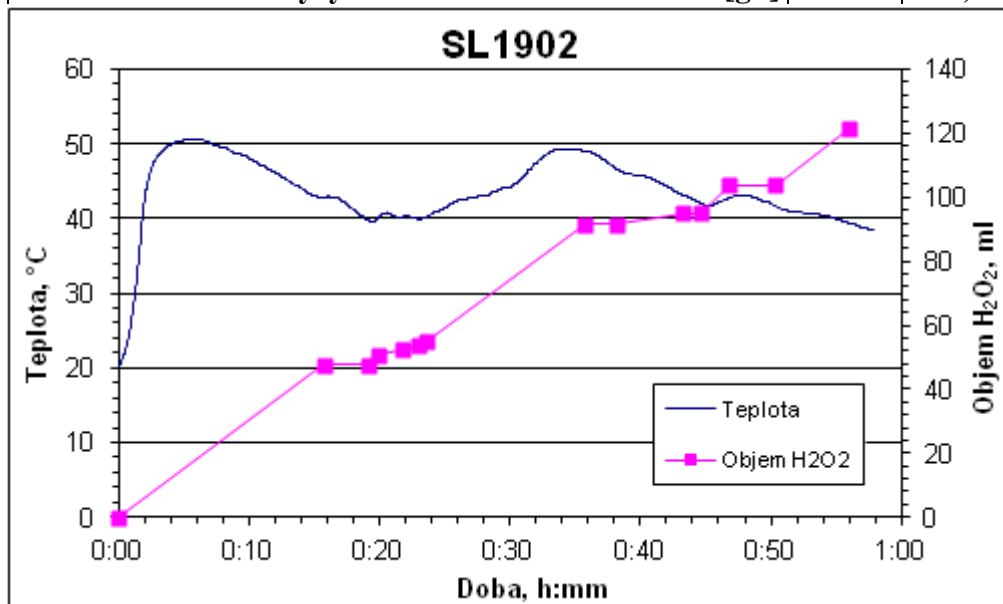
Tab. č. 23. Oxidace vzorku SL2604.....	73
Tab. č. 24. Oxidace vzorku SL0405 střed nádrže .....	74
Tab. č. 25. Oxidace vzorku SL0505 konec nádrže .....	75
Tab. č. 26. Oxidace vzorku SL1205.....	76
Tab. č. 27. Oxidace vzorku SL1805.....	77
Tab. č. 28. Oxidace vzorku SL2405.....	78
Tab. č. 29. Oxidace vzorku SLA1703.....	79
Tab. č. 30. Oxidace vzorku SLA2903.....	80
Tab. č. 31. Oxidace vzorku SLA1105.....	81
Tab. č. 32. Oxidace vzorku SLA1705.....	82

## 11. PŘÍLOHY

Tab. č. 11. Oxidace vzorku SL1902

Doba h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	20,29	0,0	Zahájení dávkování
0:19:53	40,23	50,7	roztok zelená, černá sraženina vymizela
0:21:45	40,23	52,3	žlutozelená barva
0:22:57	39,95	54,0	žlutá a dále se barví do červené
<b>0:23:34</b>	<b>40,11</b>	<b>55,0</b>	<b>žlutočervená</b>
0:35:47	49,02	91,5	zastaveno, po okyselení se vyloučí koloidní síra a je cítit SO <sub>2</sub>
0:46:47	42,8	103,7	zastaveno, koloidní zákal se vytváří až po delší době působení kyseliny lze cítit SO <sub>2</sub>
<b>0:55:57</b>	<b>39,41</b>	<b>121,2</b>	<b>zastaveno, koloidní zákal se nevytváří, SO<sub>2</sub> slabě</b>

SL1902		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	55,0	1,9
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	121,2	4,1
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	66,2	2,3
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>44,1</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		48,6
<b>Obsah sulfidů – analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>43,0</b>

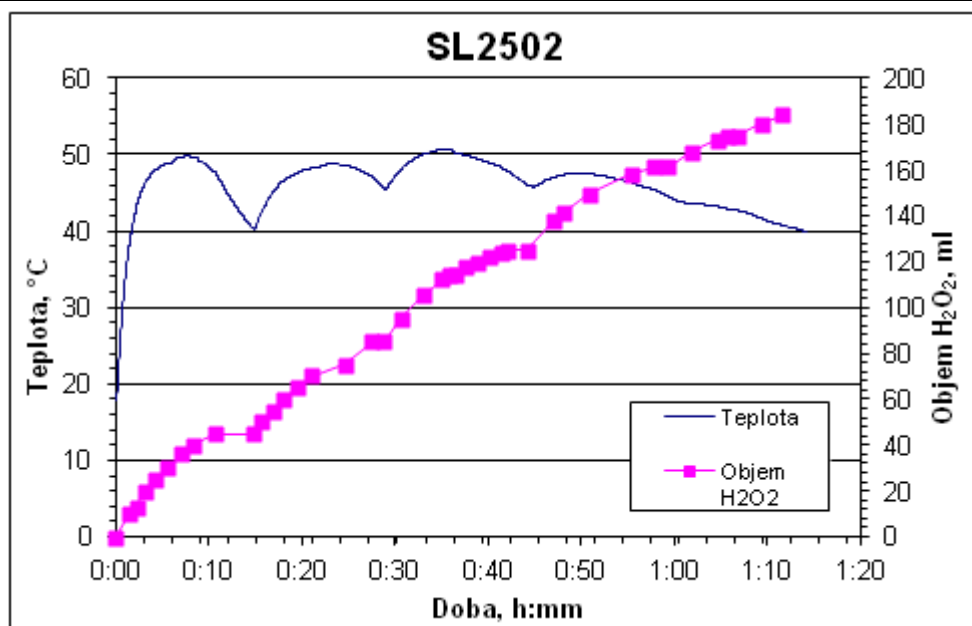


Obr. č. 11. Průběh oxidace vzorku SL1902

Tab. č. 12. Oxidace vzorku SL2502

Doba, h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	17,77	0	při přidávání H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> žlutne
0:05:32	48,81	30	následně otevřen kohout dávkování H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0:14:45	40,34	45	po přidání peroxidu opět zežloutlo
0:27:30	47,25	85	při zastavení bledne a při titraci opět žlutne
0:35:00	50,64	112	objevuje se sraženina - vláknovitá
0:35:50	50,75	114	zastaveno, zoranžověl
0:37:30	49,91	118	kapky H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> vytváří v roztoku sraženinu
<b>0:38:48</b>	<b>49,49</b>	<b>119,5</b>	<b>vytváří se žlutý zákal</b>
0:40:08	48,93	122	hustý žlutý zákal začíná blednout na bílou
0:41:23	48,35	124	vytvořil se bílý zákal
0:47:04	47,03	138	po okyselení vzniká koloidní S a čpí SO <sub>2</sub>
0:48:10	47,36	141,5	koloidní bílá sraženina začíná se spojovat do chuchvalců
0:50:50	47,45	149,5	po okyselení vzniká koloidní S a čpí SO <sub>2</sub>
0:57:52	45,34	161	po okyselení bělá vznikem koloidní síry a čpí po SO <sub>2</sub>
<b>1:11:38</b>	<b>40,73</b>	<b>183,8</b>	<b>nebělá, ale slabý zápach po SO<sub>2</sub></b>

SL2502		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	119,5	4,1
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	183,8	6,3
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	64,3	2,2
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>95,8</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		73,7
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>102,3</b>

