



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**ÚPRAVA LABORATORNÍCH ODPADNÍCH VOD
OBSAHUJÍCÍCH CHROM**

ADJUSTMENT OF LABORATORY WASTEWATER CONTAINING CHROMIUM

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Juraj Riša

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. Ivana Pilátová, CSc.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1076/2016
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Juraj Riša**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **RNDr. Ivana Pilátová, CSc.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Úprava laboratorních odpadních vod obsahujících chrom

Zadání bakalářské práce:

Teoretická část - literární rešerše:

- a) chrom a jeho sloučeniny v odpadních vodách z anorganické laboratoře,
- b) možné způsoby stanovení koncentrace,
- c) možné způsoby izolace sloučenin chromu z odpadních vod.

Experimentální část:

- a) stanovení koncentrace chromu v odpadních vodách z anorganické laboratoře,
- b) návrh izolace z odpadních vod,
- c) ekonomický efekt izolace.

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Juraj Riša
student(ka)

RNDr. Ivana Pilátová, CSc.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tématem bakalářské práce je úprava laboratorních odpadních vod obsahujících chrom. Práce se zabývá chromem a jeho formami v odpadních vodách z anorganické laboratoře. Snaží se najít správný způsob zkoncentrování chromu a následného snížení jeho koncentrace v odpadu. Na stanovení koncentrace chromu v odpadu je použita spektrofotometrická metoda s difenylkarbazidem. Zkoncentrování chromu probíhá přímým srážením s chloridem barnatým a následující filtrací za normálního tlaku. Další částí je ekonomický efekt úpravy odpadu a porovnání samotného vývozu se zkoncentrováním.

ABSTRACT

The Bachelor Thesis deals with treatment of laboratory waste water containing chrome. It examines the chrome and its compounds in waste water from inorganic laboratory, trying to concentrate it in the waste water. It uses spectrophotometry with diphenylcarbazide as a method to determine concentration of chromium. To diminish the amount of chromium in waste water, precipitation with barium chloride is used prior to regular pressure filtration. Other part of the Thesis focus on the economic effectiveness of the treatment and its comparison to transport of the waste.

KLÍČOVÁ SLOVA

chrom, odpadní vody, difenylkarbazid, srážení, filtrace

KEYWORDS

chrome, waste water, diphenylcarbazide, coagulation, filtration

RIŠA, J. *Úprava laboratorních odpadních vod obsahujících chrom*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 31 s. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Ivana Pilátová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

Juraj Riša

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat za odborné vedení, rady, ale hlavně za pevné nervy při spolupráci se mnou vedoucí bakalářské práce, RNDr. Ivaně Pilátové, CSc.

OBSAH

1 Úvod	7
2 Teoretická část	8
2.1 Odpadní vody	8
2.1.1 Kanalizační řád	8
2.1.2 Kanalizační síť města Brna	8
2.1.3 Limitní hodnoty	8
2.1.4 Legislativa k odpadním vodám	9
2.2 Zdroje odpadu	10
2.2.1 Chrom v odpadních vodách	10
2.2.2 Dopad na životní prostředí	10
2.2.3 Dopad na zdraví člověka	10
2.2.4 Odpadní vody FCH VUT	11
2.2.4.1 Zacházení s nebezpečným odpadem z laboratoře na FCH VUT	11
2.2.4.2 Práce v anorganické laboratoři FCH VUT	11
2.2.4.3 Práce s chromem v anorganické laboratoři FCH VUT	11
2.3 Vlastnosti chromu	11
2.3.1 Použití	11
2.3.2 Sloučeniny chromu	12
2.4 Stanovení koncentrace chromu	13
2.4.1 Atomová absorpční spektrometrie	13
2.4.2 Spektrofotometrie	13
2.4.2.1 Transmitance	13
2.4.2.2 Absorbance	13
2.4.2.3 Lambert-Beerův zákon	13
2.4.2.4 Absorpční spektrum	14
2.4.3 Vnitroelektrodová coulometrie	14
2.4.4 Chelatometrická titrace	14
2.4.5 Stanovení chromu difenylkarbazidem	15
2.5 Způsoby izolace chromu z odpadních vod	15
2.5.1 Přímé srážení chromanů	15
2.5.1.1 Srážení chromanů barnatými ionty	15
2.5.2 Redukce chromanů na chromité soli a srážení hydroxidu chromitého	16

2.5.2.1	Redukce šestimavazebného chromu síranem železnatým	16
2.5.3	Metodika izolace chromanů	16
2.5.3.1	Srážení	16
2.5.3.2	Filtrace	17
3	Experimentální část	18
3.1	Stanovení koncentrace chromu v zásobních lahvích s odpadními vodami	18
3.1.1	Postup stanovení koncentrace chromu difenylkarbazidem	18
3.1.2	Příprava roztoků na vytvoření kalibrační závislosti	18
3.1.3	Instrumentalizace stanovení koncentrace	19
3.1.4	Naměřené hodnoty kalibrační závislosti	19
3.2	Stanovení koncentrace chromu v odpadu	20
3.3	Úprava odpadu na pevný	21
3.3.1	Srážení odpadu chloridem barnatým	21
3.4	Ekonomický efekt úpravy odpadních vod z laboratoře	22
4	Diskuze a výsledky	23
4.1	Možné náhrady úpravy odpadních vod	23
4.1.1	Užití alginátových gelů s chloridem barnatým	24
4.1.2	Redukce chromanů síranem železnatým	24
5	Závěr	25
6	Literatura	26
7	Seznam použitých zkratk a symbolů	29
8	Přílohy	30

1 ÚVOD

Na Fakultě chemické VUT v Brně v laboratoři anorganické chemie probíhá dvousemestrální výuka laboratorní chemie a základů syntézy anorganických sloučenin. Některé látky, se kterými studenti pracují, se v této výuce zařazují mezi toxické látky.

Chrom je jedním z prvků, se kterým se studenti praktika z anorganické chemie střetávají oba semestry výuky, což vzhledem na jeho toxicitu znamená vytváření chemického odpadu, který nemůže být vyléván do kanalizace, a proto musí být zadržen v odpadních nádobách před odvozem na likvidaci daného odpadu.

Vzhledem k množství studentů, kteří tato praktika navštěvují, se za jeden semestr nakumuluje poměrně významné množství kapalného chemického odpadu obsahujícího chrom. Většina odpadu obsahuje chrom v oxidačním stavu Cr^{6+} , což toxicitu celkového odpadu výrazně zvětšuje. Kvůli známé hrozbě z toxicity chromu a jeho následků na živé organizmy se podniky a instituce všude po světě snaží omezit používání chromu nebo alespoň omezit toxicitu chromu jeho úpravou.

V posledních letech dvacátého století se začaly vyvíjet nové způsoby úpravy chromových odpadních vod, které se snažily snížit koncentraci chromu pod limitní hodnoty na vypouštění odpadních vod do kanalizace.

Cílem bakalářské práce bylo zaměřit se na odpadní vody obsahující chrom, stanovit jejich koncentraci a navrhnout způsob snížení koncentrace chromu v odpadních vodách, nebo změnit oxidační stav chromu z vysoce toxického šestivazného chromu na méně toxický trojvazný chrom.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Odpadní vody

Odpadní voda je znečištěná voda vznikající v průmyslu, laboratořích, domácnostech atd. Průmyslová voda se čistí buď přímo v podniku anebo v městské čistírně odpadních vod po průchodu místní kanalizací[1].

2.1.1 Kanalizační řád

Kanalizační řád stanovuje podmínky vypouštění odpadních vod do kanalizace. Zabezpečuje požadavky na bezproblémový provoz kanalizační sítě a čistírny odpadních vod. Stanovuje nejvyšší přípustnou míru znečištění u produkováných odpadních vod v příslušné aglomeraci. Taktéž uvádí seznam látek, které nejsou odpadními vodami a kterým je nutné zabránit od vniknutí do kanalizace.

