

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Kontrola kvality vod z chemických procesů

Bakalářská práce

Autor práce:

Michal Jirikovský

Vedoucí práce:

RNDr. Eva Otyepková Ph.D.

Studijní obor:

Aplikovaná chemie

Olomouc 2019

Čestně prohlašuji, že jsem předloženou práci zpracoval samostatně pod vedením RNDr. Evy Otyepkové Ph.D. a veškerou použitou literaturu, z které jsem během psaní čerpal, jsem uvedl v seznamu literatury.

V Olomouci dne

.....

Michal Jířikovský

Poděkování:

Za odborné vedení a cenné rady při zpracování bakalářské práce bych velmi rád poděkoval mé vedoucí RNDr. Evě Otyepkové Ph.D. Rád bych poděkoval společnosti HONEYWELL AEROSPACE OLOMOUC s. r. o. za umožnění vypracování této bakalářské práce. Díky patří i pracovníkům laboratoře a technologického oddělení za odbornou konzultaci a pomoc při analýze vzorků. V neposlední řadě bych rád poděkoval mým rodičům za umožnění studia na vysoké škole a za morální podporu během celého studia.

BIBLIOGRAFICKÁ IDENTIFIKACE

Jméno a příjmení:	Michal Jiříkovský
Název práce:	Kontrola kvality vod z chemických procesů
Typ práce:	Bakalářská práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	RNDr. Eva Otyepková Ph.D.
Rok obhajoby:	2019
Abstrakt:	<p>Cílem bakalářské práce bylo stanovení koncentrací vybraných ukazatelů znečištění, vznikající výrobním procesem a sledování účinnosti neutralizačních metod při čištění těchto odpadních vod ve firmě Honeywell Aerospace Olomouc. Vybranými ukazateli byli chloridy, dusitany, nikl a šestimocný chrom. Pro stanovení byla zvolena spektrofotometrická metoda. V teoretické části byly charakterizovány jednotlivé ukazatele a neutralizační proces. V praktické části byly zhodnoceny naměřené data a jejich návaznost na výrobu. Koncentrace ve vypouštěné odpadní vodě byly porovnány s nařízením vlády č. 401/2015 sb. a hodnotami, které stanovil Krajský úřad v Olomouci pro tuto lokalitu.</p>
Klíčová slova:	Voda, průmyslová voda, ukazatele znečištění, spektrofotometrie
Počet stran:	43
Počet příloh:	6
Jazyk:	Český

BIBLIOGRAPHICAL IDENTIFICATION

Author's first name and surname: Michal Jiřikovský

Title: Water quality control from chemical proceses

Type of thesis: Bachelor work

Department: Department of physical chemistry

Supervision: RNDr. Eva Otyepková Ph.D.

Year of presentation: 2019

Abstract: The aim of this thesis was to determine the concentration of selected indicators of pollution, arising from the production process and monitoring the effectiveness of neutralization methods in the treatment of wastewater in the company Honeywell Aerospace Olomouc. Selected indicators were chlorides, nitrites, nickel and hexavalent chromium. For the determination was use spectrophotometric method. In the theoretical part were characterized individual indicators and neutralization process. In the practical part, the measured data and their relationship to production were evaluated. Concentrations in the discharged wastewater were compared with Government Regulation No. 401/2015 Coll. and values set by the Regional Authority in Olomouc for this locality.

Keywords: water, industry water, pollution indicators, spectrophotometry

Number of pages: 43

Number of appendices 6

Language: Czech

Obsah

1 Úvod.....	3
2 Voda.....	4
2.1 Průmyslová voda	5
2.2 Odpadní voda.....	6
2.3 Pitná voda.....	6
2.4 další typy vod	7
2.5 Fyzikálně chemické vlastnosti vody	7
2.5.1 Anomálie vody.....	8
2.5.2 Povrchové napětí.....	8
2.5.3 Modifikace vody	8
2.6 Organoleptické vlastnosti vody.....	9
2.6.1 Teplota.....	9
2.6.2 Barva.....	9
2.6.3 Zákal	10
2.6.4 Pach.....	10
2.6.5 Chuť.....	10
3 Sledované fyzikálně-chemické ukazatele jakosti vod.....	11
3.1 Sloučeniny chloru.....	11
3.2 Sloučeniny dusíku.....	12
3.3 Nikl	13
3.4 Chrom	14
4 Zpracování odpadních vod ve firmě Honeywell	15
5 Metodika	18
5.1 UV/VIS spektrofotometrie.....	18
5.2 stanovení chloridů podle normy ČSN EN ISO 15682 (757421)	19
5.3 stanovení dusitanů podle normy ČSN EN 26777 (757452)	19
5.4 stanovení niklu podle normy ČSN ISO 3979 (42 0672).....	19
5.5 Stanovení chromu podle normy ČSN ISO 11083 (75 7424).....	19
6 Související legislativa	20
6.1 Zákon č. 254/2001 sb. o vodách a o změně některých zákonů (Vodní zákon).....	20
6.2 Nařízení vlády č. 401/2015 sb.	20
7 Experimentální část.....	22

7.1 Použité Chemikálie	22
7.2 Použité přístroje	22
7.3 Odběr vzorků.....	22
7.4 Odběrová místa.....	23
7.5 Metody stanovení.....	24
7.5.1 Stanovení Chloridů	24
7.5.2 Stanovení Dusitanů	26
7.5.3 Stanovení Niklu	26
7.5.4 Stanovení Chromu ^{VI}	27
8 Výsledky a diskuze	28
9 Závěr	38
10 Summary	39
11 Seznam použité literatury a zdroje.....	40
12 Seznam použitých zkratek a symbolů.....	44
13 Seznam obrázků	45
14 Seznam tabulek	46

1 Úvod

Voda je nejdůležitější a nenahraditelná sloučenina, která stojí za vznikem a rozvojem života na planetě Zemi. Bez téhle primitivní molekuly, která tvoří základ všech živých organismů, by se život nemohl postupem času vyvinout do formy, v jaké ho známe dnes. Voda mimo jiné tvoří i přirozené prostředí velkému počtu živočichů, od těch nejmenších a nejprimitivnějších až po ty největší.^[1]

Modrá planeta, tak zní jiný název planety Země, přezdívá se jí tak pro svůj nepoměrné rozdělení mezi pevninu (29 %) a vodu (71 %). Většina planetární vody je soustředěna v oceánech a mořích, tvoří až 97 % celkové vody (označuje se jako voda slaná). Zbylé 3 % představují vodu sladkou, ta je obsažena v ledovcích, jezerech, řekách nebo se nachází pod zemským povrchem.^[1]

Voda, která vstupuje do průmyslu, nachází širokou paletu uplatnění. Ať už se jedná kupříkladu o průmysly používající vodu jako svou výrobní surovinu, mezi které řadíme pivovary, nebo například různé výrobní nápojů. Další průmyslové odvětví využívající vodu jsou textilní a kožedělný průmysl, chemický a farmaceutický průmysl, energetika (chladicí médium), nebo třeba potravinářský průmysl.^[2]

Metalurgický průmysl využívá vodu hlavně při povrchové úpravě kovů. Ta zahrnuje velké množství procesů, jako například galvanické pokovování, pasivaci, moření nebo procesy předcházející povrchové úpravě (odmaštění). Množství vody spotřebované pro čištění a oplach materiálu je velké, stejně tak se voda používá jako rozpouštědlo pro eliminaci nežádoucích kovů, vysrážených na povrchu materiálu.^[2]

Bakalářská práce byla zaměřena na sledování 4 vybraných znečišťujících látek v odpadních průmyslových vodách. Dalším podnětem pro zpracování této práce bylo zjistit celkové množství stanovených látek vznikajících při výrobních procesech. Po konzultaci s technologem firmy byla vybraná místa výrobního procesu pro určení možné příčiny vzniku znečištění.

Práce byla zpracována ve firmě Honeywell Aerospace Olomouc, která se zabývá výrobou a povrchovou úpravou dílů tryskových motorů pro letecký a vojenský průmysl.

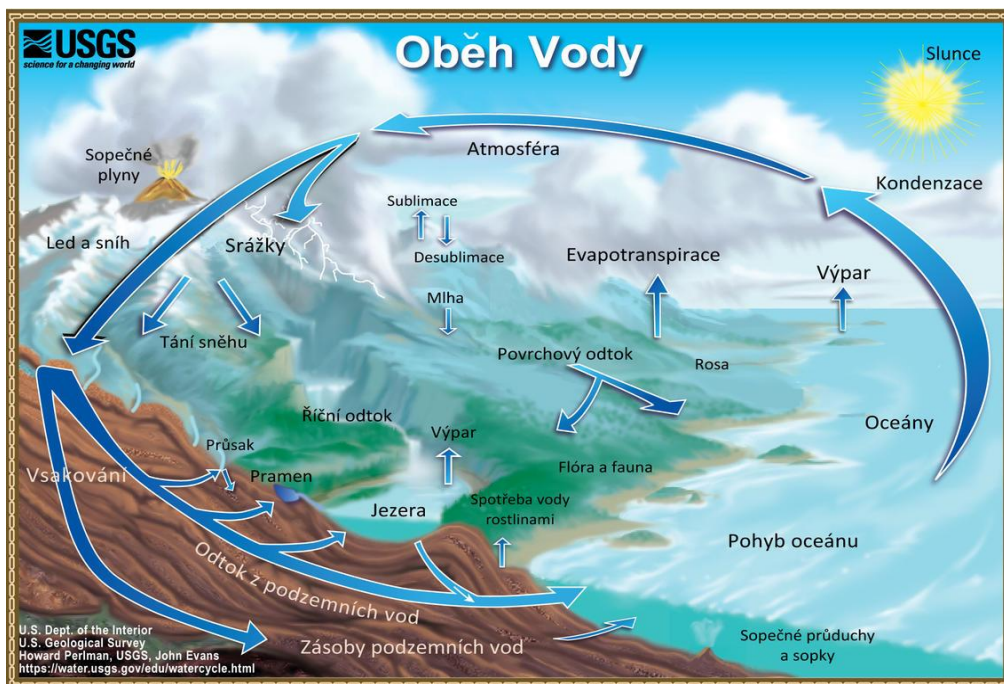
2 Voda

Voda je základní surovinou existence života, jde o nejdůležitější a nejvíce rozšířenou sloučeninu na Zemi, která hrála významnou úlohu v minulosti, při vývoji civilizace a tuto úlohu převezme i v budoucnosti, kdy bude pitná voda stále vzácnější.

