

**Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích**

**Fakulta rybnářství a ochrany vod**

**Ústav akvakultury a ochrany vod**

**Bakalářská práce**

**Posouzení stavu a návrh optimalizace technologie neutralizační stanice**

**ČOV v provozovně Prym Consumer CZ s.r.o.**

**Autor:** Bc. Tomáš Skuhrovec, DiS

**Vedoucí práce:** Ing. Ján Regenda, Ph.D.

**Konzultant bakalářské práce:** Ing. Tomáš Fuka, CSc.

**Studijní program a obor:** B1601 Ekologie a ochrana prostředí, Ochrana vod

**Forma studia:** Prezenční

**Ročník:** 3.

České Budějovice 2019

## **Prohlášení:**

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury. Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění, souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě, případně v úpravě vzniklé vypuštěním vyznačených částí archivovaných FROV JU. Zveřejnění probíhá elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací These.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích, dne 3. 5. 2019

.....

Bc. Tomáš Skuhrovec, DiS

## **Poděkování:**

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Jánů Regendovi, Ph.D. a panu konzultantovi Ing. Tomáši Fukovi, CSc. za nesmírnou trpělivost, odborné rady, shovívavost a pomoc při vypracování mé práce. Nakonec bych chtěl poděkovat své rodině za podporu a všem těm, kteří mi byli nápomocni.

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš SKUHROVEC**

Osobní číslo: **V12B027P**

Studijní program: **B1601 Ekologie a ochrana prostředí**

Studijní obor: **Ochrana vod**

Název tématu: **Posouzení stavu a návrh optimalizace technologie neutralizační stanice ČOV v provozovně Prym Consumer CZ s.r.o.**

Zadávající katedra: **Ústav akvakultury a ochrany vod**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Procesy povrchových úprav jsou přímo závislé jednak na dostatečném zdroji procesních vod odpovídající kvality a především na existenci vhodného recipientu vyčištěných vod odpadních, kterým je v případě fy. Prym Consumer CZ s.r.o. Zliv místní kanalizace. Z hlediska toho, že se jedná o systém s malou biologickou čistírnou, pro kterou je zatížení procesu těžkými kovy limitní, je potřebné snižovat zbytkové koncentrace kovů na odtoku ze závodu. Vzniklé problémy se pak řeší technologickými opatřeními ve výrobě a při zpracování odpadních vod. Veškeré zásahy ve vodním hospodářství musí splňovat provozní požadavky procesů povrchových úprav a zároveň splňovat i legislativní požadavky kladené na oblast nakládání s vodami, především Vodní zákon č. 254/2001 Sb.

Student ve své bakalářské práci popíše zdroje odpadních vod a aktuální technologický proces čištění odpadních vod vznikajících v provozu fy Prym Consumer CZ s.r.o. Zliv. Zaměří se při tom zejména na proces pokovování a s ním spojený vznik odpadních vod. Posoudí oplachový systém a v literární části porovná současný stav se zásadami projektování a provozu těchto systémů. Na základě identifikace proudů odpadních vod vznikajících v lince povrchových úprav provede vyhodnocení oplachového systému a navrhne možné racionalizační zásahy a z nich plynoucí změny v produkci odpadních vod z linky. Zaměří se především na provoz nízkotlakých lázní a možnosti snížení jejich výnosů v návaznosti na uspořádání oplachů a proces regenerace a rekuperace lázně. Následně provede bilanci snížení produkce odpadů díky navrženým zásahům proveditelným na současném uspořádání linky povrchových úprav a vyhodnotí ekonomické a ekologické přínosy. Na základě získaných výsledků pak bude vyhodnocen efekt změn v technologii čištění odpadních vod na instalované technologii v čistírně závodu. Při zpracování zadaného tématu bude student vycházet z archivovaných provozních údajů a projekčních podkladů čistírny a provozované linky povrchových úprav.

Celá práce je zaměřena přísně aplikačně na optimalizaci technologie povrchových úprav v uvedeném provozu a výsledky budou provozně využívány.

Rozsah grafických prací: dle potřeby (do 10 stran)

Rozsah pracovní zprávy: 30-50 stran

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná

Seznam odborné literatury:

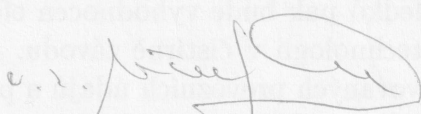
- Bindzar, J. a kol. Základy úpravy a čitění vod. Skripta VŠCHT. Praha, 2009.
- ČSN 756505 Zneškodňování odpadních vod z povrchových úprav kovů a plastů.
- European Commission (2006): Integrated Pollution Prevention and Control, Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics [online]. European Commission s. 243, s. 261.
- Franče, P., Bahenský, V. a Fuka, T. Požadavky na vodu pro povrchové úpravy. SVÚOM, 1987.
- Fuka, T., Růžička, J. Zneškodňování odpadních vod z provozů galvanických a chemických povrchových úprav kovů. Učební text ČSPÚ. Jihlava, 2017.
- Hartinger, L. Hnadbuch der Abwasser und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie. Mnichov, 1990.
- Lettermann, R. D., Ways, L. W. (eds). Water quality and treatment. 5th ed. AWWA, ISBN 0-07-001659-3.
- Pitter, P. Hydrochemie [online]. VŠCHT Praha, 2009. ISBN 978-80-7080-701-9.
- Strnadová, N. a Janda, V. Technologie vody I. Skripta VŠCHT. Praha, 1995.
- Szelag, P., Taitlová, J. Technologické metody používané pro regeneraci galvanických lázní. In: 37. celostátní aktiv galvanizérů. Jihlava, 2004. s. 35-39.
- Tuček, F. Chudoba, J. a Koníček, Z. Základní procesy a výpočty z technologie vody. SNTL: Praha, 1977.
- Válek, R. Praktické aspekty hodnocení odpadních vod z pokovovaných procesů. [online]. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická: Brno, 2010.
- Vyhláška MZe č. 216/2011 Sb. o náležitostech manipulačních řádů a provozních řádů vodních děl.
- Zákon č. 254/2001 Sb. o vodách
- Zákon č. 274/2001 Sb. o vodovodech a kanalizacích.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Ján Regenda, Ph.D.  
Ústav akvakultury a ochrany vod


Konzultant bakalářské práce: Ing. Tomáš Fuka, CSc.

Datum zadání bakalářské práce: 5. ledna 2018

Termín odevzdání bakalářské práce: 4. května 2018

  
prof. Ing. Pavel Kozák, Ph.D.  
děkan

L.S.

  
doc. Ing. Jan Mráz, Ph.D.  
ředitel

V Českých Budějovicích dne 30. ledna 2018

## Obsah

1. Úvod .....	9
2. Literární rešerše .....	11
2.1. Požadavky vodohospodářské legislativy v oblasti čištění odpadních vod .....	11
2.2. Produkce odpadů z povrchových úprav .....	15
2.3 Vznik a množství odpadních vod v linkách povrchových úprav kovů .....	18
2.3.1. Koncentrované odpadní vody .....	18
2.3.2. Oplachové odpadní vody .....	19
2.3.3. Oplachová technika a způsoby oplachu .....	19
2.3.3.1. Oplach ponorem .....	20
2.3.3.2. Oplach postřikem .....	20
2.3.4. Druhy oplachu .....	20
2.3.4.1. Ekonomický oplach – úsporný .....	20
2.3.4.2. Retenční oplach .....	21
2.3.4.3. Průtočný oplach protiproudý .....	21
2.4. Rozdělení odpadních vod podle druhu závadných látek .....	21
2.4.1. Alkalicko – kyselé odpadní vody s obsahem kovů .....	22
2.4.2. Odpadní vody s obsahem chromu v šestém oxidačním stupni ( $\text{Cr}^{6+}$ ) .....	23
2.4.3. Odpadní vody s obsahem kyanidů .....	23
2.4.4. Odpadní vody s obsahem ropných látek .....	23
2.4.5. Odpadní vody s obsahem komplexotvorných látek .....	24
2.4.6. Odpadních vod s obsahem fluoridů .....	24
2.4.7. Odpadní vody s obsahem amoniaku .....	24
2.4.8. Odpadní vody s obsahem dispergovaných látek .....	24
2.4.9. Odpadní vody s obsahem dusitanů .....	25
2.5. Používané systémy čištění odpadních vod z povrchových úprav .....	25
2.5.1. Odstavné čištění odpadních vod .....	25
2.5.2. Průtočný systém čištění odpadních vod .....	26
2.5.3. Biologické dočišťování .....	27
2.6. Technologie zpracování odpadních vod v systému děleného vodního hospodářství .....	28
2.6.1. Zpracování alkalicko – kyselých odpadních vod s obsahem kovů .....	28
2.6.2. Zpracování odpadních vod s obsahem chromu ( $\text{Cr}^{6+}$ ) .....	31
2.6.3. Zpracování odpadních vod s obsahem kyanidů .....	32
2.6.4. Zpracování odpadních vod s obsahem dispergovaných látek .....	34
2.6.5. Zpracování odpadních vod s obsahem ropných látek .....	34

2.6.6. Zpracování odpadních vod s obsahem fluoridů .....	36
2.6.7. Zpracování odpadních vod s obsahem amoniaku .....	37
2.6.8. Zpracování odpadních vod s obsahem dusitanů.....	38
2.6.9. Zpracování odpadních vod s obsahem komplexotvorných látek .....	39
2.6.9.1. Srážecí metody .....	39
2.6.9.2. Redukční metody.....	40
2.6.9.3. Oxidační metody .....	40
2.6.9.4. Využití iontoměničů.....	40
2.6.10. Dočištění odpadních vod na iontoměničové stanici.....	41
2.6.11. Kalové hospodářství.....	42
2.7. Možnosti minimalizace produkce odpadů z operací povrchových úprav .....	43
2.7.1. Zásahy v oplachovém systému .....	44
2.7.2. Regenerace funkčních lázní .....	44
2.7.3. Dělení odpadních vod.....	45
2.7.4. Sdružené operace.....	45
2.7.5. Násobné využití oplachové vody .....	46
2.8. Charakteristika společnosti PRYM CONSUMER CZ, s.r.o. ....	46
2.8.1. Popis galvanické linky .....	46
2.8.1.1. Elektrolytické odmašťování .....	47
2.8.1.2. Aktivace povrchu (dekapování) .....	48
2.8.1.3. Chemické leštění .....	48
2.8.1.4. Elektrochemické niklování.....	48
2.8.1.5. Pasivace povrchu.....	49
2.8.1.6. Odpadní vody generované galvanickou linkou.....	49
2.9. Neutralizační stanice ve společnosti PRYM CONSUMER CZ s.r.o. ....	50
2.9.1. Čistící linka kyselých a alkalických odpadních vod .....	51
2.9.2. Čistící linka odpadních vod z procesu pasivace.....	52
2.9.3. Čistící linka odpadních vod z procesů chemického odhrotování .....	53
2.9.2. Kalové hospodářství.....	53
2.9.3. Přečerpávací stanice odpadních vod .....	54
2.9.4. Uložení chemikálií .....	55
3. Metodika.....	56
3.1. Odběr vzorku.....	56
3.1.1. Chemická analýza odebraných vzorků.....	57
3.2. Výpočet materiálové bilance .....	58
3.3. Návrh systému přečerpávání dvoustupňového ekonomického oplachu .....	60
3.3.1. Technologický výpočet .....	60

3.3.2. Situační výkres čerpacího zařízení .....	61
4. Výsledky.....	62
4.1. Posouzení účinnosti čištění neutralizační stanice před návrhem optimalizace ....	62
4.1.1. Čistící linka kyselých a alkalických odpadních vod .....	62
4.1.2. Čistící linka odpadních vod z procesu pasivace.....	64
4.1.3. Čistící linka odpadních vod z procesu chemického odhrotování .....	65
4.2. Jakost odváděných odpadních vod před návrhem optimalizace .....	67
4.2.1. Hmotnostní koncentrace iontu $\text{Ni}^{2+}$ .....	67
4.2.3. Hmotnostní koncentrace iontu $\text{F}^-$ .....	68
4.2.3. Hmotnostní koncentrace NL (nerozpuštěné látky).....	69
4.2.4. Hodnota pH .....	70
4.2.5. Hmotnostní koncentrace RAS (rozpuštěné anorganické sloučeniny) .....	71
4.3. Navracení dvoustupňového ekonomického oplachu do galvanické lázně .....	72
4.3.1. Přínosy v neutralizační stanici.....	72
4.3.2. Přínosy v dílně povrchových úprav.....	73
5. Diskuse .....	74
5.1. Návrh optimalizace .....	78
5.1.2. Čistící linka odpadních vod z procesu pasivace.....	78
5.1.3. Čistící linka odpadních vod z procesů chemického odhrotování a omílání ..	79
5.1.4. Navracení ekonomického oplachu .....	79
6. Závěr.....	81
7. Seznam literatury.....	84
8. Přílohy .....	91
9. Abstrakt .....	111
10. Abstract .....	113



## 1. Úvod

Ve své bakalářské práci jsem se zabýval posouzením stavu a následným návrhem optimalizace technologie neutralizační stanice ve výrobní společnosti PRYM CONSUMER CZ s. r. o., která se zaměřuje na výrobu ručních šicích jehel, špendlíků a automatickou montáž konektorů pro automobilový elektrotechnický sektor. V konečné fázi výroby jsou ruční šicí jehly a špendlíky postoupeny na galvanickou linku k elektrolytickému pokovení. Z této výrobní operace vznikají odpadní vody, které před vypuštěním do městské kanalizace vyžadují předčištění na interní čistírně odpadních vod/neutralizační stanici.

Hlavní cíle práce:

- 1) Zpracování přehledu dosavadních publikovaných poznatků z oblasti čištění odpadních vod vznikajících ve výrobních procesech povrchových úprav kovů.
- 2) Revize aktuálního stavu technologie galvanické linky a interní čistírny odpadních vod ve vybrané provozovně.
- 3) Charakteristika jednotlivých výrobních operací galvanické linky, v souvislosti s výskytem znečišťujících látek emitovaných do odpadních vod.
- 4) Monitoring odpadních vod v rozsahu ukazatelů stanovených v dodatku ke smlouvě uzavřené mezi provozovatelem příslušné kanalizace a společností PRYM CONSUMER CZ s. r. o.
- 5) Vyhodnocení výsledků, zhotovení tabulek a grafů
- 6) Návrh optimalizace do výše finančního limitu, stanoveným investorem PRYM CONSUMER CZ s. r. o.

V teoretické části je uveden výčet současně platné legislativy z oblasti čištění odpadních vod a nejběžnější postupy jejich čištění, které jsou závislé na druhovém zastoupení a formě výskytu přítomných znečišťujících látek. Rozhodující vliv má také investiční náročnost technologie a požadovaná úroveň vyčištění odpadní vody. Praktická část obsahuje výsledky měření, které jsou konfrontovány s teoretickými

poznatky. Informace jsou prezentovány v takové podobě, aby nebylo vyzraženo podnikové/technologické tajemství společnosti PRYM CONSUMER CZ s. r. o.

Podnětem k vypracování bakalářské práce na dané téma, mi byla vlastní zkušenost ze zaměstnání a zájem o obor čištění odpadních vod. Přeji si, aby tato práce, byla pro naši fakultu přínosem a podnítila i u dalších studentů hlubší zájem o tuto problematiku.

## 2. Literární rešerše

### 2.1. Požadavky vodohospodářské legislativy v oblasti čištění odpadních vod

Hlavním cílem vodohospodářské legislativy je vytvářet soubor opatření směřujících k ochraně a racionálnímu využívání omezených vodních zdrojů České republiky. Tento soubor opatření vede k trvale udržitelnému rozvoji v oblasti vod, který uvádí v soulad hospodářský a společenský pokrok s plnohodnotným zachováním životního prostředí pro budoucí generace (MŽP ČR, 2019).

Kompetence vodního hospodářství podléhá vodnímu právu, které je součástí správního práva a práva životního prostředí (Strnad a kol., 2015).

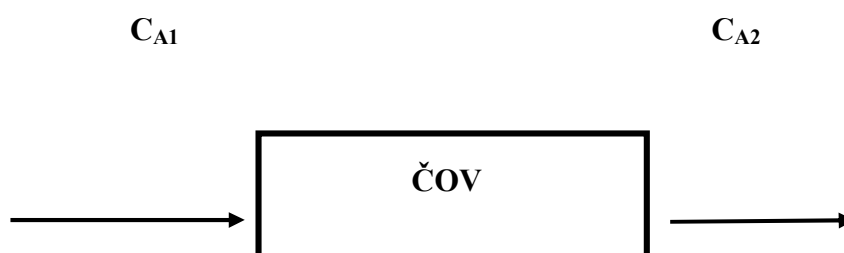
V současné době veškerá legislativa vodního hospodářství vychází ze **zákona č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon)**. Tento zákon ukládá a upravuje základní povinnosti při nakládání s povrchovými a podzemními vodami za účelem jejich hospodárného využívání, zachování i zlepšení jejich jakosti. Zároveň stanovuje povinnost producentům odpadních vod tyto vody čistit za využití nejlepších současně dostupných technik, technologií – tzv. BAT (Best Available Technique) a systému děleného vodního hospodářství.

Pro účely vodního zákona je v § 38 odst. 1 vymezena právní definice odpadních vod, kterou se rozumí: *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 těchto staveb, zařízení nebo dopravních prostředků odtékající, pokud mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod. Odpadní vody jsou i průsakové vody z odkališť, s výjimkou vod, které jsou zpětně využívány pro vlastní potřebu organizace, a vod, které odtékají do vod důlních, a dále jsou odpadními vodami průsakové vody ze skládek odpadu.* Obecně můžeme říci, že odpadními vodami jsou veškeré vody, které mají lidskou činností pozměněné fyzikálně – chemické vlastnosti a jako takové mohou ohrozit přirozenou kvalitu povrchových a podzemních vod. V pochybnostech o tom, zda se jedná o odpadní vody, rozhoduje vodoprávní úřad.

Podle § 9 odst. 2 vodního zákona se povolení k vypouštění odpadních do vod povrchových nebo podzemních nemůže vydat na dobu delší než 10 let. V případech, kdy jsou vypouštěny odpadní vody s nebezpečnými nebo se zvláště nebezpečnými látkami, nemůže být povolení vydáno na dobu delší než 4 roky. Standardy zbytkového

znečištění k vypouštění vyčištěných a předčištěných odpadních vod jsou dány v následujících vyhláškách a předpisech.

Vypouštění odpadních vod do vod povrchových podléhá **nařízením vlády č. 401/2015 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech**. V příloze č. 1 v tomto nařízení, jsou pro výše uvedené druhy odpadních vod stanoveny standardy přípustného znečištění ve formě emitovaných zbytkových koncentrací škodlivin. Vodoprávní úřad na jejich základě stanoví zbytkové emisní limity ve vypouštěných odpadních vodách. Obecně mohou být emisní limity stanoveny přísněji, než jsou doporučované emisní standardy, vyžaduje – li to dosažení jakostních cílů povrchových vod. Emisní standardy pro průmyslové odpadní vody a odpadní vody s obsahem zvláště nebezpečných látek jsou vyjádřeny v hmotnostní koncentraci ( $\text{mg.l}^{-1}$ ), jako hodnota (p) a (m). Hodnota (p) udává přípustnou hmotnostní koncentraci znečištění a (m) maximální hmotnostní koncentraci znečištění, která nesmí být překročena. Emisní standardy pro splaškové odpadní vody a městské odpadní vody se vyjadřují stejně jako v předešlém případě v hmotnostní koncentraci ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) nebo v účinnosti procesu čištění odpadních vod (%). Účinnost procesu čištění  $E$  [%] je definována jako poměr mezi odstraněnou koncentrací znečišťující složky (rozdíl mezi koncentrací na vstupu a výstupu ze systému) a koncentrací složky vstupující do systému.



Účinnost odstraňování složky A v systému čistírny odpadních vod (ČOV) se pak vypočítá podle vzorce č. 1:

$$E_A = \frac{C_{A1} - C_{A2}}{C_{A1}} * 100 [\%] \quad (1)$$

kde  $C_{A1}$  je hmotnostní koncentrace složky A na vstupu do systému v  $\text{mg.l}^{-1}$

a  $C_{A2}$  je hmotnostní koncentrace složky A na výstupu ze systému v  $\text{mg.l}^{-1}$ .

Přípustné znečištění odpadních vod vypouštěných do vod podzemních řeší **nařízení vlády č. 57/2016 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění odpadních vod a náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod podzemních**. Pro průmyslové odpadní vody toto řešení však nepřipadá v úvahu.

Odvádění odpadních vod do kanalizace upravuje **zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích)**. Tento zákon kromě základních výčtů pojmů, upravuje právní vztahy mezi vlastníky vodovodů a kanalizací, jejich provozovateli a subjekty využívajícími služeb vodovodů a kanalizací.

Vypouštění odpadních vod s obsahem zvláště nebezpečných látek do kanalizace (§ 16 vodního zákona) povolují podle § 106 odst. 1 vodního zákona obecní úřady obcí s rozšířenou působností. Producent je povinen v souladu s vydaným povolením měřit míru znečištění a objem vypouštěných odpadních vod. Výsledky měření evidovat a předávat vodoprávnímu úřadu, který povolení vydal.

Vypouštění odpadních vod s obsahem nebezpečných látek a odpadních vod, které k dodržení nejvyšší míry znečištění podle kanalizačního řádu vyžadují předchozí čištění (§ 18 odst. 3, zákona o vodovodech a kanalizacích), povolují provozovatelé veřejné kanalizace (rozhodnutí vodoprávního úřadu je v této věci nadbytečné). Bližší podmínky k odvádění těchto vod se doplňují v dodatku ke smlouvě, mezi provozovateli a subjekty využívajícími vodohospodářských služeb. Subjekt se tím zavazuje k vypouštění odpadních vod v množství a do výše limitů stanovených tímto dodatkem.

V současné době nesmějí být odváděny odpadní vody do vod povrchových, podzemních a do veřejné kanalizace nezakončené ČOV, bez náležitého předčištění a bez povolení vodoprávního úřadu, dle **zákon č. 254/2001 Sb., o vodách** a **zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích**.

Náležitosti žádostí o povolení k nakládání s vodami jsou uvedeny ve **vyhlášce č. 432/2001 Sb., o dokladech žádosti o rozhodnutí nebo vyjádření a o náležitostech povolení, souhlasů a vyjádření vodoprávního úřadu**. Právnícká nebo fyzická osoba, která usiluje o vypouštění odpadních vod do vod povrchových nebo se záměrem provozovat čistírnu odpadních vod, musí mít platné povolení vodoprávního úřadu.

Podmínkou pro získání povolení je podání žádosti na předepsaném formuláři, které jsou součástí této vyhlášky.

**Vyhláška č. 216/2011Sb. o náležitostech manipulačních řádů a provozních řádů vodních děl.** Uživatel nebo vlastník čistírny odpadních vod, má povinnost zpracovat provozní řád vodního díla, který musí splňovat obsahové náležitosti dle této vyhlášky. Provozní řád vodního díla je soubor zásad, pokynů a dokumentace pro obsluhu a údržbu objektů a zařízení vodního díla.

**Vyhláška 450/2005 Sb. o náležitostech nakládání se závadnými látkami a náležitostech havarijního plánu, způsobu a rozsahu hlášení havárií, jejich zneškodňování a odstraňování jejich škodlivých následků.** Právnická nebo fyzická osoba manipulující ve větším množství s nebezpečnými látkami, je povinna zpracovat havarijní plán. Požadavek na zpracování vychází z § 39 odst. 2 písm. a) vodního zákona. Tento písemný dokument definuje pojem havárie, popisuje možné cesty úniku jednotlivých závadných látek, stanovuje podmínky hlášení a způsoby řešení k odstranění havárie. Obsahové náležitosti tohoto dokumentu jsou stanoveny v této vyhlášce.

**Zákon 167/2008 Sb. o předcházení ekologické újmy a o její nápravě a o změně některých zákonů.** Právnická nebo fyzická osoba provozující činnost dle přílohy č. 1 tohoto zákona (čerpání povrchových a podzemních vod, nakládání s nebezpečnými chemickými látkami a přípravky, provozování stacionárního zdroje znečišťování ovzduší ad.), má povinnost předcházet ekologické újmě. Ekologickou újmu na povrchových a podzemních vodách lze chápat jako nepříznivý zásah, který má devastující účinek na ekologický, chemický nebo množství stav vod.

**Nařízení vlády 295/2011 Sb. o způsobu hodnocení rizik ekologické újmy a bližších podmínkách finančního zajištění.** Tento právní předpis popisuje postup pro hodnocení rizik ekologické újmy. Uděluje subjektům povinnost si vytvořit finanční zajištění (např. bankovní záruka, pojištění), pro odstranění ekologické újmy.

Z procesu čištění odpadních vod vznikají pevné a kapalné odpady, jejichž odstraňování, shromažďování a skladování řeší **zákon č. 185/2001 Sb. o odpadech a o změně některých dalších zákonů.** Původce odpadu je povinen odpad dle druhu třídít,

řádně popisovat a přiřazovat mu odpovídající katalogové číslo. Postup pro zařazování odpadu z katalogu odpadů upravuje **vyhláška č. 93/2016 Sb. o katalogu odpadu**.

**Technická norma ČSN 75 6505 (08/1991) zneškodňování odpadních vod z povrchových úprav kovů a plastů** Obsah normy zahrnuje zásady realizace, navrhování a provozu zařízení pro zneškodňování odpadních vod z povrchových úprav kovů, plastů a jiných materiálů. Z galvanických či bezproudových pokovovacích procesů. V případech, kdy odpadní vody obsahují ropné látky, postupuje se dle normy **ČSN 75 6551 (01/2009) odvádění a čištění odpadních vod s obsahem ropných látek**.

## **2.2. Produkce odpadů z povrchových úprav**

V současné době jsou kladeny vysoké nároky na funkční a estetické zpracování výrobků, tedy i na jejich galvanickou úpravu. Aby tyto požadavky byly naplněny, je nutné dbát na vhodný výběr materiálu a jejich kombinace, dodržovat výrobní postupy při přetváření výchozích materiálů v hotový výrobek, a v neposlední řadě volit vhodnou mezioperační a konečnou úpravu povrchu (Kreibich, 1999; Müller, 2003).

Smyslem všech povrchových úprav je dotvářet vhodným technologickým opatřením zkvalitnění a povrchovou odolnost výchozích materiálů, polotvarů a výrobků (Bartl a Mudroch, 1957; Kreibich a Hoch, 1991; Kreibich, 1999).

Bartl a Mudroch (1957) uvádí rozdělení úprav povrchů polotvarů a výrobků dle účelu použití na:

1. ochrana proti korozi
2. ochrana proti opotřebení
3. dosažení určitého vzhledu výrobku
4. dosažení speciálních vlastností výrobku (zhoršení nebo zlepšení elektrické vodivosti, zvýšení odolnosti, světelná odrazivost ad.)
5. předběžná úprava, před nanesením ochranného povlaku (broušení, otryskávání, odmašťování, moření, chemické a elektrochemické leštění ad.)

Nejběžnějším účelem povrchové úpravy je ochrana kovových materiálů proti korozi a opotřebení, při které se má dosáhnout i určitého estetického vzhledu předmětu. Na tuto problematiku je zaměřena převážná část oboru povrchových úprav. Nežádoucí

změny povrchu nebo rozměrů součástí předmětu před účinky koroze a opotřebení nelze zcela potlačit, proto je zaveden pojem přijatelná/povolená rychlost koroze a opotřebení. Při níž je možné daný povrch předmětu dlouhodobě vystavit okolním vlivům prostředí, bez nepříjemných změn jeho užitečných vlastností. Proti nepříjemným změnám se lze zpravidla bránit vytvořením ochranné organické nebo anorganické vrstvy o jiném chemickém složení a fyzikálních vlastnostech, než má podkladový materiál (Kreibich, 1999).

Kreibich (1999) uvádí rozdělení úprav povrchů podle charakteru a způsobu aplikace na:

1. Anorganické povlaky
  - 1.1. Kovové povlaky (elektrolytické, žárové, bezproudové/chemicky vyloučené ad.)
  - 1.2. Nekomové povlaky (pasivování, smaltování, fosfátování ad.)
2. Organické povlaky
  - 2.1. Nátěrové hmoty (vytvořené stříkáním, máčením, elektroforeticky ad.)
  - 2.2. Povlaky z plastů (vytvořené žárovým stříkáním, práškovým stříkáním ad.)
  - 2.3. Povlaky dočasné ochrany (vosky, inhibitory koroze ad.)

Problematika úprav povrchů materiálu je řazena mezi strojírenské obory, přestože většina technologických postupů zahrnuje čistě chemické procesy. Přetvářejí se nejen kovy, ale i některé další druhy materiálů, zejména plasty. Specifickým případem jsou desky plošných spojů (PCB), kde se složité elektronické obvody vytvářejí nanášením kovu na povrch plastu (European Commission, 2006; Freš a kol., 2016). Při úpravách povrchů různých materiálů se používá velká škála chemických látek a směsí (CHLS) s nebezpečnými vlastnostmi. Nejčastěji se jedná o látky pro zdraví člověka škodlivé a toxické, dráždivé, žíravé nebo senzibilní, s různou třídou hořlavosti (zřídka výbušné) a ekotoxické (Kepák, 2005). Stále se také setkáváme s přípravky, které mají karcinogenní účinky, mezi ně patří hojně používané organické rozpouštědlo Tetrachlorethylen [ $C_2Cl_4$ ].

Ze všech uvedených výrobních operací povrchových úprav vznikají nebezpečné odpady v plynném, pevném a kapalném skupenství. Látky v nich obsažené mají přenesené nebo transformované vlastnosti, vycházející z povahy CHLS do nich vstupujících (Kepák, 2005).



Obor galvanotechniky není hlavním zdrojem znečišťování ovzduší, avšak může emitovat lokálně významné plynné a tuhé emise (Kepák, 2005):

1. aerosoly pevných částic Ni, Cr, Cu, Cd, Zn, Al ad.
2. aerosoly plyných částic v podobě Cl<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>, CN<sup>-</sup> ad.
3. těkavé látky z anorganických a organických rozpouštědel
4. prachové částice z tvářeného materiálu, abrazivních a nátěrových směsí, tryskání ad.

Výstupní koncentrace uvedených znečišťujících látek se stanovují akreditovanou metodou a posuzují s tabelárně uloženými emisními limity ve **vyhlášce č. 415/2012 Sb.** *Vyhláška o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší.*

Veškeré kapalně a pevné odpady jsou řazeny dle **vyhlášky č. 93/2016 Sb.** *katalog odpadu*, do 11 skupiny (*Odpady z chemických a povrchových úprav, z povrchových úprav kovů a jiných materiálů a z hydrometalurgie neželezných kovů*). **Zákon č. 185/2001 Sb.** *o odpadech a o změně některých dalších zákonů*, ukládá původcům povinnost tyto odpady dle druhu a kategorie třídit do řádně vybavených a zajištěných shromažďovacích prostředků. Dle § 16 odst. 1 písm. c) zákona o odpadech, odpady předávat pouze oprávněným osobám ke sběru a výkupu odpadů. Vzniku odpadů předcházet a jejich množství minimalizovat. Vhodnými technickými prostředky zabránit vniknutí odpadů do životního prostředí a tím eliminovat jeho ohrožení nebo poškození. V příloze č. 1 je tabelární výčet odpadů z chemických a povrchových úprav, z povrchových úprav kovů a jiných materiálů a z hydrometalurgie neželezných kovů.

Kapalné odpady obsahující sloučeniny těžkých kovů, organických látek, solí kyselin, zásad ad., je možné zneškodňovat v podnikové čistírně odpadních vod. Zde jsou tyto vody zneškodňovány dle schváleného provozního řádu čistící stanice a odváděny do kanalizace pro veřejnou potřebu obce. V tomto případě se kapalné odpady legislativně transformují na odpadní vody (§2 odst. 1 písm. a) **zákona č. 185/2001 Sb.** *o odpadech*). Odpadní vody jsou z působnosti zákona o odpadech vyloučeny a to v rozsahu, ve kterém se na ně vztahují právní předpisy **zákon č. 254/2001 Sb.**, *o vodách* a **zákon č. 274/2001 Sb.**, *o vodovodech a kanalizacích*.

## 2.3 Vznik a množství odpadních vod v linkách povrchových úprav kovů

Linky povrchových úprav kovů, generují více jak 50 % odpadních vod z celého kovozapracujícího průmyslu. V těchto odpadních vodách je zastoupeno široké spektrum kontaminujících složek pocházejících jak z funkčních lázní, tak z mezioperačních úprav povrchů. S rozvojem oboru se zásadně mění složení a objem generovaných odpadních vod. Dříve se jednalo o vody převážně znečištěné anorganickými látkami s využíváním nových pomocných přísad v galvanotechnice, významně narůstá i obsah organických látek. Pro projekci procesů čištění je rozhodující časový harmonogram produkce odpadních vod, forma výskytu a druhové zastoupení jednotlivých rozpuštěných či nerozpuštěných znečišťujících látek (Fuka, 1997; Freš a kol., 2016).

Produkcí odpadních vod co do objemu i složení určuje úroveň oplachové techniky. Z tohoto poznatku je nutné při konstrukčním řešení neutralizační stanice a volbě vhodného čistírenského procesu vycházet (Ptáček a kol., 1981; Fuka, 1997; Fuka a Kristofory 2005; Freš a kol., 2016).

Odpadní vody z linek povrchových úprav kovů se dle koncentrace škodlivin dělí na (Freš a kol., 2016):

***Koncentrované odpadní vody***- vyčerpané funkční lázně

***Oplachové odpadní vody***- zředěné funkční lázně v poměru 1:40 – 100

### 2.3.1. Koncentrované odpadní vody

Koncentrované odpadní vody vznikají při vypouštění vyčerpaných galvanických nebo chemických lázní, úsporných oplachů a při likvidaci lázní, v nichž se stahují neadekvátní povlaky. Z úsporných důvodů se dbá, aby k výměně pokovovacích roztoků docházelo v co nejdelších časových intervalech. Při projektování čistíren odpadních vod se s interní likvidací těchto vod, kromě úsporných oplachů nepočítá (Ptáček a kol., 1981; Fuka, 1997; Fuka a Kristofory 2005; Freš a kol., 2016).

Nejčastěji se obnovují lázně chemických předúprav (odmašťování, moření, chemické odhrotování). Podle rozsahu provozu a znečištění povrchu materiálů se tyto roztoky obnovují jednou za měsíc až čtvrt roku (Chocholoušek, 2006; Freš a kol., 2016).

Používají-li se v galvanickém provozu měniče iontů, musejí se do koncentrátů zařadit i odpadní vody z jejich regeneračních procesů (tzv. eluáty) (Freš a kol., 2016).

### 2.3.2. Oplachové odpadní vody

Oplachové lázně generují největší objem odpadních vod. Množství těchto vod je hlavním parametrem při navrhování užité kapacity zdržných a reakčních jímek v podnikové čistírně odpadních vod. Jejich chemické složení je obdobné jako u funkčních lázní, avšak několikanásobně zředěné (Freš a kol., 2016).