2.1.2 Kanalizační síť města Brna

Město Brno je svou polohou předurčené k přirozenému gravitačnímu způsobu kanalizace. Převážná část bytové a domovní zástavby je situovaná ve svahovitém terénu, oproti jižní části města s průmyslovou částí a nákupním areálem. Celá kanalizační síť je ukončena čistírnou odpadních vod, ze které je velká část umístěna v katastrální oblasti Modřice u Brna.

2.1.3 Limitní hodnoty

Účelem kanalizačního řádu je stanovení podmínek, v rámci kterých může daná osoba nebo instituce vypouštět odpad do kanalizace. Nedodržení těchto podmínek se považuje za neoprávněné vypouštění odpadních vod podle zákona č. 150/2010. Tyto body zahrnují například stanovení koncentrace znečištění, podrobnou úpravu způsobů a míry znečištění odpadních vod a vymezení látek, které nejsou odpadními vodami a nesmí být vypuštěné do kanalizace pro veřejnou spotřebu.

Limitní hodnoty jsou pro jednotlivé ukazatele znečištění porovnávané s výsledkem rozborů vzorků:

- **směsného vzorku (sv)** vypouštěných odpadních vod:
8hodinového směsného vzorku – získaného sléváním osmi objemově stejných dílčích vzorků odebraných v intervale jedné hodiny
- **jednoduchého vzorku (jv)** vypouštěných odpadních vod:
získaným jednorázovým odběrem celého objemu vzorku[2]

Tabulka 2.1 Limitní hodnoty znečištění jednotlivých kovů

Ukazatel znečištění	Jednotka	Limitní hodnota znečištění	
		sv	jv
rtuť (Hg)	mg/l	0,05	0,1
měď (Cu)	mg/l	0,05	0,1
nikl (Ni)	mg/l	0,05	0,1
celkový chrom (Cr ^{III} , Cr ^{VI})	mg/l	0,025	0,05
olovo (Pb)	mg/l	0,025	0,05

2.1.4 Legislativa k odpadním vodám

Jedním ze zákonů zabývajícím se problematikou odpadních vod je zákon č. 273/2010 ze dne 22. září 2010 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon):

Díl 5, § 38 odstavec I

Odpadní vody jsou vody použité v obytných, průmyslových, zemědělských, zdravotnických a jiných stavbách, zařízeních nebo dopravních prostředcích, pokud mají po použití změněnou jakost (složení nebo teplotu), jakož i jiné vody z nich odtékající, pokud mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod. Odpadní vody jsou i průsakové vody z odkališť nebo ze skládek odpadu.

Díl 5, § 38 odstavec III

Kdo vypouští odpadní vody do vod povrchových nebo podzemních, je povinen zajišťovat jejich zneškodňování v souladu s podmínkami stanovenými v povolení k jejich vypouštění. Při stanovování těchto podmínek je vodoprávní úřad povinen přihlížet k dostupným technologiím v oblasti zneškodňování odpadních vod. Ten, kdo vypouští odpadní vody do vod povrchových nebo podzemních, je povinen v souladu s rozhodnutím vodoprávního úřadu měřit objem vypouštěných vod a míru jejich znečištění a výsledky těchto měření předávat vodoprávnímu úřadu, který rozhodnutí vydal, a příslušnému správci povodí a pověřenému odbornému subjektu. Vodoprávní úřad tímto rozhodnutím stanoví místo a způsob měření objemu a znečištění vypouštěných odpadních vod a četnost předkládání výsledků těchto měření.

Díl 5, § 38 odstavec III

Při povolování vypouštění odpadních vod do vod povrchových stanoví vodoprávní úřad nejvýše přípustné hodnoty jejich množství a znečištění. Přitom je vázán ukazateli vyjadřujícími stav vody ve vodním toku, ukazateli a hodnotami přípustného znečištění povrchových vod, ukazateli a přípustnými hodnotami znečištění odpadních vod a náležitosti a podmínkami povolení k vypouštění odpadních vod, které stanoví vláda nařízením[3].

2.2 Zdroje odpadu

Chrom se dostává do ovzduší především ve formě prachových částic při spalování fosilních paliv. Dalším zdrojem chromu jsou cementárny, spalovny komunálních odpadů, emise z klimatizačních chladírenských věží používajících chrom jako inhibitor koroze. Atmosférickou depozicí se chrom dostává do ostatních složek životního prostředí[4].

2.2.1 Chrom v odpadních vodách

Antropogenním zdrojem chromu ve vodách jsou odpadní vody z barevné metalurgie, povrchové úpravy kovů, kožařského a textilního průmyslu ve formě barvicích lázní. Značné koncentrace můžeme najít ve vodách z hydraulické dopravy popílku.

2.2.2 Dopad na životní prostředí

Chrom je v nízké koncentraci přítomný ve všech typech půd. Veškerý chrom přírodního původu je ve stavu Cr^{3+} . Cr^{3+} se silně váže na záporně nabitě půdní částice, a proto jen malá část proniká z půd do podzemních vod. Ve vodě se většina chromu váže na nečistoty a spolu s nimi klesá ke dnu. Velká část neabsorbovaného Cr^{3+} tvoří nerozpustné koloidní hydroxidy. Proto je obvykle ve vodě přítomné jenom malé množství rozpuštěného Cr^{3+} .

Cr^{6+} je na rozdíl od trojmocného chromu pro vodní organizmy velice toxický. Vyskytuje se ve formě záporně nabitých komplexů, a proto nesorbuje na půdní částice a je mnohem mobilnější. Cr^{6+} je však velice silné oxidační činidlo. V přítomnosti jakékoliv organické hmoty se poměrně rychle redukuje na chrom trojmocný. Nebezpečí vysokých koncentrací Cr^{6+} proto hrozí jenom v blízkosti jeho zdroje[5].

2.2.3 Dopad na zdraví člověka

Toxicita dvou oxidačních stavů Cr^{3+} a Cr^{6+} je rozdílná. Cr^{3+} patří mezi esenciální stopové prvky v metabolismu savců. Zvyšuje účinnost inzulínu, a tak pomáhá udržovat metabolismus glukózy, cholesterolu a tuků. Nedostatek chromu může vyvolávat únavu, stres, úbytek váhy a sníženou schopnost těla odstraňovat glukózu z krve. Dobrým zdrojem chromu jsou pivní kvasinky. Cr^{3+} je tělu prospěšný jen do určitého množství, při vyšších dávkách je zdraví škodlivý. U citlivých jedinců může inhalace vysokých dávek vyvolat až astmatický záchvat. Při orální expozici mohou vést velmi vysoké dávky k žaludečním těžkostem, vředům a křečím, poškození ledvin, jater či v extrémních případech až ke smrti.

Sloučeniny Cr^{6+} jsou výrazně toxičtější než Cr^{3+} . Krátkodobé vystavení vysokým dávkám má nepříznivé účinky v místě kontaktu: např. vředy na kůži při dotyku, podráždění nosní sliznice a perforace nosní přepážky při inhalaci, podráždění trávicího ústrojí při orální expozici. Inhalace prachů sloučenin Cr^{6+} taktéž vyvolává astmatické problémy.

Dlouhodobé působení se projevuje tvorbou vředů a nádorů nosní dutiny, plic a trávicího traktu a leptavým účinkem na kůži, sliznice. Chrom je klasifikovaný jako lidský karcinogen způsobující rakovinu plic. Významným protijedem je kyselina askorbová (vitamín C), která Cr^{6+} transformuje na netoxické sloučeniny Cr(III) [6].

2.2.4 Odpadní vody FCH VUT

O manipulování s nebezpečnými chemickými látkami a předměty pojednávají provozní pokyny FCH VUT. V příloze č. 11 k provozním pokynům se nachází informace týkající se chemických odpadů a jejich likvidace. Celý dokument je přiložen v příloze 1.