Po boku dalších látek (bílkoviny, vitamíny, sacharidy, lipidy a minerální látky) se voda řadí mezi živiny, tedy látky potřebné pro správný chod organismu u živých tvorů. U lidí i živočichů dochází při běžné aktivitě organismu k postupným ztrátám vody, se zvyšující se aktivitou jsou výdaje vody vyšší.^[3,4]

Na planetě Zemi se voda vyskytuje ve 3 skupenstvích (pevné, kapalně, plynné). V Pevném skupenství voda tvoří ledovce, led a sníh. Voda v kapalném skupenství se vyskytuje ve formě oceánů, moří, řek atp. V plynném skupenství se voda vyskytuje jako vodní pára.^[3]

Veškerou vodu na zemi lze obecně rozdělit na vodu slanou (moře, oceány) a sladkou (ledovce, podzemní voda, řeky atp.). Slaná voda zastupuje 97 % celkového objemu vody na naší planetě. Zbylé 3 % představují vodu sladkou (pitnou) a z tohoto množství jsou 2% vázána v ledovcích. Vodu lze také rozdělit podle dvou kritérií, podle místa výskytu (povrchová, podzemní, atmosférická), nebo podle způsobu jejího využití (pitná, průmyslová, odpadní, atd).^[5,6,7,8]



Obr. 1. Koloběh vody.^[9]

V přírodě se prakticky voda nikdy nevyskytuje v čisté formě, její kvalita je ovlivněna obsahem nějaké další příměsi, rozpuštěné látky, mikroorganismy nebo látky nerozpuštěné. Za chemicky čistou vodu považujeme pouze vodu destilovanou.^[7]

2.1 Průmyslová voda

Za průmyslovou odpadní vodu považujeme takovou vodu, která byla během výrobního procesu spotřebována nebo změnila svoji jakost při procesu nevýrobním (ohřev, chlazení, doprava, oplach atd.). Spotřebovaná voda v průmyslu zahrnuje vodu obsaženou v konečném produktu, vodu odpařenou, vodu obsaženou v odpadech, nebo odpadní vodu. Během jednotlivých procesů dochází ke styku vody s různými chemikáliemi, to vede ke změnám její jakosti.^[3,10]

Použitá průmyslová odpadní voda je před svým opětovným použitím, nebo před vypuštěním do vodního toku podrobena čistícím procesům, které mají za cíl snížit koncentraci nebezpečných látek, které by negativně ovlivnily další výrobní proces, nebo by měly nepříznivý dopad na životní prostředí.^[2]

Množství využití vody v jednotlivých odvětvích průmyslu se značně liší. Pro výrobu počítačového čipu je potřeba 32 litrů vody, na druhou stranu na výrobu hotového automobilu je potřeba 400 000 litrů vody. Mezi průmyslové odvětví využívající značné množství vody patří metalurgie, chemický a farmaceutický průmysl, energetika, papírenský průmysl, potravinářský průmysl nebo ropný průmysl. Každý průmysl má specifické požadavky na kvalitu vody vstupující do výrobního procesu, aby se zajistila určitá kvalita výrobku.^[2,3,10]

Pro průmyslové vody platí kromě specifických požadavků také obecné požadavky na její jakost. Mezi tyto požadavky patří: voda musí být bez zákalu, musí být bezbarvá a bez sedimentujících látek. Nesmí překračovat požadované množství organických a anorganických látek. Pokud se jedná o vody přicházející do styku s potravinami, musí být tyto vody Hygienicky nezávadné.^[3,4]

Průmyslové a energetické podniky se v ČR soustředí do blízkostí vodních toků, protože využívají vodu z těchto toků jako zdroj surovin. Energetické závody vodu používají k pohonu turbín pro výrobu elektřiny. Povrchové vody pokrývají spotřebu těchto podniků až ze 75 %, zbylý objem vody dodávají vody podzemní (6 - 9 %) a veřejné kanalizace. Na druhou stranu se použitá a zpracovaná průmyslová odpadní

voda do těchto vodních toků vypouští. Například na toku Labe je vázán chemický a energetický průmysl.^[2]

2.2 Odpadní voda

Za odpadní vodu označujeme takovou, která po svém využití v domácnosti, v sociálních zařízeních, v průmyslu a zemědělství změnila svou jakost (chemické složení, organoleptické vlastnosti). Taková změna kvality vody se může projevit zdravotními obtížemi v závislosti na druhu znečištění. Odpadní voda může být znečištěna rozpuštěnými organickými nebo anorganickými látkami, mikroorganismy, fekáliemi, odpadem pevného charakteru. Rozlišujeme 3 typy odpadních vod, podle zdroje jejího znečištění na splaškovou, průmyslovou, srážkovou odpadní vodu^[3]

Splašková voda – pochází z každodenní lidské činnosti, mezi které patří odpadní vody z domácností, hygienických zařízení, úřadů, bytovacích a stravovacích zařízení. Jejich množství úzce souvisí se spotřebou pitné vody. Spotřeba se počítá v průměru na 1 osobu v litrech za den, kde se tato hodnota pohybuje v rozmezí 44 – 150 l/osoba/den. Znečišťujícími látkami splaškové odpadní vody mohou být, fekálie moč a odpad z kuchyně.^[3,11]

Srážková odpadní voda – je tvořena srážkami, které po cestě atmosférou absorbují znečišťující látky uvolněné v ovzduší. Znečištění závisí i na místě dopadu srážek, absorbují další znečištění.^[12]

Průmyslová odpadní voda – je průmyslovou vodou, která byla znečištěna při výrobním procesu. Druh a koncentrace znečištění závisí na druhu průmyslu i na výrobní technologii. Proto se mohou některé odpadní vody zpracovávat spolu se splaškovými a jiné samostatně. Dalším možným znečištěním průmyslové odpadní vody je zemědělský průmysl (voda z živočišné výroby).^[3]

2.3 Pitná voda

Pitnou vodu lze definovat jako takovou vodu, která je zdravotně nezávadná pro lidský organismus při dlouhodobé expozici (přírodně se vyskytující nebo upravenou). Pitnou vodu lze kromě tradičního způsobu (konzumace), využít i jako surovinu pro přípravu jídel a nápojů, je vhodná k tělní hygieně a k využití při úklidu domácnosti.^[3]

Zásoby pitné vody jsou soustředěny do podzemních a povrchových zdrojů (75 % veškeré pitné vody). Při čerpání podzemních zdrojů vod je nutné dbát na to, aby se

vyrovnala bilance mezi jejím odčerpáním a doplněním z důvodu trvalého vyčerpání podzemního zdroje (omezenost zdroje). Do domácností proudí pitná voda vodovodním potrubním systémem. V ČR přibližně 14 % obyvatel čerpá pitnou vodu ze studní (veřejných i soukromých).^[3,8]

Vyhláška ministerstva zdravotnictví č. 70/2018 sb. stanovuje četnost kontrol a limity znečišťujících látek a hygienické ukazatele při hodnocení jakosti pitné vody. Kvalita a zdravotní nezávadnost se hodnotí podle fyzikálně-chemických, biologických a organoleptických parametrů. Voda nesmí vykazovat nepříjemný zápach, musí být bezbarvá a čirá. Pitná voda by neměla obsahovat patogenní organismy, těžké kovy, radioaktivní látky, organické a anorganické znečišťující látky. V pitné vodě by však měly být obsaženy látky prospěšné pro lidský organismus (hořčík, vápník, atd.).^[3,14,15]

2.4 další typy vod

Atmosférické vody - Všechny formy vod vyskytující se v ovzduší představují vody atmosférické. Vodní pára, která se vypařila ze zemského povrchu, kondenzuje v atmosféře a padá zpět na zem ve formě srážek. Srážky je možno na základě skupenství dělit na srážky kapalné (déšť) a pevné (sníh, kroupy).^[2,14]

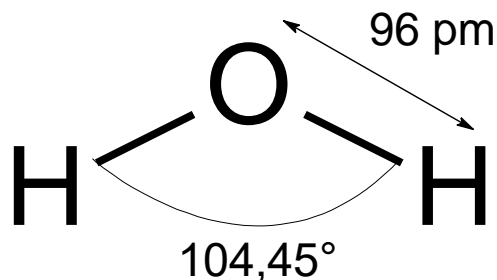
Podzemní vody - Podzemní voda je taková voda, která se přirozeně vyskytuje pod zemským povrchem. Zásoby podzemních vod se doplňují vsakováním srážek a průsakem podloží povrchových toků. Podzemní vody lze rozlišit do dvou kategorií. Jsou to prosté vody (nízká koncentrace rozpuštěných látek) a vody minerální (koncentrace anorganických látek je alespoň $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$).^[2,14,16]

Užitková voda - Pod pojmem užitková voda rozumíme takovou vodu, která vykazuje zhoršené organoleptické vlastnosti než voda pitná, ale není zdravotně závadná a neobsahuje zvýšené koncentrace toxických látek stejně jako voda pitná. Příkladem užitkové vody je voda použitá při zavlažování.^[3]

2.5 Fyzikálně chemické vlastnosti vody

Fyzikální a chemické vlastnosti vody jsou odvozeny od stavby molekuly vody, ta se sestává z jednoho atomu kyslíku a dvou atomů vodíku a vytváří chemický vzorec H_2O . jednotlivé vazby mezi vodíkem a kyslíkem nejsou lineární, ale svírají mezi sebou úhel $104,45^\circ$. Vzdálenost mezi atomem kyslíku a vodíku je $0,96 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ a mezi dvěma atomy vodíku $1,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Mezi atomy vodíku a kyslíku je velmi pevná vazba, její

energie má hodnotu $464 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pevněji se k sobě vážou pouze kyslík a fluor. Molekula vody vytváří dipól, to znamená, že na atomu kyslíku jsou dva volné elektronové páry, molekula je proto z části záporně nabitá a atomy vodíku tvoří kladný náboj. Voda je proto extrémně polární, a proto může disociovat polární i iontové sloučeniny, nerozpustné v jiných rozpouštědlech.^[8,17,18]



Obr. 2 Molekula vody.