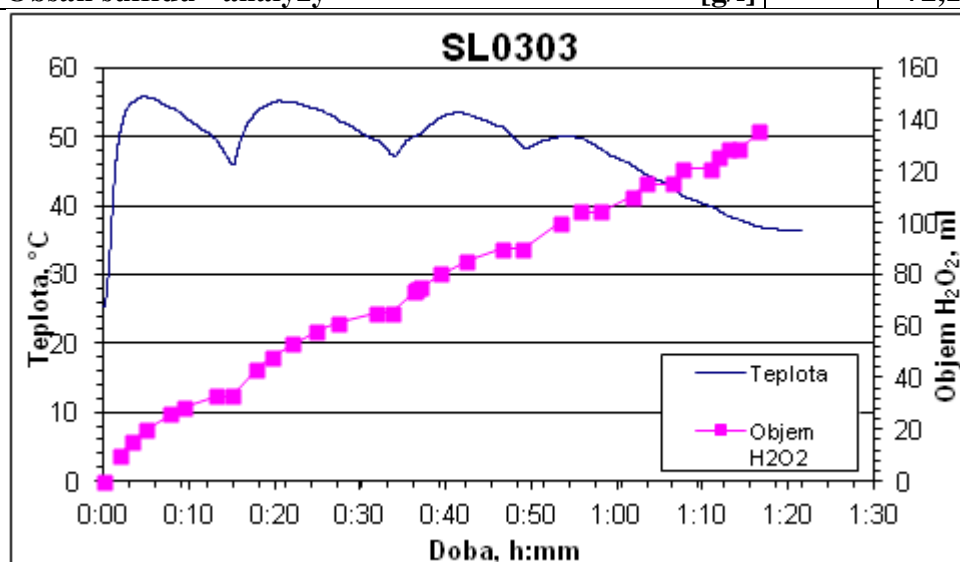


Obr. č. 12. Průběh oxidace vzorku SL2502

Tab. č. 13. Oxidace vzorku SL0303

Doba h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	44,81		Žluto-zelený
0:01:55	50,67	10	čpí amoniak H <sub>2</sub> S
0:05:04	55,76	20	nažloutlý
0:09:29	52,99	28,5	nažloutlý roztok světlá - asi pomalejší dávkování
0:13:06	49,77	33	zastaveno, roztok světlá
0:14:58	45,97	33	pokračování, opět po zesvětlení zežloutlo
0:31:54	49,49	65	zastaveno, světlá
0:33:40	47,5	65	pokračování, opět žloutne
0:36:18	50,01	73	světlá
<b>0:37:08</b>	<b>50,62</b>	<b>75</b>	<b>čirý, po okyselení bělá a žloutne od síry a uvolnění SO<sub>2</sub></b>
0:46:33	51,39	90	zastaveno, okyselením SO <sub>2</sub> a bělá od S
0:55:45	49,77	104	zastaveno, po okyselení bělá
1:03:24	44,43	115	zastaveno, SO <sub>2</sub> , již nebělá
1:07:48	41,31	121	zastaveno, slabě čpí po SO <sub>2</sub>
1:13:05	38,43	128,5	stále slabý zápach SO <sub>2</sub> , bez vzniku koloidní síry
<b>1:16:40</b>	<b>36,89</b>	<b>135</b>	<b>ještě slabý zápach po SO<sub>2</sub>, není asi dokončena oxidace</b>

SL0303		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	75	3,4
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	135	6,1
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	60,0	2,7
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>80,0</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		72,0
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>72,1</b>

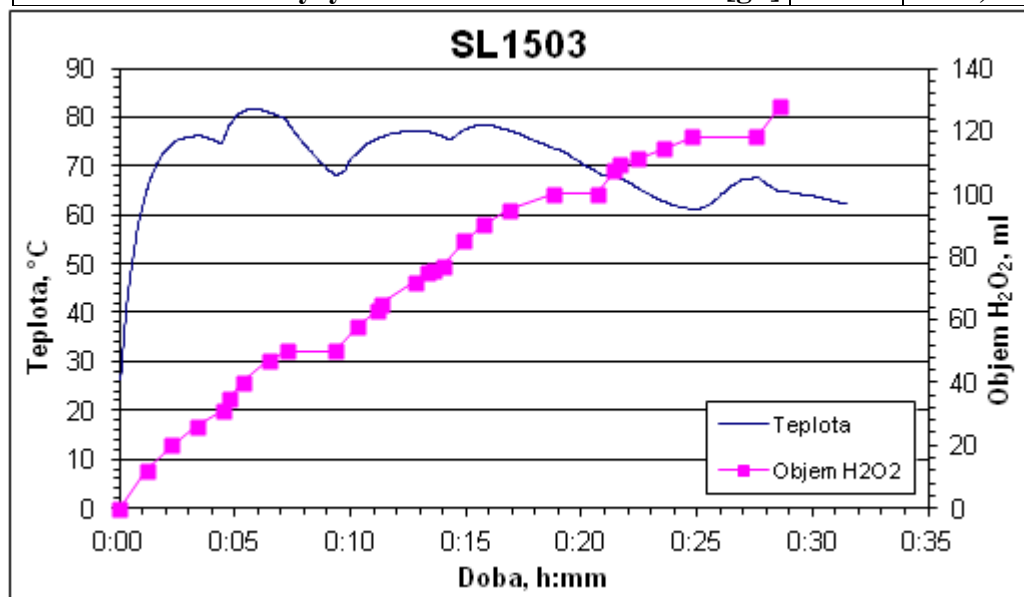


Obr. č. 13. Průběh oxidace vzorku SL0303

Tab. č. 14. Oxidace vzorku SL1503

Doba h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	26,14	0	Zahájení, žlutozelený
0:06:29	80,94	47	kapky H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> vytvářejí červenou sraženinu
0:07:15	79,24	50	zastaveno, načervenalý
0:10:20	72,89	58	sraženina, červená a tmavne
0:11:10	75,58	63	červený + klky na povrchu
<b>0:11:20</b>	<b>75,83</b>	<b>65</b>	<b>tmavý červenohnědý</b>
0:12:48	77,1	72	žlutý neprůhledný hustý koloidní zákal
0:13:20	77,04	75	zákal bělá
0:13:38	76,62	75,5	bílý koloid
0:15:45	78,33	90	bílý koloid světlá
0:16:52	77,17	95	koloid se sráží
0:18:50	73,54	100	zastaveno, koloid se čirí
0:23:31	62,77	114,2	síra se shlukla a plave na povrchu a dně
0:24:47	60,98	118,2	po okyselení čpí jen SO <sub>2</sub> , v čirém roztoku plave sraženina síra
0:27:35	67,5	118,2	pokračování
<b>0:28:35</b>	<b>64,75</b>	<b>128,2</b>	<b>pH 1-2</b>

SL1503		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	65	3,7
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	128,2	7,3
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	63,2	3,6
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>86,8</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		85,6
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>104,0</b>



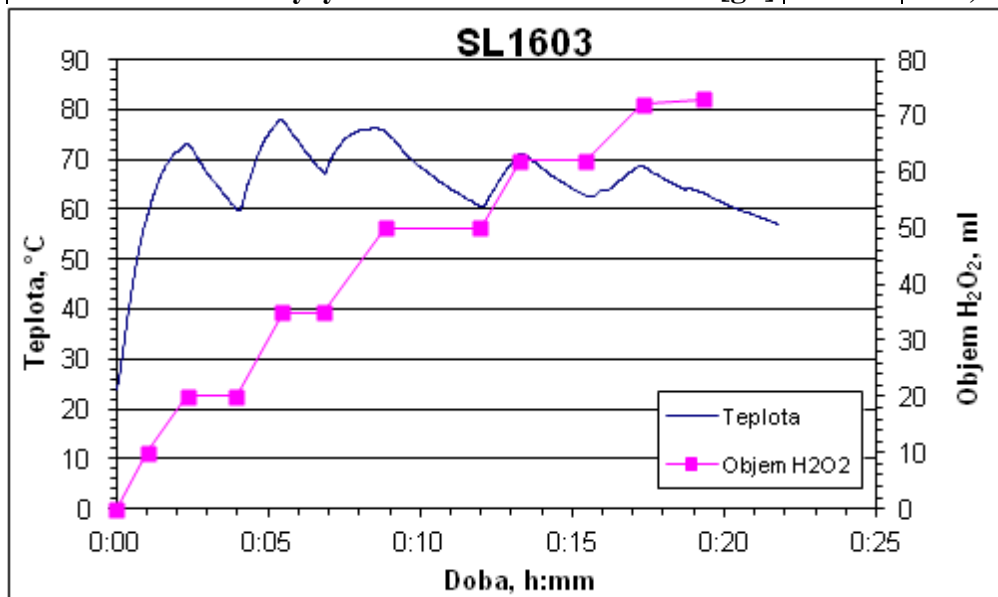
Obr. č. 14. Průběh oxidace vzorku SL1503



Tab. č. 15. Oxidace vzorku SL1603

Doba h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	23,95	0	Zahájení
0:02:21	73	20	kolem kapky peroxidu vytváří lokální červené zbarvení, s Cd vzniká žlutá sraženina
0:05:28	77,99	35	s octanem Cd žlutá sraženina
0:13:18	71,08	62	žlutočervený roztok
0:15:28	62,68	62	pokračování, vzniká lokální sraženina kolem kapky peroxidu
<b>0:17:20</b>	<b>68,5</b>	<b>72</b>	<b>žlutý koloidní roztok barvy jako CdS</b>
0:19:18	63,24	73	žluté zbarvení koloidu bledne na bílou, ale při zastavení H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> opět žloutne, už bez sulfidů, nevzniká žlutá sraženina CdS. Při chladnutí se koloid sráží a klesá ke dnu

SL1603		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	<b>72</b>	4,1
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	0	0,0
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	-72,0	-4,1
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>96,1</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		0,0
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>104,0</b>