2.2.4.1 Zacházení s nebezpečným odpadem z laboratoře na FCH VUT

V téměř každé laboratoři na Fakultě chemické se pracuje s odpadem, který podle vyhlášek nesmí být vyléván do kanalizace. Pro tento účel se najímá firma, která v určitých časových intervalech přijede na fakultu a odpad odveze na zpracování.

Protože se odpad s více nebezpečnými látkami hůř likviduje, byly zavedeny samostatné zásobní láhve na téměř každý typ odpadu v laboratoři, ve které se s daným odpadem pracuje. Na to, aby se odpad nemíchal a nebyla pak cena odvozu dražší, má každá zásobní láhev své označení určitým prvkem nebo směsí prvků, které do láhve patří[7].

2.2.4.2 Práce v anorganické laboratoři FCH VUT

V anorganické laboratoři je výuka dělena na dvě části. V letním semestru probíhá Praktikum z anorganické chemie I, ve kterém si studenti vyzkouší základy práce v chemické laboratoři. V zimním semestru se vyučuje Praktikum z anorganické chemie II, v rámci kterého mají studenti samostatné úlohy spočívající v syntéze anorganických sloučenin.

2.2.4.3 Práce s chromem v anorganické laboratoři FCH VUT

V letním semestru se s chromem setkávají studenti při frakční krystalizaci směsi oxidu chromitého, boraxu a chloridu sodného. Oxid chromitý může být znečištěn dichromanem amonným po rozkladu podle rovnice (2.5).

V zimním semestru jsou to úlohy spojené s prací s dichromanem amonným, sodným, chromanem draselným, oxidem chromitým.

2.3 Vlastnosti chromu

Chrom je stříbrolesklý bílý kov s vysokou teplotou tání (1 907 °C). Vyskytuje se v oxidačních stavech od -II do +VI, běžné jsou jenom 0 (kovový chrom), II, III, VI. Čistý chrom je natolik nestálý, že v kyslíkové atmosféře se okamžitě vytvoří tenká, pro kyslík nepropustná vrstva oxidu.

2.3.1 Použití

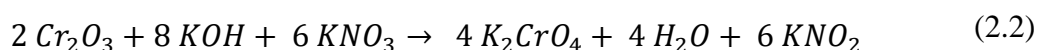
Chrom se často používá v ocelářství, k výrobě speciálních slitin nebo ke galvanickému pokovování. Oxid chromový je složkou pokovovacích lázní, dále jako oxidační činidlo nebo látkou na přípravu některých organokovových sloučenin. Soli chromité a chromany se využívají jako barviva tkanin, k leptání kovů a v kožařském průmyslu při vyčiňování kůží. Chromany jsou součástí výroby organických barviv. Sloučeniny chromu jsou také obsaženy v některých přípravcích na konzervaci dřeva či jako inhibitory koroze v chladicích vodách elektrárny[8].

2.3.2 Sloučeniny chromu

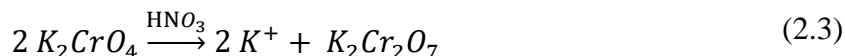
- **Cr₂O₃** (oxid chromitý) – vzniká rozkladem oxidu chromového podle rovnice (2.1). Je to zelený, ve vodě nerozpustný prášek s vysokou teplotou tání. Používá se jako zelený pigment s triviálním názvem chromoxid tupý. Využívá se také na aluminotermickou výrobu čistého chromu.



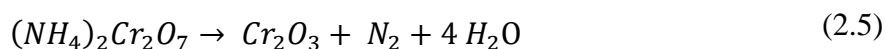
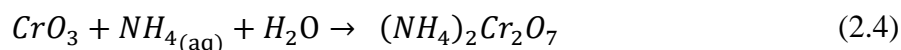
- **K₂CrO₄, K₂Cr₂O₇** (chroman draselný, dichroman draselný) – využívají se především v analytické chemii jako primární standardy. Dichroman se používá také jako oxidační činidlo při reakcích. Rozdíl mezi těmito dvěma sloučeninami je v rozpustnosti. Chroman je dobře rozpustný ve vodě. Krystalizuje ve žlutých krystalcích. Rozpustnost dichromanu ve vodě je naopak malá. V krystalické formě má oranžovou barvu. Úpravou pH můžeme přecházet mezi těmito dvěma sloučeninami. Chroman se vyrábí reakcí oxidu chromitého s hydroxidem draselným podle rovnice (2.2) za přítomnosti oxidačního činidla, například dusičnanu draselného.



V kyselém prostředí kyseliny dusičné se dvě molekuly chromanu draselného spojí za vzniku dichromanu podle rovnice (2.3).



- **Na₂Cr₂O₇** (dichroman sodný) – dichroman sodný se jako sůl obvykle používá ve formě dihydrátu. Vyrábí se konverzí z chromové rudy. Sodná a draselná sůl jsou si v reaktivitě velice podobné, ovšem sodná sůl má mnohonásobně větší rozpustnost ve vodě. Chroman i dichroman sodný se využívá na činění kůže.
- **(NH₄)₂Cr₂O₇** (dichroman amonný) – iontová sůl označovaná jako „vesuvský oheň“. Dichroman amonný připravíme neutralizací oxidu chromového roztokem amoniaku podle rovnice (2.4). Následnou rušenou krystalizací vypadnou oranžové krystalky dichromanu amonného. Využívá se v pyrotechnice a své uplatnění měl i při začátkách fotografie. Dnes se používá mimo jiné jako zdroj čistého dusíku v laboratořích tepelným rozkladem dichromanu podle rovnice (2.5), či jako mořidlo při činění kůží.



2.4 Stanovení koncentrace chromu

Cílem práce bylo navržení vhodné, metodicky a finančně nenáročné metody na zjištění koncentrace chromu v odpadních vodách z laboratoří anorganické chemie. Díky známé koncentraci by bylo možné dále vypočítat množství látky na vysrážení iontů chromu z roztoku a pak následnou filtrací snížit koncentraci chromu pod limitní hodnoty odpadních vod.

2.4.1 Atomová absorpční spektrometrie

Na stanovení chromu se nejvíce používá atomová absorpční spektrometrie (AAS) s plamenovou nebo elektrotermickou atomizací. Na rozdíl od fotometrické metody dává AAS údaj jenom o celkové koncentraci chromu, což je nedostatečné v případech, kdy je stanovení oxidačního stavu chromu potřebné. Jedním z řešení je oddělení jednotlivých forem chromu a jejich následné stanovení. Na tento účel se osvědčila kombinovaná průtoková elektrochemická cela s pórovitou elektrodou a integrovanou vrstvou ionexu [9].

2.4.2 Spektrofotometrie

Spektrometrické metody patří mezi relativní metody vyžadující pro přesné změření obsahu stanovované látky ve vzorku standardy o známé koncentraci. Současná instrumentalizace zařazuje spektrofotometrii na přední místa nejnákladnějších analytických systémů. Charakteristickou je rozmanitost ve způsobu záření i vyhodnocení daných informací.

Metoda je založena na interakci záření s analyzovaným roztokem, kdy se část záření absorbuje částicemi roztoku. Absorbování části vzniklého záření (fotonu) vede k excitaci atomu, zbytek projde analyzovaným roztokem beze změny a je pak analyzován přístroji. Množství energie zachycené na detektoru přístroje závisí na koncentraci zkoumané látky a na vlnové délce, při které se měření uskuteční [10].

2.4.2.1 Transmittance

Na stanovení zeslabení záření se udává veličina transmittance (T), která udává poměr prošlého záření k záření dopadajícího na zkoumaný vzorek. Nabývá hodnot mezi 0 (žádné záření nepřešlo) až 1 (veškeré záření prošlo; při fluorescenčních látkách může nabývat hodnot větších než jedna).

2.4.2.2 Absorbance

Další veličinou je absorbance (A), která vyjadřuje schopnost látky absorbovat elektromagnetické záření dané vlnové délky. Vypočítá se jako záporný dekadický logaritmus transmittance.