V technologickém postupu chemických a elektrochemických úprav je daný výrobek přenášen nad vanovou soustavou linky. Jednotlivé funkční lázně, ve kterých se výrobní operace uskutečňují, jsou oddělené oplachovými systémy. Úkolem oplachů je zabránit přenosu elektrolytů z jedné výrobní operace do druhé. Funkční lázeň ulpěná na povrchu výrobku se oplachem naředí a odvede. Množství funkčního elektrolytu ulpělého na povrchu výrobku se nazývá výnos. Snažíme-li se snížit ekonomické náklady na čištění odpadních vod a spotřebu vody v procesu povrchových úprav, je efektivní minimalizovat výnos z lázní (Fuka a kol., 2013). Jako oplachové medium se především používá destilovaná nebo pitná voda z vodovodního řádu. U pitné vody z vodovodního řádu se mohou jednotlivé chemické ukazatele od technologických požadavků na kvalitu oplachové vody lišit. Z tohoto důvodu není možné pitnou vodu z vodovodního řádu šablonovitě užívat a v některých případech se musí přistoupit k její úpravě (filtrace, záchyt iontu kovu  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$  na měniči iontů ad.) (Franče a kol., 1987; Fuka a kol., 2018).

### 2.3.3. Oplachová technika a způsoby oplachu

Metoda odstranění ulpěných zbytků funkčních lázní pomocí systému oplachů má rozhodující vliv na objemovou produkci a složení odpadních vod. Především se jedná o druh a počet stupňů použitého oplachu. Oplachy se uplatňují v celém procesu povrchové úpravy kovů. Je-li předmět před vlastním pokovením nedostatečně očištěn, dochází ke zhoršení kvality a funkčnosti vyloučeného povlaku. Nedostatečná kvalita vody finálního oplachu, způsobuje na povrchu výrobku vzhledové defekty v podobě skvrn (vysrážené soli). Je proto nutné stanovit, za jakých podmínek lze dosáhnout nejúčinnějšího očištění povrchu předmětu s co nejmenší spotřebou oplachové vody (Fuka a kol., 2013).

Opracované výrobky se mohou po funkční lázni oplachovat různými způsoby. Některé z nich jsou velmi účinné, ale paradoxně ekonomicky neúnosné. V praxi se výrobky oplachují ponorem nebo postřikem (Fuka a kol., 2013).

### **2.3.3.1. Oplach ponorem**

Při této metodě se výrobek na potřebnou dobu ponoří do oplachového media. Oplachové medium a výrobek je bezpodmínečně nutné uvést do vzájemného pohybu. Doba ponoru se určuje výpočtem podle druhu a členitosti povrchu výrobku. Oplach ponorem je universální, lze ho použít pro oplachování výrobků upevněných na závěsech, uložený v koších i bubnech (Fuka a kol., 2013).

### **2.3.3.2. Oplach postřikem**

Při oplachu postřikem se pitná nebo destilovaná voda pod tlakem rovnoměrně rozprašuje na povrch výrobku. Kinetická energie přispívá k rychlejšímu a kvalitnějšímu očištění. Potřebná doba oplachu se reguluje seřízením postřikových trysek (Fuka a kol., 2013). Tato oplachová technika však není universální, je nevhodná pro výrobky s dutinami, dráty a členité výrobky. Především se využívá u velkoobjemových předmětů, které se vyrábějí v malých sériích a pro které se nevyplatí instalovat rozměrné oplachové vany (Fuka a kol., 2013).

### **2.3.4. Druhy oplachu**

Podle způsobu hospodaření s oplachovou vodou a se zachyceným výnosem rozeznáváme tyto druhy oplachů: ekonomický, retenční a průtočný protiproudý oplach.

#### **2.3.4.1. Ekonomický oplach – úsporný**

Jde o neprůtočný typ vanového oplachu, který se zařazuje za funkční lázeň. Tímto oplachem se převážně doplňují ztráty vody v pokovovací lázni způsobené výparem a částečně i vnesené funkční složky elektrolytu. Proto plní své poslání pouze u lázni pracujících za tepla ( $\geq 45$  °C) (Fuka a kol., 2013). Při vhodné aplikaci a optimální teplotě funkční lázně ( $\geq 65$  °C) lze takto zachránit až 75–90% vnesených solí z elektrolytu (European Commission, 2006; Fuka a kol., 2013). Ovšem spolu s vnesenými solemi se zároveň navrací i část podílu nečistot a proto je nutné předřadit odpovídající předúpravu (svíčkový mechanický filtr a filtr s aktivním uhlím) před vstupem do funkční lázně (Fuka a kol., 2013).

U pokovovacích lázní pracujících za studena se nic neodpařuje. Ekonomický oplach zde nemůže plnit svou funkci, pokud nemá jiné využití (rekuperace drahých kovů) nebo

neslouží ke snížení znečištění v odpadní vodě, např. rozpuštěných anorganických sloučenin (dále jen RAS) (Fuka a kol., 2013).

#### **2.3.4.2. Retenční oplach**

Tento vanový neprůtočný oplach je řazen za funkční lázeň, po jeho nasycení vnesenými látkami se nárazově vypustí. V této vaně jsou výrobky oplachovány do doby překročení mezní koncentrace nečistot na jejich povrchu. Kvalita oplachového media se přímo úměrně zhoršuje s přibývajícím koncentrací nečistot (Fuka a kol., 2013).

Aby se neblokoval chod galvanické linky, musí být kubatura oplachové vany navržena tak, aby kapacita vystačila na celou směnu nebo na určitý pracovní úsek. Retenční oplach je zpravidla dvoustupňový (Fuka a kol., 2013).

#### **2.3.4.3. Průtočný oplach protiproudý**

Při tomto systému je zaručen rovnoměrný oplach a nedochází ke zvyšování koncentrace škodlivin jako v neprůtočné oplachové nádrži. Aby se mohly uplatnit výhody průtočného oplachu, tj. rovnoměrná koncentrace v celém objemu oplachovací lázně musí být správně nastaven přítok a odtok. Rovnoměrné koncentrační rozložení lázně lze umocnit jejím mícháním pomocí difuzorů (Fuka a kol., 2013).

Při vícestupňovém oplachu, přitéká oplachové medium pouze do poslední vany a z ní přepadá do předřazeného oplachového stupně (proti technologickému toku výrobku). Z praktických zkušeností se zjistilo, že dvoustupňový protiproudý oplach je nejvýhodnější. Každým stupněm oplachu se posouvá "efekt oplachu" přibližně o jeden řád. To znamená, je-li v prvním stupni oplachová účinnost 10%, bude ve druhém stupni 1%, ve třetím 0,1%, ve čtvrtém 0,01% proti původní koncentraci funkční lázně. Více než čtyřstupňový protiproudý oplach je neekonomický. Jsou-li vyšší nároky na oplach výrobků, volí se jiný způsob oplachování (Fuka a kol., 2013).

Účinnost oplachu závisí rovněž na teplotě media a době oplachování výrobku, ve své podstatě jde o difuzní proces. Doba oplachování je dána taktem linky a nelze ji proto libovolně měnit. V každé soustavě oplachů lze účinek oplachování zvýšit mícháním (například difuzory) (Fuka a kol., 2013).

### **2.4. Rozdělení odpadních vod podle druhu závadných látek**

Vzájemné mísení jednotlivých druhů odpadních vod je možné pouze v určitých případech. Například kyselé roztoky lze mísit s vodami chromovými nebo alkalické

roztoky s vodami kyanidovými. Avšak mísení kyselých roztoků s vodami kyanidovými je naprosto nepřijatelné z důvodu vývinu jedovatého kyanovodíku (HCN) (Ptáček a kol., 1981; Freš a kol., 2016).

Při  $\text{pH} > 9,5$  se kvantitativně vysráží ionty  $\text{Ni}^{2+}$ , ale vysrážený hydroxid hlinitý se bude rozpouštět. V oblasti  $\text{pH} < 7$  se kvantitativně vysráží ion  $\text{Al}^{3+}$ , ale ion  $\text{Ni}^{2+}$  zůstává v roztoku. Rozdělení odpadních vod podle převažující znečišťující složky je pro účinnost čištění a bezpečnost práce naprosto nezbytné (Ptáček a kol., 1981). Autoři Ptáček a kol. (1981), Fuka (1997), Fuka (2008), Fuka a Kristofory (2005), Freš a kol. (2016) uvádějí dělení odpadních vod z povrchových úprav do následujících skupin:

1. Vody kyselé a zásadité případně s obsahem těžkých kovů
2. Vody s obsahem  $\text{Cr}^{6+}$
3. Vody s obsahem  $\text{CN}^-$
4. Vody s obsahem dispergovaných látek
5. Vody s obsahem tuků a olejů (emulsní odpadní vody)
6. Vody s obsahem fluoridů
7. Vody s obsahem amoniaku
8. Vody s obsahem ( $\text{NO}_2^-$ )
9. Vody s obsahem komplexotvorných látek

#### **2.4.1. Alkalicko – kyselé odpadní vody s obsahem kovů**

Odpadní vody kyselé a alkalické lze odvádět společně, přičemž rozdílná hodnota  $\text{pH}$  se využívá k jejich vzájemné neutralizaci (Šolín a Ptáček, 1965). Obvykle převažují kyselé odpadní vody, které vznikají při moření v kyselinách a kyselých pokovovacích procesech (niklování, mědění, zinkování, kadmiování, chromování ad.) (Ptáček a kol., 1981; Fuka a Kristofory, 2005). Obsahují kromě volných kyselin i soli příslušných kovů. Oplachové vody se vyznačují hodnotu  $\text{pH}$  1,5–4,0, obsah kyselin a kovových solí dosahuje až  $500 \text{ mg.l}^{-1}$ . Využití mořící lázně obsahují až  $50 \text{ g.l}^{-1}$  volných kyselin a  $150 \text{ g.l}^{-1}$  kovových solí (Freš a kol., 2016).

Alkalické odpadní vody především přitékají z procesů odmašťování a z některých procesů moření kovů v alkalických roztocích (hliníku, lehkých slitin, zinku). Oplachové vody se vyznačují hodnotou  $\text{pH}$  9,5–12,5, obsah rozpuštěných kovů je řádově obdobný jako v kyselých odpadních vodách (Freš a kol., 2016).

#### **2.4.2. Odpadní vody s obsahem chromu v šestém oxidačním stupni ( $\text{Cr}^{6+}$ )**

Chromové odpadní vody obsahují chrom v šestém oxidačním stupni, který se při běžných neutralizačních procesech nevysráží (v alkalickém prostředí vytváří rozpustné chromany) a musí být nejdříve redukován na chrom trojmocný (Ptáček a kol., 1981; Fuka, 1997; European Commission, 2006; Freš a kol., 2016). Tento druh odpadních vod vzniká v procesech eloxování, chromátování, dekorativního i tvrdého chromování, pasivaci po fosfátování, moření tištěných spojů ad. (Kristofory a kol., 2005). Vody jsou kyselé s hodnotou pH 2,5–5, obsah chromu v šestém oxidačním stupni v oplachové vodě se pohybuje v rozmezí hodnot 40–90  $\text{mg.l}^{-1}$ . Koncentrované lázně obsahují až 300  $\text{g.l}^{-1}$  oxidu chromového (Ptáček a kol., 1981; Fuka, 1997; Freš a kol., 2016)

#### **2.4.3. Odpadní vody s obsahem kyanidů**

Tento druh odpadních vod vzniká v alkalicko–kyanidových pokovovacích procesech (kyanidové zinkování, kadmiování, mosazení, mědění, stříbření a zlacení) a při kyanidovém odmašťování. Koncentrace oplachových vod velmi kolísá, je závislá na oplachové technice, výnosu elektrolytu z lázní, složení galvanických lázní a jiných činitelích. V některých případech může být koncentrace kyanidů v oplachových vodách pod 10  $\text{mg.l}^{-1}$ , ale vyskytují se i hodnoty okolo 1000  $\text{mg.l}^{-1}$ . Koncentrace kyanidů ve vyčerpaných funkčních lázních dosahuje až 100  $\text{g.l}^{-1}$  s pH v rozmezí hodnot 9,0–11 (Ptáček a kol., 1981; Fuka, 1997; Freš a kol., 2016). Uvedené obsahy kyanidů jsou doprovázeny v odpovídající koncentraci příslušnými ionty kovů (podle druhu pokovovacího procesu) (Fuka, 1997; Freš a kol., 2016).

#### **2.4.4. Odpadní vody s obsahem ropných látek**

Provozy povrchových úprav jsou významnými producenty odpadních vod tohoto druhu. V mezioperačních obráběcích procesech (sekání, soustružení, tažení, válcování ad.) přetváření materiálů v hotový výrobek, ulpívají na površích dílců provozní kapaliny (Kreibich, 1999; Němec a kol., 2011). Převážně jde o emulzní přípravky na olejové bázi, které podle účelu použití obsahují celou řadu dalších látek, jako jsou prostředky potlačující pěnění, protikorozní přísady, emulgátory a stabilizátory (Freš a kol., 2016). Před konečnou chemickou nebo elektrochemickou povrchovou úpravou se musí výrobek chemickými postupy důkladně odmastit (Kreibich, 1999). Odstraněná mastnota se buď shlukuje na hladině odmašťovací lázně (tzv. deemulgační systém) nebo zůstává emulgována v lázni. Odmašťovací roztok se stává bohatou směsí různých látek, kromě

ropných emulzí jsou zde přítomně prachové částice, pasivační vosky a základní funkční složky odmašťovací lázně (křemičitany, boritany, fosforečnany, uhličitanu alkalických kovů, hydroxidy a anionaktivní nebo neionaktivní tenzidy). Po ukončení operace hrubého odmašťování se vzniklé odpadní vody předávají k likvidaci (Ptáček a kol., 1981; Fuka, 1997; Freš a kol., 2016).

#### **2.4.5. Odpadní vody s obsahem komplexotvorných látek**

Odpadní vody s obsahem komplexotvorných látek vznikají v procesech galvanického pokovování, odmašťování, leptání desek plošných spojů, bezproudém mědění ad. (European Commission, 2006). Jejich závadnost především způsobují polykondenzované fosfáty, amonné sloučeniny (fluorid amonný, persíran amonný ad.), organické kyseliny (kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA), vinná, citronová, nitriloctová (NTA), nitrilová ad.), toxické kovy a jiné chemikálie z účelové výroby. Komplexotvorné látky samy osobě představují znečištění, které způsobuje obtíže v účinném odstranění těžkých kovů (Ptáček a kol., 1981; Franče, 1993; Fuka, 1997; Freš a kol., 2016).

#### **2.4.6. Odpadních vod s obsahem fluoridů**

Odpadní vody s obsahem fluoridů vznikají v galvanických provozech používající fluoroboritanové niklovací lázně, fluorovodíkové odhrotovací lázně ad. Jelikož fluoridy tvoří poměrně rozpustné sloučeniny, vyžadují odpadní vody s tímto znečištěním oddělený přístup čištění (Ptáček a kol., 1981; Fuka, 1997; Freš a kol., 2016).

#### **2.4.7. Odpadní vody s obsahem amoniaku**

Amonné ionty jsou součástí vodící soli ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) u slabě kyselých pokovovacích lázní (elektrolytické zinkování, niklování ad.) nebo součástí leptacích přísad u funkčních roztoků povrchových předúprav. V současné době je snaha amonné ionty nahrazovat jinými bázemi z důvodu obtíží s následným čištěním odpadních vod (Fuka, 1997; Freš a kol., 2016).

#### **2.4.8. Odpadní vody s obsahem dispergovaných látek**

Odpadní vody s obsahem dispergovaných látek především vznikají v mezioperačních obráběcích procesech (omílání, broušení, pískování, válcování a kalení). Při přetváření materiálů v hotový výrobek ulpívají na površích dílců drobné



nečistoty. Tyto nečistoty postupně přecházejí v podobě nerozpustných látek do odpadních vod (Fuka, 1997; Freš a kol., 2016).

#### **2.4.9. Odpadní vody s obsahem dusitanů**

Odpadní vody s obsahem dusitanů jsou především generovány z procesů tepelných úprav (popouštění a kalení) a povrchových úprav kovových předmětů chemickým černěním (Ruml, 1984; Fuka, 1997).

### **2.5. Používané systémy čištění odpadních vod z povrchových úprav**

K zneškodnění odpadních vod z povrchových úprav se využívají průmyslové čistírny odpadních vod (tzv. neutralizační stanice). Neutralizační stanice jsou zařízení vybavená technologií pro likvidaci specifického znečištění. V současné době převládají čistící systémy odstavného typu a automatické průtočné stanice s oddělenou likvidací odpadních vod. Tyto systémy mohou být vhodně kombinovány za účelem zvýšení účinnosti čištění (Ptáček a kol., 1981; Franče, 1993; Freš a kol., 2016).

#### **2.5.1. Odstavné čištění odpadních vod**

Při odstavném způsobu čištění jsou k dispozici nejméně dvě reakční nádrže (reaktory). Do jedné z nich odpadní vody natékají a ve druhé se provádí zneškodnění. Objem nádrže musí být tak velký, aby mohla pojmout přítok odpadních vod za celý pracovní cyklus i s určitou rezervou pro případ kolísání přítoku odpadních vod během dne. Pracovní cyklus se skládá z doby potřebné k promíchání obsahu nádrže, odběru vzorku a provedení analýzy surových odpadních vod, dávkování činidel, rozmíchání činidel v upravované odpadní vodě, průběhu reakce a doby potřebné pro analytickou kontrolu upravených odpadních vod. Po celý pracovní cyklus přitékají odpadní vody do druhé reakční nádrže (Ptáček a kol., 1981; Franče, 1993; Freš a kol., 2016).

Pro plynulejší odtok upravených odpadních vod z čistící stanice je třeba, aby pracovní cyklus byl delší než cyklus náplustný. V tomto případě je vhodnější instalace nejméně tří reakčních nádrží. Tento počet zajistí pružnější provoz zneškodňovací linky a podle potřeby umožní prodloužit dobu reakce (úpravu odpadních vod). Odstavný systém je vhodný pro nižší produkci odpadních vod a to přibližně do  $1-3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  (Ptáček a kol., 1981).

Velikost reakčních nádrží se obvykle volí podle doby trvání pracovních cyklů (Ptáček a kol., 1981), které jsou:

1. pro kyanidové odpadní vody 2 až 4 h
2. pro chromové odpadní vody 0,4 až 2 h
3. pro kyselé a alkalycké vody 1 až 8 h

Při stanovení délky cyklu se přihlíží především ke složení odpadních vod, konkrétním vodohospodářským podmínkám a celkové kapacitě neutralizační stanice (Ptáček a kol., 1981; Freš a kol., 2016).

### **2.5.2. Průtočný systém čištění odpadních vod**

Uplatnění průtočného systému je výhodné v provozech s vyšší produkcí odpadních vod a to  $>2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Proces čištění probíhá plynule za nepřerušovaného přítoku a odtoku. Složení odpadních vod musí umožňovat dostatečně rychlý neutralizačně - srážecí reakční průběh. Pro odpadní vody, které obsahují obtížně oddělitelné škodliviny (stabilní kyanidové komplexy ad.) se zpravidla navrhuje dodatečné zdržné jímky k doběhu chemických reakcí. Kolísání složení a množství odpadních vod vyžaduje speciálních analytických metod sledování, kterými lze kvantitativně stanovit obsah závadných látek v co nejkratší době. Tento požadavek splňují elektrochemické metody, umožňující změřit koncentraci dané toxické látky v intervale 1 s. Nejčastěji se uplatňují metody měření založené na redoxně oxidačním potencionálu, potenciometrii a elektrometrickém měření hodnoty pH (Ptáček a kol., 1981; Franče, 1993; Freš a kol., 2016).

Průtočný způsob čištění využívá principu odměrné analýzy. Roztok činidla použitý pro čištění odpadních vod se dávkuje periodicky a to buď postupným přidáváním stále stejného množství činidla, nebo se množství činidla mění v závislosti na koncentraci toxické látky. Mezi každým dávkováním je nutné stanovit aktuální koncentraci zneškodňované látky a činidla. Časový interval mezi dávkou a stanovením koncentrace je závislý na rychlosti dané chemické reakce, rychlosti snímání signálu, fyzikálních faktorech (difuze, míchání ad.) (Ptáček a kol., 1981; Freš a kol., 2016).

Z výše uvedeného je zřejmé, že tento systém vyžaduje plně automatické řízení s množným zásahem obsluhy. Automatickou průtočnou stanicí lze přetížit po stránce

množství a koncentrace odpadních vod pouze v ojedinělých případech. Průtočný způsob čištění je technicky náročný systém, který vyžaduje odborný dohled.

V průtočných systémech se zcela nedaří zneškodnit některé stabilní látky (stabilní kyanidové komplexy kovů ad.), je pro vody s obsahem zvláště toxických či nebezpečných látek používán přerušovaný způsob čištění odpadních vod (Ptáček a kol., 1981; Freš a kol., 2016).

Přerušovaný způsob čištění se odlišuje od průtočného tím, že se odpadní vody převedou do akumulární nádrže a následně čerpají do reakční nádrže, kde je provedena úprava. Tento systém zaručuje vyšší kontrolu nad přitékající surovou odpadní vodou, průběhem čištění a dává potřebný reakční čas. Proces čištění probíhá plynule za nepřerušovaného přítoku a odtoku odpadních vod a je řízen v automatickém režimu s možným zásahem obsluhy (Ptáček a kol., 1981; Freš a kol., 2016).

### **2.5.3. Biologické dočišťování**

Vyčištěné průmyslové odpadní vody je vhodné před vypuštěním do vod povrchových odvádět k biologickému dočištění na městskou čistírnu odpadních vod (Bindzar a kol., 2009; Dohanýos a Koller, 2011). Organické látky v závislosti na svých vlastnostech se zde odstraňují sorpcí na primárním kalu, vytěsňováním proudem plynu, odvětráním, biodegradací a sorpcí na aktivovaném kalu. V případech, kdy je přebytečný aktivovaný kal a primární kal anaerobně stabilizován, dochází k dalšímu odbourávání organických látek (účinnost v anaerobním prostředí je vyšší než v aerobním) (Franče, 1993).

V biologické čistírně odpadních vod dochází k částečné adsorpci těžkých kovů na primárním a aktivovaném kalu (Franče, 1993). Účinnost adsorpce některých těžkých kovů uvádí tabulka č. 1.

Tabulka č. 1: Účinnost adsorpce těžkých kovů v biologické čistírně odpadních vod (zdroj: Franče, 1993).

<i>Kov</i>	<i>Účinnost (%)</i>
$Pb^{2+}$	70 – 90
$Cd^{2+}$	40 – 90
$Cu^{2+}$	30 – 80
$Zn^{2+}$	50 – 80
$Ni^{2+}$	30 – 60
$Hg^{2+}$	30 – 60
$Cr^{3+}$	20 – 50

## 2.6. Technologie zpracování odpadních vod v systému děleného vodního hospodářství

V následujícím přehledu jsou popsány nejběžnější postupy čištění odpadních vod z povrchových úprav kovů, které jsou především založeny na chemickém srážení, koagulaci, sedimentaci, adsorpci, redukci, oxidaci, elektrodialýze, membránových procesech ad. (Thaci a Gashi, 2019). Zvolená metoda je závislá na požadovaném stupni vyčištění odpadní vody tj. na dosažení určitých zbytkových koncentrací škodlivin v upravené vodě.

### 2.6.1. Zpracování alkalicko – kyselých odpadních vod s obsahem kovů

Alkalické a kyselé odpadní vody s obsahem kovů se zneškodňují neutralizačními a srážecími postupy (Gunatilake, 2015). Při čištění je účelné využít mísení kyselých a alkalických roztoků tak, aby došlo k jejich vzájemné neutralizaci (Freš a kol., 2016).

Rozhodující úlohu zde hraje optimální hodnota pH potřebná k vysrážení kovů na nerozpustné hydroxidy, která závisí na druhu a formě výskytu přítomných iontů těžkých kovů (Ptáček a kol., 1981; Ayres a kol., 1994). Proto se také uváděné optimální hodnoty v různých publikacích mohou značně lišit. Hodnota pH se upravuje nerozpustnými a rozpustnými činidly. V praxi se upřednostňují činidla rozpustná pro jejich okamžitý neutralizační účinek při styku s upravovanou vodou (Ptáček a kol., 1981; Fuka, 1997; Anujkumar a Mansoor, 2017). Velmi důležité je zachovat přesné dávkování, aby si odpadní voda po neutralizaci udržela určitou dobu (průběh reakce) požadovanou hodnotu pH (Barakat, 2011; Freš a kol., 2016).

O výběru neutralizačního činidla rozhodují vlastnosti neutralizovaných kyselin eventuálně hydroxidů, vznikající produkty (charakter a složení kalů), koncentrace neutralizovaných složek (těžké kovy, soli kyselin a hydroxidů, volných kyselin ad.), objem odpadních vod a požadavky na kvalitu vyčištěné vody (Freš a kol., 2016). K separaci kovů z odpadních vod po chemických a elektrochemických procesech se nejčastěji používají tato činidla: hydroxid vápenatý (hydratované vápno) a hydroxid sodný (Ptáček a kol., 1981; Fuka, 1997; Freš a kol., 2016).

Freš a kol. (2016) uvádějí průběh neutralizace jednotlivými činidly, podle chemických rovnic č. 1–4:

**a) Neutralizace hydroxidem vápenatým  $\text{Ca(OH)}_2$**



Me – značí přítomný kov

Teoretická spotřeba hydroxidu vápenatého na vysrážení 1 hmotnostního dílu kovu a optimální hodnota pH při níž dochází k vysrážení kovu, uvádí tabulka č. 2.

Tabulka č. 2: Charakteristika pracovních podmínek pro vysrážení některých kovů (zdroj: Freš a kol., 2016)

<b><i>Kov</i></b>	<b><i>Rozsah pH</i></b>	<b><i>Spotřeba 90% <math>\text{Ca(OH)}_2</math></i></b>
<i><math>\text{Fe}^{2+}</math></i>	<i>5,0 – 7,2</i>	<i>1,47 hmot. dílu</i>
<i><math>\text{Fe}^{3+}</math></i>	<i>1,7 – 4,3</i>	<i>2,11 hmot. dílu</i>
<i><math>\text{Cu}^{2+}</math></i>	<i>5,5 – 8,0</i>	<i>1,28 hmot. dílu</i>
<i><math>\text{Zn}^{2+}</math></i>	<i>6,6 – 10,0</i>	<i>1,25 hmot. dílu</i>
<i><math>\text{Cd}^{2+}</math></i>	<i>8,0 – 10,0</i>	<i>0,73 hmot. dílu</i>
<i><math>\text{Ni}^{2+}</math></i>	<i>6,5 – 9,4</i>	<i>1,40 hmot. dílu</i>
<i><math>\text{Cr}^{3+}</math></i>	<i>4,5 – 7,5</i>	<i>2,34 hmot. dílu</i>

(Poznámka: průmyslově vyráběný hydroxid vápenatý není úplně čistý, proto se počítá s 90 % obsahem účinné složky.)

Vznikající síran vápenatý v přítomnosti kyseliny sírové, svou vysokou specifickou hmotností a krystalickou formou příznivě ovlivňuje vysrážení a sedimentaci vloček

hydroxidů. Vločky hydroxidů kovů jsou zatěžovány a tím se urychluje proces sedimentace (Freš a kol., 2016).

Kaly vzniklé hydroxidem vápenatým jsou poměrně objemné. Obsahují uhličitán vápenatý, síran vápenatý, fosforečnan vápenatý, hydroxidy vysrážených kovů a nerozpustné příměsi (nečistoty), které byly součástí srážecího činidla (Ptáček a kol., 1981; Fuka, 1997; Freš a kol., 2016; Fuka a Růžička, 2017). Hydroxid vápenatý je v praxi nejčastěji používaným srážecím činidlem, vzhledem k jeho nízké pořizovací ceně a dostupnosti ve většině zemí světa. Pro jeho vysokou srážecí účinnost ho lze použít i při počáteční koncentraci kovů převyšující 1000 mg.l<sup>-1</sup> (Barakat, 2011).

### b) Neutralizace hydroxidem sodným NaOH



Me – značí přítomný kov

Teoretická spotřeba hydroxidu sodného na vysrážení 1 hmotnostního dílu kovu a optimální hodnota pH při níž dochází k vysrážení kovu, uvádí tabulka č. 3.

Tabulka č. 3: Charakteristika pracovních podmínek pro vysrážení některých kovů (zdroj: Freš a kol., 2016)

<i>Kov</i>	<i>Rozsah pH</i>	<i>Spotřeba NaOH</i>
<i>Fe<sup>2+</sup></i>	<i>5,0 – 7,2</i>	<i>1,43 hmot. dílu</i>
<i>Fe<sup>3+</sup></i>	<i>1,7 – 4,3</i>	<i>2,15 hmot. dílu</i>
<i>Cu<sup>2+</sup></i>	<i>5,5 – 8,0</i>	<i>1,26 hmot. dílu</i>
<i>Zn<sup>2+</sup></i>	<i>6,6 – 10,0</i>	<i>1,22 hmot. dílu</i>
<i>Cd<sup>2+</sup></i>	<i>8,0 – 10,0</i>	<i>0,71 hmot. dílu</i>
<i>Ni<sup>2+</sup></i>	<i>6,5 – 9,4</i>	<i>1,36 hmot. dílu</i>
<i>Cr<sup>3+</sup></i>	<i>4,5 – 7,5</i>	<i>2,3 hmot. dílu</i>

Při aplikaci hydroxidu sodného vzniká malé množství kalu avšak větší množství rozpustných sloučenin a zneutralizovaná voda obsahuje více solí, což je nežádoucí pro povrchové vody. U této metody mohou vzniknout určité technologické problémy, například při překročení optimální hodnoty pH může dojít u některých kovů (Zn, Al) k opětovnému rozpouštění (remobilizaci) do roztoku. Vzniklé vločky hydroxidů kovů

při použití hydroxidu sodného mají velký povrch a jsou vodnaté, z tohoto důvodu je v porovnání s hydroxidem vápenatým méně příznivý (Freš a kol., 2016). K podpoření shlukování jemných vloček kalu do větších agregátů se používají koagulační a floukulační postupy (Johnson a kol, 2008; Gunatilake, 2015)

Po odseparování kalů z vyčištěné vody se musí upravit pH na optimální hodnotu (kyselinou sírovou nebo chlorovodíkovou) tak aby vyhovovala místně příslušnému kanalizačnímu řádu nebo limitům pro povrchové vody.

### 2.6.2. Zpracování odpadních vod s obsahem chromu ( $\text{Cr}^{6+}$ )

V odpadních vodách z povrchové úpravy kovů se chrom převážně vyskytuje v šestém oxidačním stupni ( $\text{Cr}^{6+}$ ) v podobě oxidu chromového ( $\text{CrO}_3$ ), kyseliny chromové ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) a jejich solí. V menší míře se chrom vyskytuje ve formě trojmocné ( $\text{Cr}^{3+}$ ), například jako síran chromitý ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Soli chromu v šestém oxidačním stupni nelze z odpadních vod odstranit pouhým srážením nebo neutralizací, protože nevytváří málo rozpustné sloučeniny (Freš a kol., 2016). Z tohoto důvodu je třeba přistoupit k dvoustupňovému procesu čištění. Nejprve se šestivalentní chrom zredukuje na trojmocnou formu a ta se následně převede v málo rozpustnou sloučeninu hydroxidu kovu (Fuka, 1997; Freš a kol., 2016; Fuka a Růžička, 2017).

K převedení šestivalentního chromu na trojmocnou formu, se používají silná redukční činidla (disiřičitan sodný, hydrogensiřičitan nebo siřičitan sodný ad.). Nejdůležitější postavení mezi redukčními činidly má disiřičitan disodný ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) nebo siřičitan sodný ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) (Ayres, 1994; Djouider, 2012; Freš a kol., 2016).

Disiřičitan disodným se do reakčních van aplikuje v pevném nebo kapalném skupenství. Vodný roztok disiřičitanu sodného se upravuje na hodnotu pH 6–7, tím se omezí ztráta aktivní složky (oxidu siřičitého) (Fuka, 1997).

Ptáček a kol. (1981) uvádějí průběh redukce chromanů disiřičitanem disodným, podle chemické rovnice 5 a 6:



*(Poznámka: podle stechiometrického výpočtu je na jeden hmotnostní díl ( $\text{Cr}^{6+}$ ) zapotřebí 2,75 hmotnostních dílů disiřičitanu sodného).*

Skutečná spotřeba disiřičitanu sodného je až o 1,2 násobek vyšší, protože část činidla degraduje na rozklad redukovatelných látek přítomných v odpadní vodě. Správnost dávkování činidla lze kontrolovat měřením redoxního potenciálu platinokalomelovým systémem. Reakce probíhá kvantitativně a dostatečně rychle pouze v kyselé oblasti pH 2–3. Její průběh je charakteristický barevnou změnou upravované vody (přechod do modrozeleného zbarvení) (Freš a kol., 2016).

Po redukci šestimocného chromu následuje neutralizace odpadní vody hydroxidem vápenatým do pH 8 až 9 za vzniku hydroxidu chromitého ( $\text{Cr(OH)}_3$ ). Vzniklý kal je modrý nebo modrozelený (Ptáček a kol., 1981; Fuka, 1997; Freš a kol., 2016).

Po odseparování kalů z vyčištěné vody následuje úprava pH na optimální hodnotu (kyselinou sírovou nebo chlorovodíkovou) tak aby vyhovovala místně příslušnému kanalizačnímu řádu nebo limitům pro povrchové vody.

### 2.6.3. Zpracování odpadních vod s obsahem kyanidů

V galvanických provozech se především používají kyanid draselný nebo sodný, ale také zinečnatý, kademnatý, měďný ad. (Freš a kol., 2016). Kyanidy a jejich sloučeniny jsou i při velmi nízkých koncentracích vysoce toxické pro lidský organismus a vodní ekosystém (Hijosa – Valsero a kol., 2013). Toxicita kyanidů závisí na stabilitě daného komplexu, kterou charakterizuje konstanta stability a její převrácená hodnota  $K_d$  (disociační konstanta komplexu) (Fuka, 1997). Disociační konstanty některých komplexních sloučenin kyanidů jsou uvedeny v tabulce č. 4.

Tabulka č. 4: Disociační konstanty některých komplexních kyanidů (zdroj: Fuka, 1997)

<b>Kyanidový komplex</b>	<b>Disociační konstanta</b>
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-36}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$

Zneškodnění kyanidových odpadních vod lze provést buď oxidativní cestou tzv. destrukce kyanidů anebo převedení kyanidů na stabilní komplexní nerozpustné sloučeniny (Fuka, 1997). V praxi se nejčastěji používají oxidační postupy

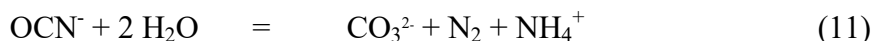
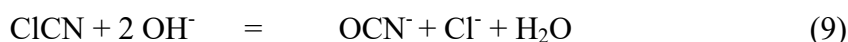


chlornanem sodným, manganistanem, peroxidem, ozónem ad. (Ayres, 1994; Mudliar a kol., 2009; Freš a kol., 2016).

Ptáček a kol. (1981) uvádějí podrobný průběh oxidace kyanidů chlornanem sodným, podle chemických rovnic 8–12.

Reakce probíhá v alkalickém prostředí pH 9–10, ve dvou stupních (Ptáček a kol., 1981; Freš a kol., 2016).

1 stupeň:



2 stupeň:



V prvním reakčním stupni se převádějí kyanidy na kyanatany (OCN). Ve druhém stupni následně probíhá oxidace kyanatanů na neškodné zplodiny  $\text{CO}_2$  a  $\text{N}_2$ . V současné době se od oxidace do druhého stupně postupně ustupuje, vzhledem k nízké toxicitě kyanatanů, které se v kyselém či neutrálním prostředí hydrolyzují (Fuka, 1997).