2.5.1 Anomálie vody

Voda se od ostatních kapalin liší svými zvláštními vlastnostmi, to je způsobeno existencí vodíkových vazeb. Anomálie vody se projevuje jako odlišné chování kapalné vody od chování jiných kapalin (povrchové napětí, modifikace vody atd.).^[19]

2.5.2 Povrchové napětí

Schopnost molekuly vody vytvářet velké množství silných vodíkových vazeb souvisí s jejím velkým povrchovým napětím ($72,7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$), jednotlivé molekuly se navzájem silně poutají a vytváří pružný elastický povrch, proniknout tímto povrchem je obtížné. Některé druhy hmyzu právě díky velkému povrchovému napětí mohou chodit po hladině (vodoměrka). Povrchové napětí je příčinou kapilárního vztlínání a ovlivňuje pohyb vody v půdních pórech. Snížení povrchového napětí se docílí například pomocí povrchově aktivních látek (tenzidů).^[20]

2.5.3 Modifikace vody

Voda se může v pevné fázi vyskytovat v devíti různých modifikacích, v závislosti na teplotě a tlaku. Nejběžnější modifikací molekuly vody vyskytující se v přírodních vodách je vodík $^1\text{H}_2$ a kyslík $^{16}\text{O}_2$. Mezi další vyskytující se izotopy řadíme vodík ^2H (deuterium, D) a kyslík ^{17}O a ^{18}O . V přírodních vodách se také vyskytuje malé množství D_2O (těžká voda), přibližně 0,015 %. Využití těžká voda nachází v jaderných reaktorech, jako chladicí kapalina nebo moderátor průběhu reakce.^[17,21]

2.6 Organoleptické vlastnosti vody

Jde o takové vlastnosti vody, které lze hodnotit pomocí smyslových orgánů (zrak, chuť, čich). Mezi organoleptické vlastnosti řadíme teplotu, barvu, chuť, zákal a pach. Jestliže jsou tyto vlastnosti podrobeny zkoušce, tak mluvíme o tzv. senzoričké analýze. Senzoričká analýza se využívá při objasnění výskytu určitých sloučenin, které způsobují obtíže smyslovým orgánům a které nelze analyticky stanovit, protože jejich koncentrace je nižší než mez stanovitelnosti. Taková analýza je nejvíce rozšířena v potravinářském průmyslu.^[4,5,22]

2.6.1 Teplota

Teplota vody je důležitý ukazatel jakosti vod. Povrchové vody jsou teplotou významně ovlivněny. Na teplotě je závislá rozpustnost kyslíku, rychlost biochemických pochodů, který je spjat s procesem samočištění. Teplota povrchových vod může být do značné míry ovlivněna vypouštěním vod tepelně nevhodných do vod povrchových. Teplotní rozmezí pro nevhodnější pitnou vodu je 8 až 12°C.^[3,22]

2.6.2 Barva

K hodnocení zbarvení vody se používá její absorpční spektrum. Čistá voda světlo ve viditelné části spektra 380 – 760 nm téměř neabsorbuje, výjimku tvoří přechod mezi purpurovou a infračervenou oblastí. Proto je čistá voda v tenkých vrstvách bezbarvá, avšak vodní sloupec okolo 1 m se zdá světle modrý. Přehled vlnových délek monochromatického záření a k nim příslušných barev je uveden v následující tabulce.^[3]

Tabulka 1 Vlnové délky a příslušné barvy viditelného spektra.^[3]

Vlnová délka [nm]	Barva	Vlnová délka [nm]	Barva
400 - 435	Fialová	560 - 580	Zelenožlutá
435 - 480	Modrá	580 - 595	Žlutá
480 - 490	Zelenomodrá	595 – 605	Oranžová
490 - 500	Modrozelená	605 - 730	Červená
500 - 560	Zelená	730 - 760	Purpurová

Barevná změna přírodních vod může být spojena s přírodními vlivy nebo antropogenním zásahem. Přírodní zbarvení vod je například způsobeno huminovými látkami nebo nerozpuštěnými látkami, jako jsou jíly a v neposlední řadě mikroorganismy (sinice, řasy). Při posuzování zbarvení se rozlišují barvy **zdánlivé**

(koloidní, suspendované nerozpuštěné látky), vyskytující se přirozeně ve vzorku. Látky způsobující toto zabarvení lze snadno odstranit s využitím filtrace. **Skutečné** zabarvení vody je způsobeno vypouštěním barviv, např. z textilního průmyslu. Aby látka mohla způsobit obarvení vody, musí být přítomna v takové koncentraci, kdy bude překročena její prahová koncentrace, jako příklad lze uvést prahovou koncentraci methylové modře (0,025mg/l).^[23]

2.6.3 Zákal

Snížení průhlednosti neboli transparentnosti vody je dáno obsahem nerozpuštěných látek. Na zákalu se podílí koloidně dispergované organické i anorganické látky, které jsou buďto přírodního původu nebo pochází z lidské činnosti. Neprůhlednost vody je tedy tvořena jílovými materiály, bakteriemi, planktonem nebo odumřelými částmi těl rostlin a živočichů. Při vypouštění vody z vodovodního potrubí vzniká dočasný zákal, který není nijak zdravotně nebezpečný, tzv. bílý zákal.^[3,22]

2.6.4 Pach

Některé látky způsobují nepříjemný zápach vody, avšak ta je zdravotně nezávadná. Pach v přírodních vodách je způsoben rozpuštěnými látkami, běžně se vyskytujícími ve vodě. (sulfan, jod v minerálních vodách) nebo biologickými látkami (životní cyklus mikroorganismů). Pach vytvářející látky jsou člověkem produkovány v petrochemickém průmyslu, (estery, alkoholy, ethery atd.) nepříjemný zápach vzniká např. při čištění vod bazénu hygienickými přípravky (chlor, chlorfenol).^[3,22]

Pro hodnocení pachu se využívá koncentrace látková ($\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), protože rozpoznání pachu je závislé na počtu částic ve vodě, ne na jejich hmotnosti. Senzomotorickou analýzou se vyjádří intenzita pachu pomocí 6 bodové škály (0 – žádný, 5 – velmi silný) a slovně druh pachu (fekální, hnilobný, plísňový atd.).^[3,22]

2.6.5 Chuť

Chuť látky je ovlivněna látkami, které způsobují její zákal. Avšak rozlišujeme látky, která na chuť působí pozitivně (draslík, vápník a hořčík.) a naopak (železo, měď, zinek nebo sírany). Chuť vody je ovlivněna i hodnotou pH, nejkvalitnější je v rozmezí 6,5-7,5 tedy v neutrální oblasti. Chuť se popisuje pomocí standartních (sladká, slaná, kyselá a hořká), i dodatečných příchutí (kovová, trpká, železitá).^[3,24,25]

3 Sledované fyzikálně-chemické ukazatele jakosti vod

Kvalita vody závisí na několika ukazatelích, mezi které patří biologické, fyzikálně-chemické, mikrobiologické a organoleptické ukazatele. Hodnoty těchto ukazatelů hrají zásadní roli při posuzování, zda je voda pro životní prostředí nezávadná nebo zda je znečištěná.^[3]

Podle nařízení vlády č. 401/2015 sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, se stanovují jednotlivé ukazatele a jejich přípustné hodnoty, které jsou sledovány při vypouštění odpadních vod do vod povrchových nebo do kanalizace. Pro přehlednost, je sestavena tabulka průmyslových odpadních vod, ve které jsou charakterizované jednotlivé průmysly podle výrobní činnosti a jsou označeny podle klasifikace ekonomické činnosti (CZ- NACE). Pro každou takovou výrobní činnost jsou vypsány ukazatele znečištění a jejich přípustné koncentrace.^[26]

Firma Honeywell podle této klasifikace spadá do kategorie Povrchové úpravy a zušlechťování kovů. Pro naše měření jsme si vybrali z této kategorie chloridy, dusitany, nikl a šestimocný chrom. Tyto ukazatele jakosti odpadních vod se stanovují metodami, které jsou uvedeny v příslušných technických normách: Chloridy - ČSN ISO 15923-1^[27], Dusitany - ČSN EN 26777^[28], Nikl - ČSN ISO 3979^[29], Chrom - ČSN ISO 11083^[30]. Jednotlivé normy jsou popsány v kapitole 5.

3.1 Sloučeniny chloru

Chlor a jeho sloučeniny se běžně vyskytují v přirozených vodách. Nejčastějšími formami chloru, které se ve vodách vyskytují, jsou chloridy. Dalšími sloučeninami obsaženými ve vodě jsou chlornany, chlorečnany, chloraminy nebo elementární chlór dostávají se do nich zvětráváním a vyluhováním hornin, erozí z půd, nebo při sopečné činnosti. K antropogennímu nárůstu koncentrace chloru dochází použitím posypové soli a také průmyslem.^[2,3,22]

Chloridy jsou ve vodách chemicky i biologicky velmi stabilní při nízkých koncentracích. Řadí se do skupiny velmi agresivních sloučenin. Při vyšších koncentracích chlor s organickými látkami vytváří toxické, organolepticky nevyhovující sloučeniny. Pro příklad fenoly reakcí s chlorem vytváří silně páchnoucí chlorfenoly.^[3,22,31]

Pro stanovení chloru jsou nejvíce využívány spektrofotometrické, odměrné nebo amperometrické metody. Nejznámější metodou stanovení chloridů je argentometrické stanovení podle Mohra. Jedná se o metodu využívající titraci chloridů standartním odměrným roztokem dusičnanu stříbrného (AgNO_3), vzniká málo rozpustný chlorid stříbrný (AgCl).^[3,22]

3.2 Sloučeniny dusíku

Ve vodě lze dusík nalézt v podobě dusičnanů (NO_3^-), dusitanů (NO_2^-), amoniakálního dusíku ($\text{NH}_3, \text{NH}_4^+$) a v organických sloučeninách. Dusík se do vod dostává v anorganické formě (dusíkatá hnojiva) nebo jako organicky vázaný (rozklad živočišných a rostlinných organických látek). Antropogenně se koncentrace dusíkatých forem ve vodě zvyšuje používáním a vymýváním dusíkatých hnojiv, spalováním fosilních paliv, splaškovými vodami nebo odpadem z hospodářství.^[3,22,32]