2.4.2.3 Lambert-Beerův zákon

Spektrofotometrie je založená na Lambert-Beerově zákoně, který popisuje vztah mezi koncentrací látky a její absorbancí.

Absorbance je přímo úměrná absorpčnímu molárnímu koeficientu látky v roztoku, koncentraci látky v roztoku a šířce vrstvy vzorku, přes kterou záření prochází. Lambert-Beerův zákon platí pro zředěné roztoky látek, ve kterých nedochází ke vzájemným interakcím mezi rozpuštěnými látkami. Zároveň platí jenom pro monochromatické záření.

V praxi nám LB zákon umožňuje určit koncentraci neznámých roztoků látek při spektrofotometrickém měření. Na její určení fungují dvě metody:

- **Metoda kalibrační křivky** – při stejné vlnové délce se ve stejné kyvetě změří několik kalibračních roztoků o různé koncentraci. Metodu je vhodné použít jenom při jednoduché matici.
- **Metoda standardního přídávku** – po změření neznámého vzorku se zvýší koncentrace látky v roztoku přidáním definovaného množství standardu a opět se změří absorbance.

2.4.2.4 Absorpční spektrum

Absorpční spektrum je výsledkem spektrofotometrického měření, které charakterizuje vlastnosti prostředí. Je to grafická závislost absorbance nebo energie na dané vlnové délce[11].

2.4.3 Vnitroelektrodová coulometrie

Metoda známá jako coulometrická titrace v tenké vrstvě nebo vnitroelektrodová coulometrická titrace umožňuje stanovení látek přímo oxidovatelných nebo redukovatelných elektrickým proudem.

Principem metody je elektrochemická přeměna analytu na povrchu pracovní elektrody nuceným konstantním proudem. Sleduje se změna potenciálu pracovní elektrody v čase, a právě na základě chronopotenciometrického záznamu se určí dosáhnutí úplné konverze analytu v difuzní vrstvě. Na rozdíl od klasické coulometrické titrace (coulometrie při konstantním proudu) se na indikaci dosáhnutí úplné elektrochemické konverze nemusí používat samostatný indikační systém, pracovní elektroda slouží jak na elektrochemickou konverzi, tak i na indikaci průběhu elektrolýzy[12].

2.4.4 Chelatometrická titrace

Silně hydratovaný chromitý kation reaguje s EDTA za laboratorní teploty velice pozvolna. Zvýšením teploty na bod varu se tvorba komplexu podstatně zrychlí. Podle pH roztoku existují celkem čtyři různé komplexy trojmocného chromu.

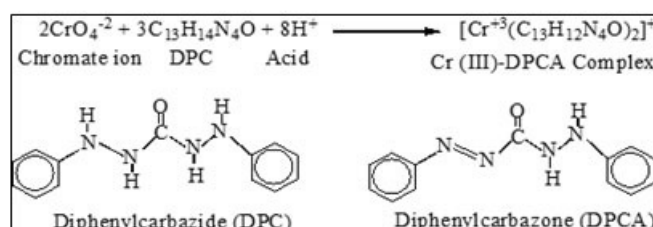
V silně kyselém prostředí (pH 0,33) hydrogenkomplex $\text{CrHY}(\text{H}_2\text{O})$, fialový komplex $\text{CrY}(\text{H}_2\text{O})^-$ a modré hydroxokomplexy $\text{Cr}(\text{OH})\text{Y}^{2-}$ a $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Y}^{3-}$ v alkalickém prostředí. Podmínkami tvorby Cr-EDTA-komplexů byla věnována značná pozornost. Zjistilo se, že tvorba je závislá nejen na pH, době varu, ale také na přítomnosti aniontů (síranů, chloridů atd.). Doba varu je udávána autory velice různě, avšak většina z nich zjistila, že doba 10 minut postačuje ke kvantitativní tvorbě v rozmezí pH tři až šest.

Vzhledem k velice pomalé reakci trojmocného chromu s EDTA nepřichází jeho přímé stanovení v úvahu. Všechny nepřímé metody jsou založeny na varu roztoku chromu s nadbytkem EDTA. Překážkou všech vizuálních titrací je intenzivní zbarvení Cr-EDTA-komplexů, takže toto stanovení jenom na několik miligramů chromu i při dostatečném zředění nepřichází v úvahu[13].

2.4.5 Stanovení chromu difenylkarbazidem

Na určení mikrogramového množství chromu se nejvíce používá metoda s difenylkarbazidem, která je založena na jeho oxidaci s Cr(VI) v kyselém prostředí, přičemž se zároveň vytváří barevná komplexní sloučenina. Na vytvoření kyselého prostředí potřebného na průběh reakce se používá kyselina sírová, případně směsi kyseliny sírové, fosforečné a dusičné, které v některých případech slouží zároveň i na zmineralizování vzorku[14].

Navzdory tomu, že reakce je známá už dlouhou dobu, její mechanismus zatím není úplně objasněn. Předpokládá se, že Cr(VI) v mírně kyselém prostředí oxiduje difenylkarbazid na difenylkarbazon a zároveň se sám redukuje na Cr(III), přičemž reakční produkty okamžitě vytvoří intenzivně zbarvený červenofialový komplex. Na stanovení chromu se používá 1% roztok difenylkarbazidu v etanolu[15].



Obr. 1 Schéma reakce difenylkarbazidu s chromovými ionty, převzato z [16]

2.5 Způsoby izolace chromu z odpadních vod

Následujícím cílem této práce po stanovení koncentrace je navrhnout způsob izolace chromu z odpadních vod tak, aby byly dodrženy tytéž podmínky jako při stanovení.

Na izolaci chromu z vod se v průmyslu využívají technologie, které můžeme rozdělit do čtyř základních kategorií:

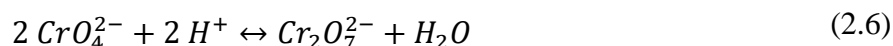
- přímé srážení chromanů,
- redukce chromanů na chromité soli a následné srážení hydroxidů chromitého,
- elektrolýza,
- výměna iontů.

2.5.1 Přímé srážení chromanů

Srážení uhličitanem, chloridem nebo hydroxidem barnatým. Vzniká nerozpustný chroman barnatý. Při použití hydroxidů barnatých vzniká nejméně kalu, je to však nejdražší z postupů.

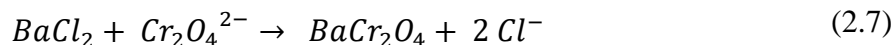
2.5.1.1 Srážení chromanů barnatými ionty

Na průběh reakce je potřeba zásaditějšího prostředí, které lze dosáhnout přidáním NaOH do roztoku dichromanu, protože přechod mezi dichromanovými a chromanovými ionty v roztoku závisí na změně pH. Na to, aby bylo možné dostat z roztoku všechny chrom ve formě chromanu barnatého, je třeba převést všechny dichromanové ionty na ionty chromanové.



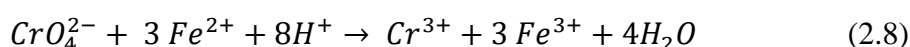
Rovnice (2.6) vyjadřuje rovnováhu mezi chromanovými a dichromanovými ionty ve vodném roztoku. Úlohou báze, jako je například hydroxid sodný, je navázat na sebe oxoniové kationty díky neutralizaci za vzniku vody, a tím docílit úpravy pH roztoku. Proměnu iontů lze pozorovat díky změně barvy roztoku z oranžové na žlutou[17].

Reakce probíhá podle rovnice (2.7).