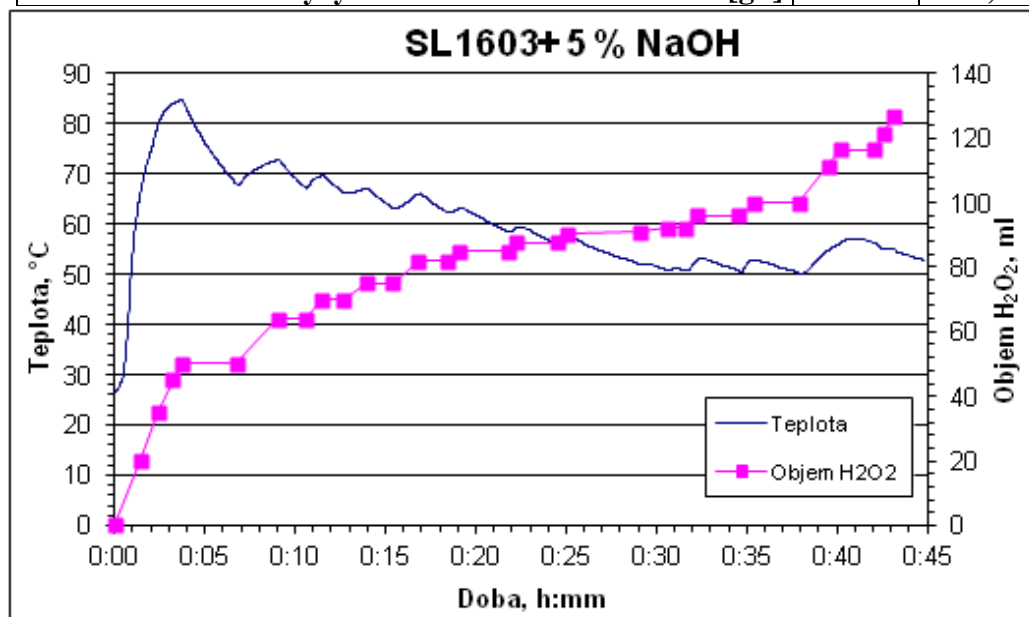


Obr. č. 15. Průběh oxidace vzorku SL1603

Tab. č. 16. Oxidace vzorku SL1603 s přidavkem 5 % NaOH

Doba h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	26,47	0	Zahájení
0:03:43	84,9	50	zastaveno, žlutá sraženina CdS
0:09:02	72,68	64	žlutá sraženina CdS
0:16:49	66,03	82	zelený roztok bledne, žlutá sraženina CdS - jen slabá
0:19:05	63,08	85	slabě nažloutlý roztok po zastavení dávkování H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> modrá, žlutá sraženina CdS, jen málo sraženiny
0:22:15	59,15	87,5	roztok se téměř odbarvil, ale bez dávkování H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> modrá, jen slabý zákal CdS
<b>0:25:05</b>	<b>57,3</b>	<b>90,2</b>	<b>čirý roztok, bez dávkování H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> již nemodrá, bílá sraženina soli Cd</b>
0:29:05	52,1	91	bílý zákal solí Cd
0:31:35	50,8	92	bílý sraženina solí CdS
0:35:26	52,81	100	pH 8
<b>0:40:10</b>	<b>55,98</b>	<b>116,4</b>	<b>nevzniká již bílá sraženina Cd</b>
0:43:10	55,16	127	zbytek H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> v biretě, po okyselení nebělá, ale je slabě cítit SO <sub>2</sub>

SL1603+5 % NaOH		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	90,2	5,1
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	116,4	6,6
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	26,2	1,5
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>120,4</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		77,7
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>104,0</b>

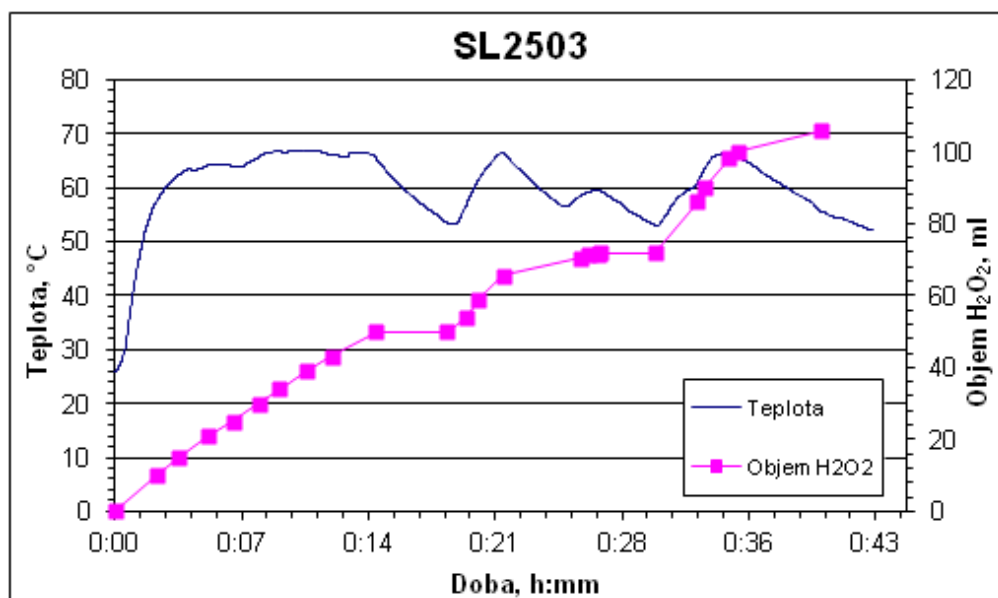


Obr. č. 16. Průběh oxidace vzorku SL1603 s přidavkem 5 % NaOH

Tab. č. 17. Oxidace vzorku SL2503

Doba h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	25,82	0	Zahájení, nažloutlý roztok s malým množstvím černého zákalu, při dávkování H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> se žlutá barva zvyrazňuje
0:05:17	64,07	21	žlutá sraženina CdS
0:08:10	65,53	30	kolem kapky H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> červená
0:09:20	66,62	34	roztok je stále nažloutlé barvy
0:14:48	65,62	50	při zastavení dávkování H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> žluté zabarvení bledne, vzniká žlutá sraženina CdS
0:18:50	53,59	50	po zahájení roztok žloutne do sytější barvy
0:20:40	61,62	59	při dávce kapky H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> červená
0:22:01	66,43	65,5	při dávce kapky H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> vzniká sraženina, která se rozpouští, pH 8-9, vzniká žlutá sraženina
0:26:27	58,46	70,5	žlutě zakalený koloidem roztok
0:26:52	59,22	71,5	žlutý koloidní zákal bělá
0:27:25	59,4	71,5	bílý koloidní zákal
<b>0:27:30</b>	<b>59,41</b>	<b>71,9</b>	<b>pH 8-9 spíše 8, nevzniká sraženina CdS</b>
<b>0:35:26</b>	<b>65,5</b>	<b>100</b>	<b>pH 7, po okyselení nezapáchá po SO<sub>2</sub>, ani s octanem nevzniká bílá sraženina</b>
0:40:05	55,53	105,8	dolítí zbytku H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> v baretě, teplota klesá

SLA2503		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	71,9	4,1
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	100	5,7
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	28,1	1,6
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>95,9</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		0,3
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>102,0</b>

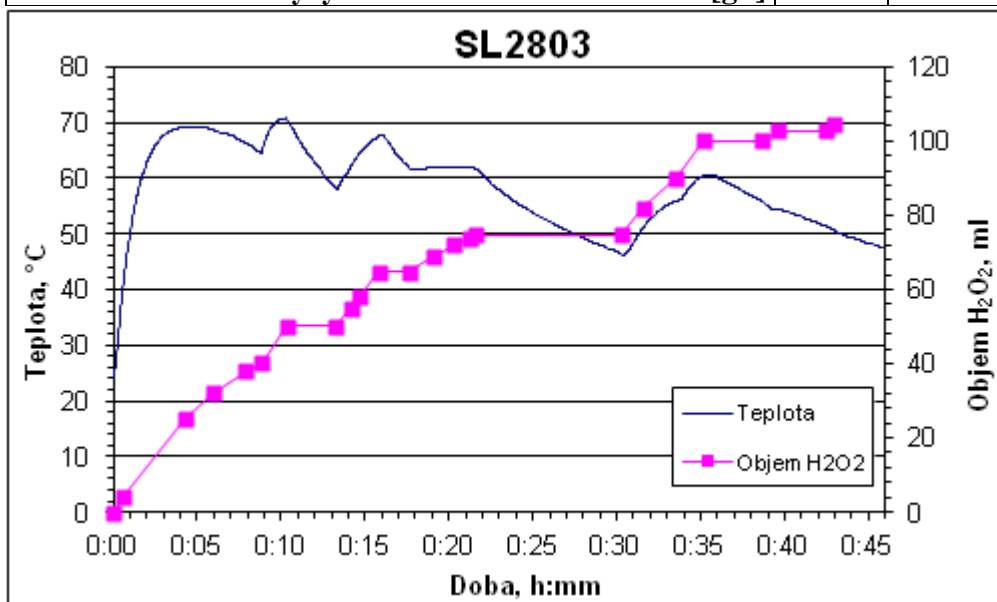


Obr. č. 17. Průběh oxidace vzorku SL2503

Tab. č. 18. Oxidace vzorku SL2803

Doba, h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	24,24	0	Zahájení, modročerný roztok
0:04:14	69,11	25	červená v okolí kapky dávkovaného peroxidu
0:10:19	70,76	50	s octanem Cd vzniká žlutá sraženina CdS
0:14:39	64,29	58	při kapce H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> se na hladině tvoří bíložlutá sraženina, která se rozpouští
0:15:48	67,5	64,7	roztok je červenožlutý, pH = 9, s octanem Cd žlutá sraženina
0:19:06	61,97	69	tvorba žluté sraženiny na hladině
0:20:19	62,08	72	žlutá sraženina v celém objemu, již není cítit po H <sub>2</sub> S
<b>0:21:34</b>	<b>61,71</b>	<b>74,6</b>	<b>bílý koloidní roztok, pH = 8, s octanem Cd již nevzniká žlutá sraženina CdS, po okyselení bělá od vznikající koloidní síry</b>
0:31:34	50,95	82	koloid se sráží, pH 8-9
0:35:08	60,44	100	pH 7
<b>0:39:34</b>	<b>54,42</b>	<b>102,8</b>	<b>po okyselení nevzniká koloidní roztok S, slabě čpí SO<sub>2</sub></b>
0:42:54	50,88	104,3	pH = 6, po přidavku peroxidu teplota již nenarostla