Časový průběh likvidace kyanidů ve formě komplexu určuje jejich stabilita. Například komplexy Cu, Cd a Zn degradují během krátké doby, za to Ni až po několika hodinách. V případě komplexů Cu a Ni je spotřeba oxidačního činidla vyšší, z důvodu samotné oxidace iontu kovu. Na úplnou oxidaci 1 kg  $\text{CN}^-$  se spotřebuje 6,8 kg  $\text{Cl}_2$ , v přítomnosti Cu spotřeba stoupne až na 7,6 až 7,9 kg a v přítomnosti Ni na 7,8 až 8,1 kg. Určitou nevýhodou chlornanu sodného je poměrně nízký obsah aktivního chloru (cca 15 %), který se dlouhodobým skladováním nadále snižuje (Fuka, 1997).

Po odseparování kalů z vyčištěné vody se musí upravit pH na optimální hodnotu (kyselinou sírovou, chlorovodíkovou nebo hydroxidem sodným) tak aby vyhovovala místně příslušnému kanalizačnímu řádu nebo limitům pro povrchové vody.

#### 2.6.4. Zpracování odpadních vod s obsahem dispergovaných látek

Průmyslové odpadní vody jsou disperzní systém obsahující řadu nerozpuštěných látek organického a anorganického původu. Hrubé nerozpuštěné nečistoty se z odpadní vody odstraňují sedimentačními a filtračními procesy. Disperzní soustavu tvořenou jemnými částicemi je nutné nejdříve destabilizovat v procesu koagulace, aby se podnítilo shlukování drobných částic ve větší filtrovatelné či sedimentovatelné vločky. V případě odpadních vod z povrchových úprav kovů se k těmto účelům používají koagulanty (srážedla) na bázi  $\text{Fe}^{3+}$  ve formě síranu či chloridu železitého nebo hlinitých sloučenin. K odstranění jemně dispergovaných částic se také aplikují separační membrány, kde hnací silou pro filtraci je tlak media (proudícího roztoku) (Dohanýos a Koller, 2011). Podle produkce odpadních vod, charakteristiky přítomné suspenze a požadavků na účinnost separace částic je možné použít mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmózy (Fuka, 1997; Freš a kol., 2016). Podrobnější specifikace membránových postupů jsou uvedeny v tabulce č. 5.

Tabulka č. 5: Charakteristika pracovních podmínek tlakových membránových procesů (zdroj: Freš a kol., 2016)

<i>Proces</i>	<i>Velikost zachycených částic</i>	<i>Tlakový rozdíl</i>	<i>Aplikační rozsah</i>
<i>mikrofiltrace</i>	<i><math>&gt; 0,1 \mu\text{m}</math></i>	<i>100 - 400 kPa</i>	<i>zákal mikroorganismy, ropné látky, koloidní částice</i>
<i>ultrafiltrace</i>	<i>10 – 100 nm</i>	<i>500 – 1000 kPa</i>	<i>rozpustné makromolekuly, bakterie, viry a ropné látky.</i>
<i>nanofiltrace</i>	<i>1– 10 nm</i>	<i>2 – 4 Mpa</i>	<i>vícemocné soli</i>
<i>reverzní osmóza</i>	<i>0,1 – 1 nm</i>	<i>3 – 6 Mpa</i>	<i>odsolování mořské vody demineralizace</i>

#### 2.6.5. Zpracování odpadních vod s obsahem ropných látek

Postup zpracování těchto odpadních vod závisí na formě výskytu ropných látek, zda jsou v emulgovaném či neemulgovaném stavu a stabilitě přítomné emulze. K čištění se používají především fyzikální a chemické čisticí postupy (Fuka, 1997).

Fyzikální metody jsou založené na specifických vlastnostech ropných látek. Tuhy a oleje se vyznačují nízkou měrnou hmotností, hydrofobní povahou a schopností se

shlukovat na hladině (proces analogický sedimentaci) (Fuka, 1997). Dvořák a kol. (1982) uvádí rozdělení fyzikálních čistících postupů, podle způsobu provedení na:

1. Gravitační čistící postupy
2. Sorpční čistící postupy
3. Filtrační čistící postupy

Gravitační odlučování využívá nižší specifické hmotnosti a omezené rozpustnosti ropných uhlovodíků ve vodném roztoku. Za vhodných podmínek vytvořených snížením průtočné rychlosti se ropné produkty shlukují na hladině, odkud mohou být odčerpány nebo adsorbovány. Touto metodou lze pouze odstranit volné a neemulgované ropné látky. Konstrukční řešení gravitační linky závisí na objemovém průtoku a teplotě odpadních vod, koncentraci, hustotě a velikosti olejových částic (Dvořák a kol., 1982).

Sorpce ropných látek tuhými adsorbenty se používá především pro dočištění odpadních vod. Těmito postupy lze odstranit jak neemulgované tak rozpuštěné, případně homogenní kapalně fáze ropných látek. Při adsorpci dochází ke kumulaci adsorbátu (adsorbovaná látka) na povrchu pevného adsorbentu (aktivní uhlí, bentonit, vapex, netkané textilie ad.) Sypké adsorbenty se aplikují na volnou hladinu upravované vody za stálého míchání v reaktoru. Sorbenty z netkané textilie se na volnou hladinu pokládají. Při ustálení adsorpční rovnováhy (koncentrace adsorbátu kolísá kolem jedné hodnoty) se nasycený adsorbent sedimentací nebo přeplavením z upravované vody odloučí. Čistící systém může být konstrukčně řešen jako jednostupňový nebo vícestupňový, při kterém je dosaženo vyšší účinnosti (Dvořák a kol., 1982).

Pro čištění zaolejovaných vod z mycích zařízení a odmašťovacích lázní je vhodná metoda založená na ultrafiltraci roztoku. Filtrační jednotka se zapojuje v uzavřeném okruhu s odmašťovací linkou. Znečištěná kapalina se čerpá přes porézní membránu, kde se zachytí nepolární extrahovatelné látky (retenát) a přefiltrovaná složka (premeát) se navrácí zpět do odmašťovací lázně. Při ultrafiltrační separaci olejové emulze mohou nastat problémy s volnými oleji a nestabilní emulzí, které se akumulují na povrchu membrány. Tyto složky při vyšší koncentraci vytváří na povrchu membrány souvislou vrstvu, která ji smáčí a podněcuje propustnost nerozpuštěných látek. Úspěšnost membránové separace závisí na udržení emulze v co největších a stabilních částicích (Dvořák a kol., 1982; Fuka, 2013; Freš a kol., 2016).

Chemické metody zachycení ropných látek jsou založeny na jejich rozrážení pomocí chemických činidel (Freš a kol., 2016).

1. Rozrážení emulzí pomocí chloridu vápenatého
2. Rozrážení emulzí pomocí organických přípravků
3. Dvojfázové alkalicko – kyselé rozrážení
4. Flotace kombinovaná s použitím rozrážecích činidel a polyflokulantů

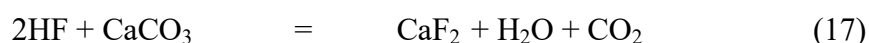
Nejrozšířenější chemickou metodou čištění odpadních vod s obsahem ropných látek je tzv. kyselé dvojfázové rozrážení emulzí (deemulgace). V první fázi čištění se snížením pH na hodnotu 2–4 po aplikaci silné kyseliny rozrazí kapalná emulze. Účinnost rozrážení lze podpořit provzdušňováním aeračními elementy s jemným rozptylem bublin. Vzniklé kyselé sloučeniny a uhlovodíky stoupají k hladině, kde se sorpcí oddělí. K podpoření koagulace uvolněných kapiček ropných látek se do deemulgovaného roztoku dává síran železitý a chlorid železitý. V druhé fázi procesu čištění se přidávkem vápeného mléka nebo hydroxidu sodného upraví pH na hodnotu 8 – 9. Vznikající sedimentující kal alkalických hydroxidů adsorbují přítomné ropné látky a následně je převeden ke zpracování na kalolisy (Fuka a Kristofory, 2005).

Po odseparování kalů z vyčištěné vody se musí upravit pH na optimální hodnotu (kyselinou sírovou nebo chlorovodíkovou) tak aby vyhovovala místně příslušnému kanalizačnímu řádu nebo limitům povrchových vod.

#### **2.6.6. Zpracování odpadních vod s obsahem fluoridů**

Při čištění se fluoridy převádějí na fluorid vápenatý, který má z běžných fluoridů nejmenší rozpustnost (15–16 mg.l<sup>-1</sup>). Úspěšné odstranění fluoridů z odpadní vody je závislé na nastavení pH v rozmezí hodnot 9–12 a dostatečném přebytku dodaných vápenatých iontů. Přebytek vápenatých iontů posouvá reakční rovnováhu ve prospěch tvorby CaF<sub>2</sub>. Vysrážení fluoridů hydroxidem vápenatým není dostatečně účinné, proto se v praxi používá srážení jemně mletým uhličitanem vápenatým. Nebo se v průběhu srážení hydroxidem vápenatým, přidává uhličitan vápenatý, v obou případech je nutné velikost dávky stanovit v laboratorních podmínkách (Ptáček a kol., 1981; Freš a kol., 2016).

Ptáček a kol. (1981) uvádí vysrážení fluoridů uhličitanem vápenatým, podle chemické rovnice č. 17:



Z uvedené reakce je zřejmé, že na vysrážení jednoho hmotnostního dílu kyseliny fluorovodíkové je nutné přidat dva a půlnásobné množství uhličitanu vápenatého. Uhličitan vápenatý je nutné aplikovat v množství rovnajícím se dvojnásobku až trojnásobku teoretické spotřeby (Ptáček a kol., 1981).

Uhličitanové ionty vytváří krystalizační centra, která podporují vznik větších vloček fluoridů vápenatého a sedimentaci vzniklého kalu. Vyčištěná odpadní voda obsahuje vysokou zbytkovou koncentraci fluoridů. K dočištění je možné využít kolony plněné aluminou (Ptáček a kol., 1981; Freš a kol., 2016).

Po odseparování kalů z vyčištěné vody se musí upravit pH na optimální hodnotu (kyselinou sírovou, chlorovodíkovou) tak aby vyhovovala místně příslušnému kanalizačnímu řádu nebo limitům povrchových vod.

### **2.6.7. Zpracování odpadních vod s obsahem amoniaku**

K separaci amonných iontů se aplikují metody založené na srážecích a oxidačních reakcích. Při oxidaci se nejčastěji využívá z hlediska cenové dostupnosti a dobré účinnosti chlornan sodný nebo plynný chlór. V případě peroxidu vodíku je nutné nadávkovat značný přebytek činidla. Další možností je použití generátoru ozónu. Ozón má silné oxidační účinky, amonné ionty rozkládá až na plynný dusík, což je výhodné z ekologického hlediska (potlačení eutrofizace vod) (Freš a kol., 2016).

Při 150 % přebytku chlornanu sodného nebo 200–220 % přebytku peroxidu vodíku, lze dosáhnout zbytkové koncentrace 0,3–2 mg.l<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup> v rekčním čase 0,5–1 hod. Hodnota pH při oxidaci chlornanem sodným nesmí klesnout pod 10, v případě použití peroxidu vodíku pod hodnotu pH 3. Přebytky oxidačních činidel je nutné navýšit nad doporučenou mez, jestliže jsou v odpadní vodě přítomné další látky podléhající oxidaci.

Postupy založené na srážení amonných iontů se doporučuje aplikovat při jejich vyšší počáteční koncentraci (řádově jednotky až desítky g.l<sup>-1</sup>). V těchto případech se využívá vzniku podvojně soli fosforečnanu hořečnatoamonného, který se vyznačuje nízkou rozpustností ve vodě. K těmto účelům se dávkuje kyselina fosforečná, chlorid a

síran hořečnatý, případně i dihydrogenfosforečnan sodný nebo draselný (Fuka, 1997; Freš a kol., 2016).

Po odseparování kalů z vyčištěné vody se musí upravit pH na optimální hodnotu (kyselinou sírovou, chlorovodíkovou nebo hydroxidem sodným) tak aby vyhovovala místně příslušnému kanalizačnímu řádu nebo limitům povrchových vod.

#### 2.6.8. Zpracování odpadních vod s obsahem dusitanů

Dusitany se z odpadní vody odstraňují redukcí na elementární dusík, nebo oxidací na dusičnany v kyselém prostředí (Ruml a Soukup, 1984; Fuka, 1997; Freš a kol., 2016).

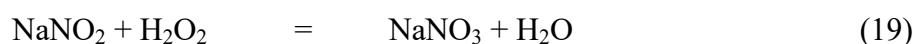
Oxidace dusitanů se provádí podobně jako u redukčních látek, běžnými oxidačními činidly v slabě kyselé oblasti pH 3 až 4. Při výběru oxidačního činidla je nutné zohlednit jeho případný účinek na přítomné organické látky. Nejčastěji se používá chlornan sodný a peroxid vodíku (Fuka, 1997; Freš a kol., 2016).

Fuka (1997) uvádí průběh oxidace dusitanů na dusičnany chlornanem sodným a proxidem vodíku, podle chemické rovnice č. 18 a 19.

1. Oxidace chlornanem sodným



2. Oxidace peroxidem vodíku



Zneškodňování dusitanových odpadních vod společně s kyanidovými je nutné nejprve oxidovat kyanidy při  $\text{pH} \geq 10$  a poté se  $\text{pH}$  sníží na hodnotu 3 až 4, kdy se oxidují dusitany (Freš a kol., 2016).

Redukci dusitanů lze provádět různými redukčními činidly, z nichž nejpoužívanějším je kyselina amidosulfonová (Freš a kol., 2016). Fuka (1997) uvádí průběh redukce kyselinou amidosulfanovou, podle chemické rovnice č. 20:



Redukce dusitanů probíhá v kyselé oblasti při hodnotě  $\text{pH}$  4. Tato metoda je ekologicky příznivá, protože nedochází k eutrofizaci vod dusičnany. Z ekonomického

hlediska se, ale častěji používá oxidačních postupů z důvodu nižší ceny činidel (Freš a kol., 2016).

Po odseparování kalů z vyčištěné vody se musí upravit pH na optimální hodnotu (hydroxidem sodným) tak aby vyhovovala místně příslušnému kanalizačnímu řádu nebo limitům povrchových vod.

### **2.6.9. Zpracování odpadních vod s obsahem komplexotvorných látek**

Odpadní vody obsahující komplexotvorné látky nelze zneškodňovat běžnými neutralizačními srážecími postupy. Například při disociaci amoniaků na amoniak v alkalické oblasti pH vznikají amoniakové komplexy kovů, které jsou velmi stálé. Pevné vazby vytváří s těžkými kovy i organické kyseliny (např. EDTA), především s mědí a železem. Potřebná doba k separaci kovu se v přítomnosti komplexotvorných látek podstatně prodlužuje, zvláště při jejich vyšší počáteční koncentraci. Dobrým předpokladem pro vysrážení kovu je, aby hodnota součinu rozpustnosti byla menší než hodnota disociační konstanty komplexu. Disociační konstanta komplexu je reciprokou hodnotou konstanty stability komplexu. V provozech povrchových úprav se aplikují komplexotvorné látky, které stabilizují (udrží) i ionty kovů v roztoku při výkyvech pH. Součin rozpustnosti má v takových případech vyšší hodnotu, než hodnota disociační konstanty komplexu tento fakt značně komplikuje vznik sraženiny. Zbytkové koncentrace kovů v upravovaných vodách, jsou oproti dosahovaným hodnotám při běžné neutralizační srážecí reakci ostatních odpadních vod více než desetinásobné (Fuka, 1997; Freš a kol., 2016).

Technologický postup čištění je závislý na druhu přítomného kovu, komplexotvorné látky a na požadované úrovni vyčištění odpadní vody. Odpadní vody s obsahem komplexotvorných látek se čistí odděleně (Freš a kol., 2016).

Metody čištění lze rozdělit do čtyř skupin:

#### **2.6.9.1. Srážecí metody**

K separaci kovu z roztoku obsahujícího komplexotvorné látky se používají srážedla na bázi dialkyldithiokarbamidů, trimerkapto - s - triazinů nebo sulfid sodný. Sírničky alkalických kovů srážejí málo rozpustné sírničky těžkých kovů a to i v prostředí komplexů EDTA. Reakce probíhají v kyselém prostředí (pH 5) za souběžného uvolňování sirovodíku, který je pro vodní organismy toxický.

Proto se přebytek sirníku odstraňuje například dávkováním soli trojmocného železa ( $\text{FeCl}_3$ ). Vzniklá sraženina je často koloidní povahy proto se přidávají pomocné koagulanty (bentonit, organické polykoagulanty). Konečná úprava se provádí vápenným mlékem (Fuka, 1997; Freš a kol., 2016).

#### **2.6.9.2. Redukční metody**

Ionty kovů s kladným potencionálem lze z komplexu redukovat dithioničitanem v silně kyselém prostředí. V přítomnosti silného redukčního činidla (např. fosforanu) je možné redukovat ionty kovů v řadě napětí až po nikl. V neutrálním a alkalickém prostředí redukce komplexu na elementární kov neprobíhá (Fuka, 1997; Freš a kol., 2016).

#### **2.6.9.3. Oxidační metody**

Oxidační postupy jsou v praxi poměrně rozšířené a uplatňují se zejména při destrukci kyanokomplexů chlornanem sodným nebo peroxidem vodíku. Chlornanem sodným lze rozrušit řadu organických komplexů, například s kyselinou citronovou, nitrilotrioctovou kyselinou ad. Peroxidem vodíku lze v přítomnosti iontů  $\text{Fe}^{3+}$ , rozrušit komplexotvornou složku EDTA (Fuka, 1997 ; Freš a kol., 2016).

#### **2.6.9.4. Využití iontoměničů**

Sorpce komplexů těžkých kovů na ionexech je poměrně účinná metoda, která vyžaduje relativně čistou vodu (tzn. bez hrubých nečistot a mastnot). V praxi se tedy zařazuje po předchozích čistících postupech, jako druhý stupeň čištění. Do určité míry lze využít silně kyselého katexu ve vodíkovém cyklu nebo chelatačního katexu s iminodiacetátovou funkční skupinou, které jsou schopny vázat kationaktivní kovové komplexy (Freš a kol., 2016). K odstranění anionaktivních kovových komplexních sloučenin je možné využít i silně bazického anexu (Vodehnal, 2019).

Po odseparování kalů z vyčištěné vody se musí upravit pH na optimální hodnotu (kyselinou sírovou, chlorovodíkovou nebo hydroxidem sodným) tak aby vyhovovala místně příslušnému kanalizačnímu řádu nebo limitům povrchových vod.



## 2.6.10. Dočištění odpadních vod na iontoměničové stanici

Zneškodněné odpadní vody srážecími a neutralizačními postupy ve většině případů nevyhovují limitům kanalizačního řádu z důvodu vyšší zbytkové koncentrace škodlivin (zejména vyšší zbytková koncentrace kationtů těžkých kovů). Proto je nutné jejich dočištění před vypuštěním do městské kanalizace. K těmto účelům se zřizují dočišťovací stanice složené z mechanické tlakové filtrace, za níž následuje kolona s ionexovou pryskyřicí syntetického původu. Zneškodněná odpadní voda při průchodu mechanickou filtrací je zbavena nerozpustných složek a organických nečistot, na ionexovém filtru dochází k sorpci nežádoucích iontů (Freš a kol., 2016). I přesto, že mají tyto postupy vysokou účinnost čištění, tak jsou drahé a nevhodné pro vysoké koncentrace těžkých kovů v odpadní vodě (Kurniawan a kol., 2006; Tariq a kol., 2018).

Výměna iontů je vrátný difuzní proces, při kterém jsou ionty z roztoku zachycovány na skeletu ionexové pryskyřice a nahrazovány se shodně nabitými protionty. Synteticky vyrobené ionexy jsou polymerační nebo kondenzační produkty styrenu, fenolů, divinylbenzenu, aminů atd. Při úpravě odpadních vod se používají ionexy převážně na bázi polymerů (tzv. makroporézní), které se vyznačují velkou pórovitostí a reakční rychlostí. Na uhlíkových řetězcích prostorově uspořádaného skeletu „ionexového zrna“ jsou zabudovány funkční skupiny, které disociací poskytují fixované ionty (protionty) (Strnadová a Janda, 1995; Hübner a kol., 2006; Malý a Malá, 2006; Jelínek a kol., 2009).

Autoři (Mištová a kol., 2005; Jelínek a kol., 2009) uvádí dělení ionexů podle náboje disociované funkční skupiny na:

- a) Katexy – sorpce kationtů, zabudovaná funkční skupina má záporný náboj.
- b) Anexy – sorpce aniontů, zabudovaná funkční skupina má kladný náboj.

Jelínek a kol. (2009) uvádí dělení ionexů podle disociace funkční skupiny na:

- 1) Silně disociované
  - a) Silně kyselé katexy : obsahují sulfanové skupiny $[-\text{SO}_3^- ; \text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3^-]$
  - b) Silně bazické anexy : obsahují kvarterní amoniové skupiny $[-\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ ,  
 $[-\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})]^+$

## 2) Slabě disociované

- a) Slabě kyselé katexy : obsahují karboxylové skupiny  $[-\text{COO}^-]$
- b) Slabě bazické anexy : obsahují primární, sekundární a terciální amoniové skupiny  $[-\text{NH}_2 ; =\text{NH} ; \equiv\text{N}]$
- c) Chelatační ionexy: obsahují komplexotvorné látky  $[-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 ; -\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N})_n\text{H}]$

Kombinací silně kyselých katexů a slabě bazických anexů lze z vody odstranit veškeré ionty, tzv. deionizace vody. Použije-li se v sestavě silně kyselý katex se silně bazickým anexem, lze z vody odstranit prakticky všechny rozpuštěné anorganické látky včetně neelektrolytů, tzv. demineralizace vody. Některé slabě kyselé katexy jako např. iminodiacetátový chelatační katex  $[-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]$ , jsou schopny z vody odstraňovat těžké kovy (Malý a Havlínek, 1996; Jelínek a kol., 2009).

### 2.6.11. Kalové hospodářství

Technologie zpracování odpadních vod z povrchových úprav je navržena tak, aby odstraňovala nežádoucí složky z vody a zkoncentrovala je do objemově významného vedlejšího proudu – kalu. Kaly představují přibližně 1 až 2 % z objemu čištěných vod a obsahují 50 až 80 % původního znečištění. Celkové množství kalu závisí na složení lázní, koncentraci závadných látek a druhu činidla používaného při úpravě odpadních vod (Ptáček a kol., 1981; Freš a kol., 2016). Kaly zahrnují suspenzi pevných látek a agregovaných koloidních látek původně přítomných v odpadních vodách (Tuček a kol., 1988), vzniklých při různých způsobech jejich čištění. Koncentrace kalů se vyjadřuje jako obsah sušiny v  $\text{g.l}^{-1}$  nebo hmotnostní procento (%). Znalost obsahu sušiny nám umožňuje přepočítat objemovou produkci kalu na celkovou hmotnost vlastní kalové sušiny nebo na hmotnost vněm zastoupených jednotlivých složek. Čerstvě oddělený kal obsahuje 98 až 99 hmotnostních % vody (Ptáček a kol., 1981; Tuček a kol., 1988).

Ptáček a kol. (1981) uvádí vztah mezi obsahem vody a objemem kalu podle vzorce č. 2:

$$V_1 * (100 - p_1) = V_2 * (100 - p_2) \quad (2)$$

kde:  $V_1$  – počáteční objem kalu

$p_1$  – počáteční obsah vody v kalu (hmot %)

$V_2$  – konečný objem kalu

$p_2$  – konečný obsah vody v kalu (hmot %)

Ptáček a kol. (1981) uvádí procesy odvodnění čistírenského kalu na:

- a) zahušťování – kal se zbavuje vody na obsah 85 až 90 hmot. %
- b) odvodňování – kal se zbavuje vody na obsah 65 až 70 hmot. %
- c) vysoušení – kal se zbavuje vody na obsah méně než 65 hmot. %

Kal zahuštěný přibližně na 90 hmot. % lze přepravovat čerpáním. Tixotropní kal s obsahem vody pod 90 hmot. %, jde čerpat obtížně. Rypný kal je zahuštěný na 65 až 70 hmot. % a lze ho mechanicky přemísťovat nebo přepravovat dopravní technikou (Ptáček a kol., 1981).

Odvodňování je nejběžnější postup úpravy kalu před jeho uložením na skládku. V současné době se k odvodňování používají strojní zařízení (rámové kalolisy, bubnové vakuové filtry, náplavové filtry, sítopásové lisy a odstředivky). Tyto mechanismy pracují na principu filtrace přes plachetku, která zadržuje suspenzi. Výsledek filtrace závisí na vlastnostech kalu, jakosti plachetky a na použitém tlaku (Fuka, 1997; Tuček a kol., 1988; Freš a kol., 2016).

## **2.7. Možnosti minimalizace produkce odpadů z operací povrchových úprav**

Vyvstane-li nutnost snížit produkci odpadních vod z dílny povrchových úprav, často se stává, že se problém řeší přestavbou stávající neutralizační stanice. Mnohem efektivnějších výsledků se však docílí, jeli provedena racionalizace provozu a technologie linky povrchových úprav. Jde především o zásahy směřující ke snížení výnosu funkčních lázní a rozdělení odpadních vod dle charakteru přítomných škodlivin před vstupem na interní čistírnu odpadních vod. Tyto opatření ať už přímo v technologii nebo organizaci práce významně zlepšují možnosti zpracování odpadních vod a celkově snižují množství generovaných odpadů (Szelag a Titlová, 2004; Fuka, 2013).

Je nezbytné, aby technolog povrchových úprav a technolog neutralizační stanice postupovali ve vzájemné shodě. Účelná provázanost navržených změn minimalizuje náklady na jejich realizaci.

Szelag a Titlová (2004) a Fuka, (2013) uvádí možné dosažení pozitivního efektu v následujících oblastech:

1. Zásahy v oplachovém systému
2. Regenerace lázní
3. Dělení odpadních vod
4. Sdružené operace
5. Násobné využití oplachové vody

### 2.7.1. Zásahy v oplachovém systému

U pokovovacích procesů, jejichž lázně pracují, za vyšších teplot je vhodné instalovat ekonomický oplach, v němž se zachytí převážná část výnosu z funkční lázně. Vhodným opatřením je také instalace vícestupňového protiproudého oplachu. Obě navržená opatření podstatně sníží spotřebu výrobní vody a s tím spojenou produkci odpadních vod (Fuka, 2013). European Commission (2006) a Fuka (2013) uvádí výpočet potřebného množství oplachové vody při použití  $n$  – násobného oplachu, podle vzorce č. 3 a 4, tzv. Kuschnerův vzorec.

$$\text{Kuschnerův vzorec: } L = m \cdot (R)^{1/n} \quad (3)$$

kde:  $L$  – potřeba vody na očištění určité upravované plochy ( $\text{m}^{-2}$ )

$m$  – výnos z lázně na jednotku plochy předmětu ( $\text{m}^{-2}$ )

$n$  – počet stupňů oplachové lázně

$R$  – poměr hmotnostních koncentrací látek v galvanické lázni

$$R = C_0/C_n \quad (4)$$

kde:  $C_0$  = koncentrace složky v lázni

$C_n$  = koncentrace složky v posledním stupni oplachu

### 2.7.2. Regenerace funkčních lázní

Prakticky všechny funkční lázně používané v technologii chemických a elektrochemických povrchových úprav mají omezenou životnost. Přesto, že se do lázní doplňují funkční složky ztracené výnosem, nelze zabránit postupnému narůstání nečistot. Při překročení kritické koncentrace nečistot nebo překročení rozmezí hodnot

některé z funkčních složek, přestává být lázeň funkční. Další pokračování jejího využívání vede k nekvalitní povrchové úpravě. Klasická likvidace koncentrátu nefunkční lázně je problematická a přináší nárazové zatížení na čistírnu odpadních vod. Zneškodňování koncentrátu je spojené s tvorbou značného množství kalů a iontově rozpuštěných látek v odpadní vodě. Z tohoto důvodu je snahou k časté likvidaci koncentrátů vyčerpaných lázní nepřístupovat. Regenerací se rozumí všechny operace, které umožňují dosáhnout prodloužení životnosti lázně nebo dokonce jejího trvalého provozu (Szelag a Titlová, 2004).

Podle Szelag a Titlová (2004) k běžným regeneračním technikám patří:

1. Filtrace lázní (odstranění mechanických nečistot)
2. Adsorpce na aktivním uhlí (odstranění mastnoty a rozkladných produktů leskutvorných přísad)
3. Membránové procesy (mikrofiltrace, ultrafiltrace a elektrodiálýza)
4. Iontová výměna (separace kovových nečistot)

### **2.7.3. Dělení odpadních vod**

Vhodné dělení odpadních vod a jejich oddělená likvidace s využitím vzájemných neutralizačních kapacit výrazně snižuje obsah zbytkových nečistot a iontově rozpuštěných látek ve vodách, vytékajících z čistírny odpadních vod. Také se snižuje spotřeba likvidačních činidel. Tímto opatřením je možné získat monometalické kaly, které lze snadno zpracovat v prvovýrobě kovů (Szelag a Titlová, 2004).

### **2.7.4. Sdružené operace**

U některých výrobních postupů můžeme sdružit dvě samostatné operace a provést je současně v jedné vaně s funkčním přípravkem. Tento zásah přináší celou řadu úskalí a je nezbytné zvážit všechny důsledky z něho vyplívající. Výsledkem zavedení sdružené operace je úspora jednoho oplachového systému a anulování jednoho výnosu z lázně (Szelag a Titlová, 2004).

Podle Szelaga a Titlové (2004) je možné sloučit tyto výrobní operace:

1. Nahrazení odkujení a hrubého odmašťování procesem omílání

2. Moření v kyselinách s tenzidovými přípravky, které současně s mořením zajistí i hrubé odmaštění
3. Spojení kyanidové aktivace před pokovením v kyanidové lázni s ekonomickým oplachem po samotném pokovení. Výnosem z lázně se v tomto případě udržuje obsah kyanidů postačující k aktivaci výrobků před pokovením.

#### **2.7.5. Násobné využití oplachové vody**

Násobné využití oplachové vody je možné jen u těch procesů povrchových úprav, které produkují málo znečištěné oplachové vody. Zejména se jedná o závěrečné oplachy demineralizovanou vodou, nebo oplachy v analogických systémech. Například oplach po elektrolytickém odmaštění lze využít v oplachu po chemickém odmaštění nebo oplach po dekapování v kyselině lze využít v oplachu po moření (Fuka, 2013).

### **2.8. Charakteristika společnosti PRYM CONSUMER CZ, s.r.o.**

Společnost PRYM CONSUMER CZ s. r. o. se sídlem v obci Zliv u Českých Budějovic působí na českém trhu od roku 1992. Významnou část svých aktivit zaměřuje na výrobu ručních šicích a řemeslnických jehel, špendlíků s ocelovou i skleněnou hlavičkou, hrotů a navlékačů nití. Bohaté zkušenosti v tomto výrobním odvětví ji řadí ke světové špičce. V roce 2013 došlo k rozšíření produktového portfolia firmy o automatickou montáž konektorů pro automobilový elektrotechnický sektor (Prym CZ, 2019).

K zhotovení galanterních výrobků se používá drát z tažné nadeutektoidní oceli s vyšším obsahem uhlíku, přibližně 0,8 %. Surový drát, potažmo výrobek má nulovou korozivní odolnost. Proto je nutné v konečné fázi výroby povrchy jehel a špendlíků upravit. V současné době se provádí povrchová úprava niklováním. Niklový povlak chrání výrobky nejen proti korozi, ale i sekundárně poskytuje vyšší odolnost proti opotřebení. Pro tyto účely podnik disponuje vlastní galvanickou linkou (Dědek a Skuhrovec, 2016). V příloze č. 2 je fotografie galvanické linky.

#### **2.8.1. Popis galvanické linky**

Galvanické zařízení je řešeno jako jednořadá automatická linka, pro hromadné pokovování ocelových dílců (ručních šicích jehel a špendlíků). Hromadné pokovování se provádí v plastových perforovaných bubnech (příloha č. 3), které jsou nad vanovým

systém linky přenášený dopravními manipulátory. Linka pracuje v tříhodinovém cyklu o přibližném výkonu 12 bubnů za směnu. Při třech směnách (poslední pracovní den dvě směny) a pěti pracovních dnech je celkový týdenní výkon 168 bubnů. Náplň galvanického bubnu se pohybuje v rozmezí hodnot 8–15 kg. Tloušťka elektrochemicky vyloučené vrstvy niklu odpovídá 2–3  $\mu\text{m}$ . Veškerý materiál použitý pro výrobu pokovovacího zařízení vyhovuje zvolené technologii a vykazuje dostatečnou chemickou odolnost (Dědek a Skuhrovec, 2016).

Dědek a Skuhrovec (2016) uvádí konkrétní rozdělení technologického postupu galvanického pokovování na tyto operace:

a) Chemická před úprava materiálu

1. Elektrolytické odmaštění
2. Aktivace povrchu (dekapování)
3. Chemické leštění

b) Vlastní proces pokovení

4. Elektrochemické niklování
5. Pasivace povrchu

Do galvanizačního procesu je začleněna celá řada chemických látek. Některé přísady dodávají výrobku vysoký lesk, jiné zabraňují rozpouštění kovového podkladu nebo snižují povrchové napětí, zmenšují viskozitu lázně, usnadňují oplachování ad. Složení přísad a jejich poměrové zastoupení bývá obecně výrobním tajemstvím. Z tohoto důvodu zde nebude uvedeno jejich přesné složení. Provozní voda pro jednotlivé galvanické operace je odebírána z vodovodního řádu.

Detailnější popis jednotlivých galvanických operací nám pomůže posoudit charakter vznikajících odpadních vod.

### **2.8.1.1. Elektrolytické odmašťování**

Výrobek mechanicky zbaven povrchových nerovností v předřazené operaci omílání se postoupí k elektrolytickému odmaštění (Dědek a Skuhrovec, 2016). Elektrolytické odmašťování je nezbytnou operací před vlastním pokovením. Působením stejnosměrného proudu v alkalickém prostředí se z povrchu výrobku odstraní mastné

nečistoty. Na výrobku, který je zapojen, jako katoda se vylučuje vodík a alkalický hydroxid. Vzniklý hydroxid zmýdelňuje tuk a tlak plynu umocňuje odtržení mastnoty z povrchu dílce (Bartl a Mudroch, 1957). Po elektrolytickém odmaštění se předměty důkladně očistí ve dvoustupňovém oplachu z pitné vody (Dědek a Skuhrovec, 2016)

#### **2.8.1.2. Aktivace povrchu (dekapování)**

Dekapováním neboli přemořením ve slabém roztoku anorganické kyseliny se povrch předmětu zbavuje korozních zplodin nebo okují (vrstva oxidů kovů vzniklá za vysokých teplot v procesu kalení). V našem případě je použito kyseliny sírové  $H_2SO_4$ . Roztok kyseliny proniká póry okují k povrchu výrobku a okuje odleptává (Dědek a Skuhrovec, 2016). Korozní zplodiny jsou převedeny na příslušné soli železa. Lázeň se postupně obohacuje síranem železnatým (Bartl a Mudroch, 1957; Kreibich a Hoch, 1991). Po procesu přemoření následuje dvoustupňový oplach z pitné vody, kde je předmět důkladně opláchnut (Dědek a Skuhrovec, 2016).

#### **2.8.1.3. Chemické leštění**

Chemické leštění se obdobně jako mechanické postupy, používá k vytvoření hladkých a lesklých povrchů. Přestože je jejich účel stejný, princip technologického provedení je odlišný. Při mechanickém leštění vznikají stejnorodé homogenní povrchy působením tlaku a místní vysoké teploty vyvolané třením (European Commission, 2006). Chemické leštění je selektivní reakce rozpouštění kovu, kdy dochází k plošnému odstranění jemných hrotů a mikro nerovností z povrchu výrobku chemickou cestou (Bartl a Mudroch, 1957). Po procesu chemického leštění následuje dvoustupňový oplach z pitné vody, kde je výrobek důkladně opláchnut (Dědek a Skuhrovec, 2016).