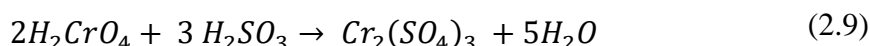


2.5.2 Redukce chromanů na chromité soli a srážení hydroxidu chromitého

- síranem železnatým v kyselém prostředí:



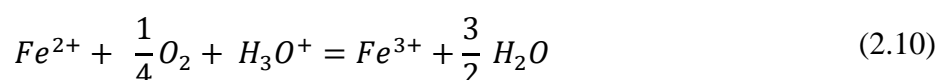
- sloučeninami čtyřmocné síry v kyselém prostředí (SO_2 , NaHSO_3 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$):



- dithioničtanem sodným, hydrazinem v alkalickém prostředí (pH 8,5–9,5 – používá se vápno)

2.5.2.1 Redukce šestivazebného chromu síranem železnatým

Redukce Cr(VI) spojená s oxidací Fe(II) požaduje molární poměr 3:1 Cr(VI) ku Fe(II) při pH>6,5. Avšak při tomto způsobu dochází v roztocích k samovolné oxidaci Fe(II) na Fe(III) kvůli kyslíku obsaženému ve vodě v poměru 4:1 (Fe(II):O₂) podle rovnice (2.10)[18].



Redukce chromu v prostředí s pH>7 může být tedy ovlivněna oxidací Fe(II) kyslíkem. Při nadbytku Cr(VI) v hmotnostním poměru 50:1 a 25:1 dosahuje metoda až 99,7% účinnost redukce chromu[19].

2.5.3 Metodika izolace chromanů

Na samotné izolování chromanů se používá mnoho technologických postupů. Vzhledem na podmínku nenáročnosti postupu izolace chromanů z odpadních vod připadá do úvahy především srážení a filtrace.

2.5.3.1 Srážení

Srážení je vytváření tuhé fáze z roztoku. Pokud se reakce odehrává v kapalném roztoku, produkt se nazývá sraženina. Bez dostatečné gravitace na usazení částic zůstává sraženina

v suspenzi. Tato metoda se používá také na detekci některých ionů (např. vznik sraženiny chloridu stříbrného v přítomnosti chloridů).

Sraženina může vzniknout v momentě přesycení sloučeniny v roztoku (např. při smíchání rozpouštědel nebo při změně jejich teploty)[20].

2.5.3.2 Filtrace

Filtrace je metoda separování fází pomocí permeabilního materiálu, který umožňuje přechod jen jedné z fází. Termín filtrace běžně představuje oddělování solidní fáze od kapalné anebo plynné. Nejvíc používanou je filtrace kapalin, díky které dokážeme kapalinu zbavit nežádoucích látek nebo ji separovat od tuhé fáze[21].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Práce byla zaměřena na izolaci odpadních vod z anorganické laboratoře FCH VUT obsahujících chrom.

3.1 Stanovení koncentrace chromu v zásobních lahvích s odpadními vodami

Pro tento účel byla vybrána zásobní láhev obsahující odpad z přípravy dichromanu amonného. Tento výběr zjednodušil samotné stanovení, protože byl všechen chrom obsažený v láhvi v oxidačním stavu Cr(VI). Ke stanovení koncentrace se v našem případě nejvíce hodilo stanovení pomocí difenylkarbazidu popsané v kapitole 2.4.5.

3.1.1 Postup stanovení koncentrace chromu difenylkarbazidem

Do zkoumaného vzorku roztoku ve 100 ml odměrné baňce se přidal 1 ml 62% kyseliny sírové, obsah se doplnil na ~95 ml destilovanou vodou. Přidal se 1 ml 1% roztoku difenylkarbazidu v etanolu, následně se baňka doplnila po rysku destilovanou vodou, nechala 10 minut odstát a změřila se absorbance při vlnové délce 540 nm.

Metoda stanovení chromu pomocí difenylkarbazidu se používá pro koncentrace v rozmezí <0,01;1> mg/l.

3.1.2 Příprava roztoků na vytvoření kalibrační závislosti

Díky stejnorodosti odpadu bylo možno za nejschůdnější cestu stanovení zvolit metodu kalibrační křivky. K vytvoření kalibrační závislosti byl připraven zásobní roztok dichromanu amonného, roztok difenylkarbazidu a roztok kyseliny sírové.

Příprava roztoku dichromanu amonného

Na stanovení obsahu chromu difenylkarbazidem byla nejprve vypočtena navážka dichromanu na vytvoření zásobního roztoku s koncentrací Cr(VI) 100 mg/l:

$$\begin{aligned}M_{Cr} &= 51,9961 \text{ g/mol} \\M_{(NH_4)_2Cr_2O_7} &= 252,07 \text{ g/mol} \\x_{Cr_2} &= \frac{2 \cdot M_{Cr}}{M_{(NH_4)_2Cr_2O_7}} = \frac{2 \cdot 51,9961}{252,07} = 0,41255286 = 41,3\% \quad (3.1)\end{aligned}$$

$$c_{(NH_4)_2Cr_2O_7} = \frac{c_{Cr_2}}{x_{Cr_2}} = \frac{1}{0,41255286} = 2,42393 \text{ mg} \quad (3.2)$$

Díky poměru v rovnici (3.1) byl vyjádřen poměr chromu v jednom miligramu dichromanu amonného.

K přípravě 250 ml roztoku s koncentrací chromu 100 mg/l byl zapotřebí 25násobek množství dichromanu vypočteného rovnicí (3.2).

Skutečná navážka (0,0606 g) dichromanu amonného byla navážena na analytických vahách, pečlivě převedena do 250 ml odměrné baňky, po důkladné homogenizaci roztoku doplněna po rysku destilovanou vodou a znova důkladně promíchána.

Příprava roztoku difenylkarbazidu

Na stanovení koncentrace chromanů se používá 1% roztok difenylkarbazidu v etanolu. Na předvážkách bylo navážené množství 0,5 g kvantitativně převedeno do 50 ml odměrné baňky. Po úplném rozpuštění DFKA v etanolu byla baňka po rysku naplněna etanolem a řádně promíchána.

Příprava roztoku kyseliny sírové

Stanovení koncentrace chromanů musí probíhat v kyselém prostředí. Pro tento účel byla připravená 62% kyselina sírová. Do 100 ml reagenční láhve bylo přidáno 25 ml destilované vody. Do válce bylo přidáno 25 ml 96% kyseliny sírové.

$$\begin{aligned}\rho_{H_2O} &= 1 \text{ g/ml} & \rho_{H_2SO_4} &= 1,8355 \text{ g/ml} \\ V_{H_2O} &= 25 \text{ ml} & V_{H_2SO_4} &= 25 \text{ ml}\end{aligned}\tag{3.3}$$
$$m_1 \cdot w_1 = m_2 \cdot w_2$$

$$\begin{aligned}\rho_1 \cdot V_1 \cdot w_1 &= (\rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 \cdot V_2)w_2 \\ w_2 &= \frac{\rho_1 \cdot V_1 \cdot w_1}{(\rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 \cdot V_2)} \\ w_2 &= \frac{1,8355 \cdot 25 \cdot 0,96}{(1,8355 \cdot 25 + 1 \cdot 25)} \\ w_2 &= 62,1\%\end{aligned}\tag{3.4}$$

3.1.3 Instrumentalizace stanovení koncentrace

Ke změření absorbance všech roztoků byl použit spektrometr pro UV-VIS spektrum SpectroVis Plus a software Logger Lite 1.9 od firmy Vernier.