SL2803		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	74,6	4,2
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	102,8	5,8
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	28,2	1,6
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>99,5</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		99,4
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>103</b>

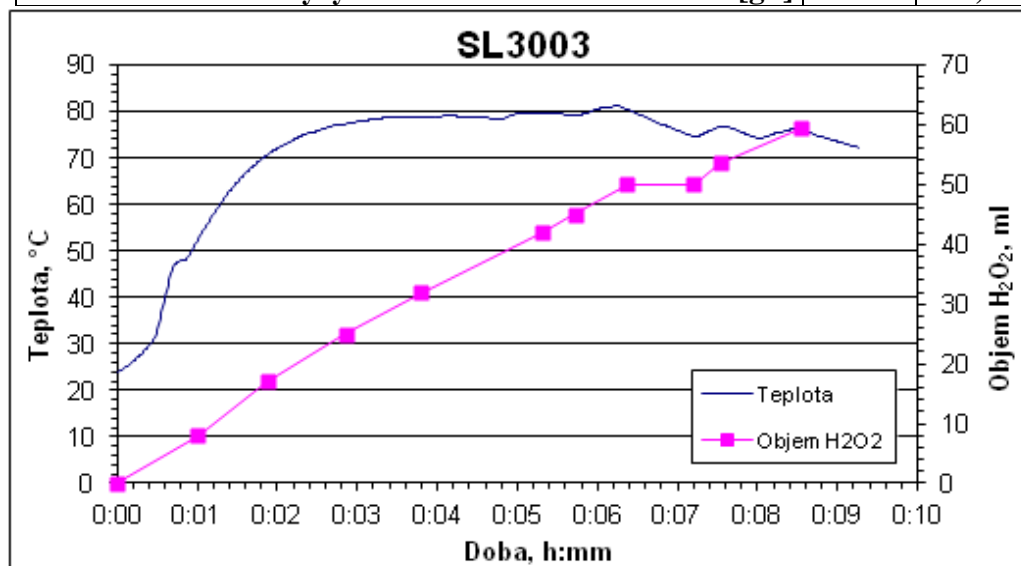


Obr. č. 18. Průběh oxidace vzorku SL2803

Tab. č. 19. Oxidace vzorku SL3003

Doba h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	23,94	0	Zahájení, zelenočerný až černý roztok, při dávkování H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> se žlutá barva zvyrazňuje
0:01:00	52,27	8	v okolí kapky peroxidu dochází k červenání roztoku
0:02:51	77,3	25	roztok se zakaluje od S
0:07:32	76,65	53,6	roztok červená
<b>0:08:32</b>	<b>76</b>	<b>59,4</b>	<b>peroxid spotřebován, pH = 11, s octanem Cd žlutá sraženina</b> Nedotitováno

SL3003		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	59,4	3,4
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	59,4	3,4
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	0,0	0,0
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>79,2</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		39,6
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>99,4</b>

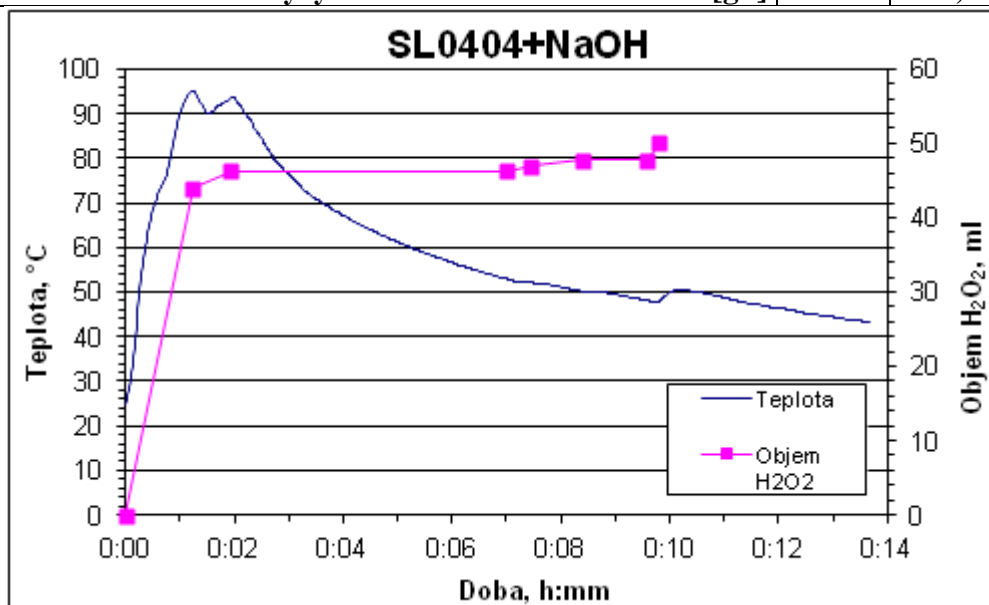


Obr. č. 19. Průběh oxidace vzorku SL3003

Tab. č. 20. Oxidace vzorku SL0404 s přidavkem dvou pecek NaOH

Doba h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	25,02	0	Zahájení, modročerný roztok se 2 peckami NaOH
0:01:14	95,19	44	Omezen průtok peroxidu krátce zastaven a spuštěn s menším průtokem
0:01:56	93,45	46,2	Modro černý roztok během titrace zežloutl, pak se titrováním odbarvil a začal při vyplachování odběrové pipety opět modrat. S octanem Cd vzniká žlutá sraženina.
0:07:27	52,05	47	Roztok se odbarvil, ale při zastavení titrace opět modrá.
0:08:23	50,13	47,7	Dokápnut peroxid, s octanem Cd dává žlutou sraženinu CdS
<b>0:09:49</b>	<b>47,88</b>	<b>50</b>	<b>Roztok se odbarvil, s octanem Cd již nevzniká žlutá sraženina</b>

SL0404+NaOH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml] 50	2,8
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml] 50	2,8
Spotřeba jen na thiosíran	[ml] 0,0	0,0
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>	<b>133,4</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]	66,7
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>	<b>99,4</b>

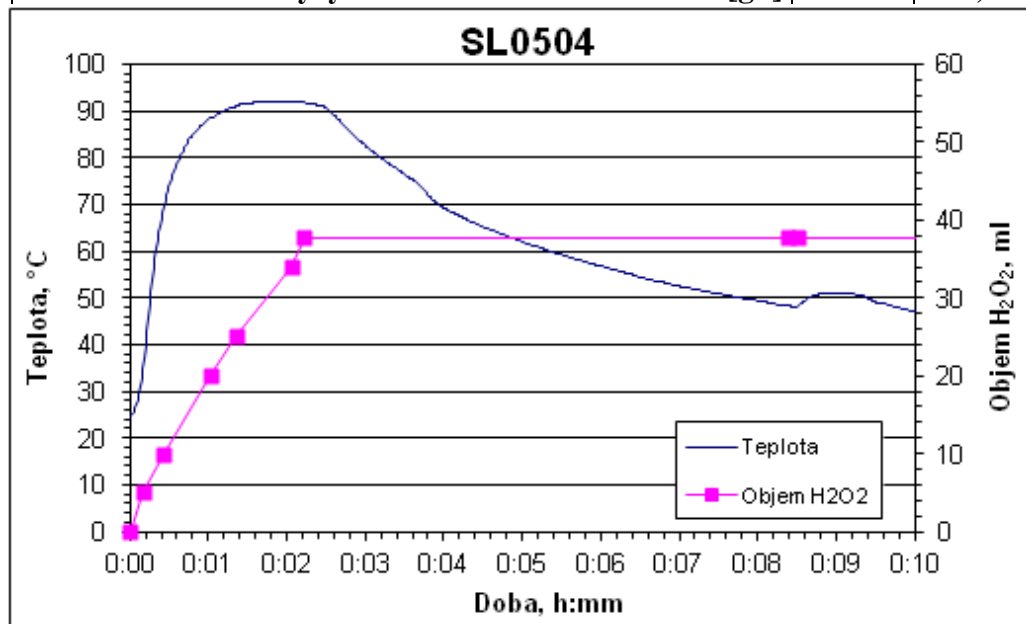


Obr. č. 20. Průběh oxidace vzorku SL0404 s přidavkem dvou pecek NaOH

Tab. č. 21. Oxidace vzorku SL0504

Doba h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	24,16	0	Zahájení
0:00:26	69,62	10	roztok viditelně zežloutl
0:02:13	91,84	37,8	zastaveno, roztok zesvětlal, vyčeřil se, po okyselení bělá od koloidní síry, s octanem Cd vzniká žlutá sraženina, pH 10
<b>0:08:30</b>	<b>48,04</b>	<b>37,8</b>	<b>zastaveno, s octanem Cd vzniká malé množství bílé sraženiny, po okyselení bělá od koloidní síry</b>
<b>0:12:43</b>	<b>48,28</b>	<b>47,8</b>	<b>zastaveno, pH=6, po okyselení nebělá od koloidní síry, není cítit, ale slabě čpí po SO<sub>2</sub></b>
0:21:30	39,43	49,8	po ukončení přídavku peroxidu teplota stále klesá