#### **2.8.1.4. Elektrochemické niklování**

Podstatou této metody je elektrolytické vylučování iontů kovu z elektrolytu (vodný roztok kovové soli) působením stejnosměrného proudu. Na záporně nabitě katodě (pokovovaný předmět) dochází k vyloučení iontu Ni (redukce kationtu kovu na neutrální atom). Současně na kladně nabitě anodě dochází k postupné oxidaci neutrálního atomu kovu, kterým se doplňuje úbytek kationtu  $Ni^{2+}$  v elektrolytu. Z ekonomického hlediska je snaha nanést co nejtenčí ochrannou vrstvu kovového povlaku. Přitom má tato vrstva poskytnout vzhledově dobrou úpravu a stálost v prostředí, pro něž je určena (Bartl a Mudroch, 1957; Kristofory a kol., 2005).



Rychlost vylučování povlaků v galvanických bubnech nezávisí jen na pracovních podmínkách, ale i na velikosti vsázky a tvaru výrobku. Proto dobu pokovení a proudovou hustotu nelze obecně stanovit výpočtem, ale z praktických zkoušek. Po samotném pokovení, výrobek podstupuje čtyři stupně oplachů. První dvoustupňový neprůtočný oplach (ekonomický oplach) z pitné vody, slouží k zachycení vneseného elektrolytu. Druhý dvoustupňový průtočný oplach slouží k důkladnému omytí výrobku před jeho pasivací (Dědek a Skuhrovec, 2016).

Obsluha galvanické linky obměňuje ekonomický oplach 1 x týdně. Z celkového objemu 2 m<sup>3</sup> (2 x 1 m<sup>3</sup>) je plastovou nádobou ručně převedeno 400 l oplachu zpět do pokovovací lázně. Nezpracovaný oplach o objemu 1600 l se přepustí do neutralizační stanice, kde je za pomoci surovin, energií a lidské práce zneškodněn. V konečné fázi je vyprázdněná vana ekonomického oplachu doplněna pitnou vodou z řádu na požadovaný objem (Dědek a Skuhrovec, 2016).

#### **2.8.1.5. Pasivace povrchu**

Elektrochemicky vyloučená vrstva niklu vytváří pórovitý povrch. Póry je nutné utěsnit, aby se zabránilo podkorodování kovového povlaku. Pasivační přípravek se aplikuje ponorem v závěrečné operaci galvanického procesu. Následně jsou spasivované výrobky přemístěny do vysokorychlostní odstředivé sušičky, kde se usuší (Dědek a Skuhrovec, 2016).

#### **2.8.1.6. Odpadní vody generované galvanickou linkou**

Odpadní vody generované provozem galvanovny (příloha č. 4) vykazují stálou kvalitu znečištění, která však přesahuje povolené limity kanalizačního řádu. Z tohoto důvodu se odpadní vody převádějí k následnému předčištění na interní čistírnu odpadních vod (neutralizační stanici) (Dědek a Skuhrovec, 2016). V tabulce č. 6 jsou vypsány druhy odpadních vod produkované galvanickou linkou.

Tabulka č. 6: Niklovací linka v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o. produkuje osm druhů znečištěných vod (zdroj: Dědek a Skuhrovec, 2016)

<b>Druh odpadní vody</b>	<b>Ø produkce</b>
<i>Alkalické koncentráty z vyčerpané lázně elektrochem. leštění</i>	$2 \text{ m}^3 \cdot \text{rok}^{-1}$
<i>Oplachové vody z elektrochem. leštění</i>	$15 \text{ m}^3 \cdot \text{den}^{-1}$
<i>Kyselé koncentráty z vyčerpané mořící lázně (dekapování)</i>	$2 \text{ m}^3 \cdot \text{rok}^{-1}$
<i>Oplachové vody z moření (dekapování)</i>	$15 \text{ m}^3 \cdot \text{den}^{-1}$
<i>Kyselé koncentráty z chemického leštění</i>	$0,7 \text{ m}^3 \cdot \text{den}^{-1}$
<i>Oplachové vody z chemického leštění</i>	$6 \text{ m}^3 \cdot \text{den}^{-1}$
<i>Kyselé koncentráty z ekonomického oplachu</i>	$1,6 \text{ m}^3 \cdot \text{týden}^{-1}$
<i>Odpadní vody z vyčerpané pasivační lázně</i>	$2 \text{ m}^3 \cdot \text{týden}^{-1}$

Celkové průměrné denní množství vypouštěné vyčištěné odpadní vody do kanalizačního řádu činní  $\cong 37,5 \text{ m}^3 \cdot \text{den}^{-1} = 8812,5 \text{ m}^3 \cdot \text{rok}^{-1}$ .

## 2.9. Neutralizační stanice ve společnosti PRYM CONSUMER CZ s.r.o.

Provoz neutralizační stanice je rozdělen na tři samostatné čisticí uzly, které společně tvoří funkční celek. Tento systém umožňuje dosáhnout nižší zbytkové koncentrace škodlivin v upravené odpadní vodě, při nižší spotřebě chemických činidel. Další výhodou je produkce kalů jednotného složení (Skuhrovec, 2016).

Systém děleného vodního hospodářství zahrnuje:

1. Čisticí linku kyselých a alkalických odpadních vod
2. Čisticí linku odpadních vod z procesu pasivace
3. Čisticí linku odpadních vod z procesů chemického odhrotování a omílání

Celá technologie je účelně umístěna v blízkosti provozu galvanické linky. Zařízení je koncipováno pro provoz v automatickém nebo ručním režimu. Automatický provoz zajišťuje řídicí systém (programovatelný automat) NCL 3, který je určený pro realizaci řídicích a regulačních funkcí v různých technologiích. Komunikace, zobrazování a zadávání provozních parametrů je zajištěna terminálem VTT 3 a následně vizuálním programem do PC (příloha č. 5). Činnosti, které jsou pouze mechanizovány, spočívají v přísunu chemikálií k přípravným dávkovacím souborům. Manipulace s odpadními vodami a zneškodňovacími roztoky je zabezpečena odstředivými, objemovými nebo pneumatickými čerpadly. Pracovní chod čerpadel je ovládán ultrazvukovými

hladinoměry v jednotlivých nádržích. Průběh zneškodňování je řízen na základě elektrochemického vyhodnocení hodnoty pH a oxidačně redukčního potenciálu v reakčních nádržích. Celá sestava zahrnuje trubní systémy, přečerpávací, reakční, usazovací a akumulární nádrže. Vše je vhodně zhotoveno z plastové hmoty odolné vůči chemickým vlivům odpadních vod (Skuhrovec, 2016).

Obsluha neutralizační stanice zastává činnost v kontrole strojního zařízení, doplňování provozních chemikálií a za nestandardních podmínek zasahuje do ovládání chodu dávkovacích čerpadel. Na obsluhu stanice pravidelně dohlíží chemik technolog, který vyhodnocuje získaná data z chemických analýz (Skuhrovec, 2016).

Detailnější popis jednotlivých čistících členů nám pomůže vyhodnotit účinnost čistírny odpadních vod. V příloze č. 6 je fotografie neutralizační stanice.

### **2.9.1. Čistící linka kyselých a alkalických odpadních vod**

Oplachové vody z procesu moření a elektrochemického leštění, alkalické koncentráty (vyčerpaná lázeň elektrochemického leštění) a kyselé koncentráty (ekonomický oplach a vyčerpaná mořící lázeň) jsou odděleně svedeny do tří sběrných jímek v podlažním prostoru galvanovny (příloha č. 7). Ze sběrných jímek jsou automaticky čerpány do příslušných akumulárních nádrží, umístěných v prostoru neutralizační stanice. Takto separované odpadní vody jsou řízeně převedeny do reaktoru. Chod čerpadel alkalických a kyselých koncentrátů je vázán na chod čerpadla vod oplachových. Výkon čerpadel je seřízen v poměru alkalické koncentráty : oplachové vody (1:50) a kyselé koncentráty : oplachové vody (1:100) (Skuhrovec, 2016).

V reaktoru se odpadní vody za stálého míchání neutralizují pomocí 10 % vodného roztoku hydroxidu vápenatého (vápenného mléka) za účelem vysrážení iontů kovu  $Ni^{2+}$ . Po dosažení hodnoty pH 10,5–11 následuje dvacet pět minutové míchání reaktoru. Zneutralizované odpadní vody jsou z reaktoru vypouštěny přes otevřené šoupě do nádrže zneutralizovaných vod. Odtud je odpadní voda čerpána přes směšovač do průtočné usazovací nádrže. Ve válcovém směšovači je do odpadní vody dávkován 1% vodný roztok flokulačního činidla Sokoflok 20. V průtočné lamelové usazovací nádrži se odstředivou silou odděluje koagulovaný kal od čisté vody. Čistá voda přepadá přes hřebenový profil do nádrže vyčištěné vody. Odsazený kal je v dvouminutových časových intervalech vypouštěn přes magnetický ventil do nádrže kalové vody a odtud pneumatickým čerpadlem transportován na soustavu dvou

rámových kalolisů. Odfiltrovaná voda z kalu je vracena do nádrže vyčištěné vody (Skuhrovec, 2016).

V nádrži vyčištěné vody dochází k úpravě pH na hodnotu 8 až 9, pomocí 20 % vodného roztoku kyseliny sírové. Odtud je upravená voda čerpána k dočištění na iontoměničovou stanici. Z iontoměničové stanice následně odtéká do výstupní egalizační jímky, kde dochází k automatické kontrole výstupní hodnoty pH a průtoku vyčištěné odpadní vody ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) (Skuhrovec, 2016).

Iontoměničová stanice (příloha č. 8) snižuje zbytkovou koncentraci niklu na hodnotu určenou provozovatelem kanalizační sítě. Dočišťovací stupeň se stává ze tří částí. První část tvoří mechanický filtr s obsahem vodárenského písku. Druhou část filtr s granulovaným aktivním uhlím AK 3072 M a třetí část filtr s ionexovou pryskyřicí Lewatit TP 207 (v příloze č. 9 jsou na fotografii znázorněny granule aktivního uhlí AK 3072 M a v příloze č. 10 zrna ionexu Lewatit TP 207). Jede o samostatný technologický celek skládající se ze dvou na sobě nezávislých větví. Při vyčerpání filtrační kapacity jedné ze sestav kolony dojde k jejímu odstavení a přesměrování průtoku odpadní vody na druhou kolonu. Odstavená kolona se ručně zregeneruje a čeká, než se vyčerpá sestava druhé iontoměničové kolony. Voda při průchodu pískovým filtrem je zbavena nerozpustných složek, povrch aktivního uhlí absorbuje organické nečistoty a částečně i těžké kovy, na ionexovém filtru dochází k selektivní sorpci iontů kovu  $\text{Ni}^{2+}$  (Skuhrovec, 2016). V příloze č. 11 je bližší specifikace ionexové pryskyřice Lewatit TP 207.

### **2.9.2. Čistící linka odpadních vod z procesu pasivace**

Znehodnocená pasivační lázeň se dvakrát týdně čerpá do samostatného reakčního bloku v prostoru neutralizační stanice. Do odpadní vody se za stálého míchání dává kapalný organosulfid Brentaflok WL 100. V reaktoru dochází k rozrušení komplexů  $\text{Ni}^{2+}$  při hodnotě pH 8 až 7. Optimální hodnoty pH se docílí postupným přidáváním 50% vodného roztoku hydroxidu sodného. Po dosažení redoxně oxidačního potenciálu 50 mV se dává síran železitý k odstranění přebytku organosulfidu Brentaflok WL 100. Následně se dává za mírného míchání kapalný flokulant PAX 18 k podpoření tvorby vloček kalu. Po promísení reakčních činidel se obsah nádrže nechá 180 minut sedimentovat. Sedlý kal se přes otevřené šoupě přepustí do kalové jímky, odkud je čerpán pneumatickým čerpadlem na rámový kalolis. Odfiltrovaná voda z kalu je vracena do nádrže vyčištěné vody. Zneškodněná voda se z nádrže vyčištěné vody přepouští přes mechanický filtr do výstupní egalizační jímky. Kde dochází

k automatické kontrole výstupní hodnoty pH a průtoku vyčištěné odpadní vody ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) (Skuhrovec, 2016). V příloze č. 12 je schéma čistící linky odpadních vod z procesu pasivace.

### **2.9.3. Čistící linka odpadních vod z procesů chemického odhrotování**

Odpadní vody z chemického odhrotování jsou svedeny do sběrné jímky v podlažním prostoru galvanovny. Ze sběrné jímky jsou automaticky čerpány do příslušné akumulací nádrže, umístěné v prostoru neutralizační stanice. Z této nádrže se znečištěná voda odvádí do jednoho ze dvou reaktorů určených na úpravu této odpadní vody. Do odpadní vody se dávkuje 10% vodný roztok hydroxidu vápenatého (vápenného mléka) za účelem vysrážení fluoridových iontů. Po dosažení hodnoty pH 12 se obsah reaktoru míchá po dobu 5 hodin (reakční čas). Po reakční době se sníží pH na hodnotu 8 až 9, pomocí 20 % vodného roztoku kyseliny sírové. Po této úpravě se následně aplikuje 1% vodný roztok flokulačního činidla Sokoflok 20. K podpoření koagulace vloček kalu se ručně přidává 0,5 l sypkého Bentonitu. Vzniklý kal se nechá 60 minut sedimentovat. Sedlý kal se přes otevřenou šoupě, přepustí do kalové jímky odkud je čerpán pneumatickým čerpadlem na soustavu dvou rámových kalolisů. Odfiltrovaná voda z kalu je vracena do nádrže vyčištěné vody. Zneškodněná voda se přímo přepouští do výstupní egalizační jímky. Kde dochází k automatické kontrole výstupní hodnoty pH a průtoku vyčištěné odpadní vody ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) (Skuhrovec, 2016). V příloze č. 13 je schéma čistící linky odpadních vod z procesu chemického odhrotování.

### **2.9.2. Kalové hospodářství**

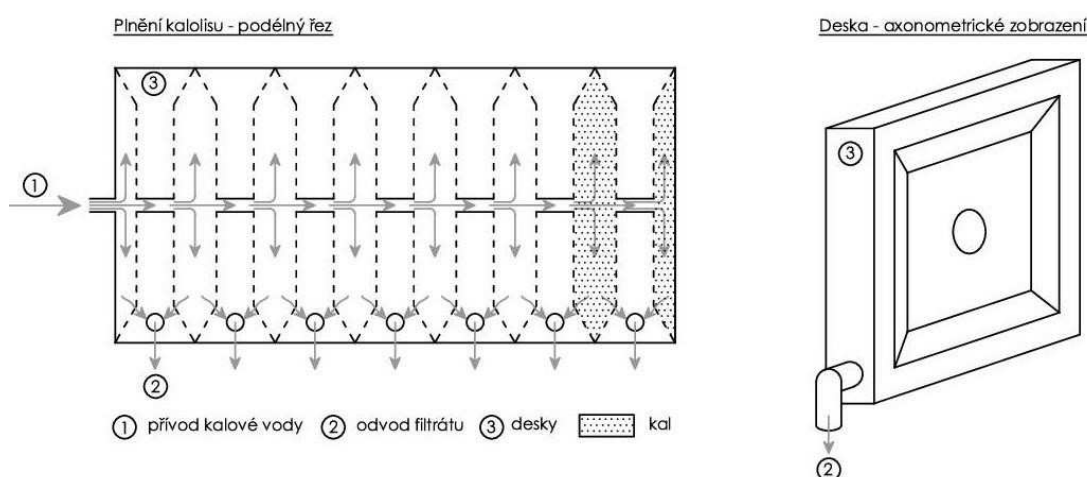
V neutralizační stanici dochází k zahuštění tří druhů kalů (příloha č. 14) na tlakových rámových filtrech o jednotném objemu  $0,127 \text{ m}^3$ . Tyto filtrační aparáty (kalolisy) jsou sestaveny z polypropylénových desek, osazených na ocelové konstrukci. Desky jsou rýhované a překryté filtrační tkaninou (příloha č. 15 a 16). Po jejich hydraulickém stažení vzniká vnitřní soustava kanálků pro přívod kalové suspenze a odvod filtrátu. Suspenze je tlačena pneumatickým čerpadlem do rámu kalolisu, procezuje se filtrační tkaninou a stýká rýhováním desky do sběrných kanálků. Kalolis (příloha č. 17) je přetržitě pracující zařízení, z tohoto důvodu jsou čistící členy s kontinuálním provozem vybaveny dvěma filtračními jednotkami (Skuhrovec, 2016). Průběh filtrace znázorňuje obrázek č. 1.

Zaplněný kalolis se projeví prudkým poklesem rychlosti filtrace. Vzniklý kal zahuštěný na 35 % původního objemu je skladován a následně předáván oprávněné osobě ke sběru a výkupu odpadů, k dalšímu zpracování (Skuhrovec, 2016). Roční produkci kalů neutralizační stanicí uvádí tabulka č. 7.

Tabulka č. 7: Roční produkce kalů systémem děleného vodního hospodářství (zdroj: Skuhrovec, 2016)

<i>Systém děleného vodního hospodářství</i>	<i>Ø produkce t.rok<sup>-1</sup></i>
<i>Čistící linka odpadních vod kyselých a alkalických odpadních vod</i>	15,2
<i>Čistící linka odpadních vod z procesu pasivace</i>	0,5
<i>Čistící linka odpadních vod z procesů chemického odhrotování a omílání</i>	16,8

Celková průměrná roční produkce kalů činní  $\cong 32,5 \text{ t.rok}^{-1}$



Obrázek č. 1: Schéma činnosti rámového kalolisu (zdroj: zpracovatel)

### 2.9.3. Přečerpávací stanice odpadních vod

Do přečerpávací stanice (příloha č. 18) jsou samospádem svedeny veškeré odpadní vody z výrobního závodu PRYM CONSUMER CZ s.r.o. a jednotně čerpány do stávající gravitační kanalizační sítě města Zliv. Tento vodohospodářský objekt je konstrukčně řešen jako železobetonová podzemní jímka o přibližné kubatuře  $40 \text{ m}^3$ . Jímka je vystrojena dvěma ponornými kalovými čerpadly v sestavě 1 + 1 (100 % rezerva). Chod čerpadel je řízen plovákovými spínači v rozmezí minimální a maximální hladiny. Signalizaci havarijní hladiny zajišťuje světelný maják, který se při sepnutí havarijního plováku rozsvítí (Veselý, 2010).

#### 2.9.4. Uložení chemikálií

V neutralizační stanici je uloženo pouze technologicky nutné množství provozních chemikálií pro doplnění dávkovacích souborů (tabulka č. 8). Ostatní množství chemikálií je dle charakteru uskladněno v přepravních obalech v příslušných příručních chemických skladech (Skuhrovec, 2016).

Tabulka č. 8: Přehled používaných provozních chemikálií v neutralizační stanici (zdroj: Skuhrovec, 2016)

<i>Provozní chemikálie</i>	<i>Ø spotřeba (kg.rok<sup>-1</sup>)</i>
<i>Vápenný hydrát</i>	<i>6000</i>
<i>Síran železitý (prefloc)</i>	<i>120</i>
<i>Kyselina chlorovodíková 31%</i>	<i>1200</i>
<i>Kyselina sírová 38%</i>	<i>8000</i>
<i>Sokoflok 20 (flokulant)</i>	<i>75</i>
<i>Hydroxid sodný 50 %</i>	<i>5500</i>
<i>Brentafloc (flokulant)</i>	<i>60</i>
<i>Bentonit</i>	<i>200</i>

### **3. Metodika**

Při hodnocení účinnosti čištění zvolené čistírny odpadních vod, se vycházelo z teoretického základu dostupných čistících technik, místního šetření a chemického rozboru odpadních vod. Zvláštní přístup vyžadoval provoz galvanické linky s úzkým zaměřením na dvoustupňový ekonomický oplach po procesu niklování. V současné době je převážná část ekonomického oplachu určena k likvidaci. Tento nestandardní postup významně zvyšuje úroveň znečištění odpadních vod. Na základě výsledků chemického rozboru, byl proveden technologicko - bilanční propočet navrácení ekonomického oplachu v celém jeho objemu. Z materiálové bilance se posoudily možné přínosy v dílně povrchových úprav a interní čistírně odpadních vod. Následně se provedl konstrukční návrh řešení navrácení ekonomického oplachu do galvanické lázně. Vzhledem k tomu, že výsledky této práce budou využity v projektu Optimalizace úspor provozu neutralizační stanice, bylo striktně vyžadováno investorem projektu PRYM CONSUMER CZ s.r.o. veškeré odebrané vzorky předat ke zpracování akreditované laboratoři ALS Czech Republic, s.r.o. Investor projektu má s tímto subjektem uzavřenou rámcovou smlouvu.

#### **3.1. Odběr vzorku**

Vlastnímu chemickému rozboru dvoustupňového ekonomického oplachu, předcházela odběr vzorku. Laboratoř ALS Czech Republic, s.r.o. poskytla pro tento účel dvě skleněné vzorkovnice o objemu jeden litr. Po vypláchnutí vzorkovnic destilovanou vodou se přistoupilo k samotnému procesu vzorkování. Odběr vzorku z ekonomického oplachu, byl proveden na konci pracovního týdne v době před jeho vypuštěním na neutralizační stanici. Z každého stupně oplachu, byl odebrán jeden prostý vzorek. U obou vzorků, byla změřena a zapsána hodnota pH pomocí přenosného pH/mV metru WTW 320. Uzavřené a očištěné vzorkovnice se následně označily odpovídajícím popisem, uložily do zapůjčeného přepravního boxu a neprodleně odvezly do externí laboratoře v Českých Budějovicích. Při předání materiálu k chemické analýze, bylo nutné vyplnit průvodní formulář s uvedením času a místa odběru, označení vzorkovnic, rozsah ukazatelů rozboru a telefonní spojení se jménem na kontaktní osobu. Odběr vzorku a rozbor ekonomického oplachu, byl proveden jen jednou a to 6. 4. 2018.

Jakost odváděných odpadních vod, byla vyhodnocena z výsledků chemických analýz (příloha č. 20) za sledované období 2017–2018. Vzorky odpadní vody, čtvrtletně (17. 3. 2017 do 18. 12. 2017; 2.3.2018 do 12.12.2018) odebírala akreditovaná laboratoř



ALS Czech Republic, s.r.o. z kontrolního profilu (egalizační jímky). Metodou slévání 8 dílčích vzorků stejného objemu v intervalu 15 minut po dobu dvou hodin. Souběžně, byly odebrány prosté vzorky z reaktorů a přítoků vyčištěné odpadní vody do egalizační jímky k stanovení procentuální účinnosti jednotlivých čistících členů (příloha č. 19).

### 3.1.1. Chemická analýza odebraných vzorků

Chemická analýza odebraných vzorků, byla provedena v následujícím rozsahu ukazatelů:

Tabulka č. 9: Rozsah ukazatelů stanovení odpadních vod

<i>Místo odběru vzorků</i>	<i>Chemické ukazatele</i>
<i>Čistící linka kyselých a alkalických odpadních vod</i>	<i>Ni<sup>2+</sup>, NL, RAS, pH</i>
<i>Čistící linka odpadních vod z procesu pasivace</i>	<i>Ni<sup>2+</sup>, NL, RAS, pH</i>
<i>Čistící linka odpadních vod z procesů chemického odhrotování</i>	<i>F<sup>-</sup>, NL, RAS, pH</i>
<i>Dvoustupňový ekonomický oplach</i>	<i>Ni<sup>2+</sup>, Fe, NL, RAS, pH</i>
<i>Egalizační jímka</i>	<i>Ni<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup>, NL, RAS, pH</i>

Anorganické soli a kationty kovů, byly stanoveny akreditovanou laboratoří ALS Czech Republic, s.r.o prostřednictvím následujících metod:

#### **Stanovení hmotnostní koncentrace iontů kovu Ni<sup>2+</sup>, Fe**

**Přesný název zkušební postupu/metody:** *Stanovení prvků metodou ICP-OES a stechiometrické výpočty obsahů sloučenin z naměřených hodnot. Vzorek byl před analýzou homogenizován a mineralizován kyselinou dusičnou v autoklávu za vysokého tlaku a teploty.*

CZ\_SOP\_D06\_02\_001 (US EPA 200.7, ČSN EN ISO 11885, ČSN EN 16192, US EPA 6010, SM 3120, ČSN 75 7358 příprava vzorku dle CZ\_SOP\_D06\_02\_J02 kap. 10.1 a 10.2)

#### **Stanovení hmotnostní koncentrace iontů F<sup>-</sup>**

**Přesný název zkušební postupu/metody:** *Stanovení rozpuštěných fluoridů, chloridů, bromidů, dusitanů, dusičnanů a síranů. CZ\_SOP\_D06\_02\_068 (ČSN EN ISO 10304-1, ČSN EN 16192). Chromatografická metoda, byla proveden dle norem (ČSN EN ISO 10304-1)*

### **Stanovení rozpuštěných anorganických solí – RAS<sub>(550)</sub>**

**Přesný název zkušební postupu/metody:** Stanovení RL, RAS a ztráty žiháním RL gravimetricky (s použitím filtrů ze skleněných vláken porozity 1,5 μm - Environmental Express). CZ\_SOP\_D06\_02\_071(ČSN 757346, ČSN 757347, ČSN EN 16192, ČSN EN 15216)

### **Stanovení nerozpuštěných látek – NL<sub>(105)</sub>**

**Přesný název zkušební postupu/metody:** Stanovení NL, žiháních NL, ztráty žiháním NL a celkových látek gravimetricky (s použitím filtrů ze skleněných vláken porozity 1,5 μm- Environmental Express) CZ\_SOP\_D06\_02\_070 (ČSN EN 872, ČSN 757350)

Získané výsledky z chemických analýz, byly vyhodnoceny a přepsány v softwaru Microsoft Office Excel 2007 do elektronické podoby.

## **3.2. Výpočet materiálové bilance**

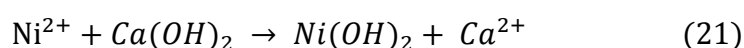
Při výpočtu materiálové bilance se vycházelo z výsledku chemického rozboru dvoustupňového ekonomického oplachu. Výpočet je teoretický a nebere v úvahu možné výkyvy ve výrobě v průběhu roku.

Materiálová bilance zahrnuje:

### **1) Teoretický výpočet roční úspory v produkci kalu**

Z rozboru filtračního koláče bylo zjištěno, že při likvidaci alkalicko - kyselých odpadních vod s obsahem kovů dochází k vysrážení zejména těchto iontů:  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . Pro potřeby teoretického výpočtu (nemá vliv na přesnost výpočtu) bylo uvažováno, že přítomný iont  $Fe$  v roztoku je zastoupen ve formě  $Fe^{3+}$ .

Uvedené ionty reagují podle chemických rovnic č. 21 a 22:



Ze vzájemného vztahu mezi reaktanty a konečnými produkty se vyjádřila roční produkce kalu příslušného hydroxidu kovu (vzorec č. 5) (Šnita, 2006; Hasal a kol., 2007):

$$m_{Me(OH)_x} = \left( \frac{M_{Me(OH)_x}}{M_{Me^x}} * m_{Me^x} \right) * V \quad (5)$$

$m_{Me(OH)_x}$  – hmotnost kalu příslušného hydroxidu kovu  $Ni(OH)_2 / Fe(OH)_3$  [kg]

$m_{Me^x}$  – hmotnostní koncentrace příslušného iontu kovu  $Ni^{2+}/Fe^{3+}$  [kg.l<sup>-1</sup>]

$M_{Me^x}$  – molární hmotnost příslušného iontu kovu  $Ni^{2+}/Fe^{3+}$  [kg.kmol<sup>-1</sup>]

$M_{Me(OH)_x}$  – molární hmotnost hydroxidu kovu  $Ni(OH)_2/Fe(OH)_3$  [kg.kmol<sup>-1</sup>]

V – roční produkce odpadní vody z ekonomického oplachu [l]

Sečtením dílčích výsledků (vzorec č. 6) vzniklého  $Ni(OH)_2$  a  $Fe(OH)_3$  nám vyšla celková roční produkce kalu:

$$m_{(cel. hmotnost)} = m_{Ni(OH)_2} + m_{Fe(OH)_3} \quad [kg] \quad (6)$$

K tomuto množství, bylo nutné přičíst 75% vlhkost, kterou si kal zachová po odvodnění na kalolisech (vzorec č. 7):

$$m_{(odv. kal)} = \frac{m_{(cel.hmotnost)}}{25\%} \cdot 100\% \quad [kg] \quad (7)$$

## 2) Teoretický výpočet roční úspory ve spotřebě niklových anod

Přenášením otočných bubnů mezi jednotlivými vanami galvanické linky dochází nejen na pokovovaných výrobcích, ale i na bubnu samotném k vynášení určitého množství lázně do následujícího oplachu. Postupným navracením ekonomického oplachu do galvanické lázně se sníží celkové roční náklady na nákup niklových anod. Při bilančním výpočtu finanční úspory se vycházelo z jejich průměrné roční spotřeby, prodejní ceny a chemického rozboru ekonomického oplachu.

Z následujícího matematického vztahu (vzorec č. 8) se vyjádřil roční výnos iontů  $Ni^{2+}$  do ekonomického oplachu:

$$m_{Ni^{2+}} = V_{(rok)} \cdot c_{Ni^{2+}} \quad (8)$$

$m_{Ni^{2+}}$ – roční výnos iontu kovu $Ni^{2+}$	[kg]
$c_{Ni^{2+}}$ – hmotnostní koncentrace $Ni^{2+}$ v ekonomickém oplachu	[kg.l <sup>-1</sup> ]
V – roční produkce odpadní vody z ekonomického oplachu	[l]

Z následujícího matematického vztahu (vzorec č. 9) se vyjádřila finanční úspora na nákup niklových anod:

$$U = m_{Ni^{2+}} \cdot P \quad (9)$$

U – roční finanční úspora na nákup niklových anod	[Kč]
$m_{Ni^{2+}}$ – hmotnostní koncentrace iontů kovu $Ni^{2+}$	[kg.l <sup>-1</sup> ]
P – průměrná prodejní cena niklových anod	[Kč]

### 3.3. Návrh systému přečerpávání dvoustupňového ekonomického oplachu

Na výzvu investora PRYM CONSUMER CZ s.r.o, byla zpracovaná projektová studie, která by napomohla vyjasnit finanční a prostorovou náročnost navrhované technologie. Projektová studie zahrnuje situační výkres čerpacího zařízení, na základě něho provedl dodavatel zařízení technologický výpočet.

#### 3.3.1. Technologický výpočet

V provozu povrchových úprav jsou instalovány tři galvanické vany o celkové kubatuře 9 000 l. Každá je opatřena sběrným žlabem. Žlaby jsou ve stejné výšce propojeny vodorovným potrubím kruhového průřezu, tímto je zajištěno samovolné vyrovnávání hladin. Při návrhu výkonu čerpadla se z této skutečnosti vycházelo. Bylo uvažováno, že  $Q_p$  musí být rovné  $Q_o$ . Pracovní chod čerpadla bude vymezen hladinoměry.

Objemový průtok čerpadlem, byl odvozen z matematického výrazu pro výpočet výtoku z nádrže se zcela zatopeným výpustním otvorem (vzorec č. 10) (Tesařík, 1973; Šnita, 2006; Hasal a kol., 2007) :

$$Q_o = S \sqrt{\frac{2gH_{\Delta}}{1 + \sum \xi_x + \lambda \frac{l}{d}}} \quad (10)$$

$Q_o$  = objemový průtok [m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>]

$S$ = průtočný průřez potrubí	[m <sup>2</sup> ]
$g$ = gravitační zrychlení	[m.s <sup>-2</sup> ]
$H_{\Delta}$ = rozdíl výšky hladin v propojených nádržích	[m]
$\sum \xi_x$ = součet místních odporů armatur zařazených v potrubí	
$\lambda$ = součinitel drsnosti potrubí	
$d$ = délka potrubí	[m <sup>2</sup> ]
$l$ = vnitřní průměr (světlost) potrubí	[m]

Následně, bylo nutné určit celkovou dopravní výšku čerpadla (vzorec č. 11) (Tesařík, 1973; Šnita, 2006; Hasal a kol., 2007):

$$H = H_g + Z_s + Z_v \quad (11)$$

$H$  = celková dopravní výška čerpadla

$H_g$  = celková geodetická výška čerpadla

$Z_s$  = ztrátová výška sacího potrubí

$Z_v$  = ztrátová výška výtlačného potrubí

Na základě zjištěných charakteristik, mohl dodavatel zařízení určit konečný výkon a typ pneumatického čerpadla.

### 3.3.2. Situační výkres čerpacího zařízení

Před zhotovením situačního výkresu, bylo diskutováno s provozním elektrotechnikem a vedoucím údržby společnosti PRYM CONSUMER CZ s.r.o, rozmístění jednotlivých funkčních členů čerpacího systému. Následně jejich budoucí rozmístění zaměřeno a zjištěné kóty zaznamenány s podrobným popisem v pracovním deníku. Na základě těchto informací, byl zhotoven situační výkres v programu AutoCad 2014 (studentské verze) ve formátu A3. Zvolené zobrazení, grafické značky a rozměrové údaje včetně popisů konstrukčních částí zařízení, umožňují snadnou výkresovou orientaci.

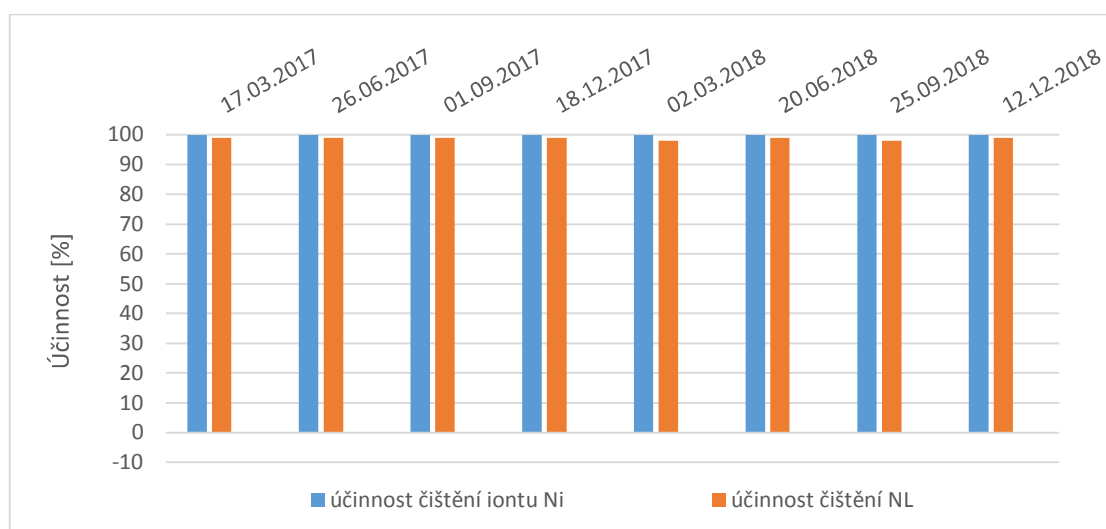
## 4. Výsledky

### 4.1. Posouzení účinnosti čištění neutralizační stanice před návrhem optimalizace

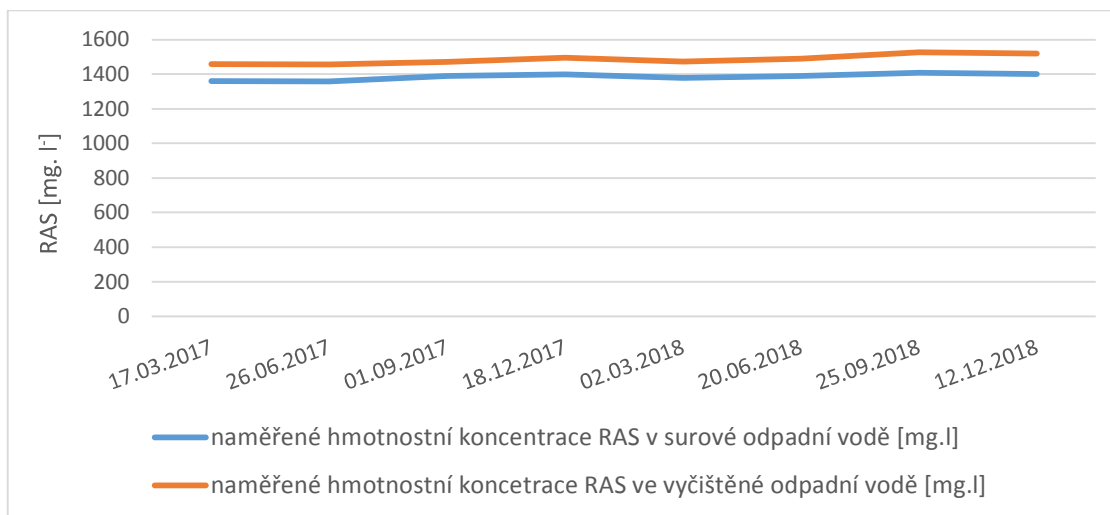
I přes zvýšené látkové zatížení, dosahovala neutralizační stanice v jednotlivých čistících členech dobré účinnosti čištění. Zjištěné výsledky odpovídají navržené technologii a technice čištění odpadních vod.