Obr. 2 Spektrometr SpectroVis Plus, převzato z [22]

3.1.4 Naměřené hodnoty kalibrační závislosti

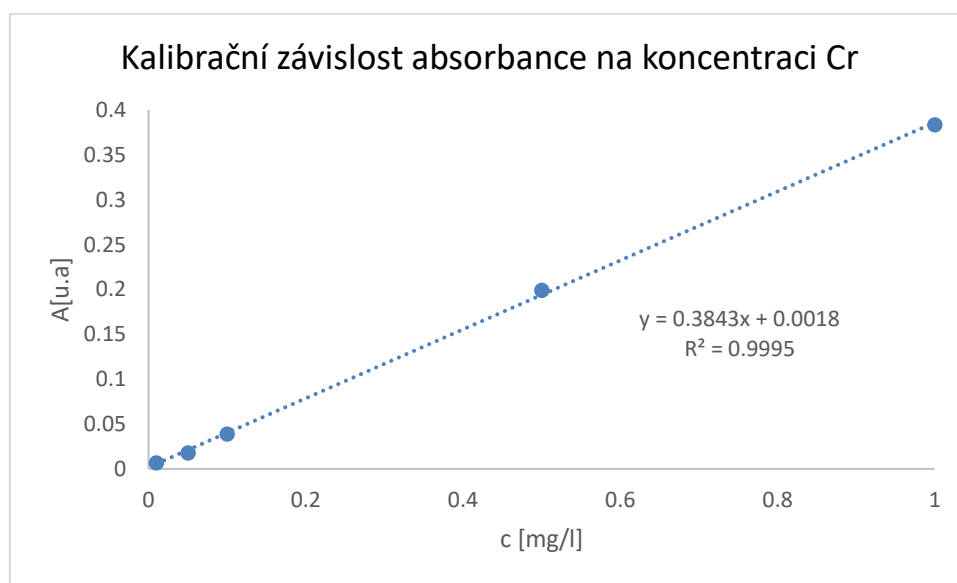
Z připraveného zásobního roztoku dichromanu amonného v kapitole 3.1.2 bylo do pěti 100 ml odměrných baněk napipetováno 0,5; 2,5; 5; 25; a 50 ml. Do každé baňky byl přidán 1 ml 62% kyseliny sírové, doplněno na ~80 ml destilovanou vodou, přidán 1 ml 1% roztoku

difenylkarbazidu a doplněno destilovanou vodou po rysku. Roztoky byly před každým měřením důkladně promíchány.

Byly změřeny tři na sebe nezávislé sady kalibračních roztoků. Všechna měření probíhala pro co největší přesnost ve stejné kyvetě. Poté, co byly tyto naměřené série zprůměrovány, bylo dosaženo výsledné kalibrační křivky pomocí lineární regrese.

Tabulka 3.1 Naměřené hodnoty kalibrační závislosti

Koncentrace [mg/l]	Absorbance jednotlivých sérií roztoků			
	1	2	3	průměr
0.01	0.006	0.009	0.006	0.007
0.05	0.016	0.017	0.021	0.018
0.1	0.038	0.037	0.042	0.039
0.5	0.196	0.191	0.211	0.199
1	0.364	0.399	0.388	0.384



Obr. 3 Kalibrační závislost absorbance na koncentraci

3.2 Stanovení koncentrace chromu v odpadu

Byly zkoumány tři 5litrové zásobní lahve s odpadem po přípravě dichromanu amonného studenty zimního semestru. Do pěti 100 ml odměrných baněk odpipetováno 0,1; 0,5; 1; 5 a 10 ml odpadu, přidán 1 ml 62% kyseliny sírové, doplněno na ~80 ml destilovanou vodou, přidán 1 ml 1% roztoku difenylkarbazidu a doplněno destilovanou vodou po rysku. Po důkladné homogenizaci byla díky spektrometrii difenylkarbazidovou metodou zjištěna koncentrace chromu v každé z nich.

Tabulka 3.2 Naměřená koncentrace chromu a dichromanu v zásobních lahvích

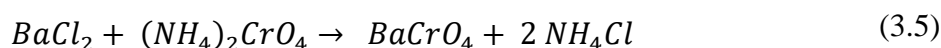
Zásobní lahev	Koncentrace [g/l]	
	Cr	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇
1.	16,4509	39,8759
2.	17,4226	42,2312
3.	17,3286	42,0033

3.3 Úprava odpadu na pevný

Na úpravu fáze odpadu bylo kvůli ekonomickému faktoru úpravy odpadů vybráno přímé srážení chromanů chloridem barnatým.

3.3.1 Srážení odpadu chloridem barnatým

Na provedení reakce podle rovnice (2.7) muselo být změněno pH roztoku odpadu z pH = 2 na zásaditější. Pro tento účel byl použit hydroxid sodný.



$$M_{(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4} = 152,07 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{BaCl}_2} = 208,23 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{BaCl}_2} = n_{(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4}$$

$$\frac{m_{\text{BaCl}_2}}{M_{\text{BaCl}_2}} = \frac{m_{(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4}}{M_{(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4}} \quad (3.6)$$

$$m_{\text{BaCl}_2} = \frac{m_{(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4}}{M_{(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4}} \cdot M_{\text{BaCl}_2}$$

$$m_{\text{BaCl}_2} = \frac{2 \cdot 42,2312}{152,07} \cdot 208,23$$

$$m_{\text{BaCl}_2} = 115,6546 \frac{\text{g}}{\text{l}} = 11,57 \text{ g/100 ml}$$

Pro srážení bylo odebráno 100 ml zhomogenizovaného roztoku dichromanového odpadu do 250 ml odměrného válce. Byl přidáván hydroxid sodný, dokud nebylo pH v rozmezí 8–9, dále chlorid barnatý v čtyřnásobném přebytku výpočtu z rovnice (3.6) představujících 57,9 g chloridu barnatého, suspenze byla promíchána a nechána usadit. Po usazení byla vzniklá sraženina přefiltrována za normálního tlaku přes skládaný filtr a změřena koncentrace chromu ve filtrátu.

3.4 Ekonomický efekt úpravy odpadních vod z laboratoře

Na úpravu 100 ml odpadu ze zimního semestru bylo použito 57,9 g chloridu barnatého. Na úpravu jednoho 5 l kanystru odpadu by byla potřeba podle rovnice (3.6) 2,89 kg chloridu barnatého a hydroxid sodný na úpravu pH podle potřeby.

V tabulce Tabulka 3.3 je uvedena smluvní cena za likvidaci odpadů z FCH VUT. Cena je jednotná pro všechny látky, jak pro kapalné, tak pro pevné.

Tabulka 3.3 Cena za likvidaci odpadu z FCH VUT

	(Kč/t)
cena za likvidaci odpadu	29 040

4 DISKUZE A VÝSLEDKY

V kapitole 3.2 byl zjištěn obsah chromu v odpadu z přípravy dichromanu amonného spektrofotometrickou metodou s použitím difenylkarbazidu. Na stanovení koncentrace chromu je to jedna z nejrychlejších dostupných metod, která ovšem vyžaduje na stanovení výpočetní sestavu s přístrojem.

Na zkoncentrování a zmenšení objemu odpadu byla použita reakce přímého srážení chromanů s chloridem barnatým. Podařilo se zmenšit koncentraci pouze o 57,4 %, tj. na hodnotu koncentrace chromu $c_{Cr} = 7,4239$ g/l. Tato hodnota jasně nespĺňuje požadavky kanalizačního řádu města Brna blíže popsaného v tabulce Tabulka 2.1.

Tabulka 4.1 Změna výsledné koncentrace chromu v roztoku odpadu z anorganické laboratoře

Zásobní láhev	Koncentrace chromu [g/l]		Účinnost
	před srážením	po srážení	
2.	17,4226	7,4239	57,4 %

Nejpravděpodobnějším důvodem slabého zkoncentrování v našem případě byla hodnota pH pohybující se v rozmezí 8-9. Další příčinou mohl být nedostatečný nadbytek chloridu barnatého.

Ve výsledku nedošlo ani k barevné změně, což by porušovalo zákaz vylévání barevných vod do odpadů.

Ekonomický efekt byl jedním z hlavních aspektů výběru chloridu barnatého na srážení chromanů. Ovšem ukázalo se, že i když úspěšnost nedosahovala ani 60 %, jak je možno vidět v tabulce Tabulka 4.1, na srážení jedné tuny odpadu dichromanu by se muselo použít významné množství hydroxidu sodného na změnu pH roztoku a na samotné zkoncentrování 578 kg $BaCl_2$. V tabulce Tabulka 4.2 je uvedeno porovnání ceny likvidace odpadu oproti nákupu chloridu barnatého za komerčně nejnižší přístupnou cenu MACH CHEMIKÁLIE spol. s r. o.[23].