SL0504		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	37,8	2,1
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	47,8	2,7
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	10,0	0,6
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>100,8</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		63,8
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>86,0</b>

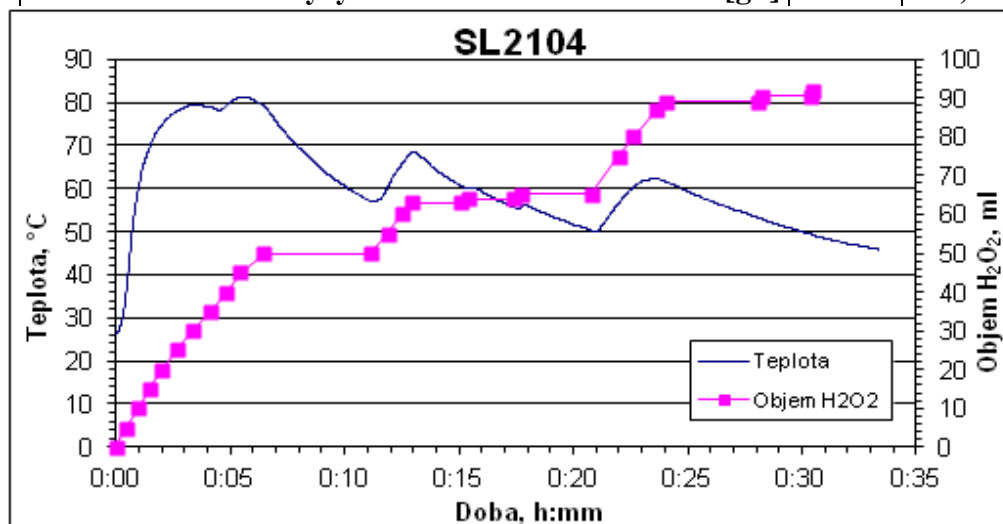


Obr. č. 21. Průběh oxidace vzorku SL0504

Tab. č. 22. Oxidace vzorku SL2104

Doba h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	26,41	0	Zahájení, žlutý roztok ještě více zežloutl, vyjasnil se, tmavý nádech zmizel
0:06:28	79,23	50	zastaveno, žlutá barva po zastavení zesvětlala, s octanem Cd vzniká žlutá sraženina, pH 11-12,
0:11:07	57,11	50	pokračování, po najetí opět zežloutl
0:12:58	68,41	63	zastaveno, zesvětlal a modrá, s octanem Cd dává žlutou sraženinu, je jí méně
0:15:03	60,75	63	pokračování, po najetí opět zežloutl
0:15:24	60,23	64,1	zastaveno, ještě stále modrá, s octanem Cd žlutá sraženina, jen velmi málo
0:17:21	55,73	64,1	pokračování, po najetí opět zežloutl
<b>0:17:43</b>	<b>55,83</b>	<b>65,2</b>	<b>již nemodrá, s octanem Cd jen bílá sraženina, pH 10-11</b>
0:20:48	50,2	65,2	pokračování, po najetí opět zežloutl
0:24:03	61,52	89	zastaveno, začal pokles teploty, pH=6, po okyselení nebělá od S, SO <sub>2</sub> prakticky není cítit
<b>0:28:16</b>	<b>52,91</b>	<b>90,5</b>	<b>zastaveno, slabě SO<sub>2</sub></b>
0:30:27	49,33	92	zastaveno, pH 6, SO <sub>2</sub> není cítit

SL2104		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	65,2	3,7
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	90,5	5,1
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	25,3	1,4
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>87,1</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		60,5
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>91,9</b>



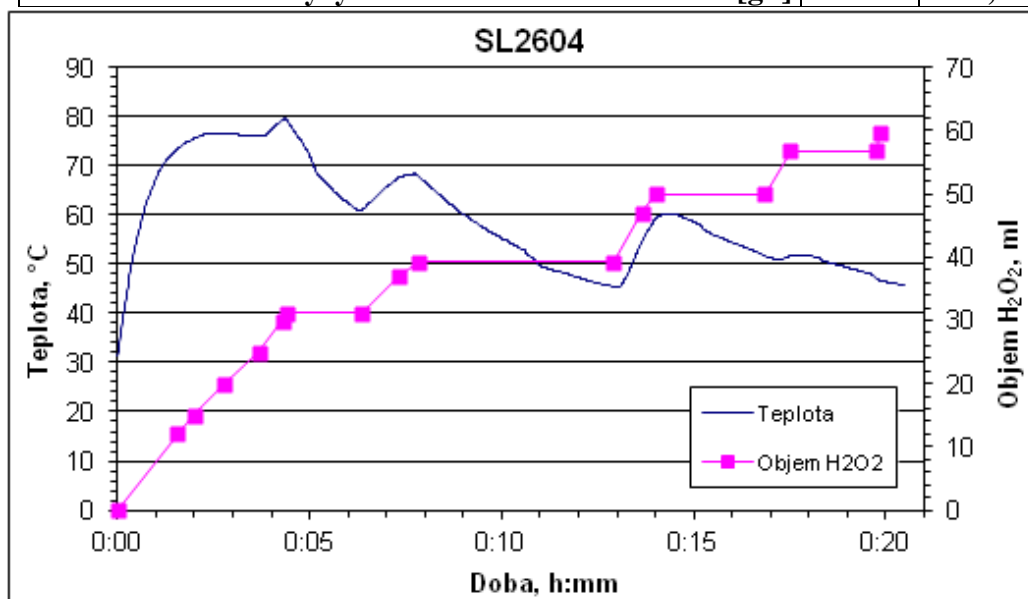
Obr. č. 22. Průběh oxidace vzorku SL2104



Tab. č. 23. Oxidace vzorku SL2604

Doba h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	26,49	0	Zahájení, zežlutozelenal, v okolí dopadu kapky H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> vzniká oranžový zákal, který při míchání mizí
0:01:33	72,58	12	v okolí kapky dopadu peroxidu stále vzniká oranžové zbarvení
0:04:25	79,43	31,2	zastaveno, roztok zoranžověl, s octanem Cd vzniká žlutá sraženina, pH = 8-9
0:06:22	60,86	31,2	pokračování, sraženina v okolí dopadu kapky peroxidu
<b>0:07:20</b>	<b>67,04</b>	<b>37</b>	<b>žlutá sraženina, která bělá</b>
0:07:50	68,35	39,2	zastaveno, bílá sraženina, pH 7-8, s octanem Cd nevzniká žádná sraženina
<b>0:14:00</b>	<b>57,85</b>	<b>50</b>	<b>pH 7-8</b>
0:17:30	51,27	56,8	zastaveno, pokles teploty, ale po zastavení začala růst, pH 6, po okyselení není cítit od SO <sub>2</sub>
0:19:50	47,25	59,7	pH 3-4

SL2604		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	37	2,1
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	50	2,8
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	13,0	0,7
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>98,9</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		66,9
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>102,0</b>

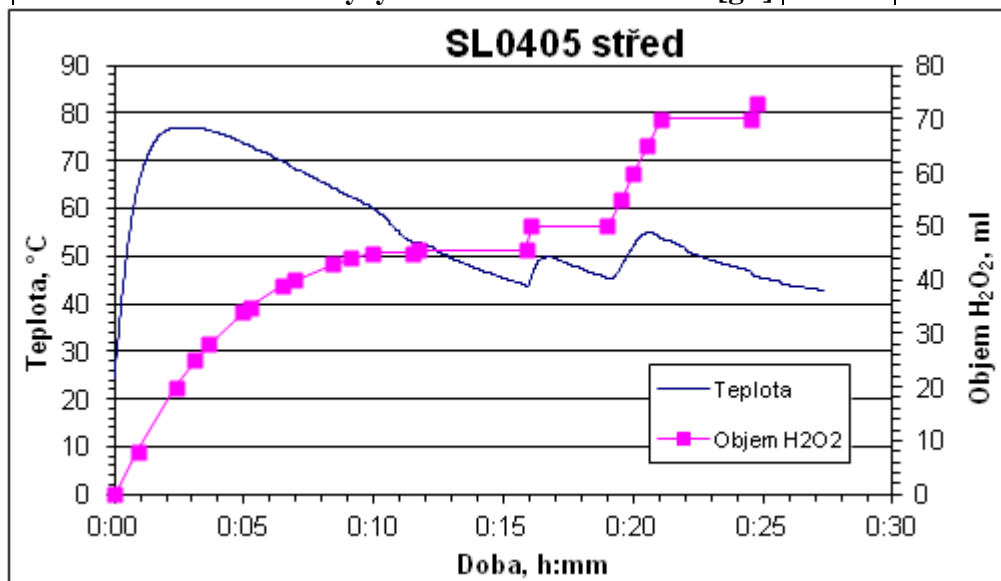


Obr. č. 23. Průběh oxidace vzorku SL2604

Tab. č. 24. Oxidace vzorku SL0405 střed nádrže

oba h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	21,02	0	Zahájení, žlutozelený roztok po přidavku H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> zežloutl, s octanem Cd vytváří žlutou sraženinu
0:03:39	76,57	28	V okolí kapky dopadu H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> vzniká bílý zákal, který se rozpouští
0:04:56	74,22	34	Roztok je oranžový se sraženinou na vrchu
0:06:57	68,74	40	Vzniká žlutá sraženina v oranžovém roztoku
0:08:25	64,76	43	Roztok se zakalil do žluto-červena
0:09:07	62,7	44	Žlutý zákal
0:09:57	60,45	45	Zastaveno, žlutý zákal se odbarvil na bílý, po výplachu pipety opět zežloutl
<b>0:11:44</b>	<b>52,88</b>	<b>45,6</b>	<b>Zastaveno, bílý zákal, pH 6 -7, s octanem Cd bez sraženiny, po okyselení se kalný roztok ještě více zakalí a je cítit SO<sub>2</sub></b>
0:21:05	54,17	70	Zastaveno, pokles teploty, pH = 6
<b>0:24:43</b>	<b>46,23</b>	<b>73</b>	<b>Zastaveno, pH = 4, po okyselení není cítit SO<sub>2</sub></b>