Přírodní vody dusitany téměř neobsahují, a pokud ano, tak jen ve stopovém množství, protože dusitanový ion je velmi nestálý, snadno podléhá oxidaci na dusičnany nebo na amoniakální dusík (nitrifikace). Zvýšené koncentrace dusitanů jsou prokazatelné ve splaškových vodách, nebo u vod, které se využívají k chovu ryb. Proto jsou dusitany významným indikátorem fekálního znečištění. Vyšší koncentrace dusitanů ve vodě ($> 0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) může u člověka způsobit poruchu přenosu kyslíku červenými krvinkami (methemoglobinemii). Onemocnění se projevuje zmodráním kůže a může vést i ke smrti.^[3,32,33]

Dusičnany – patří mezi základní anionty, které se ve vodě vyskytují. Vznikají jako konečný produkt rozkladu amoniakálního dusíku. Jsou důležitým zdrojem pro růst vegetace, a proto se jeho koncentrace v průběhu roku mění.^[3,34]

Amoniakální dusík – se přirozeně vyskytuje ve všech typech vod a to ve dvou formách, jako disociovaný ion NH_4^+ (amoniakální dusík) a nedisociovaný ion NH_3 (amoniakový dusík). Amoniakální dusík je produktem rozkladných reakcí dusíkatých organických látek živočišného a rostlinného původu. Antropogenně se koncentrace zvyšuje používáním dusíkatých hnojiv, chovem zemědělských zvířat a splaškové odpadní vody. NH_4^+ je toxický pro ryby a nedisociovaný ion NH_3 pro zooplankton.^[3,33,34]

Organický dusík - je jedním z důležitých makrobiogenních prvků a patří do skupiny nutrientů. Nachází se ve velkém množství sloučenin (proteiny, nukleové kyseliny, koenzymy, vitamíny, hormony), které jsou životně důležité pro každou formu života. Zvířata jsou schopna syntetizovat tyto komplexní sloučeniny z organických meziproductů obsažených v potravinách.^[33]

Celkový dusík - je skupinový ukazatel, v němž jsou zahrnuty všechny formy dusíku vyskytující se ve vodě (anorganických i organických). Obecně lze rovnicí vyjádřit celkový dusík jako součet jeho jednotlivých forem.

$$c(N_{celk.}) = c(NO_3^-) + c(NO_2^-) + c(NH_3) + c(NH_4^+) + c(N_{org.})$$

3.3 Nikl

Nikl se do vody přirozeně dostává zvětráváním a následným vymýváním hornin a půd, činností vulkánů, spalováním lesní vegetace nebo jako meteorický prach. Antropogenně se koncentrace niklu ve vodách zvyšuje spalováním fosilních paliv a odpadů, těžbou niklu, odpadem z domácností a z průmyslové výroby (Tavení a výroba nerezové oceli a dalších nikl obsahujících slitin, sklářský a keramický průmysl).^[35,36]

Koncentraci niklu v povrchových a podzemních vodách ovlivňuje několik faktorů, jako je například využití půdy nebo pH. Většina sloučenin niklu je při nízké hodnotě pH relativně rozpustná ve vodě. Proto kyselý déšť má tendenci zvyšovat vymývání nikelnatých půd, což zase vede k nárůstu koncentrace niklu v podzemní vodě.^[36,37]

Člověk se do styku s niklem a jeho sloučeninami dostane hlavně prostřednictvím jídla, pití v průmyslových odvětvích zpracovávající nikl (těžba, tavení, rafinace, galvanické pokovování atd.), může zde probíhat expozice vdechnutím, požitím nebo kontaktem s kůží. Miliony pracovníků po celém světě je vystaveno jeho výparům a prachu. Bylo prokázáno, že nikl a jeho sloučeniny (oxidy niklu, sulfidy niklu atd.) jsou odpovědné za vznik rakoviny plic a rakoviny nosní dutiny a podporují riziko vzniku jiných specifických rakovin (dutina ústní, hltan, jícen, žaludek).^[35,38,39]

Protože je nikl na vzduchu velmi stálý a je i odolný vůči působení vody, používá se pro zlepšení těchto vlastností u kovů, které tyto vlastnosti nemají (např. železo). Na povrch méně odolných kovů se nanese elektrolyticky tenká vrstva niklu. Při této úpravě se používá anoda na jejím povrchu je nikl ve formě síranu a chloridu

nikelnatého. Upravovaný materiál představuje katodu. Tímto způsobem se upravují pracovní nástroje (klíče, šroubováky, chirurgické nástroje), nebo různé součástky.^[40]

Nikl tvoří zeleně zbarvené sloučeniny s běžnými anionty, jako jsou sírany, nebo chloridy. V těchto sloučeninách se nikl vyskytuje v oxidačním stavu +II. **Síran nikelnatý** ($NiSO_4$) je ve vodě dobře rozpustná zelená krystalická látka. Využívá se při galvanickém pokovování. Pro lidský organismus je karcinogenní. **Chlorid nikelnatý** ($NiCl_2$) je v dehydrované formě zlatožlutá, v hydratované formě zelená prášková látka dobře rozpustná ve vodě, která se využívá při povrchové úpravě kovů. Stejně jako síran, je i chlorid nikelnatý pro člověka karcinogenní.^[41,42,43,44]

3.4 Chrom

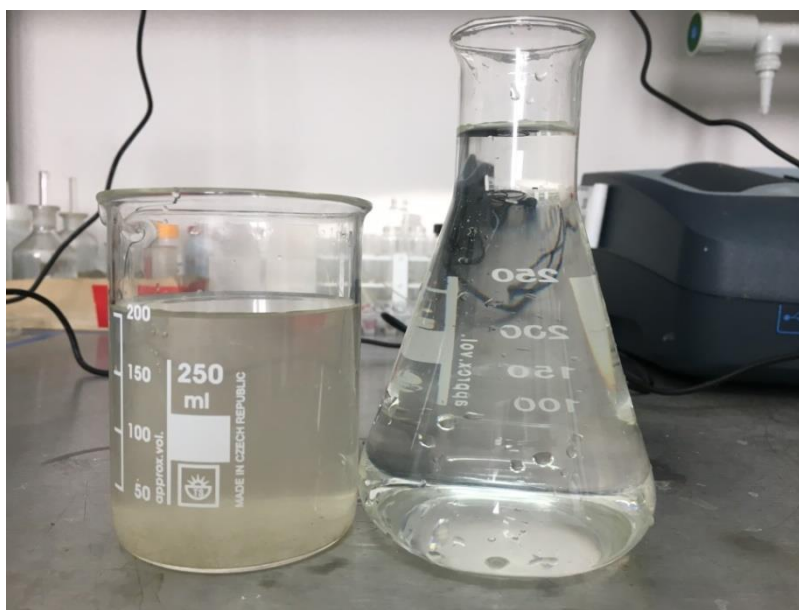
Přirozeně se chrom do vod uvolňuje zvětráním a výluhem hornin, které obsahují minerály chromu. Při erupci se do povrchových vod spadem sopečného popela může chrom také uvolnit. Lidskou činností se koncentrace chromu ve vodách zvyšuje hlavně produkcí průmyslového odpadu (kal, popílek). Odpad z těchto průmyslových odvětví (kal, popílek, struska) je hlavním zdrojem chromu v životním prostředí. Vlivem chromového průmyslu došlo k celosvětovému nárůstu celkové koncentrace chromu v povrchových vodách, která je značně vyšší než dovolují přípustné limity, přibližně 0,5 – 2 $\mu\text{g/l}$. Průmyslové odpady jsou běžně používány jako materiál k zavezení bažin, skládek, míst po těžbě nebo pro budování náspů. Zdravotní riziko představuje vyluhovaný Cr^{VI} z kontaminované půdy, který prosakuje do podzemních vod.^[45,46]

Vzhledem k tomu, že chrom je velmi tvrdý a vysoce odolný vůči korozi, nachází široké průmyslové využití. Uplatňuje se v hutnictví, při povrchové úpravě kovů, výroba nerezové oceli, konzervaci dřeva a jiné.^[45,46]

Chrom, který je nezbytný pro normální funkci metabolismu cukrů, lipidů a proteinů u savců, se řadí mezi důležité mikroživiny v lidské a živočišné stravě. Ačkoliv je chrom při vysokých koncentracích vždy toxický, tak toxicita závisí na jeho oxidačním stavu. U Cr^{VI} byla prokázána vysoká toxicita. Cr^{VI} se podílí na vzniku vážných onemocnění lidí a zvířat. Způsobuje průjem, vznik vředů, poruchu ledvin, rakovinu plic, podráždění kůže a očí, snižuje reprodukční schopnosti a podporuje vznik vrozených vad.^[47,48,49]

4 Zpracování odpadních vod ve firmě Honeywell

Při zpracování odpadních vod ve firmě Honeywell dochází k čištění odpadních vod, které jsou určitým způsobem kontaminovány, např. toxickými nebo karcinogenními látkami. Výsledkem procesu zpracování jsou vody, které mohou být vypuštěny do vodního toku s žádným nebo minimálním rizikem pro životní prostředí. Další možnost využití zpracovaných vod je jejich opětovné použití ve výrobním cyklu.



Obr. 3 Vlevo: Voda přitékající na neutralizační stanici, Vpravo: Vyčištěná odpadní voda.