Tabulka 4.2 Finanční efekt úpravy odpadu z anorganické laboratoře chloridem barnatým

Cena (Kč/t)	Likvidace	Úprava $BaCl_2$
před úpravou	29 040	-
úpravy	-	260 678
rozdíl	-	9× dražší

4.1 Možné náhrady úpravy odpadních vod

Kvůli nedostatečné účinnosti srážení chromanů v experimentu, což se projevilo negativně i ve finančním srovnání, byla snaha najít jiný způsob úpravy, který by splnil požadavky zadané bakalářskou prací.

4.1.1 Užití alginátových gelů s chloridem barnatým

Jednou z možných modifikací úpravy odpadu je přidat do zásobního roztoku alginátové polymery, které mají velkou afinitu k šestimocennému chromu ve vodném prostředí. Jejich přidáním by se snížilo i požadované pH roztoku na pH 4.

Alginát je polysacharidní biopolymer z hnědých mořských řas. V posledních letech se zvýšilo jejich použití v potravinářském a farmaceutickém průmyslu. Bylo prokázáno, že hnědé mořské řasy zesíťované vápníkem přitahují kladně nabitě kovové ionty díky reakci kladných kovových iontů a karboxylových aniontů alginátu, včetně chromitých kationtů[24].

Na záporně nabitě chromanové a dichromanové ionty však vápník v tomto případě nepůsobí. Nedávné výzkumy ukázaly, že různé prvky použité společně s vápníkem na zesíťování alginátu, neovlivňují jeho afinitu a schopnost vázat chromité ionty[25].

Studie na Technické univerzitě v Istanbulu v letech 2011–2012 prokázaly afinitu barnatých alginátů na sorpci záporných iontů, zkoušených právě na chromanových iontech s úspěšností redukce koncentrace chromanových iontů ve vodě o 95 %.

Roztok barnatých alginátů vznikl přidáním dvouprocentního roztoku alginátu sodného do 20% roztoku chloridu barnatého. Tato koncentrace byla zjištěna experimentálně, kdy při nižší koncentraci chloridu barnatého vznikala v roztoku tenká vrstva chromanu barnatého. Při 20% koncentraci byly všechny chromanové ionty zachyceny v gelu.

Alginátové gely mají veliký potenciál díky snadnému použití a poměrně levné ceně[26].

4.1.2 Redukce chromanů síranem železnatým

Další z možností úpravy je konverze Cr(VI) na méně toxický a méně mobilní Cr(III). Tohoto se může docílit redukcí čistými kovy, sulfidy, organickými sloučeninami, nebo síranem železnatým.

Problémem při redukcí chromu je možná reoxidace Cr(III) na Cr(VI) ve vodě dezinfekčními prostředky obsahujícími chlor a chloramin. Proto je nutné chrom nejen zredukovat, ale následně i odstranit obě formy[27].

Kvůli redoxní reakci Cr(VI) – Fe(II) má pH roztoku klesající tendenci. Zabránit se tomu dá přidáním silného pufru do roztoku na udržení pH. Na začátku reakce koncentrace obou reaktantů rychle klesá, stejně jako pH roztoku, což se výrazně zpomalí po první minutě reakce[28].

Dalším faktorem úpravy je volný kyslík ve vodních roztocích, blíže popsán v kapitole 2.5.2.1. Eliminaci nepříznivých účinků volného kyslíku lze docílit přidáním nadbytku síranu železnatého anebo provedením reakce v anaerobním prostředí.

5 ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo najít vhodný způsob stanovení koncentrace chromu v odpadních vodách z anorganické laboratoře FCH VUT, úprava a snížení koncentrace chromu v odpadních vodách.

Na stanovení chromu byla vybrána spektrofotometrická metoda používající difenylkarbazid, která se ukázala jako vhodná metoda. Na úpravu odpadních vod byla vybrána metoda přímého srážení chromanů s chloridem barnatým. Tato metoda se však prokázala jako nevhodná vzhledem na velice malé snížení koncentrace chromu oproti limitním hodnotám odpadních vod.

Dalším cílem bakalářské práce byl ekonomický efekt úpravy odpadů a jeho porovnání se současnou cenou likvidace, kterou platí FCH VUT za vývoz chemického odpadu. I v tomto aspektu se vybraná metoda neprojevila jako vhodná, protože už jenom snížení koncentrace chromu o 57,4 % vychází přibližně 9x draž než vývoz odpadu.

Vzhledem k těmto okolnostem byly navrženy další možnosti úpravy odpadních vod obsahujících chrom, které je ovšem třeba dále experimentálně prozkoumat, zda jsou vhodné z hlediska snížení koncentrace chromu a ekonomického efektu.

Cíle bakalářské práce byly splněny.

6 LITERATURA

- [1] Compendium of Sanitation Systems and Technologies. TILLEY, Elizabeth, Lukas ULRICH, Christoph LÜTHI, Phillipe REYMOND a Christian ZURBRÜGG. Compendium of Sanitation Systems and Technologies– (2nd Revised Edition). 2nd. Belley, France: Imprimerie Nouvelle Gonnet, 2014, s. 175. ISBN 978-3-906484-57-0.
- [2] Kanalizační řád pro město Brno, město Kuřim, město Modřice, obce Česká a Želešice. *Brněnské vodárny a kanalizace a.s.* Brno: Brněnské vodárny a kanalizace, 2010. [online][cit.2017-4-24]. Dostupné z: <http://www.bvk.cz/files/4221/kanalizacni-rad-pro-mesto-brno-mesto-kurim-mesto-modrice-obce-ceska-a-zelesice-po-zmene-a-doplneni-v-dodatkem.pdf>
- [3] Sběrka zákonů: Vodní zákon. In: Praha: Tiskárna Ministerstva vnitra, 2010, ročník 2010, částka 101, číslo 273. Dostupné také z: <http://www.mvcr.cz/soubor/sbirka-zakonu-dokumenty-sb101-10-pdf.aspx>
- [4] Chrom. Arnika [online]. Praha, 2014 [cit. 2017-05-07]. Dostupné z: <http://arnika.org/chrom>
- [5] Chromium in the Natural and Human Environments. Chromium in the natural and human environments. New York: Wiley, c1988, s. 533-540. ISBN 0-471-85643-6
- [6] BARUTHIO, François. Toxic effects of chromium and its compounds. *Biological Trace Element Research*. 1992, 32(1-3), 145-153. DOI: 10.1007/BF02784599. ISSN 0163-4984. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02784599>
- [7] Pokyny pro zacházení s nebezpečnými chemickými látkami, přípravky a předměty na Fakultě chemické VUT v Brně. Intranet FCH VUT [online]. Brno: VUT [cit. 2017-05-08]. Dostupné z: https://intranet.fch.vutbr.cz/media/bezpecnost/docs/pokyny_VUT/pokyny/pokyny.pdf
- [8] Chromium. Royal Society of Chemistry [online]. [cit. 2017-05-07]. Dostupné z: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/24/chromium>
- [9] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. 2. upr. vyd. Ostrava: Nakladatelství Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2. *Atomová spektrometrie*, s. 64-70
- [10] Spectrophotometry. LibreTexts [online]. California, 2015 [cit. 2017-05-07]. Dostupné z: https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Kinetics/Reaction_Rates/Experimental_Determination_of_Kinetics/Spectrophotometry
- [11] SOMMER, Lumír. *Analytická spektrometrie I*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1986.
- [12] RÜDEL, H. a K. TERYTZE. Determination of extractable chromium(vi) in soils using a photometric method. *Chemosphere*. 1999, 39(4), 697-708. DOI: 10.1016/S0045-6535(99)00134-4. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653599001344>