SL0405 střed		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	45,6	2,3
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	73	3,7
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	27,4	1,4
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>107,8</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		86,3
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>117,0</b>
<b>Obsah thiosíranů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>0</b>

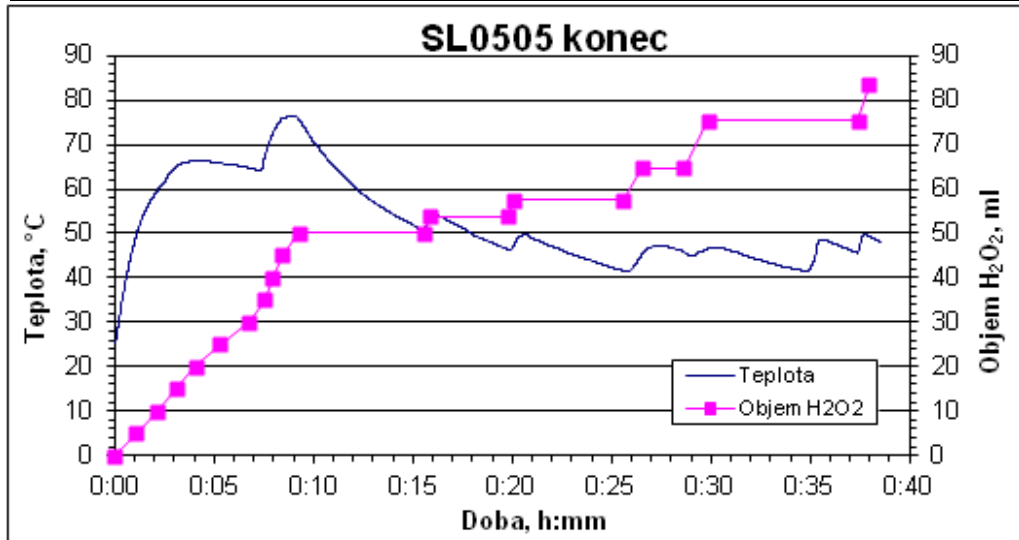


Obr. č. 24. Průběh oxidace vzorku SL0405 střed

Tab. č. 25. Oxidace vzorku SL0505 konec nádrže

Doba h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	25,25	0	Zahájení
0:08:27	75,74	45	Na hladině vzniká bílý zákal
0:09:15	75,94	50	Zastaveno, s Cd vzniká žlutá sraženina, pH = 8
0:15:36	51,02	50	Pokračování, bílo-hnědá
<b>0:15:50</b>	<b>52,91</b>	<b>53,8</b>	<b>Zastaveno, hnědý roztok, S Cd vzniká ještě slabě žlutý roztok</b>
0:20:05	47,08	57,4	Zastaveno, červenohnědý roztok, s octanem Cd vzniká ještě trochu žluté sraženiny
0:26:30	44,87	64,6	Zastaveno, s octanem Cd se zdá slabě nažloutlý roztok
0:29:50	46,6	75,4	Zastaveno, oranžová sraženina zřejmě Fe, po okyselení červená sraženina zbělá, a čpí SO <sub>2</sub> , v kádince též postupně bělá, pH = 4-5 a čpí SO <sub>2</sub>
<b>0:37:58</b>	<b>45,63</b>	<b>83,4</b>	<b>Zastaveno, pH = 1, přerušeno, únik SO<sub>2</sub></b>

SL0505 konec		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	53,8	2,7
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	83,4	4,2
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	29,6	1,5
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>128,5</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		99,6
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>109,0</b>
<b>Obsah thiosíranů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>0</b>

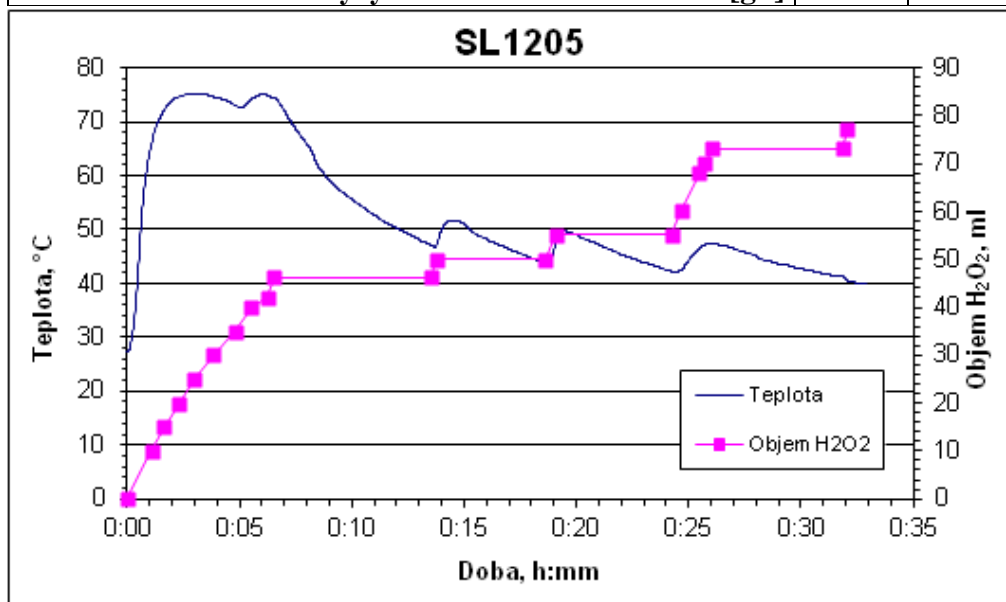


Obr. č. 25. Průběh oxidace vzorku SL0505 konec

Tab. č. 26. Oxidace vzorku SL1205

Doba h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	27,39	0	Zahájení, světlá žlutozelená, (málo kalu před rozmícháním)
0:06:14	74,94	42	Zesvětluje se
0:06:32	74,37	46,2	Zastaveno, čirá bezbarvá kapalina, pH = 11-12, s octanem Cd vzniká žlutá sraženina, po okyselení čpí SO <sub>2</sub> a zákal koloidní S
0:13:47	47,33	50,1	Zastaveno, pH 11-12, s octanem Cd žlutá sraženina, je jí méně
<b>0:19:04</b>	<b>47,2</b>	<b>55,1</b>	<b>Zastaveno, s octanem Cd vzniká pouze bílá sraženina, po okyselení čpí SO<sub>2</sub> a tvoří se zákal koloidní S</b>
0:24:40	42,6	60,1	pH = 7-8, stále čirý roztok
<b>0:26:02</b>	<b>47,32</b>	<b>73,1</b>	<b>Zastaveno, pokles teploty, pH = 5, s octanem Cd bez sraženiny</b>
0:32:02	40,56	77,1	Teplota i nadále klesá

SL1205		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	55,1	2,8
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	73,1	3,7
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	18,0	0,9
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>132,0</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		87,6
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>92,9</b>
<b>Obsah thiosíranů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>0</b>