Veškerá odpadní voda z chemických procesů je ve firmě Honeywell Aerospace Olomouc podrobena chemickému čištění na neutralizační stanici. Cílem neutralizační stanice je snížení koncentrace znečišťujících látek na hodnotu, která není pro životní prostředí nebezpečná a zároveň aby splnila požadavky stanovené krajským úřadem.^[11]

Znečištěná odpadní voda z chemických linek putuje přívodním potrubím na neutralizační stanici. Přívody vody jsou zpravidla rozděleny podle charakteru vody. Tím může například být pH (kyselé a alkalické), obsah šestimocného chromu v odpadní vodě (S obsahem Cr^{VI} nebo bez obsahu). Odpadní voda je poté podrobena neutralizačně-srážecímu procesu.^[50]

Princip neutralizačně-srážecího procesu je v úpravě pH na hodnotu, při které se odstraňují rozpuštěné znečišťující látky, hlavně kovy, převedením na nerozpustné

látky (sraženiny, např. hydroxidy). Vyčištěná voda obsahuje minimální zbytkové koncentrace těchto kovů. Při neutralizačně-srážecí metodě se využívá vzájemné mísení zásaditých a kyselých odpadních vod, přičemž dochází k jejich částečné neutralizaci a za určitých podmínek i k úspoře neutralizačního činidla. Po neutralizaci odpadních vod následuje jejich „dočištění“.^[50]

Principem metody „dočištění“ je přidání sulfidu sodného (Na_2S) jako srážecího činidla do zneutralizované vody. Výsledkem reakce srážecího činidla a zbytkového množství kovů je tvorba nerozpustné sraženiny (sulfidy kovů). Tato sraženina se spolu se vzniklým neutralizačním kalem oddělí od vyčištěné odpadní vody sedimentací. Účinnost procesu dočištění lze ovlivnit dávkováním srážecího činidla.^[50]

Pokud odpadní voda obsahuje Cr^{VI} dochází k izolované separaci těchto vod a k redukci Cr^{VI} na Cr^{III} . Odstranění Cr^{III} probíhá při neutralizačně srážecím procesu.^[50]

Výsledkem těchto procesů, které mají za cíl snížit obsah znečišťujících látek na minimální hodnotu je vyčištěná odpadní voda, která splňuje stanovené limity a čistírenský kal. Kalové hospodářství je nedílnou součástí vodního hospodářství.^[50]

Vodárenský kal můžeme definovat jako směs, složenou ze dvou a více odpadních látek. Jedna složka směsi musí být kapalná a tvoří kapalnou fázi. Druhá složka (pevného skupenství) vytváří pevnou fázi, která je smíchána s fází kapalnou. Další definice zní, že kal je heterogenní směs organických a anorganických látek. Kaly představují obrovskou zásobu organické hmoty, v nichž jsou zastoupeny jak základní živiny (dusík, fosfor, draslík), tak stopové prvky (Cu, Fe). Vylepšují fyzikálně-chemické i biologické vlastnosti půdy.^[50]



Obr. 4 Čistírenský kal

5 Metodika

Pro stanovení vybraných ukazatelů znečištění byla zvolena UV/VIS spektrofotometrická metoda. Tato metoda je časově nenáročná a není složitá na obsluhu, proto se běžně ve firmě používá Honeywell při analýze odpadních vod. Mezi alternativní metody stanovení vybraných ukazatelů znečištění lze uvést Argentometrické stanovení chloridů podle Mohra^[51], Stanovení dusitanů iontovou chromatografií^[52], Atomová absorpční spektrometrie pro stanovení niklu^[53] a Průtokovou injekční analýzu pro stanovení Chromu^{VI}.^[54]

5.1 UV/VIS spektrofotometrie

UV/VIS Spektrofotometrie je analytickou metodou měření optických vlastností materiálů v širokém rozpětí vlnových délek zahrnujících ultrafialovou a viditelnou část spektra, tedy 200 – 800 nm. Metoda pracuje na základě absorpce elektromagnetického záření procházejícího zkoumaným vzorkem. Spektrální metody měření nacházejí uplatnění v oblasti vědy a techniky. Metody využívají odrazu, propustnosti, fluorescence, rozptylu a emise světelného záření.^[55,56]

Princip této metody spočívá na měření rozdílu intenzity světla při průchodu vzorkem. Při absorpci elektromagnetického záření dochází v molekule vzorku ke změně elektronového stavu, tedy k elektronovým přechodům. Výsledkem měření jsou pak absorpční spektra, graficky vyjádřena jako závislost absorbance na vlnové délce.^[57,58]

Spektrofotometr se skládá ze zdroje záření, monochromátoru nebo filtru, kyvetového prostoru a detektoru se zesilovačem a indikačním zařízením. Zdroje záření se liší podle sledovaného spektra, pro viditelnou a infračervenou část spektra se používá křemenná wolfram-halogenová (220 – 2700 nm) nebo xenonová lampa (180 – 2500 nm). Pro UV oblast je vhodná deuteriová lampa (185 – 375 nm). Polychromatické světlo prochází monochromátorem, který obsahuje difrakční mřížku. Monochromátor propustí paprsek o určité vlnové délce, jež prochází vzorkem. Vzorek bývá umístěn v kyvetě o běžné délce 1 cm, v kyvetovém prostoru. Neabsorbované světlo, které prošlo vzorkem, dopadá na detektor. Pro různá měření se používají rozličné typy detektorů. Detektory používané pro ultrafialovou a viditelnou část spektra jsou křemenná fotodioda (350 – 1100 nm) nebo fotonásobící trubice (160 – 1100 nm).^[55,59]

Obecně se spektrofotometry dělí podle počtu optických drah na jednopaprskové a dvoupaprskové. Při měření dvoupaprskovou metodou putuje světelný paprsek ze zdroje

dvěma optickými drahami a porovnává výsledné intenzity. První paprsek prochází referenčním vzorkem a druhý paprsek zkoumaným vzorkem. Jednopaprskový spektrometr nejdříve změří intenzitu světla u slepého vzorku a poté se slepý vzorek vymění za zkoumaný vzorek.^[55]

5.2 stanovení chloridů podle normy ČSN EN ISO 15682 (757421)

Norma specifikuje spektrofotometrickou metodu stanovení chloridů v pitné, povrchové a odpadní vodě. „Během reakce chloridových iontů s thiokyanátem rtuťnatým se disociuje růžový chlorid rtuťnatý. Současně se uvolňuje stejné množství thiokyanatých iontů, které reagují s železitými ionty za vzniku thiokyanátu železitého. Absorbance zbarvení se měří při 468 nm“^[27]

5.3 stanovení dusitanů podle normy ČSN EN 26777 (757452)

Norma specifikuje molekulární absorpční spektrofotometrickou metodu stanovení dusitanů v pitné, surové a odpadní vodě. Norma popisuje princip metody: "Dusitany ve zkoušeném objemu vzorku reagují v přítomnosti kyseliny fosforečné při hodnotě pH 1,9 s 4-aminobenzen-sulfonamidem za vzniku diazoniové soli. Tato sůl tvoří s dihydrochloridem N-(1-naftyl)-1,2-diaminoethanu (přidávaného spolu s 4-aminobenzensulfonamidem) růžové zbarvení. Absorbance zbarvení se měří při 540 nm".^[28]

5.4 stanovení niklu podle normy ČSN ISO 3979 (42 0672)

Norma specifikuje spektrometrickou metodu stanovení niklu v pitné a odpadní vodě. Nikelnaté ionty v přítomnosti oxidačního činidla kyseliny sírové reagují s dimethylglyoximem za vzniku oranžově hnědého komplexu. Absorbance zbarvení se měří při vlnové délce 466 nm^[29]

5.5 Stanovení chromu podle normy ČSN ISO 11083 (75 7424)

Tato norma specifikuje spektrofotometrickou metodu stanovení chromu^{VI} ve vodě. Metodou lze používat ke stanovení rozpuštěného chromu^{VI} ve vodách v koncentračním rozmezí od 0,05 mg/l do 3 mg/l. Rozsah stanovení je možné rozšířit zředěním vzorku. Po předběžné úpravě vzorku, jejímž účelem je stabilizovat přítomné oxidační stupně Cr^{VI} a Cr^{III}, reaguje Cr^{VI} s 1,5-difenylylkarbazidem za tvorby červenofialového chrom-1,5-difenylylkarbazonového komplexu. Absorbance tohoto komplexu se měří při vlnové délce 540 nm až 550 nm.^[30]

6 Související legislativa

Důležitou legislativou při pracování s odpadními vodami je zákon č. 254/2001 sb. ve kterém je uvedena charakteristika odpadních vod a nařízení vlády č. 401/2015 sb. ve které stanovuje koncentrace znečišťujících látek ve vypouštěných průmyslových odpadních vodách a vymezuje pojmy jako přípustná a maximální přípustná hodnota obsahu nebezpečných látek.

6.1 Zákon č. 254/2001 sb. o vodách a o změně některých zákonů (Vodní zákon)

Tento zákon slouží k ochraně podzemních a povrchových vod, určuje hospodárné podmínky využívání těchto zdrojů, stanovuje podmínky, které zachovávají nebo zlepšují kvalitu podzemních a povrchových vod, pomáhá utvářet podmínky pro eliminaci nepříznivých dopadů sucha nebo povodní a slouží také i k zajištění bezpečnosti vodních děl, tak jak to upravuje právo Evropských společenství. Jedním z dalších účelů vodního zákona je přispívání k zajištění zásobení pitné vody pro potřeby obyvatelstva. Dalším účelem je ochrana vodních ekosystémů, na kterých jsou závislé ekosystémy suchozemské.^[60]

„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) a jejich směsi se srážkovými vodami, 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 vznikající při provozování skládek a odkališť nebo během následné péče o ně z odkališť, s výjimkou vod, které jsou zpětně využívány pro vlastní potřebu organizace, a vod, které odtékají do vod důlních“.^[60]

6.2 Nařízení vlády č. 401/2015 sb.

Toto nařízení „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,“ stanovuje ukazatele vyjadřující stav povrchových vod, dále vymezuje pojmy jako ukazatele a hodnoty přípustného znečištění povrchových a odpadních vod pro specifické oblasti (pitná voda, koupání, reprodukce vodních živočichů) a stanovuje seznam prioritních a nebezpečných látek.^[26]

Vymezuje jednotlivé pojmy jako přípustné a maximálně přípustné hodnoty emisních limitů, průmyslové, splaškové a městské odpadní vody a zdroj znečištění.^[26]

Přípustná hodnota „p“ je taková hodnota znečištění, která může být překročena v povolené míře, bez hrozby postihu od vodohospodářského úřadu.^[26]

Maximální přípustná hodnota „m“ je nejvyšší možná koncentrace emise znečišťující látky, která je stále přijatelná pro vypouštění odpadní vody. Pokud je tato hraniční mez překročena, může následovat postih ze strany vodohospodářského úřadu.^[26]