#### 4.1.1. Čistící linka kyselých a alkalických odpadních vod

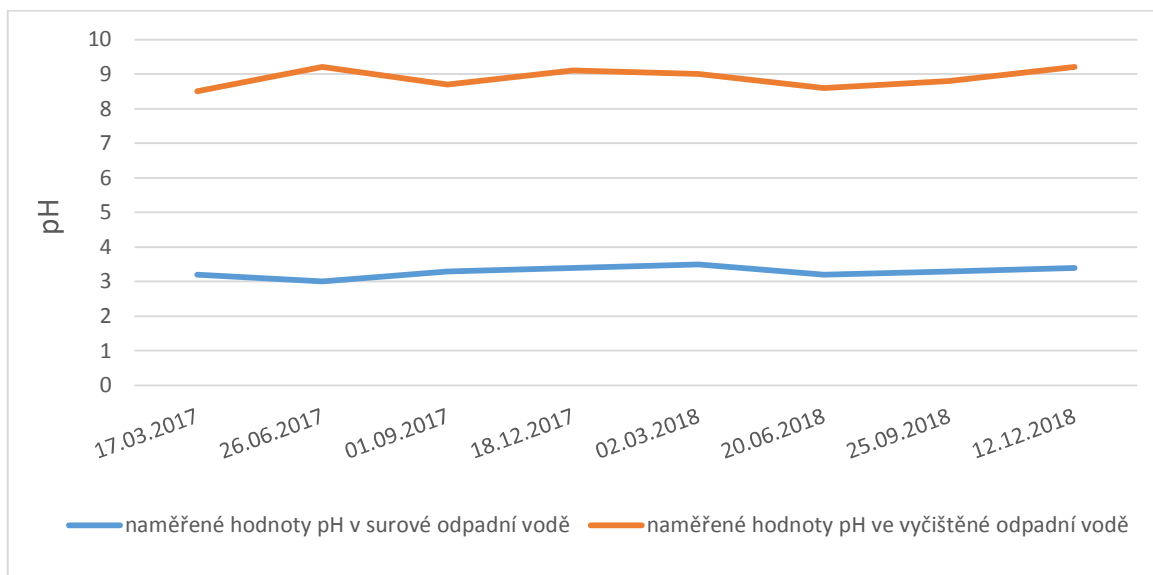
V průběhu sledovaného období (2017–2018) dosáhla čistící linka kyselých a alkalických odpadních vod u iontu  $\text{Ni}^{2+}$   $99,96 \pm 0,3 \%$  a NL  $98,8 \pm 0,47 \%$  průměrné účinnosti čištění (graf č. 1), celkový průměrný nárůst RAS činil  $102,3 \pm 12,35 \text{ mg.l}^{-1}$  (graf č. 2) a parametr pH dosáhl hodnoty  $8,89 \pm 0,27$  (graf č. 3).



Graf č. 1: Účinnost čištění iontu  $\text{Ni}^{2+}$  a NL za sledované období (2017–2018)



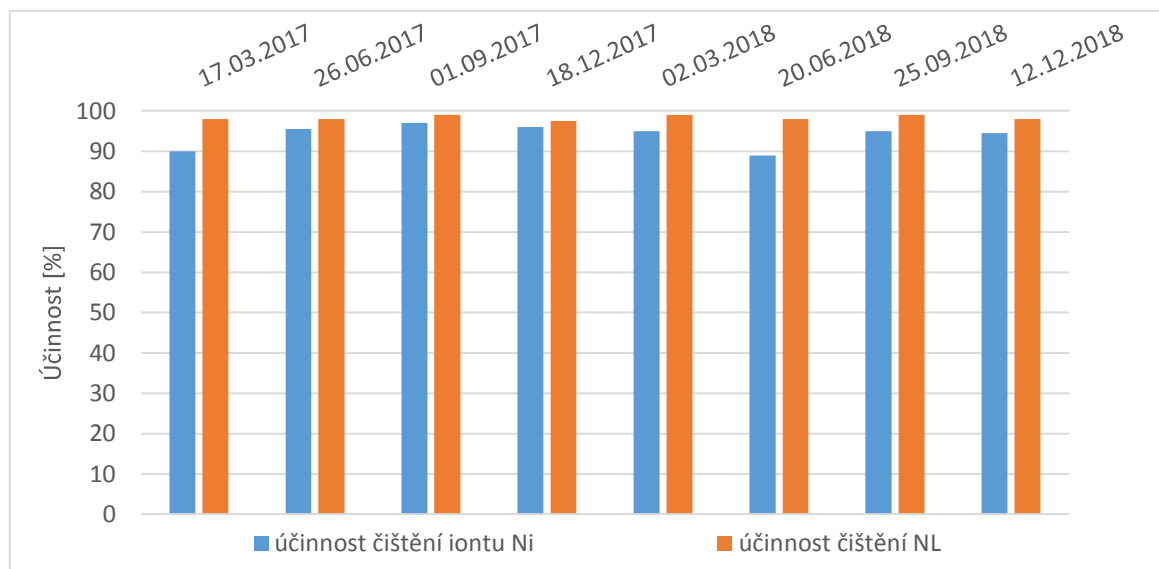
Graf č. 2: Vývoj parametru RAS v procesu čištění odpadních vod za sledované období (2017 – 2018).



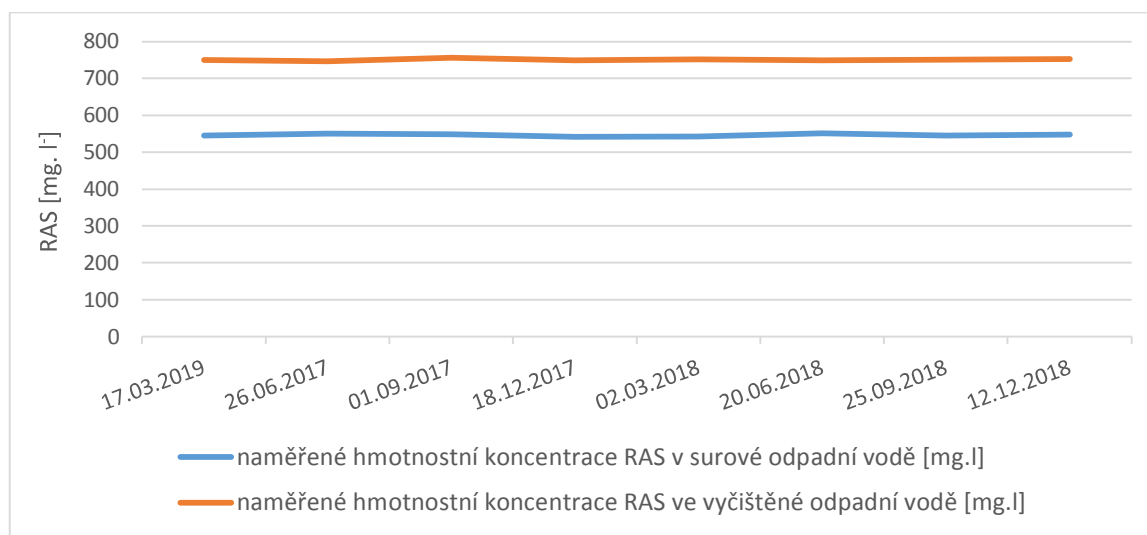
Graf č. 3: Vývoj parametru pH v procesu čištění odpadních vod za sledované období (2017–2018).

#### 4.1.2. Čistící linka odpadních vod z procesu pasivace

V průběhu sledovaného období (2017–2018) dosáhla čistící linka odpadních vod z procesu pasivace u iontu  $\text{Ni}^{2+}$   $96,1 \pm 0,87 \%$  a NL  $98,3 \pm 0,59 \%$  průměrné účinnosti čištění (graf č. 4), celkový průměrný nárůst RAS činil  $204,2 \pm 4,8 \text{ [mg.l}^{-1}\text{]}$  (graf č. 5) a parametr pH dosáhl hodnoty  $8,75 \pm 0,44$  (graf č. 6).

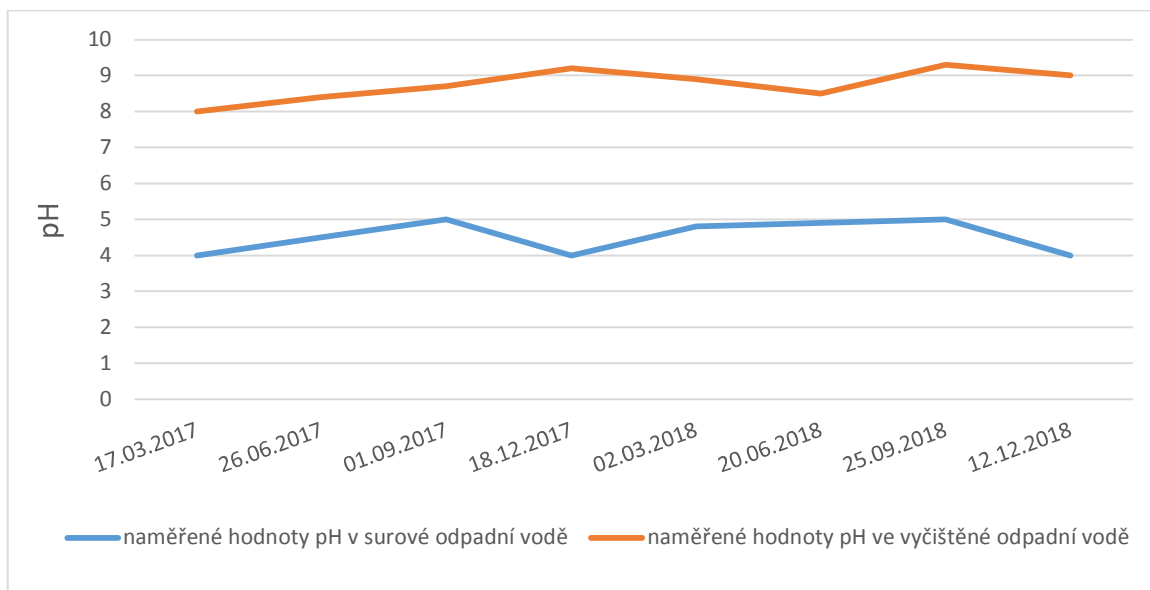


Graf č. 4: Účinnost čištění iontu  $\text{Ni}^{2+}$  a NL za sledované období (2017–2018)



Graf č. 5: Vývoj parametru RAS v procesu čištění odpadních vod za sledované období (2017–2018).

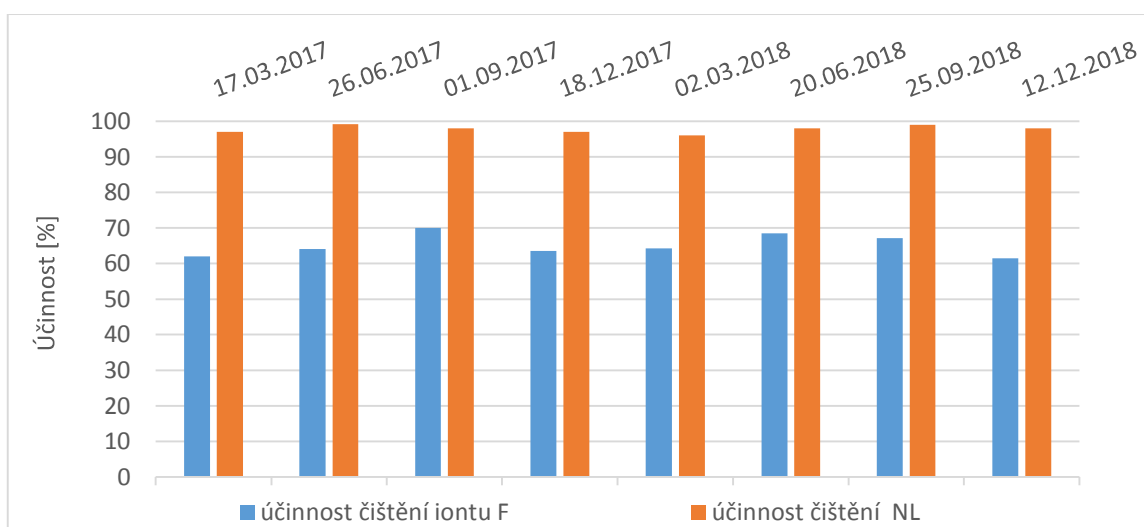




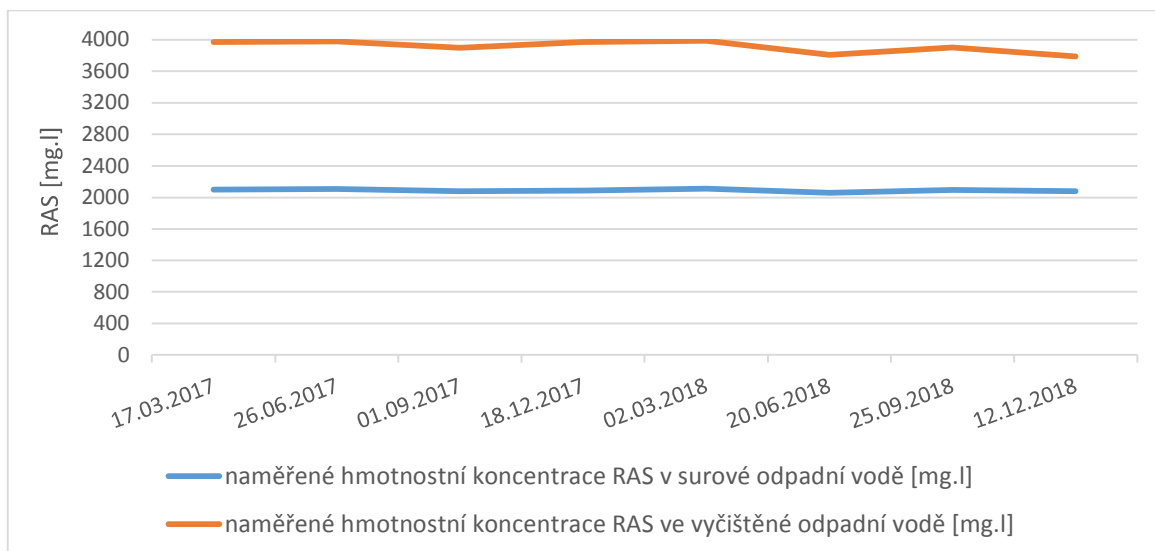
Graf č. 6: Vývoj parametru pH v procesu čištění odpadních vod za sledované období (2017–2018).

#### 4.1.3. Čistící linka odpadních vod z procesu chemického odhroťování

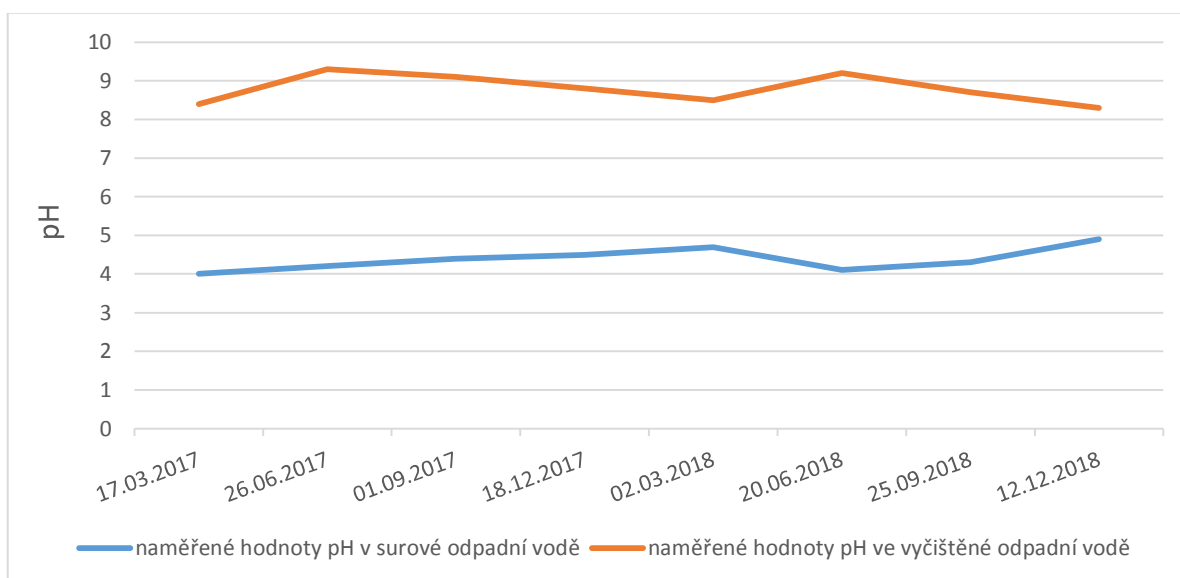
V průběhu sledovaného období (2017–2018) dosáhla čistící linka odpadních vod z procesu pasivace u iontu  $F^-$   $65,1 \pm 3,1 \%$  a NL  $97,8 \pm 1,07 \%$  průměrné účinnosti čištění (graf č. 7), celkový průměrný nárůst RAS činil  $1822,5 \pm 64,5 \text{ [mg.l}^{-1}\text{]}$  (graf č. 8) a parametr pH dosáhl hodnoty  $8,79 \pm 0,4$  (graf č. 9).



Graf č. 7: Účinnost čištění iontu  $F^-$  a NL za sledované období (2017–2018)



Graf č. 8: Vývoj parametru RAS v procesu čištění odpadních vod za sledované období (2017–2018).



Graf č. 9: Vývoj parametru pH v procesu čištění odpadních vod za sledované období (2017–2018).

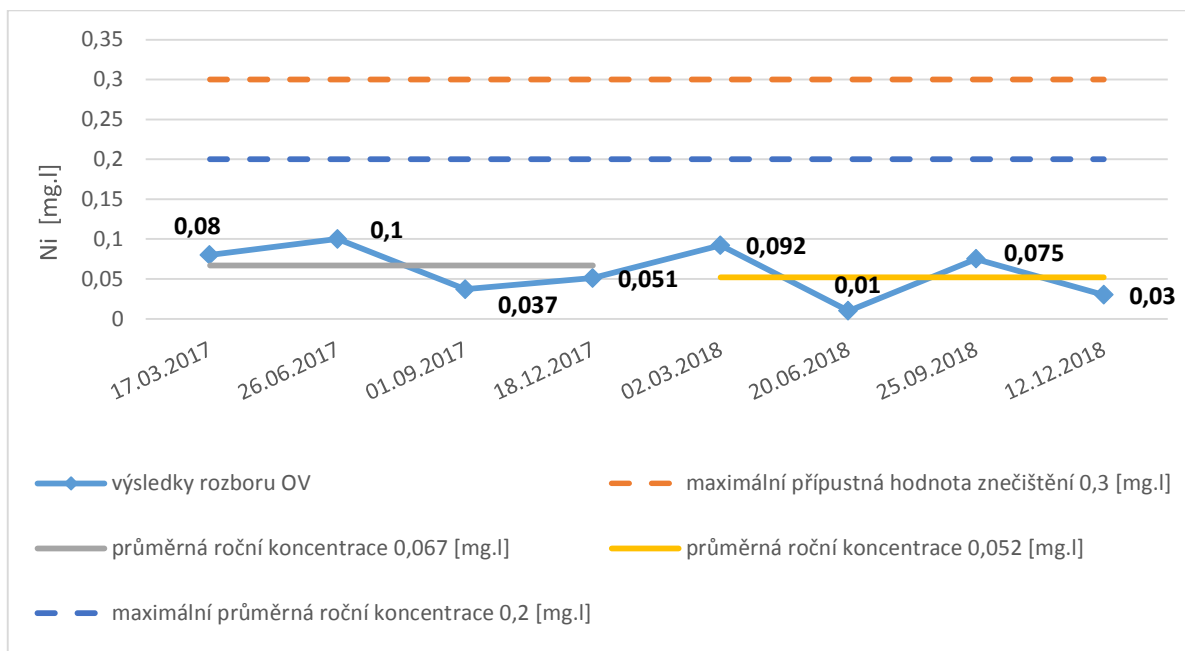
## 4.2. Jakost odváděných odpadních vod před návrhem optimalizace

Společnost PRYM CONSUMER CZ s. r. o. je oprávněna vypouštět odpadní vody do městské kanalizace Zliv, do výše limitů stanovených místně platným Kanalizačním řádem. Vzhledem k charakteru provozované činnosti, jsou pro vybrané ukazatele  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NL}$  a  $\text{pH}$  smluvně ujednány zpřísněné limity znečištění. Chemická analýza povinně sledovaných ukazatelů, byla doplněna o rozbor RAS, jejichž vyšší zbytkové koncentrace na odtoku jsou provozovatelem městské kanalizace tolerovány.

### 4.2.1. Hmotnostní koncentrace iontu $\text{Ni}^{2+}$

Nejvyšší naměřená koncentrace iontu  $\text{Ni}^{2+}$  v roce 2017, dosáhla hodnoty  $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$  (26. 6. 2017) tj. 33,3 % z povolené maximální přípustné hodnoty znečištění a naopak nejnižší naměřená hodnota  $0,037 \text{ mg.l}^{-1}$  (1. 9. 2017) dosáhla 12,3 %. Roční průměr činil  $0,067 \pm 0,028 \text{ mg.l}^{-1}$ , tj. 33,5 % z průměrného limitu v daném roce.

Analýzy vzorků odpadní vody v roce 2018 přinesly obdobné výsledky, kdy nejvyšší zaznamenaná hodnota činila  $0,092 \text{ mg.l}^{-1}$  (2. 3. 2018) tj. 30,7 % z povolené maximální přípustné hodnoty znečištění a naopak nejnižší naměřená hodnota  $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$  (20. 6. 2018) dosáhla 3,3 %. Roční průměr dosáhl hodnoty  $0,052 \pm 0,038 \text{ mg.l}^{-1}$ , tj. 25,9 % z průměrného limitu v daném roce. Během sledovaného období 2017–2018 nedošlo v kontrolním profilu k překročení smluvně sjednaných limitních hodnot znečištění (graf č. 10).

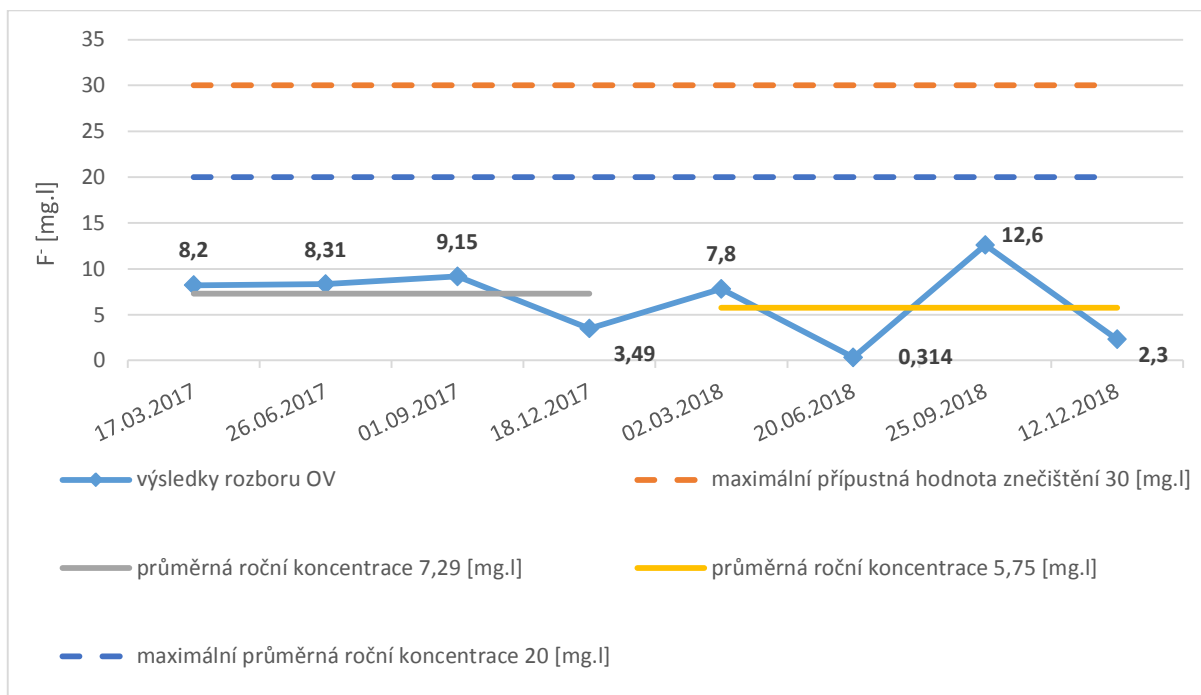


Graf č. 10: Ucelený průběh naměřených hodnot iontu Ni<sup>2+</sup> za sledované období (2017–2018).

#### 4.2.3. Hmotnostní koncentrace iontu F<sup>-</sup>

Nejvyšší naměřená koncentrace F<sup>-</sup> iontu v roce 2017, dosáhla hodnoty 9,15 mg.l<sup>-1</sup> (1. 9. 2017) tj. 30,5 % z povolené maximální přípustné hodnoty znečištění a naopak nejnižší naměřená hodnota 3,49 mg.l<sup>-1</sup> (18. 12. 2017) dosáhla 11,6 %. Roční průměr činil  $7,29 \pm 2,57$  mg.l<sup>-1</sup>, tj. 36,4 % z průměrného limitu v daném roce.

V následujícím roce výsledky rozborů odpadní vody vykazují proměnlivou účinnost čištění. Kdy nejvyšší zaznamenaná hodnota činila 12,6 mg.l<sup>-1</sup> (25. 9. 2018) tj. 42 % z povolené maximální přípustné hodnoty znečištění a naopak nejnižší naměřená hodnota 0,314 mg.l<sup>-1</sup> (20. 6. 2018) dosáhla 1 %. Roční průměr dosáhl hodnoty  $5,75 \pm 5,6$  mg.l<sup>-1</sup>, tj. 28,8 % z průměrného limitu v daném roce. Během sledovaného období 2017–2018 nedošlo v kontrolním profilu k překročení smluvně sjednaných limitních hodnot znečištění (graf č. 11).

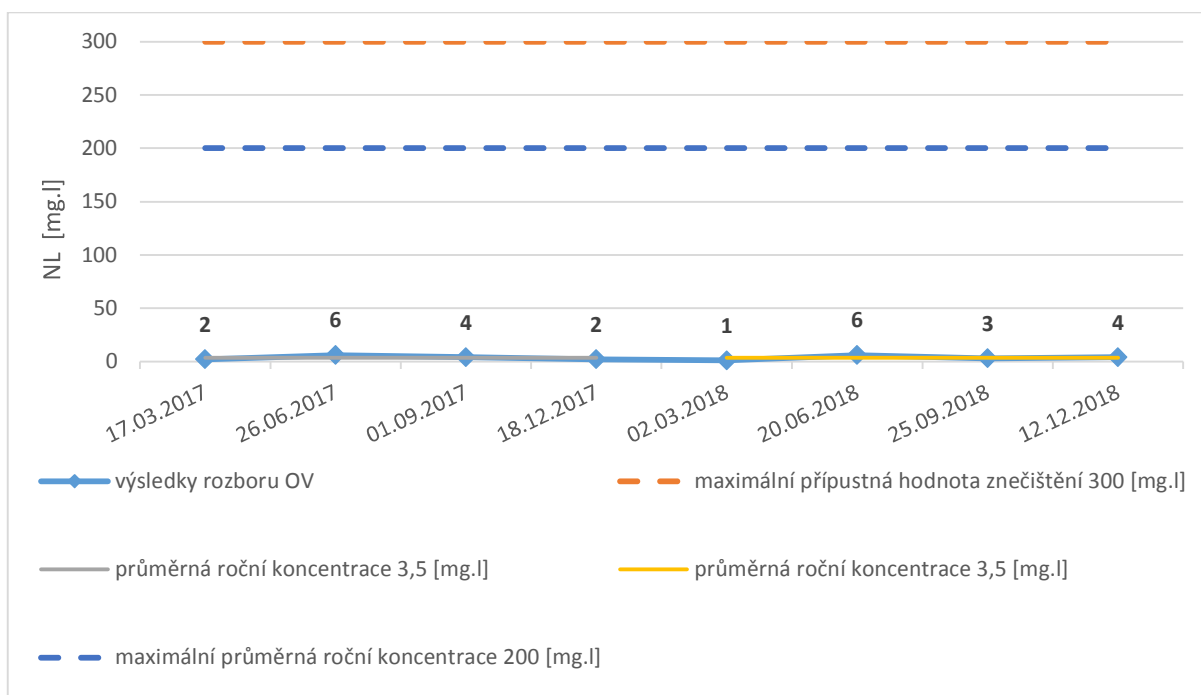


Graf č. 11: Ucelený průběh naměřených hodnot iontu F<sup>-</sup> za sledované období (2017–2018).

#### 4.2.3. Hmotnostní koncentrace NL (nerozpuštěné látky)

Nejvyšší naměřená koncentrace NL v roce 2017, dosáhla hodnoty 6 mg.l<sup>-1</sup> (26. 6. 2017) tj. 2 % z povolené maximální přípustné hodnoty znečištění a naopak nejnižší naměřená hodnota 2 mg.l<sup>-1</sup> (17.3 a 1. 9. 2017) dosáhla 0,7 %. Roční průměr činil 3,5 ± 1,91 mg.l<sup>-1</sup>, tj. 1,75 % z průměrného limitu v daném roce.

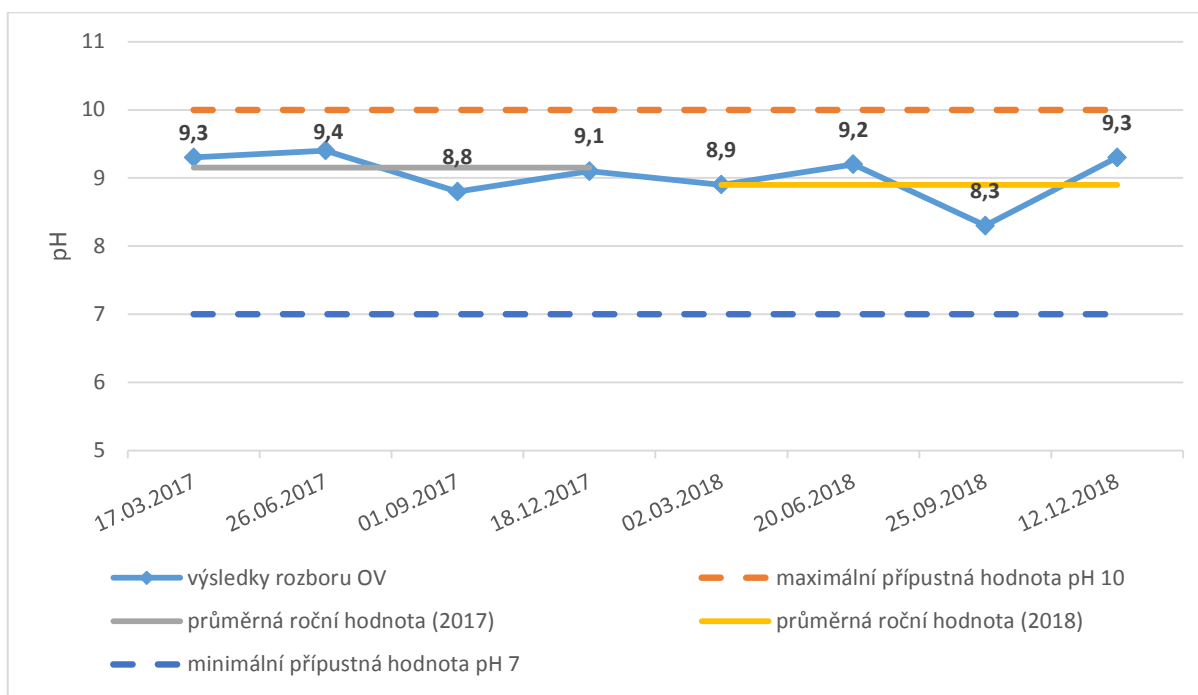
Analýzy vzorků odpadní vody v roce 2018 přinesly obdobné výsledky, kdy nejvyšší zaznamenaná hodnota činila 6 mg.l<sup>-1</sup> (20. 6. 2018) tj. 2 % z povolené maximální přípustné hodnoty znečištění a naopak nejnižší naměřená hodnota 1 mg.l<sup>-1</sup> (2. 3. 2018) dosáhla 0,33 %. Roční průměr dosáhl hodnoty 3,5 ± 2,08 mg.l<sup>-1</sup>, tj. 1,75 % z průměrného limitu v daném roce. Během sledovaného období 2017–2018 nedošlo v kontrolním profilu k překročení smluvně sjednaných limitních hodnot znečištění (graf č. 12).



Graf č. 12: Ucelený průběh naměřených hodnot NL za sledované období (2017–2018).

#### 4.2.4. Hodnota pH

V průběhu sledovaného období 2017–2018 nedošlo v kontrolním profilu neutralizační stanice k překročení limitů pH 7–10 (graf č. 13). Výsledky rozborů odpadní vody poukazují na její slabě zásaditý charakter. Nejvyšší naměřená hodnota v roce 2017 dosáhla pH 9,4 (26. 6. 2017) a nejnižší 8,8 (1. 9. 2017). Obdobné výsledky, byly zaznamenány i v následujícím roce, kdy nevyšší naměřená hodnota pH činila 9,3 (12. 12. 2018) a nejnižší 8,3 (25. 9. 2018). Dvouletý průměr nabył hodnoty  $9,04 \pm 0,36$  pH.