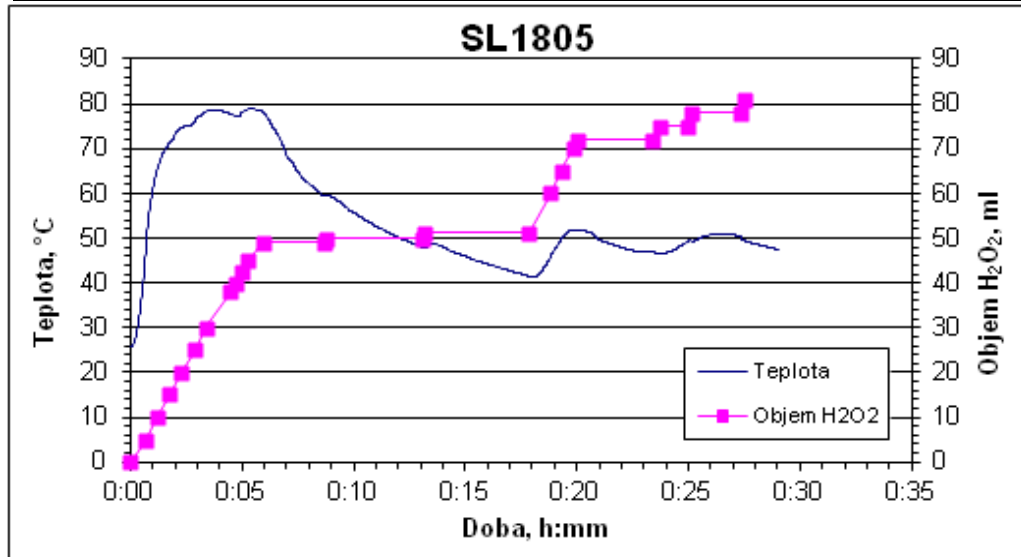


Obr. č. 26. Průběh oxidace vzorku SL1205

Tab. č. 27. Oxidace vzorku SL1805

Doba h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	25,7	0	Zahájení, černý od sraženiny prakticky neprůsvitný
0:05:17	78,83	45	Světle žlutý
0:05:55	78,21	49	Zastaveno, světle žlutý roztok při výplachu opět ztmavil přes modrozelenou až do černé
0:08:45	59,42	50	Zastaveno, ztmavlý roztok se opět stal světle-žlutým, pH = 10, s octanem Cd ještě trochu žluté sraženiny
<b>0:13:10</b>	<b>47,79</b>	<b>51,2</b>	<b>Zastaveno, čirý světlý roztok (lehce nažloutlý, pH = 9-10, s octanem Cd lehce bílá sraženina, po okyselení vznikl bílý zákal koloidní síry</b>
0:20:02	51,6	72	Zastaveno, pH = 4-5, po okyselení již nečpí SO <sub>2</sub> a nevzniká zákal koloidní S
0:23:41	46,41	75	Zastaveno, pH = 2, zastavil se nárůst teploty
0:25:08	49,23	78	Zastaveno, pH = 2, teplota rostla po zastavení, roztok se stal čirým a průzračným, je cítit sirnými sloučeninami
<b>0:27:28</b>	<b>49,4</b>	<b>81</b>	<b>Zastaveno, roztok se zakalil od koloidní S, pH = 1-2</b>

SL1805		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	51,2	2,6
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	81	4,1
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	29,8	1,5
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>122,2</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		96,7
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>96,7</b>
<b>Obsah thiosíranů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>0</b>

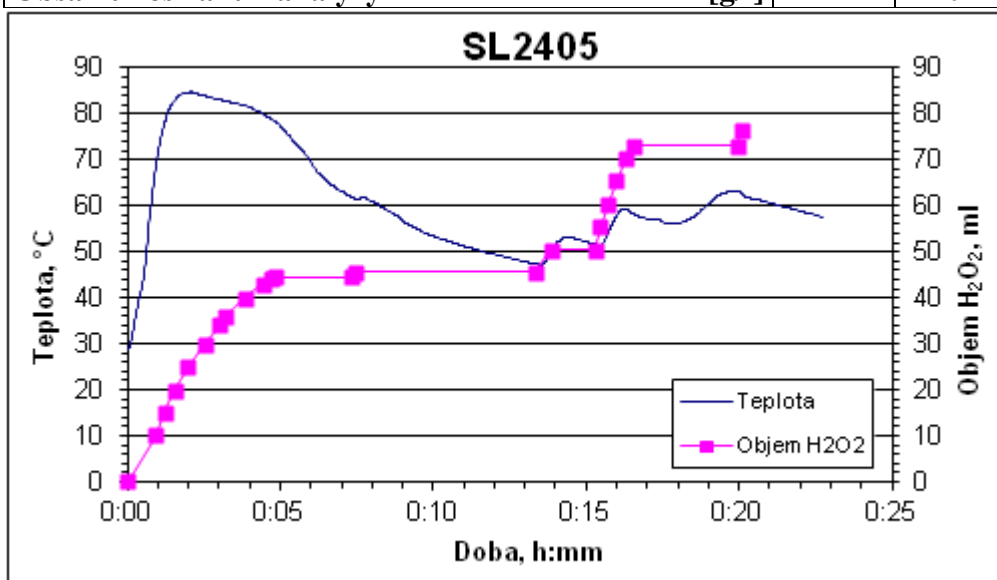


Obr. č. 27. Průběh oxidace vzorku SL1805

Tab. č. 28. Oxidace vzorku SL2405

Doba h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	28,94	0	Zahájení, modročerný až do zelena zabarvený roztok s nevelkým množstvím sraženiny zežloutl
0:01:59	84,55	25	V okolí kapky dopadu H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oranžoví
0:03:02	83,11	34	Zelená a pak oranžoví
0:03:14	82,86	36	Oranžoví, v okolí dopadu kapky H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> vzniká žlutý zákal
0:04:41	78,93	44	Žlutý zákal bělá
0:04:52	78,04	44,6	Zastaveno, bílý zákal po vypláchnutí pipety zezelenal
<b>0:07:29</b>	<b>61,59</b>	<b>45,7</b>	<b>Zastaveno, bílý zákal, pH = 8, s octanem Cd bez sraženiny, po okyselení vzniká další zákal koloidní S</b>
0:16:33	58,2	73,1	Zastaveno, pokles teploty, v roztoku chuchvalce sraženiny, pH = 3
<b>0:20:07</b>	<b>62,38</b>	<b>76,5</b>	<b>Zastaveno, pH = 1, teplota po přidavku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> roste, roztok se postupně zakaluje od vznikající koloidní S, z roztoku slabě čpí SO<sub>2</sub></b>

SL2405		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	45,7	2,3
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	76,5	3,9
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	30,8	1,6
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>109,1</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		91,3
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>96,7</b>
<b>Obsah thiosíranů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>0</b>

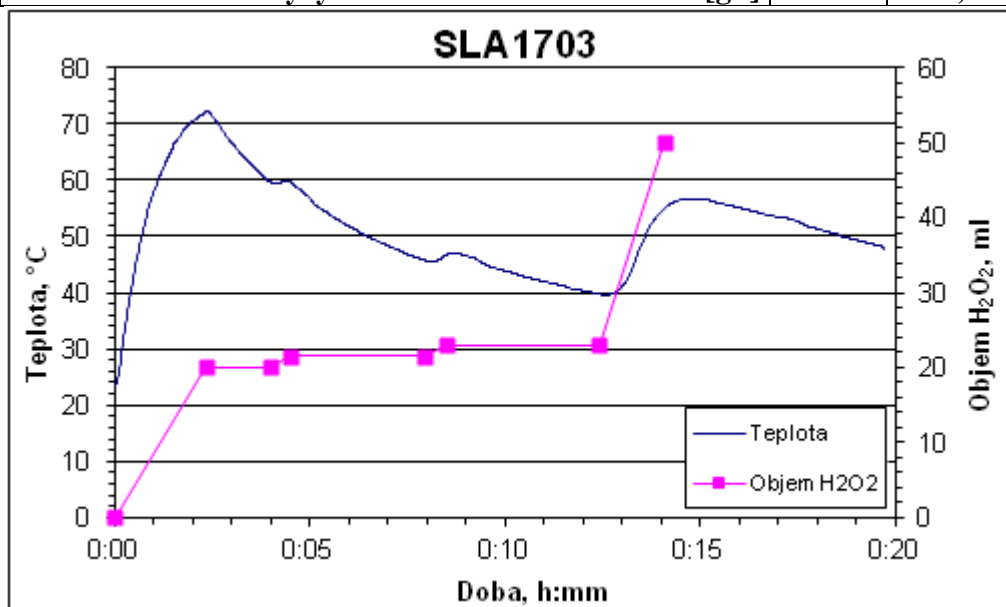


Obr. č. 28. Průběh oxidace vzorku SL2405

Tab. č. 29. Oxidace vzorku SLA1703

Doba, h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	23,53	0	Zahájení, roztok s černým zákalem
0:02:20	71,85	20	s octanem Cd žlutá sraženina
<b>0:04:30</b>	<b>59,61</b>	<b>21,5</b>	<b>černý zákal FeS se odbarvuje, po vypláchnutí pipety roztok opět zčernal, s octanem Cd vzniká jen bílá sraženina</b>
0:08:30	46,7	23	roztok je zcela čirý, s octanem Cd vzniká bílá sraženina, v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> se rozpustí a je cítit SO <sub>2</sub> , po okyselení roztoku vzniknou bublinky a je cítit SO <sub>2</sub>
0:12:25	39,68	23	začíná šumět
<b>0:14:05</b>	<b>54,95</b>	<b>50</b>	<b>s octanem Cd vzniká bílá sraženina, šumí</b>

SLA1703		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	21,5	1,2
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	50	2,8
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	28,5	1,6
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>28,7</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		33,4
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>36,5</b>