Průmyslovými odpadními vodami jsou vody z výroby (potravinářských, povrchových úpravěn atd.) jsou-li vypouštěny z výrobních nebo jim obdobných zařízení, včetně odpadních vod vypouštěných z průmyslových areálů, které vznikají převážně jako produkt průmyslové činnosti. Jako *splašky* jsou označeny odpadní vody z domácností a služeb, vznikajících převážně jako produkt lidského metabolismu a činností v domácnostech. *Městskými odpadními vodami* se rozumí splašky nebo směs splašků a průmyslových odpadních vod nebo vod srážkových.^[26]

Vodoprávní úřad při udělení povolení pro vypouštění zneškodněných odpadních vod do vod povrchových nebo kanalizací klade důraz na využití nejúčinnější a nejpokročilejší technologie zneškodňování odpadních vod její zavedení je ekonomicky i technicky přijatelné a také je nejlepší pro ochranu vod.^[26]

Vodoprávní úřad při povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových stanoví pro místo vypustí odpadních vod hodnoty emisních limitů ukazatelů znečištění podle druhu výroby. Tyto hodnoty mohou být stanoveny maximálně do výše emisních standardů uvedených v tabulkách 2 a 3 v příloze č. 1 tohoto nařízení.^[26]

7 Experimentální část

Pro měření Bakalářské práce byly po konzultaci s technologem firmy vybrány 4 ukazatele znečištění průmyslových odpadních vod (Chloridy, Dusitany, Nikl a šestimocný Chrom). Sledování těchto parametrů znečištění probíhalo od října 2017 do dubna 2018 a od dubna 2019 do června 2019. Vzorky byly odebírány ze 7 míst v provozu, ve kterých se hromadily odpadní vody, nebo tato místa představovala možný vznik znečištění. Pro stanovení koncentrací těchto prvků byla zvolena příslušná spektrofotometrická metoda.

7.1 Použité Chemikálie

Tabulka 2 Použité chemikálie

Chemikálie	Výrobce
Nitraver 3	Hach s.r.o. (USA)
Chromver 5	Hach s.r.o. (USA)
LCK 311 - Chlorid	Hach s.r.o. (USA)
LCK 337 - Nickel	Hach s.r.o. (USA)
LCK 342 - Nitrite	Hach s.r.o. (USA)
LCK 313 - Chromium	Hach s.r.o. (USA)

7.2 Použité přístroje

Tabulka 3 Použité přístroje

Přístrojové vybavení	výrobce
Automatická pipeta s nastavitelným objemem 1 – 5 ml	Sartorius (Německo)
Automatická pipeta s nastavitelným objemem 0,1 – 1 ml	Sartorius (Německo)
Spektrofotometr DR 3900	Hach s.r.o. (USA)

7.3 Odběr vzorků

Odběr vzorků pro analýzu odpadních vod probíhal pravidelně po 14 dnech. Vzorky byly odebírány do 100 ml plastových vzorkovnic. Před samotným odebráním vzorku byla vzorkovnice promyta odebíranou vodou a poté naplněna stejnou odpadní vodou po hrdlo. Naplněnou vzorkovací láhev nebylo nutno vzduchově uzavřít, protože její analýza byla provedena bezprostředně po odběru. Tento postup byl aplikován při všech odběrech.

7.4 Odběrová místa

K odběru vzorku odpadních vod bylo vybráno sedm míst, u kterých se předpokládá nejvyšší výskyt znečištění výše uvedenými ukazateli. Byly vybrány akumulční nádrže, ve kterých se hromadí znečištěná odpadní voda podle určité charakteristiky vod (např. pH- kyselá a alkalická).

AKU - je akumulční nádrž univerzální, která jímá vody všech charakterů a znečištění.

ANK – akumulční nádrž jímající vody kyselého charakteru.

ANA - akumulční nádrž jímající vody alkalického charakteru.

č. 109 - oplachová lázeň kyselého charakteru obsahující ionty niklu z důvodu očištění povrchu materiálu z niklovacích lázní.

č. 117 - oplachová lázeň kyselého charakteru obsahující ionty chloridů a dusitanů z důvodu očištění povrchu materiálu z mořící lázně.

Vodní paprsek – zařízení, které vodním proudem řeže materiál a jako odpad je voda znečištěna zbytky materiálu a solemi pro změnu charakteru média.

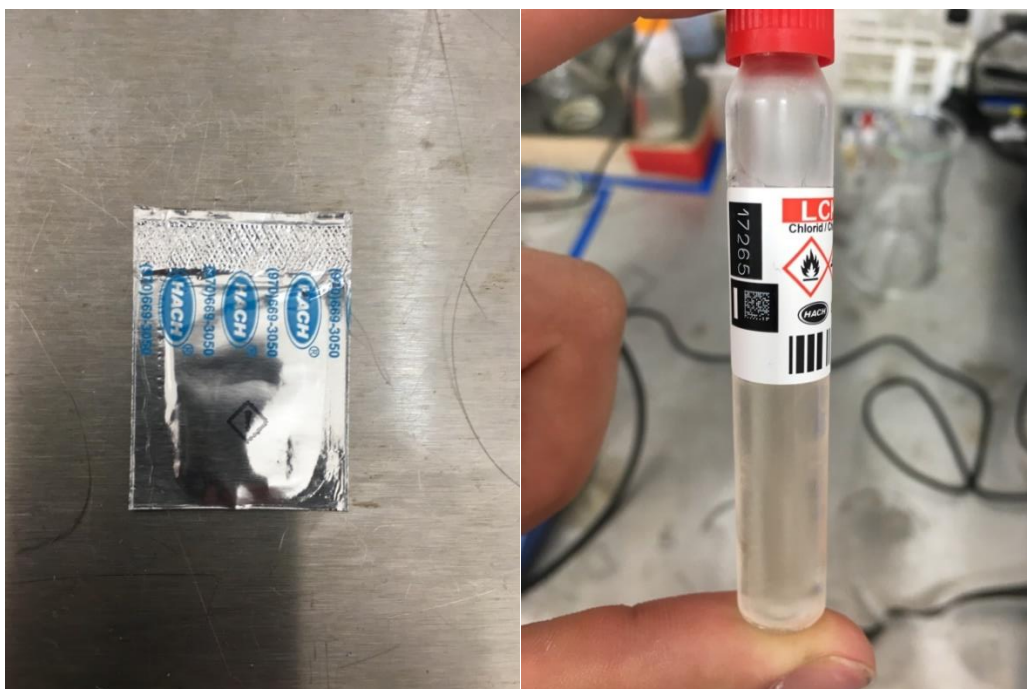
Recipient – závěrečné místo čištění odpadních vod před vypuštěním do vod povrchových.



Obr. 5 Příklad odběrových míst

7.5 Metody stanovení

Stanovení vybraných ukazatelů znečištění odpadních vod, v jednotlivých vzorcích, probíhalo na neutralizační stanici v areálu firmy Honeywell. Před samotným stanovením jsem byl odborným pracovníkem seznámen s postupy a metodami stanovení, které se pro danou analýzu využívají. Při výběru vhodné metody stanovení, bylo důležité zvážit i finanční náklady spojené s nákupem materiálu. Pro analýzu byly zvoleny komerčně vyrobené kyvety s připravenou reagencí a jako alternativní metoda byla vybrána reagentce ve vzduchotěsných sáčkách. Obě tyto metody byly spektrofotometricky vyhodnoceny.

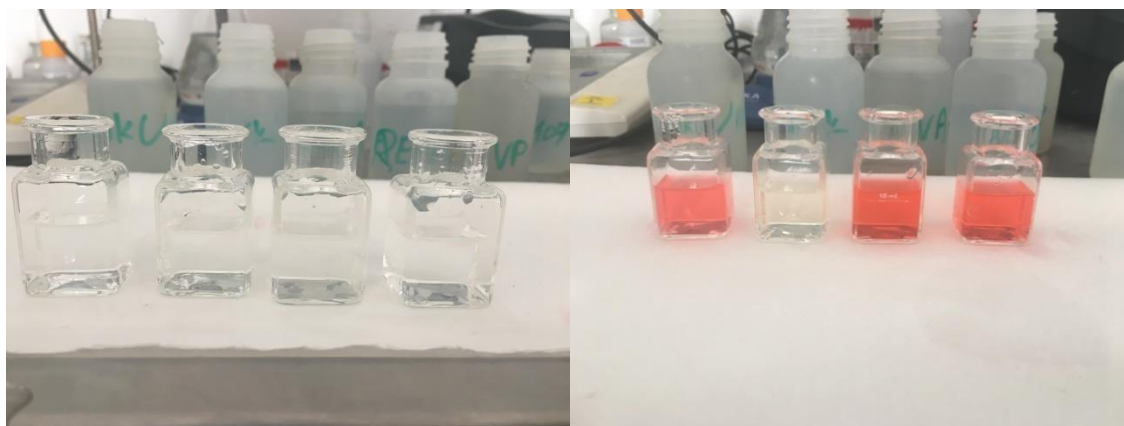


Obr. 6 Příklad reagentů: Vlevo – reagentce v sáčku, vpravo – reagentce v kyvetě

7.5.1 Stanovení Chloridů

Pro stanovení obsahu chloridů v odpadních vodách jsem použil komerčně vyrobenou křemennou kyvetu s předpřipravenou reagencí. Nejprve jsem si připravil jednotlivé vzorky, určené pro analýzu chloridů a křemenné kyvety do stojanu. Do každé kyvety bylo pipetou přeneseno požadované množství vzorku v množství 1 ml, pipeta byla před pipetováním promyta ve zkoumaném vzorku. Po napipetování vzorku byla kyveta zazátkována a následně v ruce protřepána tak, aby se veškerá prášková reagentce v kyvetě rozpustila. Takto protřepanou kyvetu jsem po stanovení čas 3 minut nechal

v klidu, kde po tento čas probíhala reakce mezi reagenty a vzorkem vody. Ta se projevovovala postupným růžovým zabarvením. Po uplynutí stanoveného času byla kyveta vložena do spektrofotometrického přístroje. Po přečtení čárového kódu na kyvetě spektrofotometr požadoval výběr vhodného programu. Na přístroji byl vybrán program „chloridy I“. Z údaje na přístroji byla odečtena koncentrace chloridů v $mg \cdot l^{-1}$.