- [13]SZEKERES, László. Determination of chromium by EDTA titration. *Microchemical Journal*. 1972, 17(3), 360-363. DOI: 10.1016/0026-265X(72)90075-6. ISSN 0026265x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0026265X72900756>
- [14]DRAGOMERICKÝ, Alexej. Příručka anorganické kolorimetrické analýzy. Praha: SNTL, 1963, s. 142.
- [15]RAJESH, N., Rohit Kumar JALAN a Pinky HOTWANY. Solid phase extraction of chromium(VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazide complex on an Amberlite XAD-4 resin column. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 150(3), 723-727. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.025. ISSN 03043894. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438940700742X>
- [16]Scheme of diphenylcarbazide reaction. In: *Oriental Journal of chemistry* [online]. [cit.2017-05-06]. Dostupné z: http://www.orientjchem.org/wp-content/uploads/2015/12/Vol31_No4_Use_Rek_Sch2.jpg
- [17]Chromate/Dichromate. *Chem Toddler* [online]. [cit. 2017-05-06]. Dostupné z: <http://www.chem-toddler.com/chemical-equilibrium/chromatedichromate.html>
- [18]RÖNNHOLM, M.R., J. WÄRNÅ, T. SALMI, I. TURUNEN a M. LUOMA. Kinetics of oxidation of ferrous sulfate with molecular oxygen. *Chemical Engineering Science*. 1999, 54(19), 4223-4232. DOI: 10.1016/S0009-2509(99)00117-7. ISSN 00092509. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250999001177>
- [19]QIN, Gang, Michael J. MCGUIRE, Nicole K. BLUTE, Chad SEIDEL a Leighton FONG. Hexavalent Chromium Removal by Reduction with Ferrous Sulfate, Coagulation, and Filtration: A Pilot-Scale Study. *Environmental Science*. 2005, 39(16), 6321-6327. DOI: 10.1021/es050486p. ISSN 0013-936x. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es050486p>
- [20]DHARA, S. Formation, Dynamics, and Characterization of Nanostructures by Ion Beam Irradiation. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2007, 32(1-2), 1-50. DOI: 10.1080/10408430601187624. ISSN 1040-8436. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408430601187624>
- [21]Filtrace. KÁBELOVÁ, Božena, Ivana PILÁTOVÁ a Zdeňka HANÁKOVÁ. *Laboratorní technika II*. Brno: VUTIUM, 1999, s. 57. ISBN 80-214-1450-2
- [22]Spectrometer SpectroVis Plus. In: Vernier Software & Technology [online]. Oregon, 2016 [cit. 2017-05-05]. Dostupné z: <http://www.vernier.com/files/manuals/svis-pl/svis-pl.pdf>
- [23]MACH Chemikálie: Cenník laboratorních chemikálii [online]. 2009 [cit. 2017-05-08]. Dostupné z: <http://www.mach-chemikalie.cz/?akce=ceniky>
- [24]ARAÚJO, M.Manuela a J.A. TEIXEIRA. Trivalent chromium sorption on alginate beads. *International Biodeterioration*. 1997, 40(1), 63-74. DOI: 10.1016/S0964-8305(97)00064-4. ISSN 09648305. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0964830597000644>
- [25]IBÁÑEZ, Juan Patricio a Yoshiaki UMETSU. Uptake of trivalent chromium from aqueous solutions using protonated dry alginate beads. DOI:

- 10.1016/j.hydromet.2003.10.009. ISBN 10.1016/j.hydromet.2003.10.009. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X03002470>
- [26] UZAŞCI, S., F. TEZCAN a F. B. ERİM. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by barium ion cross-linked alginate beads. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2014, 11(7), 1861-1868. DOI: 10.1007/s13762-013-0377-y. ISSN 1735-1472. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s13762-013-0377-y>
- [27] CHANG, In Seop a Byung Hong KIM. Effect of sulfate reduction activity on biological treatment of hexavalent chromium [Cr(VI)] contaminated electroplating wastewater under sulfate-rich condition. *Chemosphere*. 2007, 68(2), 218-226. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.01.031. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653507001348>
- [28] SCHLAUTMAN, Mark A a Ihnsup HAN. Effects of pH and dissolved oxygen on the reduction of hexavalent chromium by dissolved ferrous iron in poorly buffered aqueous systems. *Water Research*. 2001, 35(6), 1534-1546. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00408-5. ISSN 00431354. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135400004085>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

EDTA – kyselina etylendiamintetraoctová

FCH VUT – Fakulta chemická Vysoké učení technické v Brně

PACH – Praktikum z anorganické chemie

Cr(III) – chrom v oxidačním stavu tři

Cr(VI) – chrom v oxidačním stavu šest

Fe(II) – železo v oxidačním stavu dva

Fe(III) – železo v oxidačním stavu tři

UV-VIS – ultrafialové a viditelné spektrum

M_{Cr} – molární hmotnost chromu

$M_{(NH_4)_2Cr_2O_7}$ – molární hmotnost dichromanu amonného

DFKA – difenylkarbazid

$BaCl_2$ – chlorid barnatý

8 PŘÍLOHY

Příloha 1 – Chemické odpady a jejich likvidace na FCH VUT

- Do výlevky lze vylévat jen zbytky chemických látek mísitelných s vodou v množství neohrožujícím vodní toky a odpadní potrubí, dále ve vodě rozpustná rozpouštědla do 0,5 l (nejméně 10krát zředěná), kyseliny a hydroxidy (30krát zředěné, pH se musí pohybovat v rozmezí 6,5 – 8,5). Žíraviny, kyseliny a hydroxidy se mohou vylévat jen do výlevky, do které teče současně i voda.
- Na pracovištích se pro účely likvidace vodných kyselých nebo zásaditých roztoků dají využít chemické výlevky, neboť tyto odpady jsou zpracovávány lokální čistírnou odpadních vod.
- Do výlevky nelze v žádném případě vylévat rozpouštědla nemísitelná s vodou, toxické, hořlavé a výbušné látky, koncentrované kyseliny a hydroxidy a sloučeniny uvolňující toxické nebo dráždivé látky při styku s vodou, dále pak roztoky těžkých kovů.
- Do hygienických odpadů (umyvadla, klozety) se nesmí vylévat chemikálie ani odpady po chemických reakcích.
- Použitá a odpadní rozpouštědla (neutralizovaná a bez samozápalných látek), koncentrované a kontaminované roztoky minerálních kyselin a hydroxidů, roztoky těžkých kovů se sbírají do nádob, které jsou zhotoveny z vhodného materiálu, přímo v místě jejich vzniku (laboratoř, pracoviště).
- Jednotlivé odpadní nádoby určené pro sběr určitého druhu odpadu je nutno řádně označit nesmazatelným štítkem (např. koncentrované minerální kyseliny, kyselé roztoky těžkých kovů, chlorovaná rozpouštědla apod.)
- Do nádob na odpadky se nesmí dát látky požárně nebezpečné.
- Střepy a odpad s ostrými hranami se ukládají pouze do nádob k tomu určených.
- Sypké, neškodné materiály (např. chromatografické nosiče) se do odpadních košů ukládají pouze zabalené v papíře nebo sáčku.

- Každé pracoviště (sekce, ústav, samostatné pracoviště) si zřídí centrální sběr odpadu, Organizace sběru a likvidace chemického odpadu je v kompetenci sekcí, samostatných pracovišť, příp. ústavů.
- Každé pracoviště chemický odpad v pravidelných intervalech zneškodňuje či likviduje dodavatelským způsobem.
- Likvidaci odpadů si zajišťují jednotlivá pracoviště u příslušné firmy, která má likvidaci chemických odpadů ve své pracovní náplni. Úhrada za likvidaci odpadů jde na vrub objedávajícího pracoviště.
- O sběru a likvidaci odpadu z jednotlivých pracovišť se vede evidence podle druhu odpadu. O každé likvidaci odpadu se podává hlášení pověřené osobě za BOZP na jednotlivých fakultách či jiné pověřené osobě, která za evidenci (nikoliv samotnou likvidaci) likvidovaných odpadů zodpovídá.