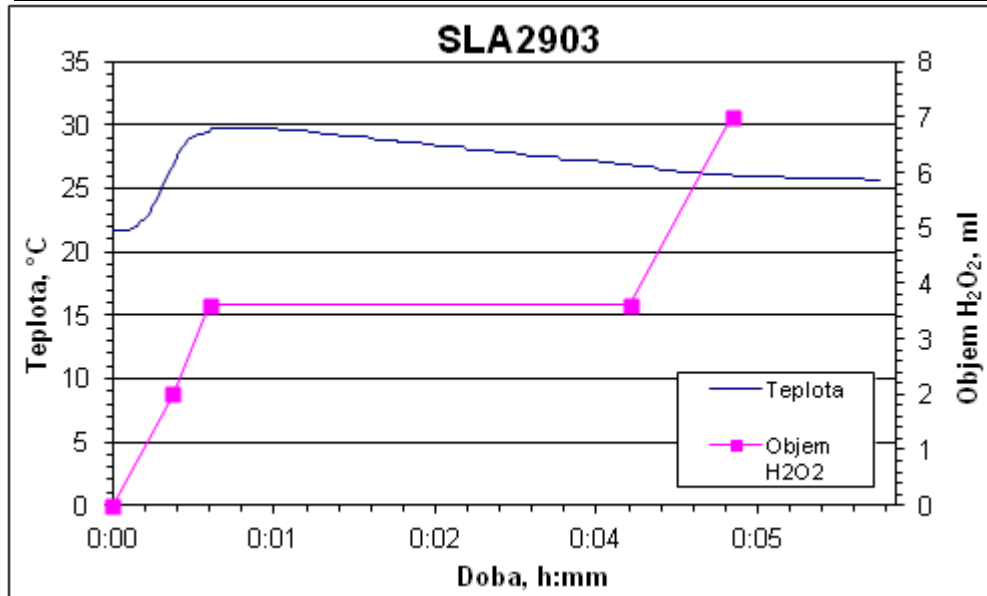
Obr. č. 29. Průběh oxidace vzorku SLA1703

Tab. č. 30. Oxidace vzorku SLA2903

Doba h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	21,7	0	Zahájení, modro-zeleno-černý roztok obsahující sraženinu FeS zezelenal, s octanem Cd vzniká žlutá sraženina
0:00:32	26,78	2	zežloutl
0:00:52	29,48	3,6	vybledl, s octanem Cd vzniká pouze bílá sraženina
<b>0:04:37</b>	<b>26,89</b>	<b>3,6</b>	<b>teplota začíná klesat</b>
<b>0:05:32</b>	<b>26,03</b>	<b>7</b>	<b>teplota klesá, pH = 7-8</b>

SLA2903		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	3,6	0,2
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	7	0,4
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	3,4	0,2
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>4,8</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		4,7
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>3,5</b>



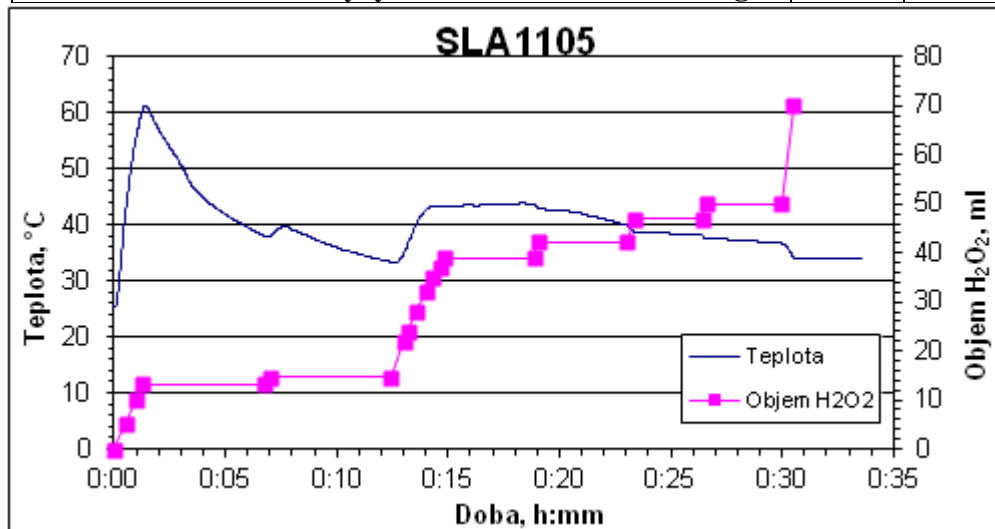
Obr. č. 30. Průběh oxidace vzorku SLA2903



Tab. č. 31. Oxidace vzorku SLA1105

Doba h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	25,53	0	Zahájení, žlutozelený roztok zežloutl po prvních kapkách peroxidu
0:00:30	41,58	5	Žlutý roztok s červeným nádechem
0:00:58	55,07	10	roztok se zesvětluje
0:01:15	60,05	13,2	Zastaveno, čirý roztok slabě namodralý, vypláchnutím pipety zmodral ještě více, pH = 11, s octanem Cd vzniká bílá sraženina zabarvující se do žluté
<b>0:07:00</b>	<b>37,87</b>	<b>14,6</b>	<b>Zastaveno, roztok je čirý, pH = 11, s octanem Cd vzniká bílá sraženina, po okyselení a vypěnění CO<sub>2</sub> vzniká bílý zákal koloidní S.</b>
0:14:50	43,32	38,9	Zastaveno, po zastavení ještě rostla teplota, roztok pění, po okyselení slabě čpí SO <sub>2</sub>
<b>0:19:01</b>	<b>43,02</b>	<b>42,2</b>	<b>Zastaveno, pH = 9-10, po okyselení pění a čpí slabě SO<sub>2</sub></b>
0:23:22	38,81	47	Zastaveno, pH = 10, po okyselení slabě čpí SO <sub>2</sub>
0:30:31	34,16	70	Zastaveno, pH = 10, stále se zdá být po okyselení kyselý zápach

SLA1105		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	14,6	0,7
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	42,2	2,1
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	27,6	1,4
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>17,4</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		25,1
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>18,6</b>
<b>Obsah thiosíranů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>0</b>

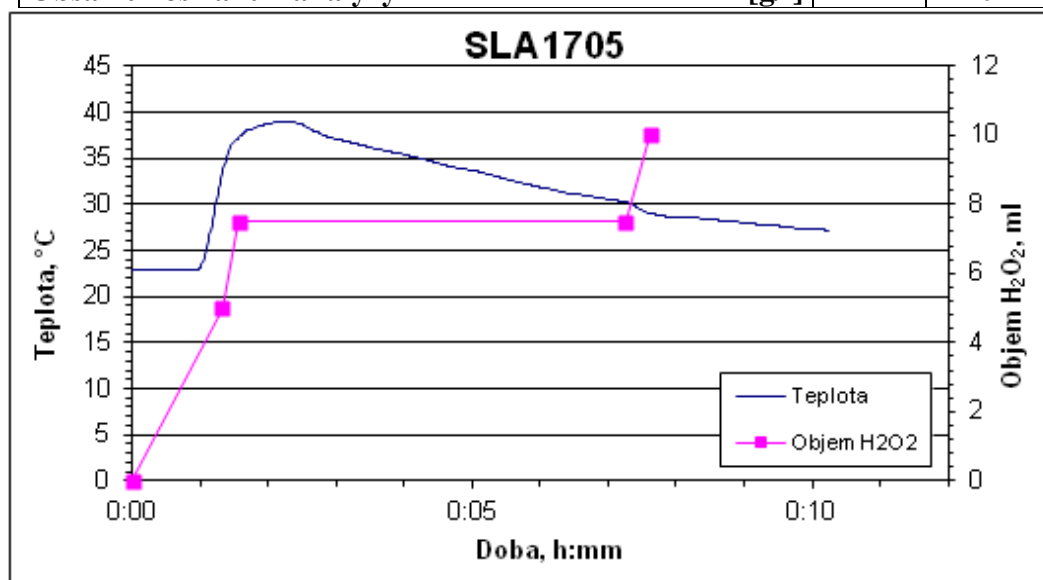


Obr. č. 31. Průběh oxidace vzorku SLA1105

Tab. č. 32. Oxidace vzorku SLA1705

Doba h:mm:ss	Teplota °C	Objem ml	Poznámka
0:00:00	22,79	0	Zahájení, čirý, světle žlutozelené barvy výrazně zežloutl
0:01:34	37,3	7,5	<b>Zastaveno, odbarvil se, slabě pěnění, pH = 8, s octanem Cd vzniká bílý zákal, po okyselení slabě zapění, čpí SO<sub>2</sub>, zákal koloidní S nevzniká</b>
0:07:37	29,1	10	<b>Zastaveno, teplotní nárůst po ukončení titrace nebyl pozorován, čirý roztok, pH = 7-8, po okyselení pěnění a čpí CO<sub>2</sub> a SO<sub>2</sub></b>

SLA1705		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ředěný	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100%
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci sulfidů	[ml]	7,5	0,4
Spotřeba H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na oxidaci thiosíranů	[ml]	10	0,5
Spotřeba jen na thiosíran	[ml]	2,5	0,1
<b>Koncentrace sulfidů jako S ze spotřeby na sulfidy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>9,0</b>
Koncentrace sulfidů jako S z celkové spotřeby	[g/l]		6,0
<b>Obsah sulfidů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>4,5</b>
<b>Obsah thiosíranů - analýzy</b>	<b>[g/l]</b>		<b>0</b>



Obr. č. 32. Průběh oxidace vzorku SLA1705