Obr. 7 Vlevo: kyvety před přidáním reagentu, Vpravo: kyvety po přidání reagentu.

Jestliže bylo zabarvení kyvety příliš syté, viz obr. vpravo: první a druhá kyveta zprava (s vyšší koncentrací stanoveného prvku roste sytost zabarvení roztoku), spektrofotometr vyhodnotil měření jako chybné a bylo potřeba měření provést znovu s naředěným vzorkem. Do nové kyvety bylo napipetováno množství $0,1 ml$ vzorku a $0,9 ml$ destilované vody. Postup stanovení chloridů probíhal identicky, jak je uvedeno v předchozím odstavci. Na spektrofotometru byl zvolen program „chloridy II“. Koncentraci chloridů byla stanovována v 5 odběrových místech, konkrétně AKU, ANK, ANA, VP a Recipient.

„chloridy I“ – program spektrofotometrického přístroje, který měří koncentraci chloridů v rozpětí $1 - 70 mg \cdot l^{-1}$. Do kyvety je nutno přidat $1 ml$ množství vzorku.

„chloridy II“ - program spektrofotometrického přístroje, který měří koncentraci chloridů v rozpětí $70 - 1000 mg \cdot l^{-1}$. Do kyvety je nutno přidat $0,1 ml$ množství vzorku.

7.5.2 Stanovení Dusitanů

Dusitany byly stanoveny pomocí křemenných kyvet o objemu 20 ml a „sáčkové“ reagenty. Nejdříve bylo do každé kyvety pipetou přeneseno 10 ml vzorku (po rysku). Poté byla do kyvet přidána reagenty připravená ve vzduchotěsných sáčcích. Reagenty bylo potřeba zcela rozpustit, to bylo dosaženo protřepáním kyvety. Protřepaná kyveta byla ponechána po 20 minut v klidu. Reakce se projevovala růžovým zabarvením. Po uplynutí doporučeného časového úseku byla kyveta vložena do spektrofotometru. Před vložení kyvety bylo třeba navolit požadovaný program „dusitany“. Při této analýze bylo nutné nastavení nulového bodu za pomoci slepého vzorku (slepý vzorek tvořila destilovaná voda). Po nastavení nulového bodu byly kyvety jedna po druhé vloženy do přístroje. Výsledné hodnoty koncentrací jsem zapisoval do připravené tabulky.

V případě sytě hnědého zabarvení (s vyšší koncentrací stanoveného prvku roste sytost zabarvení roztoku), koncentrace překročila měřící škálu spektrofotometru. Bylo nutno naředit vzorek faktorem ředění 1:10 (stejně jako u předchozí podkapitoly). Dusitany byly sledovány ve všech 7 odběrových místech (AKU, ANK, ANA, VP, Recipient, č.109 a č.117)

7.5.3 Stanovení Niklu

Koncentrace niklu v průmyslových odpadních vodách byla stanovena stejnou metodou, „kyvetovou“, jako chloridy. Postup stanovení niklu byl však odlišný. Do připravené kyvety byl napipetován vzorek v množství 2 ml . Kyveta byla zazátkována a protřepána v ruce, následně bylo do stejné kyvety přidáno malou pipetou $0,2\text{ ml}$ činidla a znovu protřepána. Takto připravený obsah kyvety byl po stanovenou dobu 5 minut ponechán v klidu reagovat za vzniku oranžově-hnědého zabarvení. Po uplynutí této doby byla kyveta s čárovým kódem vložena do přístroje. Spektrofotometr z jednotlivých hodnot absorbance vypočítal koncentraci v $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ niklu ve vzorcích. Výsledná koncentrace byla zapsána do tabulky.



Obr. 8 Vlevo: Připravená kyveta s práškovou reagentí, Vpravo: Kyvety po přidání vzorků vody.

Pokud hodnota koncentrace překročila měřící škálu, viz obr. vpravo: druhá kyveta zprava (s vyšší koncentrací stanoveného prvku roste sytost zabarvení roztoku), bylo nutné provést analýzu znovu s naředěným vzorkem. Faktor zředění byl zvolen 1:10, tzn. 1 ml vzorku a 9 ml destilované vody. Výsledná koncentrace byla vynásobena faktorem ředění. Nikl jsem stanovoval v akumulčních nádržích (AKU, ANK, ANA) v odpadní vodě z vodního paprsku, v recipientu a v oplachové vaně č. 109.

7.5.4 Stanovení Chromu^{VI}

Při stanovení šestimocného chromu byla použita křemenná kyveta a „pytlíková“ reagentce. Do připravených kyvet bylo napipetováno 10 ml vzorku a přidána reagentce z pytlíku. Kyveta byla protřepána do rozpuštění veškeré reagentce a ponechána pod stanovenou dobu 5 minut v klidu reagovat. Reakce se projevovala žlutým zabarvením. Na spektrofotometru byl nastaven program „Chrom VI“ a pomocí slepého vzorku byl nastaven nulový bod. Hodnoty koncentrací byly zaneseny do tabulky.

Překročila-li koncentrace chromu měřící škálu přístroje (s vyšší koncentrací stanoveného prvku roste sytost zabarvení roztoku), bylo nutno provést naředěný vzorku 1:10. Postup metody byl stejný jako v předchozím odstavci). Šestimocný chrom byl sledován v akumulčních nádržích (AKU, ANK, ANA) ve vodním paprsku, v recipientu.

8 Výsledky a diskuze

Veškeré koncentrace ukazatelů znečištění odpadních vod naměřené v recipientu, byly porovnány s přípustnými a maximálně přípustnými hodnotami těchto ukazatelů pro vypouštění odpadních vod do vod povrchových. Tyto hodnoty pro firmu Honeywell byly stanoveny Krajským úřadem v Olomouci. Naměřené koncentrace ve zbylých odběrových místech sloužily pro zjištění množství znečištění, které vzniklo výrobním procesem a také pro potvrzení nebo vyvrácení možných míst vzniku tohoto znečištění.

Ukazatel znečištění	Koncentrace v mg/l		t/rok
	p	m	
pH	6,9		
CHSKcr	80	150	2
RL	2800	3500	70
NL	20	30	0,5
RAS	2500	3000	62,5
SO4-2	1500	2000	37,5
F-	6	8	0,15
CL-	300	450	7,5
N-NH4+	1	2	0,025
N-NO2-	1,2	2	0,03
N-NO3-	20	25	0,5
Železo	1	1,5	0,025
Měď	0,1	0,2	0,0025
Nikl	0,3	0,5	0,0075
Zinek	0,1	0,3	0,0025
Cr celkový	0,1	0,15	0,0025
Cr VI	0,05	0,1	0,00125
Olovo	0,1	0,2	0,0025
Kadmium	0,005	0,01	0,000125
Rtuť	0,01	0,015	0,00025
AOX	0,15	0,25	0,00375
ClO - C40	0,5	1	0,0125
Pc	0,5	1	0,0125
Sulfidy	1	1,5	0,025

Obr. 9 Tabulka ukazatelů znečištění vydaná Krajským úřadem v Olomouci

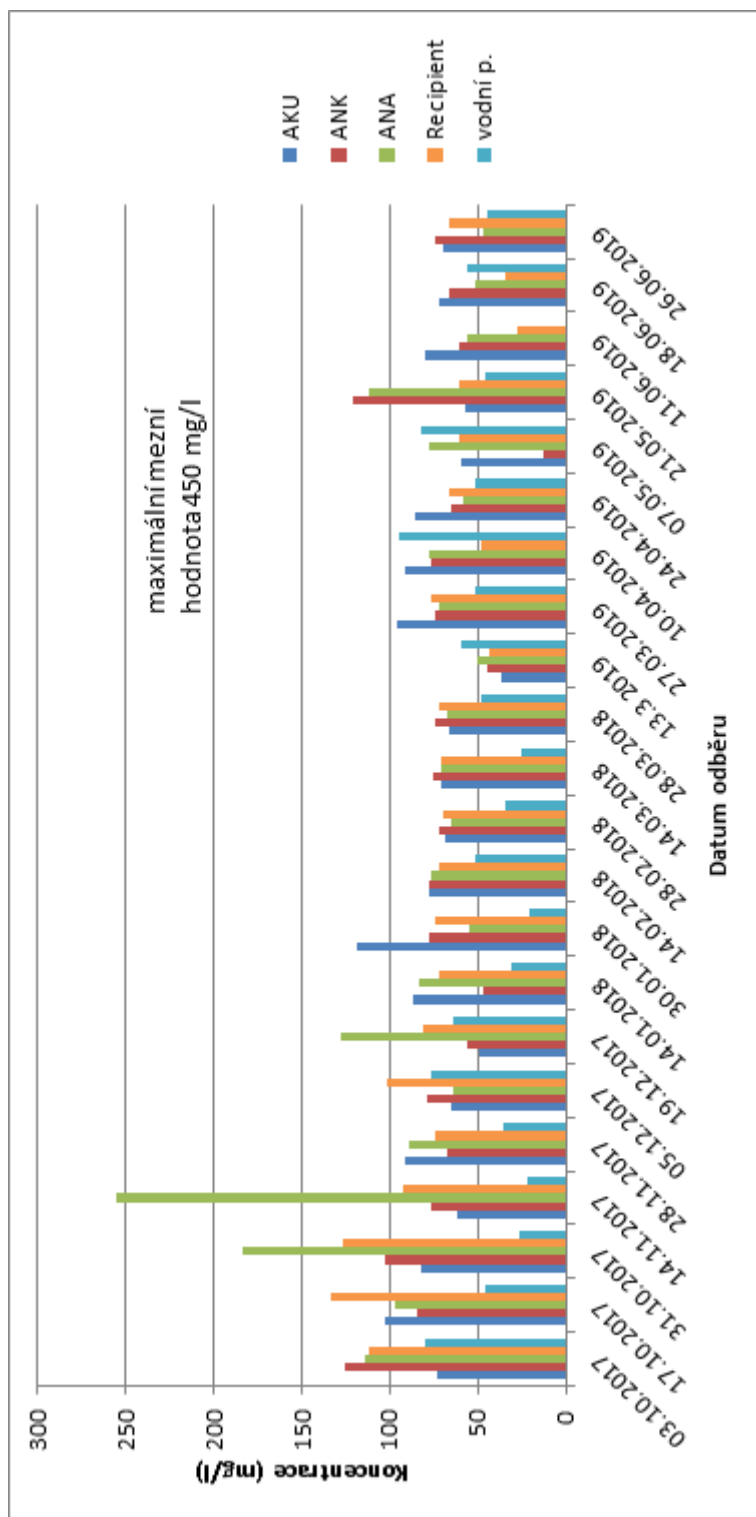
Vyhodnocení Chloridů

Během období sledování chloridů v odpadních vodách nebyl zaznamenán případ, kdy by docházelo k vypouštění odpadní vody s vyšší koncentrací chloridů, než jaká je stanovena Krajským úřadem v Olomouci. Pro chloridy je stanovena přípustná hodnota pro vypouštění odpadních vod $300 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a maximální přípustná hodnota $450 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Z Naměřených dat, uvedených v následující tabulce a obr. 10 lze vidět, že se chloridy koncentrovaly ve všech akumulčních nádržích a koncentrace ve všech