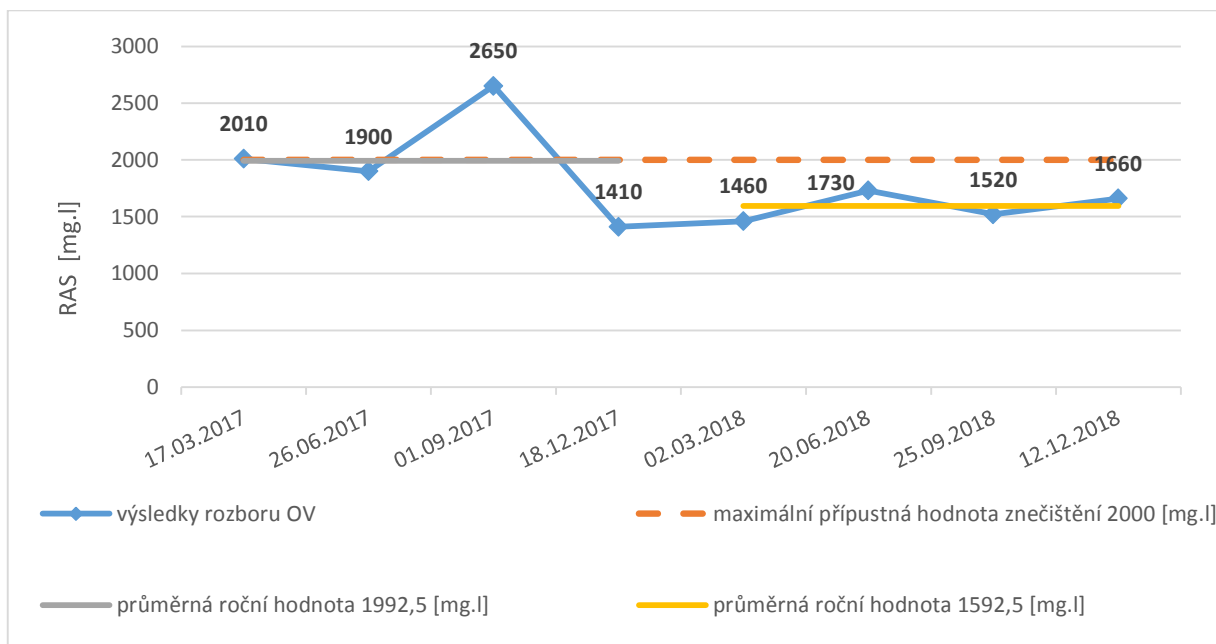


Graf č. 13: Ucelený průběh naměřených hodnot pH za sledované období (2017–2018).

#### 4.2.5. Hmotnostní koncentrace RAS (rozpuštěné anorganické sloučeniny)

V roce 2017 došlo k překročení maximální přípustné koncentrace o  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  (17. 3. 2017) a  $650 \text{ mg.l}^{-1}$  (1. 9. 2017). Nejvyšší naměřená koncentrace RAS dosáhla hodnoty  $2650 \text{ mg.l}^{-1}$  (1. 9. 2017) tzn. překročení povolené maximální přípustné hodnoty znečištění o 32,5 % a naopak nejnižší naměřená hodnota  $1310 \text{ mg.l}^{-1}$  (18. 12. 2017) dosáhla 65,5 %. Roční průměr činil  $1992,5 \pm 510,1 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Nejvyšší zaznamenaná hodnota v roce 2018, byla  $1730 \text{ mg.l}^{-1}$  (20. 6. 2018) tj. 86,5 % z povolené maximální přípustné hodnoty znečištění a naopak nejnižší naměřená hodnota  $1460 \text{ mg.l}^{-1}$  (2. 3. 2018) dosáhla 73 %. Roční průměr činil  $1592,5 \pm 124,2 \text{ mg.l}^{-1}$ . V kontrolním profilu neutralizační stanice, nedošlo k překročení limitní koncentrace znečištění. Ucelený průběh naměřených hodnot RAS za sledované období (2017–2018) uvádí graf č. 14.



Graf č. 14: Ucelený průběh naměřených hodnot RAS za sledované období (2017–2018).

### 4.3. Navracení dvoustupňového ekonomického oplachu do galvanické lázně

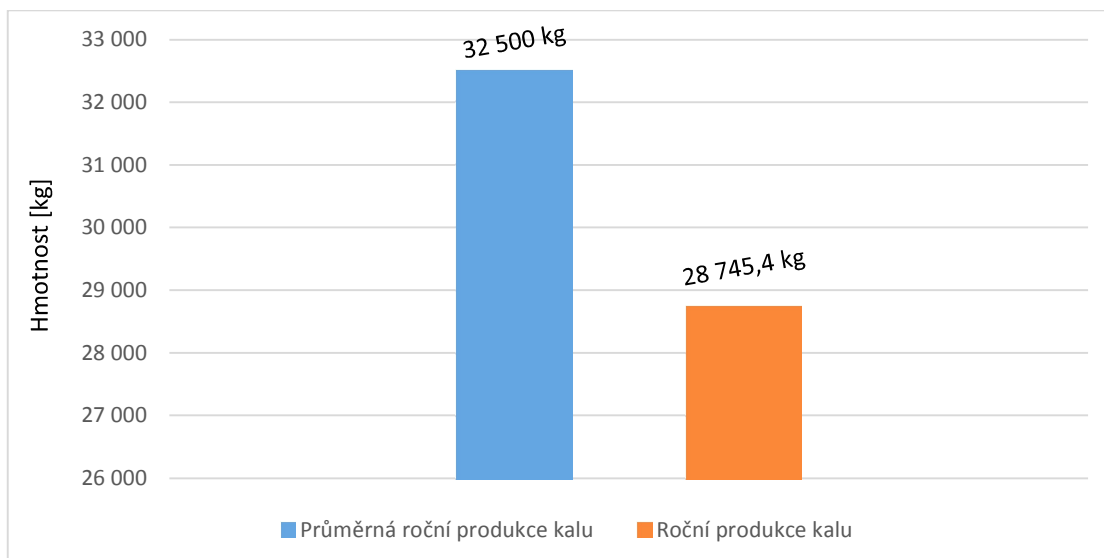
Na základě výsledků chemického rozboru dvoustupňového ekonomického oplachu a odvodněného kalu z čistící linky kyselých a alkalických odpadních vod, byl proveden bilanční výpočet. Z materiálové bilance se posoudily možné přínosy v dílně povrchových úprav a interní čistírně odpadních vod. Vlastní bilanční výpočet je součástí přílohy č. 21, výsledek rozboru odvodněného kalu provedený společností WRC World Resources Company GmbH je součástí přílohy č. 22.

#### 4.3.1. Přínosy v neutralizační stanici

1) postupným navracením dvoustupňového ekonomického oplachu do galvanické lázně se sníží produkce RAS  $\cong 1\,037\text{ kg.rok}^{-1}$ .

2) celková roční produkce kalů klesne o  $3\,754,6\text{ kg.rok}^{-1}$ . Z grafu č. 15 je patrné, že celková roční produkce kalu se sníží  $\cong 11,6\%$ .

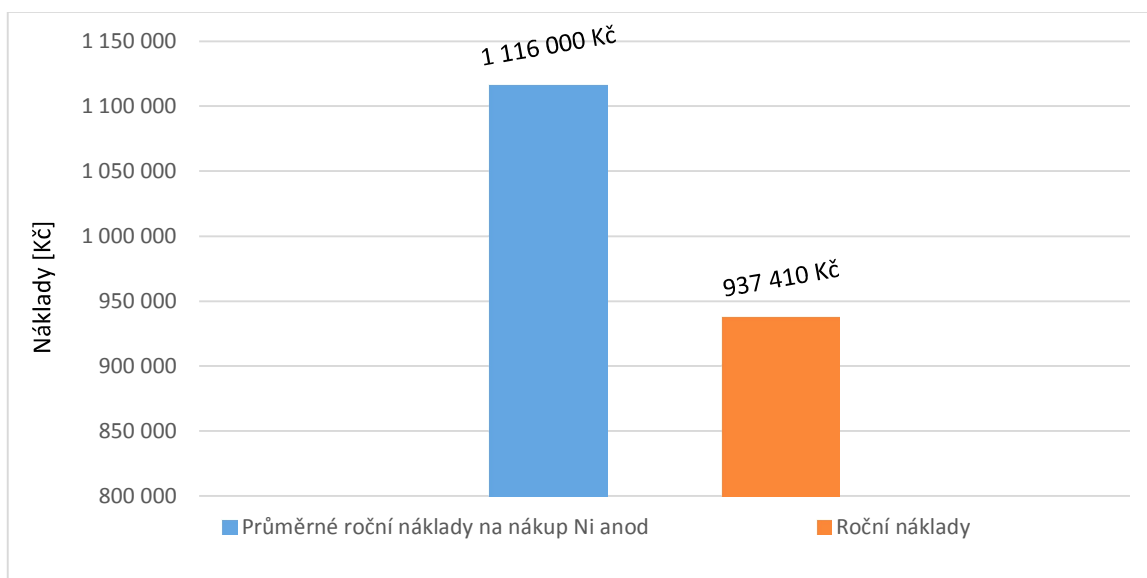




Graf č. 15: Porovnání roční produkce kalu před a po realizaci optimalizace

#### 4.3.2. Přínosy v dílně povrchových úprav

Postupným navracením ekonomického oplachu do galvanické lázně, klesnou náklady na provoz galvanické linky o 178 590 Kč ročně. Z grafu č. 16 je patrné, že celkové roční náklady na nákup Ni anod se sníží  $\cong$  16%.



Graf č. 16: Ročních náklady na nákup Ni anod před a po realizaci optimalizace

## 5. Diskuse

V předložené kapitole je provedena analýza výsledků chemického rozboru a jejich konfrontace se získanými teoretickými poznatky z oblasti čištění odpadních vod. Celá stať je uzavřena návrhem řešení provozních nedostatků, které vyplynuly z místního šetření.

Chemická analýza povinně sledovaných ukazatelů  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ , NL a pH, byla doplněna o rozbor RAS. Autoři Fuka (1997), Fuka a kol., (2011), Freš a kol. (2016) a Vodehnal (2019) uvádí, že běžnými chemickými postupy nelze RAS z odpadní vody odstranit. Naopak poukazují na jejich nárůst v samotném procesu neutralizace. Z tohoto důvodu, byl pozorován vliv procesu čištění na vývoj tohoto parametru. Velký důraz je kladen na posouzení účinnosti čištění  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{F}^-$  iontů. Na odstranění těchto škodlivin je stávající technologie zaměřena. Odběry vzorků odpadní vody akreditovanou laboratoří ALS Czech Republic, s.r.o. probíhaly dle nastavených smluvních podmínek na čtvrtletní bázi. Z důvodu finanční náročnosti použitých laboratorních analýz, společnost PRYM CONSUMER CZ s.r.o. od kratšího intervalu náběru vzorků v průběhu zkoušek odstoupila. Proto se při vyvozování jednotlivých závěrů, především vycházelo ze znalosti místního provozu a odborných připomínek mého konzultanta.

V průběhu sledovaného období (2017–2018) dosahovala neutralizační stanice i přes zvýšené látkové zatížení dobré účinnosti čištění. Nejpriznivější výsledky vykazovaly čistící okruhy instalované za účelem odstranění iontu kovu  $\text{Ni}^{2+}$ . Čistící linka kyselých a alkalických odpadních vod dosáhla v daném parametru  $99,96 \pm 0,3$  % průměrné účinnosti čištění. Tento číselný údaj poukazuje na vhodně zvolenou techniku čištění a ustálené látkové zatížení surové odpadní vody. Nízká zbytková koncentrace na odtoku (celkový průměr  $0,048 \pm 0,3 \text{ mg.l}^{-1}$ ), byla především podmíněna dočištěním zneškodněné odpadní vody na iontoměničové stanici. Nastavené reakční rozpětí hodnoty pH (10,5–11) k převedení iontu kovu  $\text{Ni}^{2+}$  z roztoku do nerozpuštěné formy je vyšší, než uvádí autoři Ptáček a kol. (1981) (pH 7,8–9,3) a Freš a kol. (2016) (pH 6,5–9,4). Fuka (1997) však uvádí, že v praxi se nastavuje hodnota pH vyšší. Použité srážecí činidlo (10% vodný roztok  $\text{Ca(OH)}_2$ ) v procesu neutralizace odpovídá publikovaným standardům (Ptáček a kol., 1981; Fuka, 1997; Ghorpade a Ahammed, 2017).

Hydroxidické srážení těžkých kovů z roztoku, zastoupených v iontové formě, obecně přináší dobré výsledky. Ptáček a kol. (1981) a Vodehnal (2019) však poukazují

na možné problémy, vzniklé v přítomnosti směsi amfoterního kovu s kovem, který se vysráží při vyšší hodnotě pH. V průběhu srážení zásadotvorného kovu dochází k rozpadu amfotermu. V kontextu je třeba zmínit i negativní vliv vysoké koncentrace rozpuštěných anorganických solí, nízké koncentrace kovu a komplexotvorných látek na průběh srážení.

K vysrážení solvatovaného a komplexně vázaného iontu kovu  $\text{Ni}^{2+}$  je přizpůsobena čistící linka odpadních vod z procesu pasivace. Přítomný hydrogenvinan draselný ( $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ ) znemožňuje hydroxidické vysrážení iontu kovu v alkalické oblasti pH. Vzniklý komplex se vyznačuje vysokou hodnotu  $K_k$  ( $2,6 \cdot 10^5$ ) a rozsahem pH (7–12), kde je stabilní (Freš a kol., 2016). Fuka (1997) a Freš a kol. (2016) uvádí, že je nutné zamezit mísení těchto vod s dalšími vodami obsahující těžké kovy. Komplexní látky mají schopnost remobilizovat již vysrážené kovy např. v sedimentačních nádržích. Proto vyžadují oddělený přístup čištění (Fuka, 1997; Freš a kol., 2016). Používaný dialkyldithiokarbamid (výrobní označení Brentaflok WL 100) se osvědčil jako vhodné činidlo k ošetření odpadních vod s komplexně vázaným iontem kovu  $\text{Ni}^{2+}$ . Jeho průměrná účinnost čištění dosahovala až  $96,1 \pm 0,87$  %. Nízká zbytková koncentrace na odtoku (celkový průměr  $0,9 \pm 0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ ), byla především podmíněna 5 % přebytkem použitého srážedla. Výrobce deklaruje, že při optimálním vedení celého procesu bude zbytková koncentrace jen 0,1 až  $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$  (Brenntag, 2018). Nevýhodou přípravku je jeho poměrně vysoká toxicita vůči vyšším vodním organismům  $\text{LC}_{50} : 0,76 \text{ mg.l}^{-1}$  (Pstruh duhový – *Oncorhynchus mykiss*; 96 h) (Brenntag, 2018).

Během sledovaného období nedošlo v kontrolním profilu egalizační jímky k překročení smluvně sjednaných limitních hodnot znečištění  $\text{Ni}^{2+}$  (maximální roční průměr  $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ ; maximální přípustná hodnota znečištění  $0,3 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Roční průměr v roce 2017 činil  $0,067 \pm 0,028 \text{ mg.l}^{-1}$ , tj. 33,5 % z průměrného limitu v daném roce. Analýzy vzorků odpadní vody v roce 2018 přinesly obdobné výsledky, kde roční průměr dosáhl hodnoty  $0,052 \pm 0,038 \text{ mg.l}^{-1}$ , tj. 25,9 % z průměrného limitu v daném roce. Z uvedených výsledků je patrný stabilní trend čištění parametru  $\text{Ni}^{2+}$ .

Méně příznivé výsledky vykazovala čistící linka odpadních vod z procesu chemického odhrotování, zaměřena na odstranění  $\text{F}^-$  iontu. Průměrná účinnost čištění v daném parametru činila  $65,1 \pm 3,11$  %. Poměrně vysoká zbytková koncentrace na odtoku (celkový průměr  $686,3 \pm 65,6 \text{ mg.l}^{-1}$ ), a nízká účinnost čištění je způsobena nevhodně nastavenými reakčními podmínkami v existujícím zařízení linky. Do odpadní vody se dává 10% vodný roztok hydroxidu vápenatého (vápenného mléka) za

účelem vysrážení fluoridových iontů. Výsledná měření potvrzují (příloha č. 19), že pouhé srážení tímto činidlem není dostatečně účinné. V průběhu alkalizace je nutné do odpadní vody aplikovat uhličitan vápenatý (dvojnásobek až trojnásobek teoretické potřeby), který podporuje koagulaci a sedimentaci vloček fluoridu vápenatého (Ptáček a kol., 1981; Fuka, 1997; Freš a kol., 2016). Zpracováním fluoridových odpadních vod za přítomnosti uhličitanových iontů se zabýval Ptáček a kol. (1981). V publikovaných výsledcích prokázali jejich přítomnost za zcela zásadní, průměrné zbytkové koncentrace  $F^-$  iontů dosahovaly  $14,5 \text{ mg.l}^{-1}$  při objemovém zatížení  $650\text{--}416 \text{ mg.l}^{-1}$ , tj.  $> 90 \%$  účinnost čištění.

Mimo uvedenou příčinu je třeba zmínit rovněž nevhodně zvolený technologický postup úpravy pH zneškodněné odpadní vody a to bezprostředně po uplynutí reakční doby. Lokální okyselení a pokles hodnoty pH (8–9) způsobuje remobilizaci již vysráženého  $F^-$  iontů z kalu. Tato skutečnost vede k navyšování zbytkové koncentrace znečišťující složky na odtoku.

Během sledovaného období nedošlo v kontrolním profilu egalizační jímky k překročení smluvně sjednaných limitních hodnot znečištění  $F^-$  iontů (maximální roční průměr  $20 \text{ mg.l}^{-1}$ ; maximální přípustná hodnota znečištění  $30 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Roční průměr v roce 2017 činil  $7,29 \pm 2,57 \text{ mg.l}^{-1}$ , tj.  $36,4 \%$  z průměrného limitu v daném roce. V následujícím roce výsledky rozborů odpadní vody vykazovaly proměnlivou účinnost čištění. Kdy nejvyšší zaznamenaná hodnota činila  $12,6 \text{ mg.l}^{-1}$  (25. 9. 2018) tj.  $42 \%$  z povolené maximální přípustné hodnoty znečištění a naopak nejnižší naměřená hodnota  $0,314 \text{ mg.l}^{-1}$  (20. 6. 2018) dosáhla  $1 \%$ . Roční průměr nabyl hodnoty  $5,75 \pm 5,6 \text{ mg.l}^{-1}$ , tj.  $28,8 \%$  z průměrného limitu v daném roce. Je nutné podotknout, že naměřené koncentrace jsou zavádějící. Vypouštění fluoridových odpadních vod do egalizační jímky neprobíhalo souběžně s náběrem vzorků akreditovanou laboratoří ALS Czech Republic, s.r.o. Zbytkové koncentrace na odtoku tak nereprezentují skutečnost. Skutečné hodnoty budou pravděpodobně odpovídat  $50 \%$  původní zbytkové koncentrace po jejím zředění, tj. 40 až 50 násobně vyšší než vypočtený průměr.

U všech čistících členů, byl pozorován nárůst RAS (rozpuštěných anorganických sloučenin) na odtoku. Toto zjištění se shoduje s Fukou (1997), Fukou a kol., (2011), Freš a kol. (2016) a Vodehnalem (2019). Enormní nárůst RAS v celkovém průměru o  $1822,5 \pm 64,5 \text{ mg.l}^{-1}$ , byl zaznamenán v čistící lince odpadních vod z procesu chemického odhrotování. Vysoká produkce anorganických solí je podmíněna  $50 \%$

roztokem NaOH, který se aplikuje v jednorázové dávce 40 litrů před plněním reaktoru odpadní vodou. Hydroxid sodný reaguje s přítomnými  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$  a  $NO_3^-$  anionty za vzniku dobře rozpustných solí. Vliv suspenze vápenného mléka není kritický, ale ani zanedbatelný. Vzniklý  $CaF_2$  je téměř nerozpustný ( $0,016 \text{ g.l}^{-1}$ ), avšak za nevhodně nastavených reakčních podmínek v existujícím zařízení linky se při lokálním okyselení rozpouští. Tato skutečnost vede k navyšování podílu  $Ca^{2+}$  a  $F^-$  iontu na odtoku.

Obdobným způsobem dochází k tvorbě rozpuštěných anorganických solí i v čistící lince odpadních vod z procesu pasivace. Na odstranění přebytku srážecího činidla Brentaflok WL 100 se do odpadní vody dává 10 % roztok  $Fe_2(SO_4)_3$  (výrobní označení Prefloc). Po uvedeném nadávkování se funkční složka dialkyldithiokarbamidán naváže na kationt  $Fe^{3+}$  a  $SO_4^{2-}$  aniont přejde do roztoku odpadní vody. Uvolněný  $SO_4^{2-}$  aniont navyšuje podíl rozpuštěných anorganických solí na odtoku v celkovém průměru o  $204, 2 \pm 4, 8 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Marginální nárůst v celkovém průměru o  $102, 3 \pm 12, 3 \text{ mg.l}^{-1}$ , byl zaznamenán v čistící lince kyselých a alkalických odpadních vod. V průběhu srážení kationtu kovu  $Ni^{2+}$  hydroxidem vápenatým, dochází současně k vysrážení přítomného  $SO_4^{2-}$  aniontu za vzniku  $CaSO_4$ , který je částečně rozpustný ( $2,5 \text{ g.l}^{-1}$ ).

V kontrolním profilu neutralizační stanice, byl tento ukazatel překročen ve dvou případech a to o  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  (17. 3. 2017) a  $650 \text{ mg.l}^{-1}$  (1. 9. 2017). Průměrná koncentrace RAS nabyla hodnoty  $1792,5 \pm 404, 7 \text{ mg.l}^{-1}$ . Překračování zbytkových koncentrací RAS ve vyčištěné odpadní vodě je technologicko - legislativní problém, který v současné době nemá uspokojivé řešení (Fuka, 2013). Na čistírně odpadních vod lze tento ukazatel částečně ovlivnit vhodným výběrem a minimalizací spotřeby provozních chemikálií (Fuka, 2013). Například optimálně nastavený „dávkovací“ algoritmus zamezí překračování dávek neutralizačních činidel. Z hlediska tvorby rozpustných solí je třeba předcházet použití chemikálií s obsahem  $Cl^-$  a  $Na^+$  iontů, tzn. nahradit  $HCl \Rightarrow H_2SO_4$ ,  $FeCl_3 \Rightarrow Fe_2(SO_4)_3$  a  $NaOH \Rightarrow Ca(OH)_2$  (Vodehnal, 2019).

Snížení solnosti odpadní vody se také docílí instalací ekonomického oplachu bezprostředně za operační vanou. Koncentrace zachycených rozpuštěných solí je přímo úměrná výnosu lázně ulpělé na povrchu výrobku. Tímto oplachem se soustavně doplňují ztráty v pokovovací lázni způsobené výparem a částečně vynesené funkční složky elektrolytu. Nutnou podmínkou je vyšší provozní teplota lázně ( $\geq 45^\circ C$ ) aby hodnota odparu, byla dostatečná (Fuka, 2013; Freš a kol., 2016). U lázní pracujících za nižších teplot lze tento nedostatek řešit vakuovou odparkou (zahuštění ekonomického

oplachu). Vzniklý koncentrát se navrácí do galvanické lázně a destilát se upotřebí v oplachovém systému. Je třeba konstatovat, že energetické náklady (85W/l destilátu) neumožňují použití této technologie v malých galvanických provozech.

Zpracovaný bilanční propočet systému navracení dvoustupňového ekonomického oplachu do galvanické lázně, koresponduje s publikovanými poznatky. Postupným navracením dvoustupňového ekonomického oplachu do galvanické lázně se sníží přenos škodlivin do odpadní vody u RAS  $\cong 1\,037 \text{ kg.rok}^{-1}$  a kationtu kovu  $\text{Ni}^{2+} \cong 595,3 \text{ kg.rok}^{-1}$ . Sekundárně klesne celková roční produkce kalů v čistírně odpadních vod  $\cong 3\,754,6 \text{ kg.rok}^{-1}$ . V neposlední řadě se výrazně sníží náklady na provoz galvanické linky  $\cong 178\,590 \text{ Kč ročně}$ .

Nerozpuštěné látky se jevily jako bezproblémový ukazatel, který v systému děleného vodního hospodářství dosahoval  $\geq 96 \%$  účinnosti čištění. Nejvyšší naměřená zbytková koncentrace na odtoku z egalizační jímky, činila  $6 \text{ mg.l}^{-1}$  (26. 6. 2017 a 20.6. 2018) tj. 2 % z maximální přípustné hodnoty znečištění. Tato skutečnost poukazuje na účinné shlukování drobných nerozpuštěných částic v průběhu koagulace a sedimentace. Rovněž účinná tlaková písková filtrace, která je součástí ionexových kolon a čistící linky odpadních vod z procesu pasivace, snižuje koncentraci NL na odtoku.

Parametr pH, který nabyl dvouleté průměrné hodnoty  $9,04 \pm 0,36$  pokazuje na optimálně nastavený „dávkovací“ algoritmus neutralizačních činidel.

## **5.1. Návrh optimalizace**

### **5.1.2. Čistící linka odpadních vod z procesu pasivace**

Používaný Brentaflok WL 100 přináší řadu nevýhod i přesto, že se osvědčil jako vhodné činidlo k ošetření odpadních vod s komplexně vázaným iontem kovu  $\text{Ni}^{2+}$ . Přípravek je vysoce toxický vůči vyšším vodním organismům a vlivem odstranění jeho přebytku 10 % roztokem  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , narůstá koncentrace RAS na odtoku z čistírny. Uvedené problémy lze například vyřešit chemickým prostředkem Ixonos Na3T. Chemicky se jedná o 15% vodný roztok trimerkapto-s-triazinu, který se aplikuje přímo z dodací formy. Zvláště snadno sráží: nikl, měď, kadmium, rtuť, stříbro, olovo a cín. Na trojmocné kovy jako železo, chrom a hliník však nepůsobí. Nicméně byl úspěšně ověřen i na kobalt (Brenntag, 2019).

Ve srovnání s přípravkem Brentaflok WL 100 nabízí Ixonos Na3T řadu výhod (Brenntag, 2019):

- 1) přípravek je prakticky netoxický, nebyly zjištěny škodlivé účinky na vodní faunu, jeho ekologický profil je příznivý
- 2) nezpůsobuje nepříjemný zápach
- 3) není zařazen mezi nebezpečné látky
- 4) sraženina (TMT – kov) snadno flokuluje, dobře se separuje a dehydratuje
- 5) sraženina (TMT – kov) je tepelně stálá a obtížně se vyluhuje vodou
- 6) přebytek činidla není nutné pro jeho nezávadnost z odpadní vody odstraňovat

*(Poznámka: pro určení spolehlivé dávky lze využít metodiku měření ORP, kterou výrobce trimerkapto-s-triazinu jako kontrolní metodu doporučuje).*

### **5.1.3. Čistící linka odpadních vod z procesů chemického odhrotování a omílání**

Vzhledem k nízké účinnosti čištění je nutné do odpadní vody aplikovat uhličitán vápenatý k iniciaci krystalizace fluoridu vápenatého. K určení optimální dávky navrhuji provést laboratorní a poloprovozní zkoušky. Ze zjištěných výsledků provést kapacitní návrh dávkovacího souboru suspenze  $\text{CaCO}_3$ .

Zároveň je bezpodmínečně nutné provádět úpravu pH zneškodněné odpadní vody až po odseparování kalu. Cílem tohoto opatření je eliminovat navyšování zbytkové koncentrace  $\text{F}^-$  iontu na odtoku z čistírny.

### **5.1.4. Navracení ekonomického oplachu**

Na základě chemicko-technologického propočtu a podrobné studie chemického provozu, byl navržen automatický systém přečerpávání dvoustupňového ekonomického oplachu. Tato technologie zajistí navracení vnesených funkčních složek do niklovací lázně. Zároveň bude udržovat pracovní hladinu v požadovaném rozmezí  $\pm 2-3$  cm. Pro danou dispozici čerpání jsou zvolena chemicky odolná pneumatická čerpadla s regulací výkonu, ovládaná hladinovými snímači. Veškeré trubní rozvody budou vhodně zhotoveny z plastu (PP) spojovaného svařováním. Na případné zachycení znečišťujících organických látek a kalu hydroxidu železa je do okruhu přečerpávání z ekonomického oplachu „1“ do niklovací lázně zařazen tlakový filtr, opatřený filtračními vložkami poréznosti 10  $\mu\text{m}$ . Tlaková ztráta na filtračním aparátu bude signalizována budíkovým barometrem. Celá technologie bude automaticky řízena z elektrického rozvaděče

nezávislým na systému řízení galvanické linky. V nestandardních situacích s možným přepnutím do ručního režimu. Příslušná elektroinstalace bude realizována v dimenzích odpovídající danému zařízení a prostředí. V příloze č. 23 je schéma mnou navržené technologie navrácení ekonomického oplachu.

Tabulka č. 10: Soupis instalovaných zařízení přečerpávacího systému

UMÍSTĚNÍ	INSTALOVANÉ ZAŘÍZENÍ	POČET KUSŮ
<b>Niklovací vana</b>	Hladinoměr – MAX	1
	Hladinoměr – MIN	1
<b>Ekonomický oplach 1</b>	Hladinoměr – MAX	1
	Hladinoměr – MIN	1
	Membránové čerpadlo (20–25 l.min <sup>-1</sup> )	1
	Tlakový filtr	1
	Filtrační svíčka 10 µm	3
<b>Ekonomický oplach 2</b>	Hladinoměr - MAX	1
	Hladinoměr - MIN	1
	Membránové čerpadlo (20–25 l.min <sup>-1</sup> )	1
<b>Rozvodna vzduchu</b>	Regulační ventil tlaku vzduch	1
	Solenoidový ventil 230 V	2
	Rozvod tlakového vzduchu k čerpadlům	2



## 6. Závěr

Bakalářská práce je zaměřena na problematiku čištění odpadních vod generovaných z mezioperačních a závěrečných procesů galvanického pokovování. Hlavním cílem, bylo vyhodnotit aktuální technologický stav a účinnost čištění neutralizační stanice v provozovně PRYM CONSUMER CZ s. r. o.

V průběhu dvouletého experimentálního období (2017–2018), byly zjištěny následující skutečnosti.

V existujícím technologickém vybavení čistírny, nebyly shledány závažné nedostatky. Chod neutralizační stanice je veden v souladu s provozním řádem a předpisy na úseku vodního a odpadového hospodářství. Projektovaná kapacita umožňuje plnit stávající potřeby galvanického provozu. Vzhledem k značně rozdílnému složení odpadních vod je provoz neutralizační stanice vhodně rozdělen na tři samostatné čistící okruhy. Celá technologie je účelně umístěna v blízkosti dílny povrchových úprav.

Během sledovaného období dosahovala neutralizační stanice i přes zvýšené látkové zatížení dobré účinnosti čištění. Nejpříznivější výsledky vykazovaly čistící okruhy instalované za účelem odstranění iontu kovu  $\text{Ni}^{2+}$ . Čistící linka kyselých a alkalických odpadních vod dosáhla v daném parametru  $99,96 \pm 0,3$  % průměrné účinnosti čištění a čistící linka odpadních vod z procesu pasivace  $96 \pm 0,87$  % průměrné účinnosti čištění. Méně příznivé výsledky vykazovala čistící linka odpadních vod z procesu chemického odhrotování, zaměřena na odstranění  $\text{F}^-$  iontu. Nízká účinnost čištění  $65,1 \pm 3,1$  %, byla v daném parametru především způsobena nevhodně nastavenými reakčními podmínkami. Nerozpuštěné látky se jevily jako bezproblémový ukazatel, který v systému děleného vodního hospodářství dosahoval  $\geq 96$  % účinnosti čištění. Rovněž parametr pH, který nabyl dvouleté průměrné hodnoty  $9,04 \pm 0,4$  pokazuje na optimálně nastavený „dávkovací“ algoritmus neutralizačních činidel.

U všech čistících členů, byl prokázán nárůst RAS (rozpuštěných anorganických sloučenin) na odtoku. Enormní nárůst v celkovém průměru o  $1822,5 \pm 64,5$   $\text{mg.l}^{-1}$ , byl zaznamenán v čistící lince odpadních vod z procesu chemického odhrotování. Marginální nárůst v celkovém průměru o  $204,2 \pm 4,8$   $\text{mg.l}^{-1}$  v čistící lince odpadních vod z procesu pasivace a o  $102,3 \pm 12,4$   $\text{mg.l}^{-1}$  v čistící lince kyselých a alkalických odpadních vod.

V kontrolním profilu neutralizační stanice nedošlo k překročení smluvně sjednaných limitních hodnot znečištění  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ , NL a pH. Celková průměrná koncentrace

iontu  $\text{Ni}^{2+}$  nabyla hodnoty  $0,059 \pm 0,03 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $\text{F}^-$   $6,5 \pm 4,1 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $\text{NL}$   $3,5 \pm 1,9 \text{ mg.l}^{-1}$  a hodnota pH  $9,04 \pm 0,4$ . Doplnkový rozbor RAS, nevyhověl limitům kanalizačního řádu ve dvou případech a to o  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  (17. 3. 2017) a  $650 \text{ mg.l}^{-1}$  (1. 9. 2017), průměrná koncentrace nabyla hodnoty  $1792,5 \pm 404,7 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Zjištěné výsledky odpovídaly navržené technologii a technice čištění odpadních vod.

Na základě chemicko-technologického propočtu a podrobné studie chemického provozu, byl navržen automatický systém přečerpávání dvoustupňového ekonomického oplachu. Tato technologie, by při uvedení do provozu zajistila navrácení vnesených funkčních složek do niklovací lázně. Zároveň by udržovala provozní hladinu v požadovaném rozmezí  $\pm 2-3 \text{ cm}$ . Z bilančního výpočtu bylo zjištěno, že postupným navrácením dvoustupňového ekonomického oplachu do galvanické lázně, by se snížila roční produkce RAS  $\cong 1\,037 \text{ kg}$ . Celková roční produkce kalů, by klesla  $\cong 3\,754,6 \text{ kg}$  a celkové roční náklady na provoz galvanické linky, by se snížily  $\cong 178\,590 \text{ Kč}$ .

Vzhledem k nízké účinnosti čištění zneškodňovací linky odpadních vod z procesu chemického odhrotování, byl proveden optimalizační návrh s cílem eliminovat navyšování zbytkové koncentrace  $\text{F}^-$  iontu na odtoku. Vzhledem ke složení odhrotovací lázně a oplachu je nutné do odpadní vody aplikovat uhličitán vápenatý k iniciaci krystalizace fluoridu vápenatého. K určení optimální dávky provést laboratorní a poloprovozní zkoušky. Ze zjištěných výsledků určit kapacitu dávkovacího souboru suspenze  $\text{CaCO}_3$ . Zároveň je bezpodmínečně nutné provádět úpravu pH zneškodněné odpadní vody po odseparování kalu z důvodu zamezení remobilizace  $\text{F}^-$  iontu.

Vzhledem k nepříznivému ekologickému profilu dialkyldithiokarbamidanu (výrobní označení Brentaflok WL 100), používaného k ošetření odpadních vod s komplexně vázaným iontem kovu  $\text{Ni}^{2+}$ . Byl společností PRYM CONSUMER CZ s.r.o., doporučen chemický přípravek Ixonos Na3T. Chemicky se jedná o 15% vodný roztok trimerkapto-s-triazinu, který se aplikuje přímo z dodací formy. Zvláště snadno sráží: nikl, měď, kadmium, rtuť, stříbro, olovo a cín. Na trojmocné kovy jako železo, chrom a hliník nepůsobí. Byl úspěšně ověřen i na kobalt. Ve srovnání s přípravkem Brentaflok WL 100 nabízí Ixonos Na3T řadu výhod. Ixonos Na3T je prakticky netoxický, nezpůsobuje nepříjemný zápach, není zařazen mezi nebezpečné látky a přebytek činidla není nutné pro jeho nezávadnost z odpadní vody odstraňovat

Z uvedeného je zřejmé, že čištění průmyslových odpadních vod je poměrně rozsáhlý a komplikovaný obor, který musí uvádět v soulad legislativní požadavky se specifickými požadavky jednotlivých producentů odpadních vod. Navržené dispoziční řešení čistírenského celku pak musí poskytovat rozvojové možnosti dalším technologiím – tzv. BAT (Best Available Technique) se zřetelem k vývoji legislativy z oblasti čištění odpadních vod a odpadového hospodářství. Aby bylo možné navrhnout dostatečně účinné optimalizační řešení, je primárně nutné provést audit celé provozované výrobní technologie včetně zneškodňovací stanice.

## 7. Seznam literatury

**Ayres, D. M., Davis, A. P., Gietka, P. M.,** 1994. *Removing heavy metals from wastewater.* University of Maryland, 20 s.

**Barakat, M. A.,** 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 361–377.

**Bartl, D. O., Mudroch, O.,** 1957. *Technologie chemických a elektrochemických povrchových úprav.* Státní nakladatelství technické literatury, 448 s.

**Bindzar, J., a kol.,** 2009. *Základy úpravy a čištění vod.* Praha: VŠCHT, Praha, 251 s.

**Brenntag, 2018,** Bezpečnostní list podle nařízení (ES) č. 1907/2006 – Brenntafloc WL 101. [cit. 2018-03-26].

**Brenntag, 2019,** Bezpečnostní list podle nařízení (ES) č. 1907/2006 – Ixonos Na3T. [cit. 2019-04-29].

**Dědek, T., Skuhrovec, T.,** 2016. *Místní provozní řád galvanické linky v PCCZ s.r.o., zpracovaný podle vyhlášky č. 415 / 2012 Sb. o přípustné úrovni znečištění a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší,* 20 s

**Dohanýos, M., Koller, J.,** 2011. *Čištění odpadních vod.* Praha: VŠCHT, Praha, 177 s.

**Dvořák, J., Erlebach, J., Ptáček, M.,** 1982. *Čištění odpadních vod s obsahem ropných látek.* Nakladatelství technické literatury Praha, 368 s.

**Franče, P., Bahenský, V., Fuka, T.,** 1987. *Požadavky na vodu pro povrchové úpravy.* SVÚOM.

**Franče, P.,** 1993. *Hodnocení těžkých kovů ve splaškových vodách a kalech EU.* VÚV Praha.

**Freš, J., Fuka, T., Růžička, J.,** 2016. *Zneškodňování odpadních vod z provozů galvanických a chemických povrchových úprav kovů.* ČSSP Jihlava, 213 s.

**Fuka, T.,** 1997. *Chemické metody čištění odpadních vod.* KZT Praha, 47 s.

**Fuka, T., Kristofory, F.,** 2005. *Elektrochemické povlakování, 4. díl: Vodní hospodářství, čištění odpadních vod, maloodpadové technologie, oplachová technika, legislativa, ekologie.* Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 75 s.

**Fuka, T.**, 2008. *Informační přehled oboru zpracování odpadních vod z povrchových úprav*. ČSPÚ Jihlava, Sborník celostátního aktivu galvanizérů, 116 s.

**Fuka, T., Fuka, L., Fuka, T.**, 2011. *Rozpuštěné anorganické soli – limitující faktor vypouštění odpadních vod*. ČSPÚ Jihlava, Sborník celostátního aktivu galvanizérů, 82 s.

**Fuka, T.**, 2013. *Oplachové systémy a intenzifikace využití vody*. Workshop ČSSP Jihlava, 7 s.

**Fuka, T., Fuka, L., Fuka, T.**, 2013. *Zpracování odpadních vod z procesů předúprav*. ČSPÚ Jihlava, Sborník celostátního aktivu galvanizérů, 116 s.

**Fuka, T., Fuka, L., Fuka, T.**, 2018. *Voda jako limitující prvek v procesech povrchových úprav*. ČSPÚ Jihlava, Sborník celostátního aktivu galvanizérů, 89 s.

**Fuka, T., Růžička, J.**, 2017. *Zneškodňování odpadních vod z provozů galvanických a chemických povrchových úprav kovů*. ČSPÚ, Jihlava, 213 s.

**Ghorpade, A., Ahammed, M. M.**, 2018. *Water treatment sludge for removal of heavy metals from electroplating wastewater*. *Environmental Engineering Research*, 23, 92–98.

**Gunatilake, S. K.**, 2015. *Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater*. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, 1, 12–18.

**Hasal, P., Schreiber, I., Šnita, D., a kol.**, 2007. *Chemické inženýrství I*. Praha: VŠCHT Praha, 351 s.

**Hübner, P., Mištová, E., Parschová, H., Matějka, Z.**, 2006. *Úprava vody pro průmyslové účely*. Praha: VŠCHT Praha, 132 s.

**Chocholoušek, J.**, 2006. *Čištění povrchů kovů*. Praha: ČVUT, Praha, 17 s.

**Jelínek, L., Parschová, H., Paidar, M., Mištová, E.**, 2009. *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. Praha: VŠCHT Praha, 172 s.

**Johnson, P. D., Girinathannair, P., Ohlinger, K. N., Ritchie, S., Teuber, L., Kirby, J.**, 2008. *Enhanced Removal of Heavy Metals in Primary Treatment Using Coagulation and Flocculation*. *Water Environment Research*, 80, 472–479.

**Kepák, F.**, 2005. *Průmyslové odpady I. část*. Ústí nad Labem: Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, 200 s.

- Kreibich, V.**, 1999. *Teorie a technologie povrchových úprav*. Praha: ČVUT Praha, 89 s.
- Kreibich, V., Hoch, K.**, 1991. *Koroze a technologie povrchových úprav*. Praha: ČVUT Praha, 270 s.
- Kristofory, F.**, 2005. *Elektrochemické povklakování: Niklování, mědění, chromování, pokovení méně obvyklých materiálů, závěsy pro galvanotechniku*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 110 s.
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, S. W. H., Babel, S.**, 2006. Physico-Chemical Treatment Techniques for Wastewater Laden with Heavy Metals. *Chemical Engineering Journal*, 118, 83–98.
- Malý, J., Havlínek, P.**, 1996. *Čištění průmyslových odpadních vod*. Brno NOEL 2000, 255 s.
- Malý, J., Malá, J.**, 2006. *Chemie a technologie vody*. Brno ARDEC s.r.o., 331 s.
- Mišťová, E., Macák, J., Jelínek L.**, 2016. *Energetika – návody k výpočtům*. VŠCHT Praha, 163 s.
- Müller, K. P.**, 2003. *Praktische Oberflächentechnik*. Vieweg-Teubner Verlag, 548 s.
- Němec, M., Suchánek, J., Šanovec, J.**, 2011. *Základy technologie*. Praha: ČVUT Praha, 159 s.
- Ptáček, M., Erlebach, J., Matějka, Z., Lischke, P.**, 1981. *Čištění odpadních vod z galvanotechniky a povrchové úpravy kovů*. Praha: SNTL, 317 s.
- Ruml, V., Soukup, M.**, 1984. *Likvidace toxických odpadů z kovoprůmyslu*. Praha: SNTL, 264 s.
- Skuhrovec, T.**, 2016. *Místní provozní řád neutralizační stanice v PCCZ s.r.o., zpracovaný podle vyhlášky č. 216/2011Sb. o náležitostech manipulačních řádů a provozních řádů vodních děl*, 28 s.
- Strnadová, N., Janda, V.**, 1995. *Technologie vody*. Praha: VŠCHT, Praha, 274 s.
- Strnad, Z.**, 2015. *Vodní právo*. 2. vydání. Vodňany: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod, 263 s.
- Šnita, D.**, 2006. *Chemické inženýrství I*. Praha: VŠCHT, Praha, 318 s.

**Šolín, V., Ptáček, M., 1965.** *Čištění odpadních vod z povrchové úpravy kovů*. Praha: SNTL, 220 s.

**Szelag, P., Tiatlová, J., 2004.** *Technologické metody používané pro regeneraci galvanických lázní*. ČSPÚ, Jihlava, Sborník celostátního aktivu galvanizérů, 50 s.

**Tariq, W., Saifullah, M., Anjum, T., Javed, M., Tayyab, N., Shoukat, I., 2018.** Removal of heavy metals from chemical industrial wastewater using agro based bio-sorbents. *Acta Chemica Malaysia (ACMY)*, 2, 9–14.

**Thaçi, B. S., Gashi, S. T., 2019.** Reverse Osmosis Removal of Heavy Metals from Wastewater Effluents Using Biowaste Materials Pretreatment. *Polish Journal of Environmental Studies*, 28, 337–341.

**Tesařík, I., 1980.** *Separácia suspendovaných částíc pri úprave vody*. Vydavateľstvo VEDA, Slovenskej akadémie vied, 224 s.

**Tuček, F., Chudoba, J., Koníček, Z., 1988.** *Základní procesy a výpočty a výpočty v technologii vody*. Praha: SNTL, 640 s.

**Veselý, M., 2010.** *Místní provozní řád přečerpávací stanice v PCCZ s.r.o., zpracovaný podle vyhlášky č. 216/2011Sb. o náležitostech manipulačních řádů a provozních řádů vodních děl*, 5 s.

### **ČSN, nařízení vlády, vyhlášky a zákony:**

**ČSN 75 6505** Zneškodňování odpadních vod z povrchových úprav kovů a plastů, 08/1991.

**ČSN 75 6551** Odvádění a čištění odpadních vod s obsahem ropných látek, 01/2009.

**Nařízení vlády č. 57/2016 Sb.**, o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění odpadních vod a náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod podzemních. Částka 21. 2016.

**Nařízení vlády č. 295/2011 Sb.**, o způsobu hodnocení rizik ekologické újmy a bližších podmínkách finančního zajištění. Částka 104. 2011.

**Nařízení vlády č. 401/2015 Sb.**, o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. Částka 166. 2015

**Vyhláška č. 93/2016 Sb.**, o katalogu odpadu. Částka 38. 2016.

**Vyhláška č. 216/2011Sb.**, o náležitostech manipulačních řádů a provozních řádů vodních děl. Částka 77. 2011.

**Vyhláška č. 415/2012 Sb.**, Vyhláška o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. Částka 151. 2012.

**Vyhláška č. 432/2001 Sb.**, o dokladech žádosti o rozhodnutí nebo vyjádření a o náležitostech povolení, souhlasů a vyjádření vodoprávního úřadu. Částka 162. 2001.

**Vyhláška č. 450/2005 Sb.**, o náležitostech nakládání se závadnými látkami a náležitostech havarijního plánu, způsobu a rozsahu hlášení havárií, jejich zneškodňování a odstraňování jejich škodlivých následků. Částka 158. 2005.

**Zákon č. 167/2008 Sb.**, o předcházení ekologické újmě a o její nápravě a o změně některých zákonů. Částka 53. 2008.

**Zákon č. 185/2001 Sb.**, o odpadech a o změně některých dalších zákonů. Částka 71. 2001.

**Zákon č. 254/2001 Sb.**, o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon). Částka 98. 2001.

### **Elektronické zdroje:**

**European Commission**, 2006. *Integrated Pollution Prevention and Control, Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics* [online]. European Commission [cit. 2019-03-26]. Dostupný z WWW: < [http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/stm\\_bref\\_0806.pdf](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/stm_bref_0806.pdf) >

**MŽP ČR**, 2019, *Voda* [online]. [cit. 2019-03-26]. Dostupný z WWW: < <https://www.mzp.cz/cz/voda> >

**Prym CZ**, 2019, *Společnost Prym Consumer CZ s.r.o.* [online]. [cit. 2019-03-26]. Dostupný z WWW: < <http://www.prym.cz/> >

**Vodehnal, L.** *Problematika RAS v odpadních vodách z povrchových úprav* [online]. [cit. 2019-03-26]. Dostupný z WWW: < <http://www.aitec.cz/userfiles/file/CLANEK4-ras.pdf> >



## Seznam příloh

- Příloha č. 1: Odpady z chemických povrchových úprav, z povrchových úprav kovu a jiných materiálů a z hydrometalurgie neželezných kovů. (zdroj: vyhláška č. 93/2016 Sb. *katalog o odpadech*)
- Příloha č. 2: Galvanická niklovací linka v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o. (zdroj: zpracovatel)
- Příloha č. 3: Galvanický buben (materiál PP) používaný v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o. (zdroj: zpracovatel)
- Příloha č. 4: Schéma odpadních vod generovaných galvanickou linkou (zdroj: zpracovatel)
- Příloha č. 5: Velín neutralizační stanice v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o. (zdroj: zpracovatel)
- Příloha č. 6: Neutralizační stanice v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o. (zdroj: zpracovatel)
- Příloha č. 7: Schéma čistící linky kyselých a alkalických odpadních vod (zdroj: zpracovatel)
- Příloha č. 8: Dočišťovací stanice v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o. (zdroj: zpracovatel)
- Příloha č. 9: Granule aktivního uhlí AK 3072 M používané v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o. (zdroj: zpracovatel)
- Příloha č. 10: Fotografie ionexu Lewatit TP 207 před regenerací, velikost částic od 210 µm do 1213 µm (zdroj: zpracovatel)
- Příloha č. 11: Specifikace ionexové pryskyřice Lewatit TP 207 (zdroj: Reagatech s.r.o.)
- Příloha č. 12: Schéma čistící linky odpadních vod z procesu pasivace (zdroj: zpracovatel)
- Příloha č. 13: Schéma čistící linky odpadních vod z procesu chemického odhrotování (zdroj: zpracovatel)
- Příloha č. 14: Kaly produkované neutralizační stanicí v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o. (1) kal z procesu pasivace, (2) kal z procesu chemického odhrotování (3) kal z kyselých a alkalických odpadních vod (zdroj: zpracovatel)
- Příloha č. 15: Rámeček z kalolisu používaný v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o. (zdroj: zpracovatel)

- Příloha č. 16: Rámeček z kalolisu osazený plachetkou používaný v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o. (zdroj: zpracovatel)
- Příloha č. 17: Kalolisy používané v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o. (zdroj: zpracovatel)
- Příloha č. 18: Přečerpávací stanice zneškodněných odpadních vod do městské kanalizace Zliv (zdroj: zpracovatel)
- Příloha č. 19: Rozbory odpadní vody z jednotlivých čistících členů (SOV - surová odpadní voda, ZOV - zneškodněná odpadní voda) (zdroj: laboratoř ALS Czech Republic, s.r.o.)
- Příloha č. 20: Rozbory odpadní vody z egalizační jímky (ZOV – zneškodněná odpadní voda) (zdroj: laboratoř ALS Czech Republic, s.r.o.)
- Příloha č. 21: Vlastní bilanční výpočet navrzení ekonomického oplachu (zdroj: zpracovatel)
- Příloha č. 22: Rozbor odvodněného kalu z čistící linky kyselých a alkalických odpadních vod (zdroj: World resources company GMBH)
- Příloha č. 23: Schéma zpracovatelem navržené technologie navrzení ekonomického oplachu (zdroj: zpracovatel)

## 8. Přílohy

**Příloha č. 1:** Odpady z chemických povrchových úprav, z povrchových úprav kovů a jiných materiálů a z hydrometalurgie neželezných kovů. (zdroj: vyhláška č. 93/2016 Sb. *katalog o odpadech*)

<b>11 01</b>	<b>Odpady z chemických povrchových úprav, z povrchových úprav kovů a jiných materiálů (např. galvanizace, zinkování, moření, leptání, fosfátování, alkalické odmašťování, anodická oxidace)</b>	
11 01 08	Kaly z fosfátování	<b>N</b>
11 01 09	Kaly a filtrační koláče obsahující nebezpečné látky	<b>N</b>
11 01 10	Kaly a filtrační koláče neuvedené pod číslem 10 01 09	<b>O</b>
11 01 13	Odpady z odmašťování obsahující nebezpečné látky	<b>N</b>
11 01 14	Odpady z odmašťování neuvedené pod číslem 11 01 13	<b>O</b>
11 01 15	Výluhy a kaly z membránových systémů nebo ze systémů iontoměničů obsahující nebezpečné látky	<b>N</b>
11 01 16	Nasyčené nebo upotřebené pryskyřice iontoměničů	<b>N</b>
11 01 98	Jiné odpady obsahující nebezpečné látky	<b>N</b>
11 01 99	Odpady jinak blíže neurčené	<b>O</b>
<b>11 03</b>	<b>Kaly a pevné odpady z popouštěcích procesů</b>	
11 03 01	Odpady obsahující kyanidy	<b>N</b>
11 03 02	Jiné odpady	<b>N</b>
<b>11 05</b>	<b>Odpady ze žárového zinkování</b>	
11 05 03	Pevné odpady z čištění plynu	<b>N</b>
11 05 04	Upotřebené tavidlo	<b>N</b>

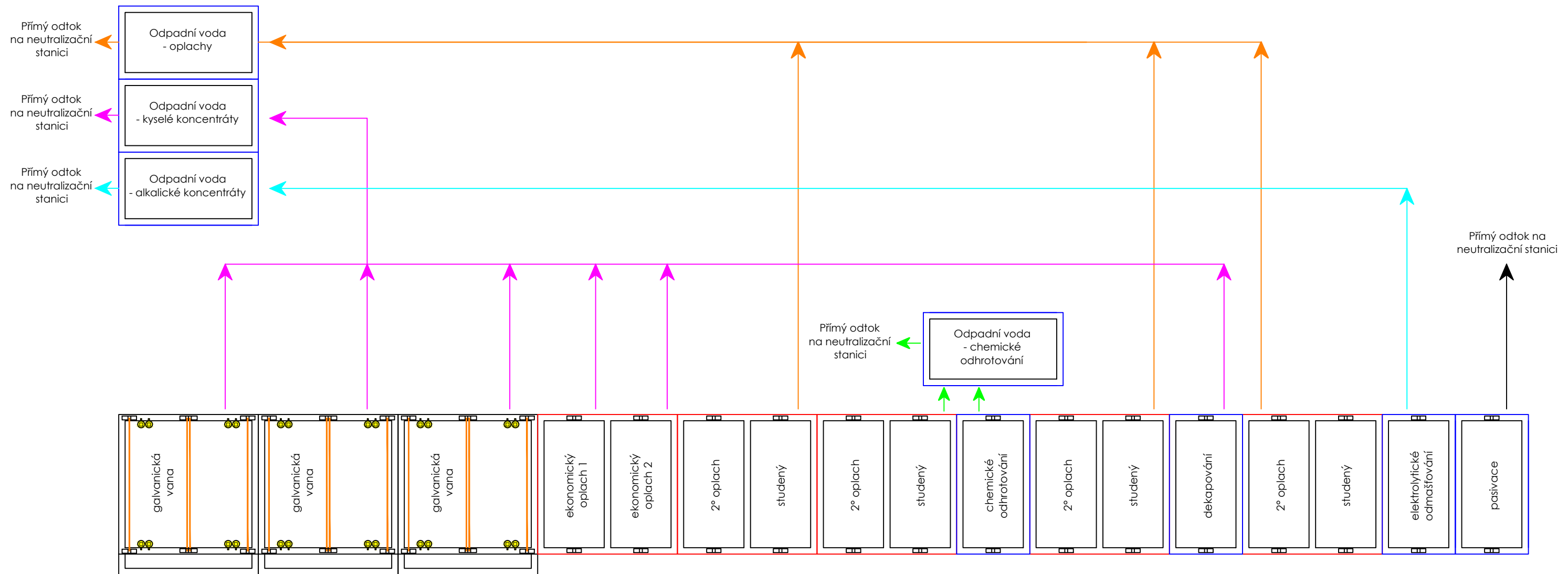


**Příloha č. 2:** Galvanická niklovací linka v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o. (zdroj: zpracovatel)

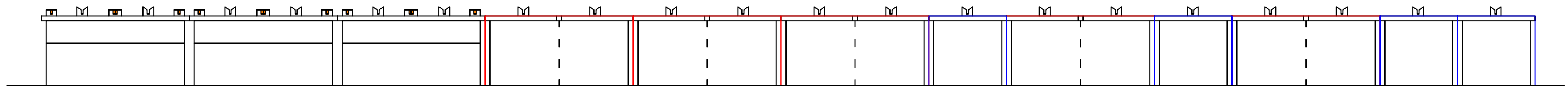


**Příloha č. 3:** Galvanický buben (materiál PP) používaný v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o. (zdroj: zpracovatel)

**PŮDORYS**

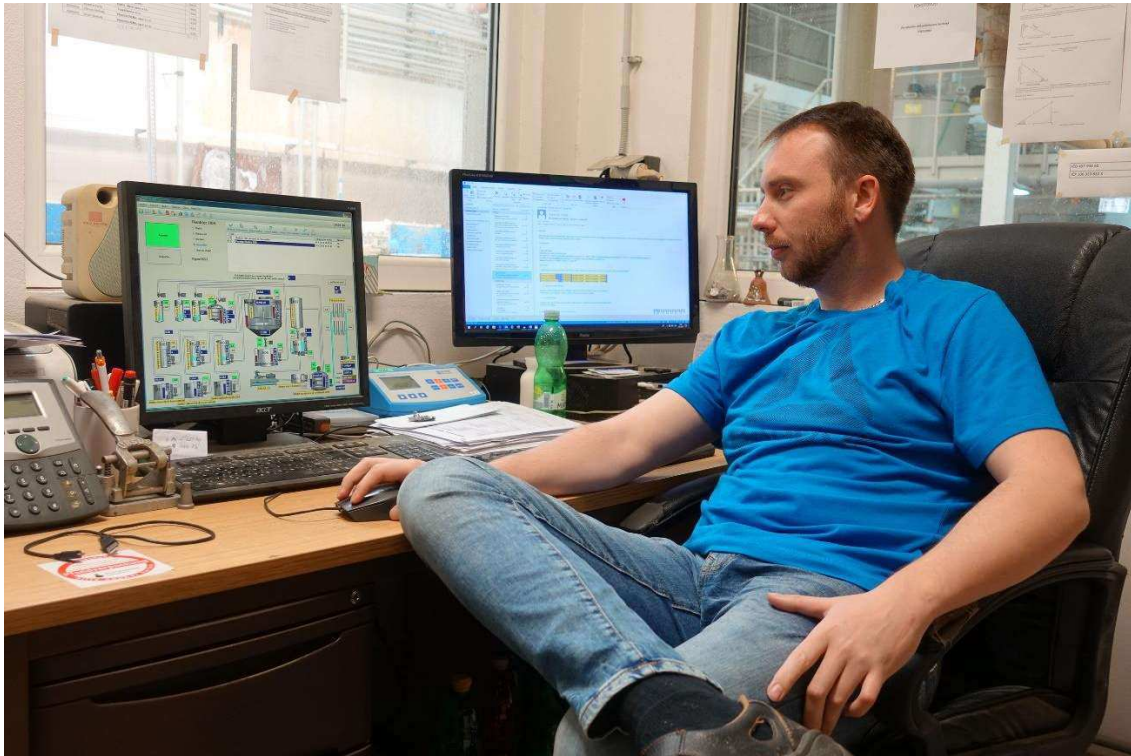


**POHLED ČELNÍ**



**LEGENDA MÉDIÍ**

- odpadní voda z chemického odhrotování
- odpadní voda alkalické koncentráty
- odpadní voda kyselé koncentráty
- odpadní voda z procesu pasivace

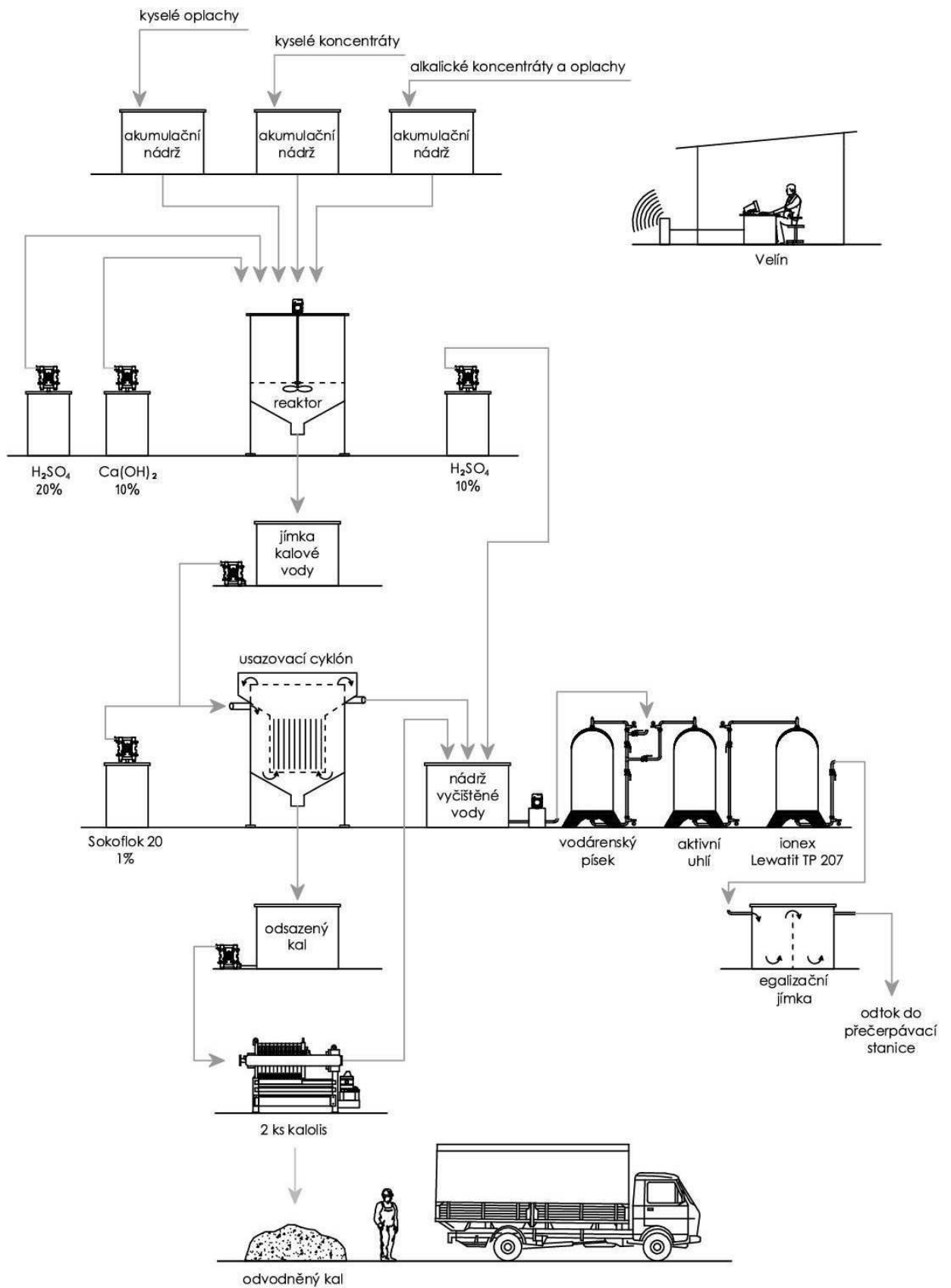


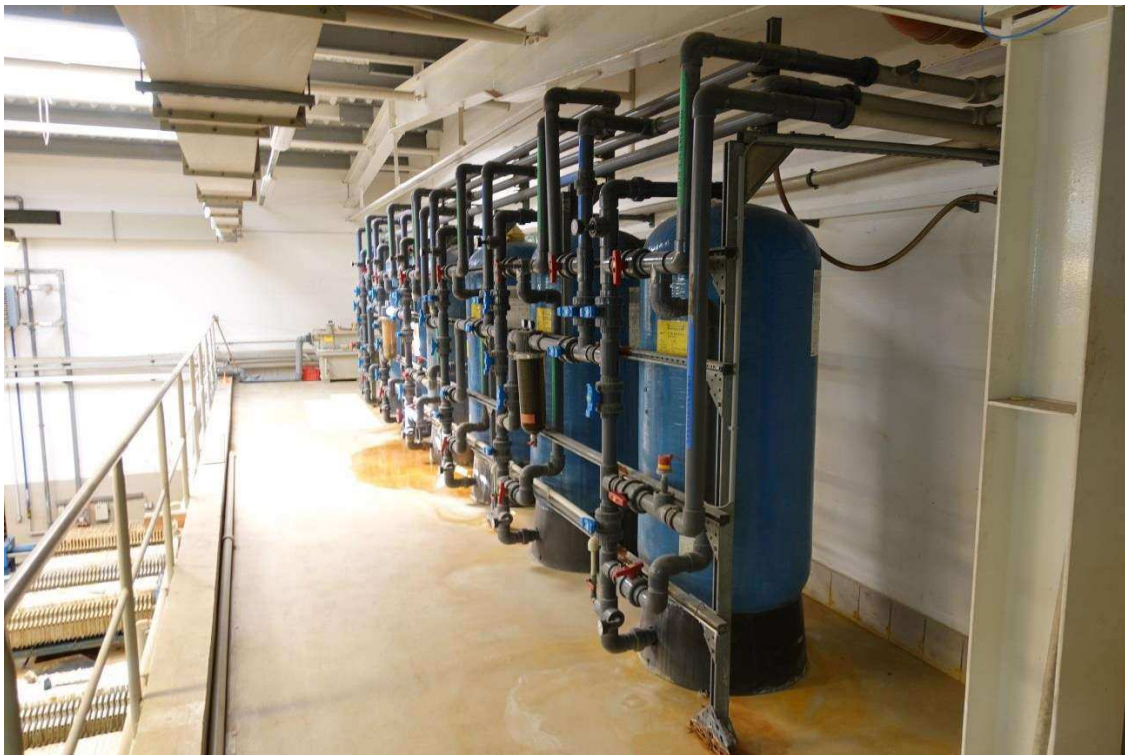
**Příloha č. 5:** Velín neutralizační stanice v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o.  
(zdroj: zpracovatel)



**Příloha č. 6:** Neutralizační stanice v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o.  
(zdroj: zpracovatel)

Příloha č. 7: Schéma čisticí linky kyselých a alkalických odpadních vod (zdroj: zpracovatel)





**Příloha č. 8:** Dočišťovací stanice v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o. (zdroj: zpracovatel)



**Příloha č. 9:** Granule aktivního uhlí AK 3072 M používané v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o. (zdroj: zpracovatel)





**Příloha č. 10:** Fotografie ionexu Lewatit TP 207 před regenerací, velikost částic od 210  $\mu\text{m}$  do 1213  $\mu\text{m}$  (zdroj: zpracovatel).

## Technické údaje:

Rozsev zrnění* (min. 90%)	mm	0.4 - 1.25	
Efektivní zrnění*	mm	0.55 (± 0.05)	
Koeficient shodnosti* (max.)		1.7	
Typná hmotnost (± 5%)	g/l	800	
Hustota (cca)	g/ml	1.18	
Obsah vody	% hmot.	50 - 55	
Celková kapacita* (H <sup>+</sup> -forma, min.)	eq/l	2.4	
Změna objemu (cca) Na <sup>+</sup> → H <sup>+</sup>	%	-30	
Odočnost	v rozsahu teplot	°C	-20 až 80
	v rozsahu pH		0 - 14
Skladovatelnost	výrobku (min.)	roků	2
	při teplotě	°C	-20 až 40

\* ) označené údaje jsou specifické a jejich dodržování podléhá stále kontrole

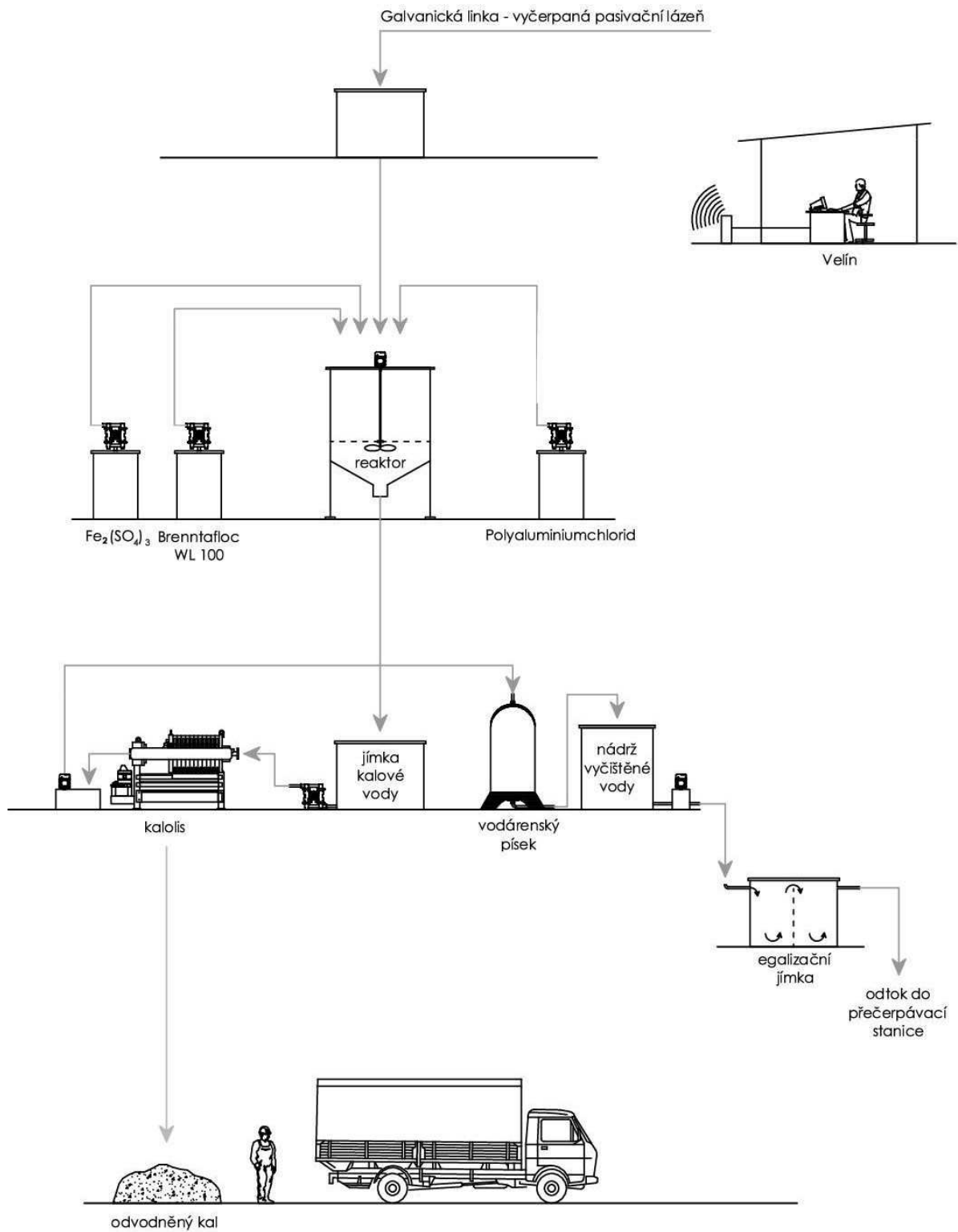
## Doporučené provozní podmínky: \*\*

Provozní teplota (max.)	°C	80		
Rozsah pracovního pH		1.5 - 9		
Výška lože (min.)	mm	1000		
Faktor tlakové ztráty (15°C) na m/lože (cca)	kPa/m	1.1		
Přípustná tlaková ztráta	kPa	250		
Lineární rychlost	při zatížení až	m/h	40	
	při praní (20°C), (cca)	m/h	10	
Regenerant		HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Souprůdění regenerace	množství (cca)	g/l	140	200
	koncentrace	%	4 - 10	5 - 15
Lineární rychlost	při regeneraci (cca)	m/h	5	
	při vymývání (min.)	m/h	5	
Kondicionace		NaOH		
Souprůdění kondicionace	množství	g/l	mono-Na 40 - 48	di-Na 80 - 96
	koncentrace (cca)	%	4	
Lineární rychlost	při kondicionaci (cca)	m/h	5	
	při vymývání (min.)	m/h	5	
Spotřeba vymývací vody (cca)	objem lože	5		
Expanze lože (20°C) na m/lože (cca)	%	4		
Pracovní prostor (na objem lože, cca)	%	80		

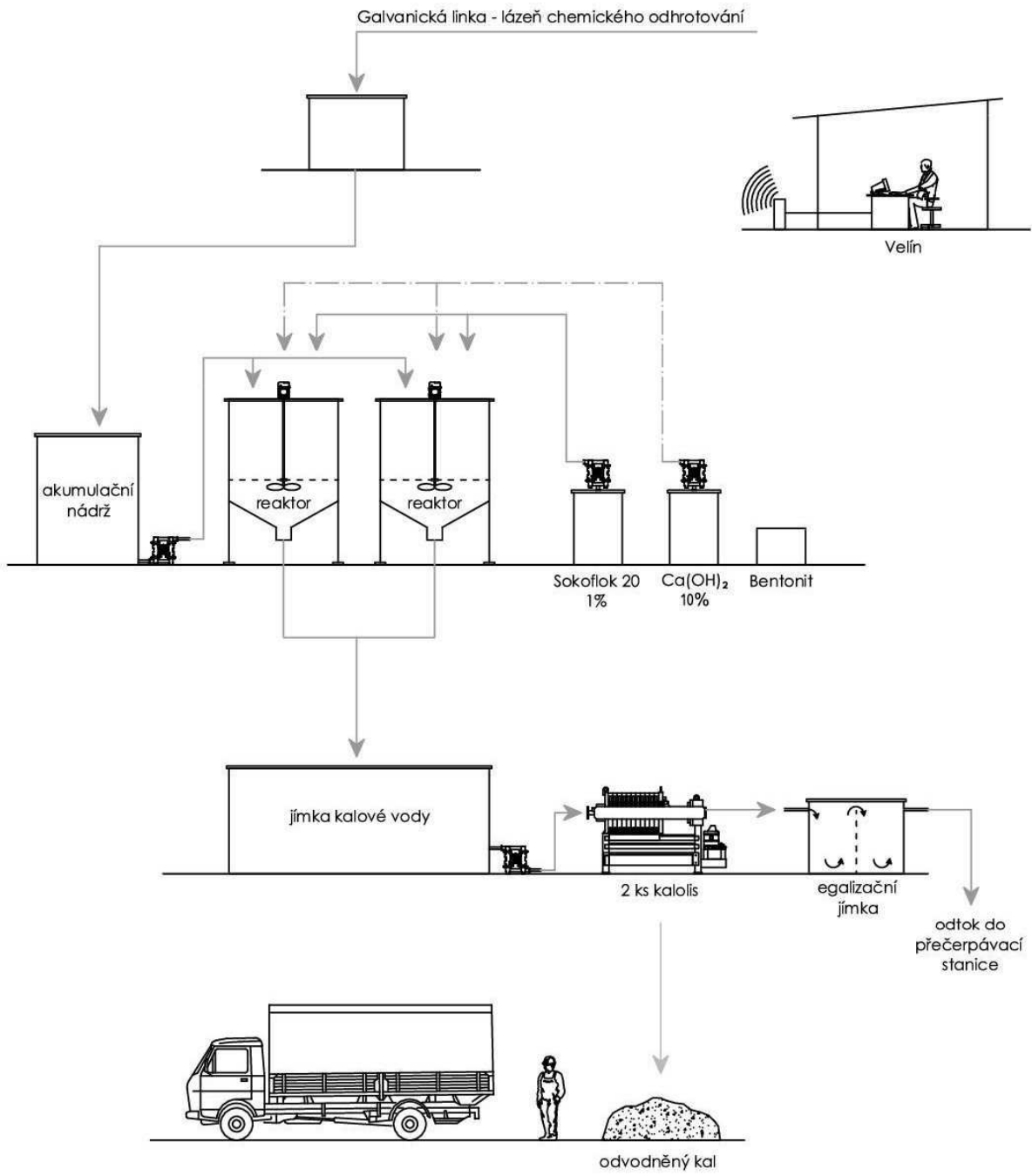
\*\* ) doporučené provozní podmínky jsou údaje výsledků dosažené na provozním zařízení s aplikovaným výrobkem. Pro výpočty návrhu ionexových zařízení jsou však žádoucí další údaje, obsažené v technických informacích.

## Příloha č. 11: Specifikace ionexové pryskyřice Lewatit TP 207 (zdroj: Regatech s.r.o.)

Příloha č. 12: Schéma čisticí linky odpadních vod z procesu pasivace (zdroj: zpracovatel)



Příloha č. 13: Schéma čisticí linky odpadních vod z procesu chemického odhrotování (zdroj: zpracovatel)

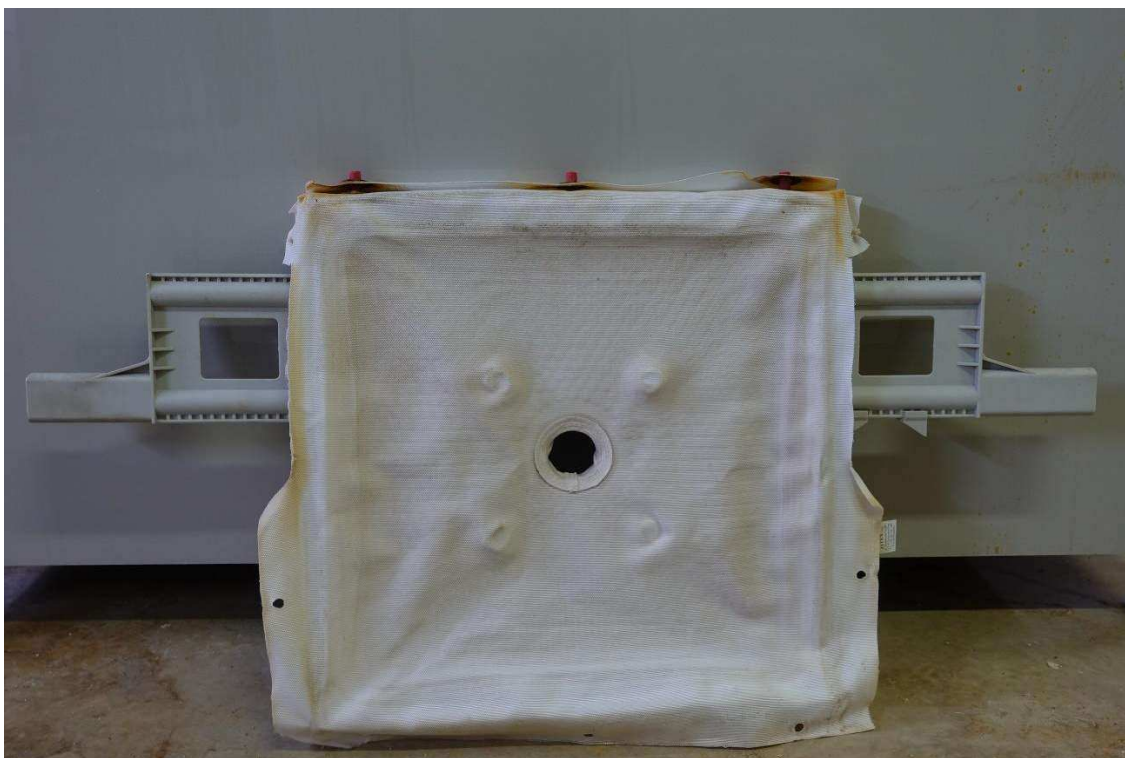




**Příloha č. 14:** Kaly produkované neutralizační stanicí v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o. (1) kal z procesu pasivace, (2) kal z procesu chemického odhroťování (3) kal z kyselých a alkalických odpadních vod (zdroj: zpracovatel)



**Příloha č. 15:** Rámeček z kalolisu používaný v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o. (zdroj: zpracovatel)



**Příloha č. 16:** Rámeček z kalolisu osazený plachetkou používanou v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o. (zdroj: zpracovatel)



**Příloha č. 17:** Kalolisy používané v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o. (zdroj: zpracovatel)



**Příloha č. 18:** Přečerpávací stanice zneškodněných odpadních vod do městské kanalizace Zliv (zdroj: zpracovatel)

**Příloha č. 19:** Rozbory odpadní vody z jednotlivých čistících členů (SOV - surová odpadní voda, ZOV - zneškodněná odpadní voda) (zdroj: laboratoř ALS Czech Republic, s.r.o.)

Čistící linka kyselých a alkalických odpadních vod								
Odběr vzorku odpadní vody	Ni <sup>2+</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]		NL <sub>(105)</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]		RAS <sub>(550)</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]		pH	
	SOV	ZOV	SOV	ZOV	SOV	ZOV	SOV	ZOV
17. 3. 2017	116	0,08	47,9	0,48	1360	1460	3,2	8,5
26. 6. 2017	110	0,1	41,2	0,41	1358,9	1458,01	3	9,2
1. 9. 2017	123	0,03	50,8	0,51	1388,8	1473	3,3	8,7
18. 2. 2017	105	0,03	47,3	0,47	1398,01	1496,08	3,4	9,1
2. 3. 2018	118	0,05	46,5	0,93	1379,03	1474,02	3,5	9
20. 6. 2018	112	0,01	49,9	0,49	1389,6	1491	3,2	8,6
25. 9. 2018	123	0,06	51,4	1,03	1407	1527,8	3,3	8,8
12. 12. 2018	108	0,02	45,2	0,45	1401,08	1521	3,4	9,2
Čistící linka odpadních vod z procesu pasivace								
Odběr vzorku odpadní vody	Ni <sup>2+</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]		NL <sub>(105)</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]		RAS <sub>(550)</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]		pH	
	SOV	ZOV	SOV	ZOV	SOV	ZOV	SOV	ZOV
17. 3. 2017	24	0,96	10	0,2	545	750	4	8
26. 6. 2017	23,4	1,05	8,7	0,17	550	745,9	4,5	8,4
1. 9. 2017	25,2	0,76	9,3	0,09	548,7	755,8	5	8,7
18. 2. 2017	20,1	0,8	10,4	0,26	541	749,01	4	9,2
2. 3. 2018	27	0,81	11	0,11	542,07	751	4,8	8,9
20. 6. 2018	25,5	0,77	9,5	0,19	551	748,6	4,9	8,5
25. 9. 2018	22,3	0,89	8	0,08	544,5	750,8	5	9,3
12. 12. 2018	21,9	1,2	10,6	0,21	547,1	752,2	4	9
Čistící linka odpadních vod z procesu chemického odhrotování								
Odběr vzorku odpadní vody	F <sup>-</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]		NL <sub>(105)</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]		RAS <sub>(550)</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]		pH	
	SOV	ZOV	SOV	ZOV	SOV	ZOV	SOV	ZOV
17. 3. 2017	1970	748,6	296	8,8	2100	3970	4	8,4
26. 6. 2017	1935	696,6	287	2,29	2109	3976,7	4,2	9,3
1. 9. 2017	1917	575,1	310	6,2	2079	3898	4,4	9,1
18. 2. 2017	2064	753,36	271	8,13	2088,6	3969	4,5	8,8
2. 3. 2018	1893	677,69	325	13	2110,1	3988,1	4,7	8,5
20. 6. 2018	1967	619,61	264	5,28	2057	3807	4,1	9,2
25. 9. 2018	2033	666,82	295	2,95	2096,8	3902,02	4,3	8,7
12. 12. 2018	1950	752,7	301	6,02	2078,1	3787,5	4,9	8,3



**Příloha č. 20:** Rozbory odpadní vody z egalizační jímky (ZOV – zneškodněná odpadní voda) (zdroj: laboratoř ALS Czech Republic, s.r.o.)

Měrný objekt (egalizační jímka)					
Odběr vzorku	F [mg.l]	Ni <sup>2+</sup> [mg.l]	NL <sub>(105)</sub> [mg.l]	RAS <sub>(550)</sub> [mg.l]	pH
odpadní vody	ZOV	ZOV	ZOV	ZOV	ZOV
17. 3. 2017	8,2	0,08	2	2010	9,3
26. 6. 2017	8,31	0,1	6	1900	9,4
1. 9. 2017	9,15	0,037	4	2650	8,8
18. 2. 2017	3,49	0,051	2	1410	9,1
2. 3. 2018	7,8	0,09	1	1460	8,9
20. 6. 2018	0,31	0,01	6	1730	9,2
25. 9. 2018	12,6	0,075	3	1520	8,3
12. 12. 2018	2,3	0,03	4	1660	9,3

**Příloha č. 21:** Vlastní bilanční výpočet navrácení ekonomického oplachu (zdroj: zpracovatel)

Při výpočtu materiálové bilance se vycházelo z výsledku chemického rozboru dvoustupňového ekonomického oplachu.

Tabulka č. 11: Výsledky chemického rozboru dvoustupňového ekonomického oplachu

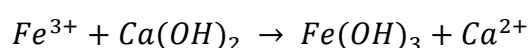
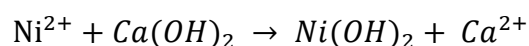
Parametr (g.l)	Ekonomický oplach 1	Ekonomický oplach 2	Směsný vzorek
Fe	0,00172	0,00145	0,001585
Ni	12	2,31	7,155
RAS <sub>(550)</sub>	20,1	4,82	12,46

Materiálová bilance zahrnuje:

- 1) Teoretický výpočet roční úspory v produkci kalu
- 2) Teoretický výpočet roční úspory ve spotřebě Ni<sup>2+</sup> anod

### **Teoretický výpočet roční úspory v produkci kalu**

Uvedené ionty reagují podle rovnic:



V prvním stupni neutralizace dochází po přidavku  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  k navýšení pH na hodnotu 11. V alkalické oblasti pH 11 se kvantitativně vysráží ionty  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$

ve formě nerozpustných hydroxidů kovů  $Ni(OH)_2$  a  $Fe(OH)_3$ . Vzniklé hydroxidy kovů se následně oddělí v podobě kalu na rámečkových kalolisech.

**a) Výpočet roční produkce odpadních vod z ekonomického oplachu**

$$V_{(týden)} = 1600 \text{ litrů}$$

$$V_{(rok)} = 1600 \cdot 52_{(pracovních\ týdnů\ v\ roce)} = 83\,200 \text{ litrů}$$

**b) Výpočet roční produkce  $Ni(OH)_2$  v podobě kalu**

Podle matematického vztahu platí:

$$m_{Ni(OH)_2} = \left( \frac{M_{Ni(OH)_2}}{M_{Ni^{2+}}} * m_{Ni^{2+}} \right) * V$$

$$m_{Ni(OH)_2} = \left( \frac{93}{59} * 0,00716 \right) * 83\,200$$

$$m_{Ni(OH)_2} \cong 939 \text{ kg}$$

Kvantitativním vysrážením iontu  $Ni^{2+}$  z roztoku ekonomického oplachu vznikne 939 kg kalu v podobě  $Ni(OH)_2$ .

**c) Výpočet roční produkce  $Fe(OH)_3$  v podobě kalu**

Podle matematického vztahu platí:

$$m_{Ni(OH)_2} = \left( \frac{M_{Ni(OH)_2}}{M_{Ni^{2+}}} * m_{Ni^{2+}} \right) * V$$

$$m_{Ni(OH)_2} = \left( \frac{106,8}{55,8} * 0,00000159 \right) * 83\,200$$

$$m_{Ni(OH)_2} \cong 0,25 \text{ kg}$$

Kvantitativním vysrážením iontu  $Fe^{3+}$  z roztoku ekonomického oplachu vznikne 0,25 kg kalu  $Ni(OH)_2$ .

#### d) Výpočet hmotnosti odvodněného kalu

Sečtením dílčích výsledků vzniklého  $Ni(OH)_2$  a  $Fe(OH)_3$  nám vyjde celkové množství kalu v (kg):

$$m_{(cel. hmotnost)} = m_{Ni(OH)_2} + m_{Fe(OH)_3}$$

$$m_{(cel. hmotnost)} = 939 \text{ kg} + 0,25 \text{ kg}$$

$$m_{(cel. hmotnost)} \cong 939,25 \text{ kg}$$

K tomuto množství je třeba přičíst 75% vlhkost, kterou si kal zachová po odvodnění na kalolisech:

$$\frac{939,25}{m_{(odv. kal)}} \cdot 100\% = 25\%$$

$$m_{(odv. kal)} = \frac{939,25}{25\%} \cdot 100\%$$

$$m_{(odv. kal)} \cong 3\,757 \text{ kg}$$

Navracením ekonomického oplachu do galvanické lázně se sníží teoretická produkce kalů v neutralizační stanici o  $3\,757 \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1}$ .

#### Teoretický výpočet finanční úspory ve spotřebě Ni anod

Průměrná roční spotřeba Ni anod za období 2011 – 2018  $\cong 3\,720 \text{ kg}$

Prodejní cena Ni anod  $\cong 300 \text{ Kč} \cdot \text{kg}^{-1}$

#### a) Výpočet roční produkce odpadních vod z ekonomického oplachu:

$$V_{(týden)} = 1600 \text{ litrů}$$

$$V_{(rok)} = 1600 \cdot 52_{(\text{pracovních týdnů v roce})} = 83\,200 \text{ litrů}$$

#### b) Výpočet ročního výnosu $Ni^{2+}$ v odpadní vodě

množství  $Ni^{2+}$  v roztoku odpadní vody:

$$m_{Ni^{2+}} = V_{(rok)} \cdot c_{Ni^{2+}}$$

$$m_{Ni^{2+}} = 83\,200 \cdot 0,00716$$

$$m_{Ni^{2+}} \cong 595,7 \text{ kg}$$

Z výpočtu je zřejmé, že roční výnos  $Ni^{2+}$  v ekonomickém oplachu činí 595,7 kg.

**c) Výpočet finanční úspory ve spotřebě Ni anod (Kč)**

$$U_{(\text{roční úspora})} = m_{\text{Ni}^{2+}} \cdot 300$$

$$U_{(\text{roční úspora})} = 595,7 \cdot 300$$

$$U_{(\text{roční úspora})} \cong 178\,710 \text{ Kč}$$

Postupným navracením ekonomického oplachu do galvanické lázně se ušetří 178 710 Kč ročně.

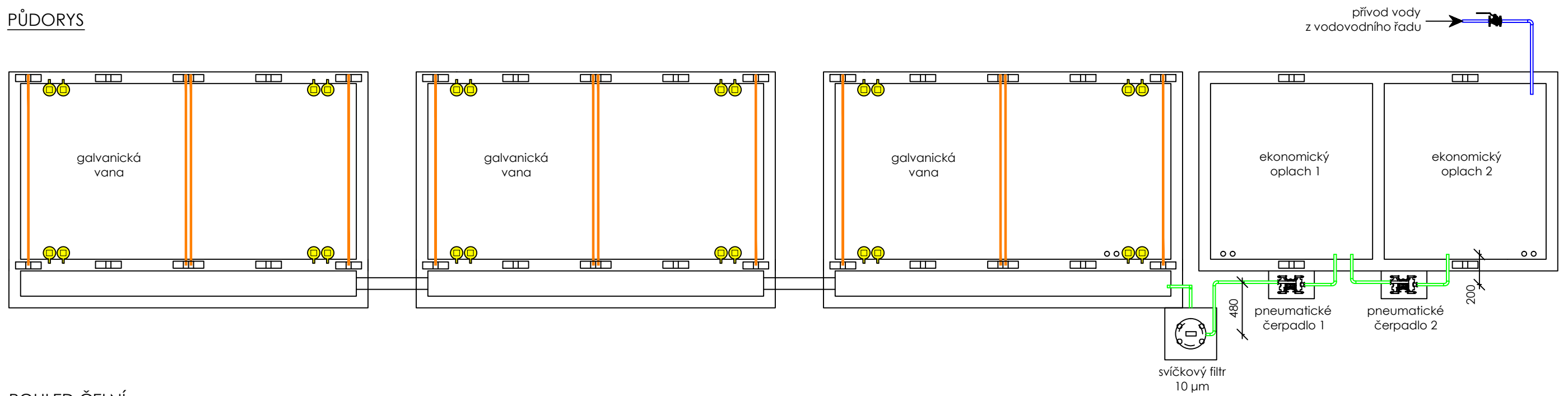


**WORLD RESOURCES COMPANY GMBH**  
**Analysis (from 01.08.2015 to 01.08.2017)**

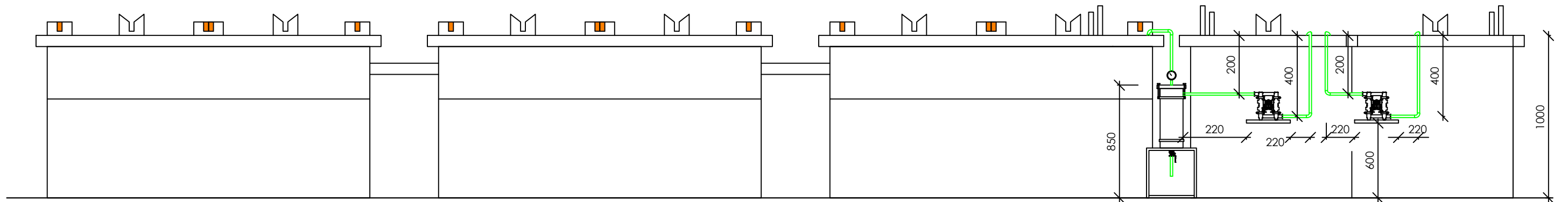
<b>A. Information about the generator</b>		<b>Material number: 09477-001-01</b>	
1. Generator	PRYM CONSUMER CZ s.r.o.	4. Waste key code	190205*
2. Address	Tyrsova 734 CZ-373 44 Zliv	5. Official generator no.	J.
3. Contact	Mr. Tomas Skuhrovec	6. Estimated tonnage	
<b>B. Characteristics of the recyclable material</b>			
1. Color	Brown,Beige	3. Consistency	<input type="checkbox"/> Solid/dry <input checked="" type="checkbox"/> Wet/clay <input type="checkbox"/> Pasty <input type="checkbox"/> Dusty <input type="checkbox"/> Liquid <input type="checkbox"/> Filters <input type="checkbox"/> Others
2. Odor	<input type="checkbox"/> None <input checked="" type="checkbox"/> Mild <input type="checkbox"/> Strong	4. Physical composition	<input checked="" type="checkbox"/> Homogeneous <input type="checkbox"/> Bi-layered <input type="checkbox"/> Multi-layered
Description		5. Free liquids	<input checked="" type="checkbox"/> No <input type="checkbox"/> Yes
7. pH-Value		6. Radionuclides	<input checked="" type="checkbox"/> No <input type="checkbox"/> Yes
8,70 - 9,44		8. Organic vapor	<input checked="" type="checkbox"/> No <input type="checkbox"/> Yes
		9. Ignitability	<input checked="" type="checkbox"/> No <input type="checkbox"/> Yes
		10. Solid content	25,3 %
<b>C. Assay results (Figures on dry substance basis)</b>			
Parameter	Concentration	Parameter	Concentration
1. Aluminum <sup>1</sup> Al	3.917 ppm	22. Nickel <sup>1</sup> Ni	17,76 %
2. Antimony <sup>1</sup> Sb	128 ppm	23. Selenium <sup>1,7</sup> Se	n.p.
3. Arsenic <sup>1,5</sup> As	2 ppm	24. Sulphur <sup>1</sup> S	2,11 %
4. Barium <sup>1</sup> Ba	161 ppm	25. Thallium <sup>1,4</sup> Tl	n.p.
5. Beryllium <sup>1</sup> Be	0 ppm	26. Tin <sup>1</sup> Sn	0,01 %
6. Bismuth <sup>1</sup> Bi	5 ppm	27. Zinc <sup>1</sup> Zn	0,03 %
7. Cadmium <sup>1</sup> Cd	6 ppm		
8. Calcium <sup>1</sup> Ca	116.011 ppm		
9. Chloride <sup>2</sup> Cl	0,08 %		
10. Chromium <sup>5-valent</sup> Cr(VI)	n.p.		
11. Chromium <sup>total</sup> Cr	0,03 %		
12. Cobalt <sup>1</sup> Co	0,00 %		
13. Copper <sup>1</sup> Cu	0,06 %		
14. Cyanide <sup>free</sup> HCN	n.p.		
15. Cyanide <sup>total</sup> CN	n.p.		
16. Fluoride <sup>2</sup> F	0,19 %		
17. Iron <sup>1</sup> Fe	13,36 %		
18. Lead <sup>1</sup> Pb	0,00 %		
19. Magnesium <sup>1</sup> Mg	6.021 ppm		
20. Manganese <sup>1</sup> Mn	1.000 ppm		
21. Mercury <sup>1,3</sup> Hg	n.p.		
<b>Methods of sample preparation and analysis:</b> Sampling following DIN EN ISO 5667-13 (S 1)      Sample preparation (drying/milling) acc. to DIN EN 12 880 (S 2a) 1) DIN EN 13 346 (S 7a) and DIN EN ISO 11 885 (E 22)      2) HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> digestion/extraction, analysis acc. to DIN EN ISO 10 304-1/2 (D 19/20) 3) DIN EN ISO 1483 (E 12)      4) DIN 38 405-T 21 (E 21) 5) EPA SW method 3060 A or DIN 38 405-T 24 (D 24)      5) DIN EN ISO 11 569 (D 16) 7) DIN 38 405-T 23 (D 23)      8) EPA SW 945 method 8010C or DIN 38 405-T 13 (D 13) 9) Measured in gas phase (testtube)      10) ICP analysis after fusion/collection and cupellation 11) Combustion and IR-detection comparable to EN 1484 (H3)      12) XRF analysis or ICP-OES analysis after peroxide fusion n.p.: not present;      n.d.: not determined			
<b>D. Confirmation</b>			
Herewith we confirm that all values obtained from this analysis are complete and determined to the best of our knowledge and belief			
Signature:		Date:	29.08.2017
Title:	Laboratory manager		

**Příloha č. 22:** Rozbor odvodněného kalu z čistící linky kyselých a alkalických odpadních vod (zdroj: World resources company GMBH)

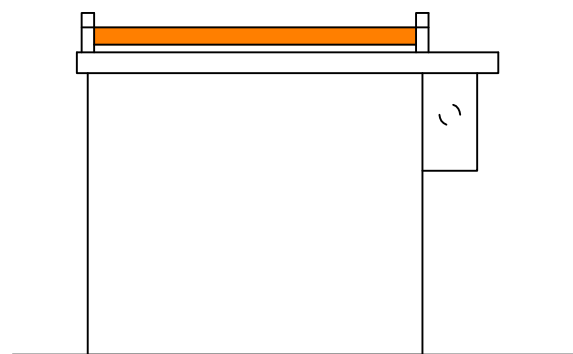
PŮDORYS



POHLED ČELNÍ

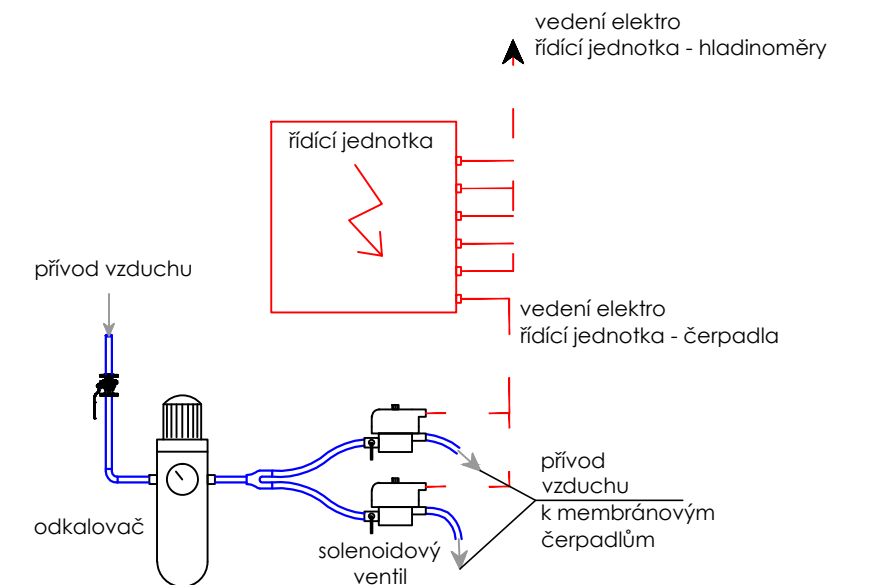


POHLED BOČNÍ



LEGENDA MÉDÍ

- pitná voda
- vzduch
- zařízení elektro
- ekonomický oplach 1, ekonomický oplach 2



## 9. Abstrakt

### **Posouzení stavu a návrh optimalizace technologie neutralizační stanice ČOV v provozovně PRYM CONSUMER CZ s.r.o.**

Bakalářská práce je zaměřena na problematiku čištění odpadních vod generovaných z mezioperačních a závěrečných procesů galvanického pokovování. V teoretické části je uveden výčet současně platné legislativy z oblasti čištění odpadních vod, kterou je nutné při řešení vodního hospodářství zohlednit. O podstatě oboru galvanotechniky a zákonitostech, jimiž se řídí. V návaznosti s vlivem uvedených výrobních operací na vznik nebezpečných odpadů plynného, pevného a kapalného skupenství. Velký důraz je pak věnován kategorizaci odpadních vod podle druhu závadných látek a technice jejich zpracování v systému děleného vodního hospodářství. Zde jsou vysvětleny nejvýznamnější chemické, případně mechanické postupy čištění, podmíněné konkrétnímu složení odpadní vody, jejíž znalost je nezbytná.

Pro možný návrh optimalizace provozu čistírny odpadních vod je připojeno pojednání o minimalizaci produkce odpadů z jednotlivých galvanických a přidružených výrobních operací. Z ekonomicko - ekologického hlediska je stejně důležité věnovat pozornost jak čištění odpadních vod, tak procesům při kterých vznikají. V této oblasti jsou mnohdy optimalizační zásahy efektivnější, než na vlastní čistírně odpadních vod.

Praktická část se zabývá posouzením účinnosti čištění interní čistírny odpadních vod ve společnosti PRYM CONSUMER CZ s.r.o. Při hodnocení se vycházelo z teoretického základu dostupných čistících technik, místního šetření a chemického rozboru odpadních vod. Zvláštní přístup vyžadoval provoz galvanické linky s úzkým zaměřením na dvoustupňový ekonomický oplach. V průběhu místního šetření, byla převážná část ekonomického oplachu určena k likvidaci. Tento nestandardní postup významně zvyšuje úroveň znečištění odpadních vod. Na základě výsledků chemického rozboru, byl proveden technologicko - bilanční propočet navrácení ekonomického oplachu v celém jeho objemu. Z materiálové bilance se posoudily možné přínosy v dílně povrchových úprav a interní čistírně odpadních vod. Následně se provedl konstrukční návrh řešení navrácení ekonomického oplachu do galvanické lázně.

V průběhu sledovaného období 2017–2018 dosahovala neutralizační stanice i přes zvýšené látkové zatížení dobré účinnosti čištění. Průměrná koncentrace iontu  $\text{Ni}^{2+}$  nabyla hodnoty  $0,059 \pm 0,03 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $\text{F}^- = 6,5 \pm 4,1 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $\text{NL} = 3,5 \pm 1,9 \text{ mg.l}^{-1}$  a hodnota pH  $9,04 \pm 0,4$ . V kontrolním profilu neutralizační stanice nedošlo k překročení

smluvně sjednaných limitních hodnot znečištění. Doplňkový rozbor RAS, nevyhověl limitům kanalizačního řádu ve dvou případech a to o  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  (17. 3. 2017) a  $650 \text{ mg.l}^{-1}$  (1. 9. 2017), průměrná koncentrace nabyla hodnoty  $1792,5 \pm 404, 7 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Zjištěné výsledky odpovídaly navržené technologii a technice čištění odpadních vod.

Z bilančního výpočtu bylo zjištěno, že postupným navracením dvoustupňového ekonomického oplachu do galvanické lázně se sníží roční produkce RAS  $\cong 1\,037 \text{ kg}$ . Celková roční produkce kalů klesne  $\cong 3\,754,6 \text{ kg}$  a celkové roční náklady na provoz galvanické linky se sníží  $\cong 178\,590 \text{ Kč}$ .

Výsledky této práce budou využity společností PRYM CONSUMER CZ s.r.o. v projektu Optimalizace úspor provozu neutralizační stanice.

**Klíčová slova: neutralizační stanice, odpadní vody, čištění odpadních vod, galvanická linka, bilanční výpočet**



## 10. Abstract

### **Assessment of Condition and Proposal of Optimalization and Neutralization Station in Wastewater Treatment Plant Technology in Company PRYM CONSUMER CZ s.r.o.**

The bachelor thesis is focused on the issue of wastewater treatment generated from the inter-operation and final processes of electroplating. In the theoretical part, the reader gets acquainted with the current legislation in the field of wastewater treatment, which must be considered when we deal with water management. In connection with the influence of the mentioned production operations on the formation of hazardous waste of gaseous, solid and liquid state the great emphasis is placed on the categorization of waste water according to the type of harmful substances and the technique of their processing in the system of divided water management. The most important chemical or mechanical cleaning procedures are explained in this thesis, conditioned by the specific composition of the waste water where the knowledge is very necessary.

Treatise on minimizing the production of waste from individual galvanic and associated production operations is attached for a possible suggestion of optimizing the operation of a wastewater treatment plant. From an economic and ecological point of view, it is equally important to pay attention to both wastewater treatment and the processes in which they are generated. In this area, optimization interventions are often more effective than at their own wastewater treatment plant.

The practical part deals with the assessment of the efficiency of cleaning the internal wastewater treatment plant in the company called PRYM CONSUMER CZ s.r.o. The assessment was based on the theoretical basis of available cleaning techniques, local investigation and chemical analysis of wastewater. The operation of a galvanic line with a narrow focus on a two-stage economic rinse required a special approach. The bulk of the economic rinse was destined for disposal during the local investigation. This non-standard procedure significantly increases the level of wastewater pollution. The technological balance calculation of the recovery of the economic rinse was carried out in its whole volume based on the results of the chemical analysis. The material balance assessed possible benefits in the surface treatment workshop and the internal wastewater treatment plant. Subsequently, the design of the solution for the return of the economic rinsing to the galvanic bath was carried out.

Despite the increased material load, the neutralization station achieved good cleaning efficiencies during the 2017–2018 period. The average concentration of  $\text{Ni}^{2+}$  ion was  $0.059 \pm 0.03 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $\text{F}^- = 6.5 \pm 4.1 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $\text{NL} = 3.5 \pm 1.9 \text{ mg.l}^{-1}$  and a pH of  $9.04 \pm 0.4$ . In the control profile of the neutralization station, the contractually agreed pollution limit values were not exceeded. Additional analysis of RAS did not comply with the sewerage regulations in two cases, namely by  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  (March 17, 2017) and  $650 \text{ mg.l}^{-1}$  (September 1, 2017), the average concentration was  $1792.5 \pm 404.7 \text{ mg.l}^{-1}$ .

The results were consistent with the suggested wastewater treatment technology and technique.

From the balance calculation was found out that the gradual return of the two-stage economic rinsing to the galvanic bath reduces the annual production of RAS  $\cong 1,037 \text{ kg}$ . The total annual production of sludge will decrease  $\cong 3,754.6 \text{ kg}$  and the total annual operating costs of the galvanic line will decrease  $\cong \text{CZK } 178,590$ .

The results of this work will be used by PRYM CONSUMER CZ s.r.o. in the Optimization of Neutralization Plant Operations Savings Project.

**Key-words: neutralisation station, wastewater, wastewater treatment, galvanic line, balance calculation**