odběrových místech byla téměř konstantní a výjimečně překročily hranici $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Pouze ve dvou případech v ANA byla naměřena koncentrace, která výrazně překročila hodnotu $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, to bylo způsobeno použitím HCl k odstranění vodního kamene a alkalických sraženin při údržbě linky. Následný oplach byl přiveden na neutralizační stanici. Dne 11.6.2019 byla přerušena výroba na vodním paprsku a nebylo možné provést analýzu chloridů. Průměrný obsah chloridů ve vypouštěné vodě byl $74,3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Tabulka 4 Koncentrace Cl^- v odběrových místech ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

Datum odběru	Odběrové místo				
	AKU	ANK	ANA	Recipient	V.P.
03.10.2017	73,2	125	114	112	80,1
17.10.2017	103,1	84,4	97,4	133	45,4
31.10.2017	82,4	102,3	184	126	26,5
14.11.2017	62,1	76	255	92,3	21,3
28.11.2017	91,7	67,3	88,5	74,6	34,8
05.12.2017	65,2	78,2	64,3	102	76,6
19.12.2017	49,3	56,3	127,3	81,3	64,2
14.01.2018	86,5	46,8	82,8	72,3	30,8
30.01.2018	119	77,6	54,4	73,6	20
14.02.2018	78	78	76	72,3	51,3
28.02.2018	68,3	72,1	65,2	69,8	34
14.03.2018	71,2	75,8	71	70,2	25,5
28.03.2018	66,4	74,2	67,5	72,1	48,1
13.3.2019	36	44	50,2	43,9	59,6
27.03.2019	96,	73,6	72,2	76,7	50,9
10.04.2019	91,7	76,8	77,2	59	94,5
24.04.2019	85	65,2	57,6	65,8	50,8
07.05.2019	59,4	12,9	77,1	60,8	81,7
21.05.2019	57,4	121	111,8	60,7	45,7
11.06.2019	80,3	60,5	55,5	27,2	X
18.06.2019	72,3	66,1	50,8	34,2	56,2
26.06.2019	69,8	74,1	47,1	65,8	44



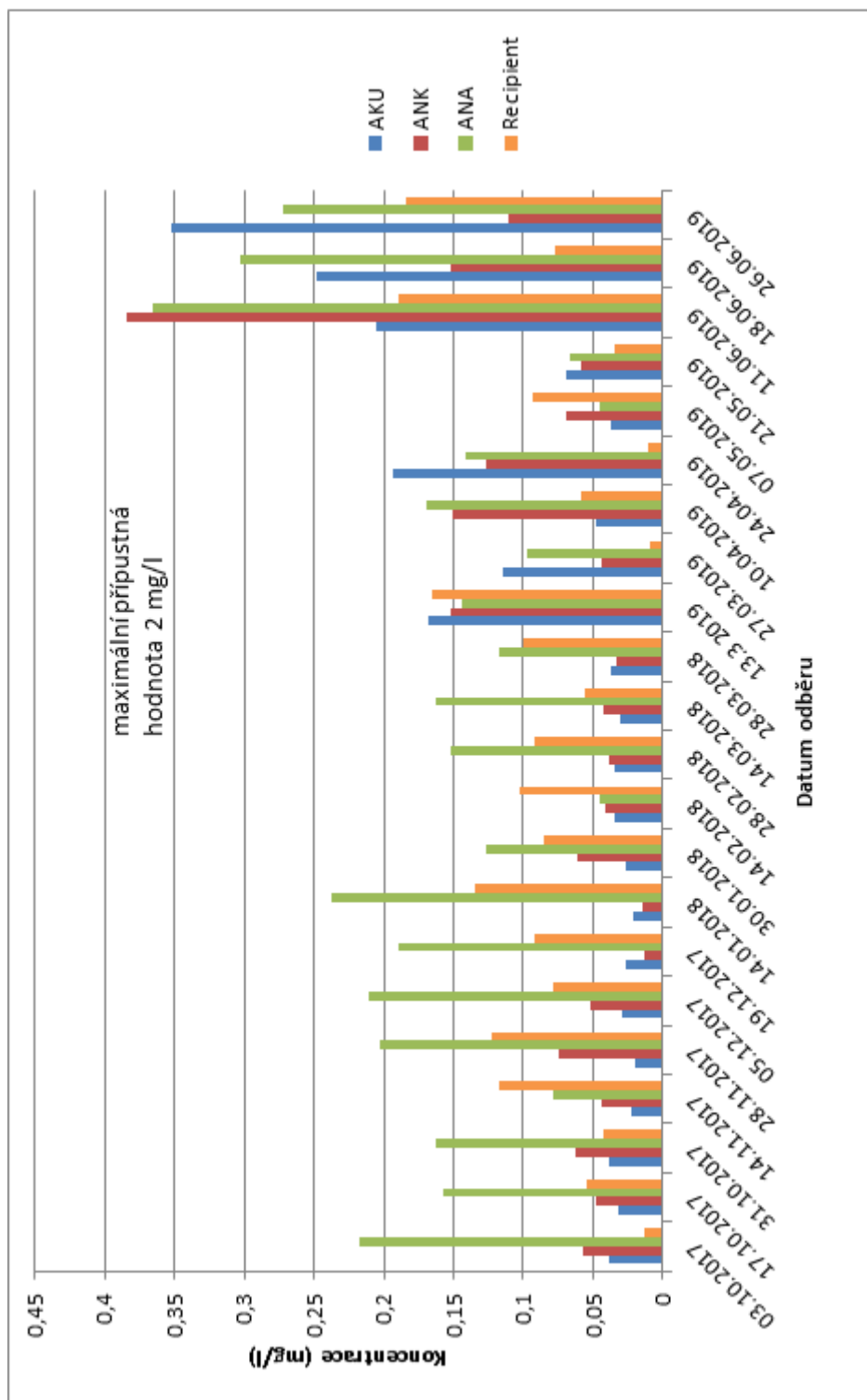
Obr. 10 Naměřené koncentrace Cl^- v odběrových místech

Vyhodnocení dusitanů

Při analýze dusitanů bylo potvrzeno, že znečištění, které vzniká při výrobních procesech, nepředstavuje nebezpečí pro životní prostředí. Nejvyšší naměřené hodnoty se pohybovaly okolo $0,35 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Pro vypouštění dusitanů platí přípustná hodnota $1,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a maximální přípustná hodnota $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Veškeré naměřené koncentrace dusitanů jsou uvedeny v tabulce č. 5 a obr. 11. Dusitany se nejvíce koncentrovaly v ANA. Bylo také potvrzeno, že znečištění dusitany nevzniká v oplachových vanách č. 109 a č. 117, které byly na počátku měření považovány za možný vznik tohoto znečištění. Během května 2019 byl zaznamenán pokles koncentrací ve všech odběrových místech z důvodu omezení výroby. Z Důvodu nárůstu výroby se od 11.6.2019 prováděla pasivace oplachových van, za použití HNO_3 . To vedlo ke zvýšení koncentrace dusitanů v odpadních vodách. Průměrný obsah dusitanů ve vypouštěné vodě byl $0,868 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Tabulka 5 Koncentrace $\text{N} - \text{NO}_2^-$ v odběrových místech ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

Datum odběru	Odběrové místo					
	AKU	ANK	ANA	Recipient	č.109	č.117
03.10.2017	0,039	0,057	0,217	0,013	0,004	0,007
17.10.2017	0,032	0,048	0,157	0,055	0,003	0,013
31.10.2017	0,038	0,063	0,163	0,043	0,007	0,021
14.11.2017	0,022	0,044	0,079	0,177	0,001	0,008
28.11.2017	0,02	0,075	0,203	0,122	0,006	0,011
05.12.2017	0,029	0,052	0,211	0,078	0,004	0,036
19.12.2017	0,027	0,013	0,189	0,092	0,005	0,024
14.01.2018	0,021	0,014	0,238	0,135	0,001	0,018
30.01.2018	0,026	0,061	0,127	0,085	0,003	0,031
14.02.2018	0,035	0,041	0,045	0,102	0,002	0,005
28.02.2018	0,034	0,038	0,152	0,092	0,002	0,003
14.03.2018	0,031	0,042	0,163	0,056	0,001	0,01
28.03.2018	0,037	0,033	0,117	0,1	0,005	0,007
13.3.2019	0,168	0,152	0,144	0,165	0,008	0,052
27.03.2019	0,115	0,044	0,097	0,009	0,01	0,012
10.04.2019	0,048	0,151	0,17	0,058	0,01	0,016
24.04.2019	0,194	0,127	0,141	0,01	0,008	0,025
07.05.2019	0,037	0,069	0,045	0,093	0,018	0,023
21.05.2019	0,069	0,058	0,066	0,034	0,028	0,029
11.06.2019	0,206	0,384	0,366	0,189	0,009	0,018
18.06.2019	0,248	0,152	0,303	0,077	0,016	0,01
26.06.2019	0,352	0,11	0,272	0,184	0,008	0,004



Obr. 11 Naměřené koncentrace $N - NO_2^-$ v odběrových místech

Vyhodnocení Niklu

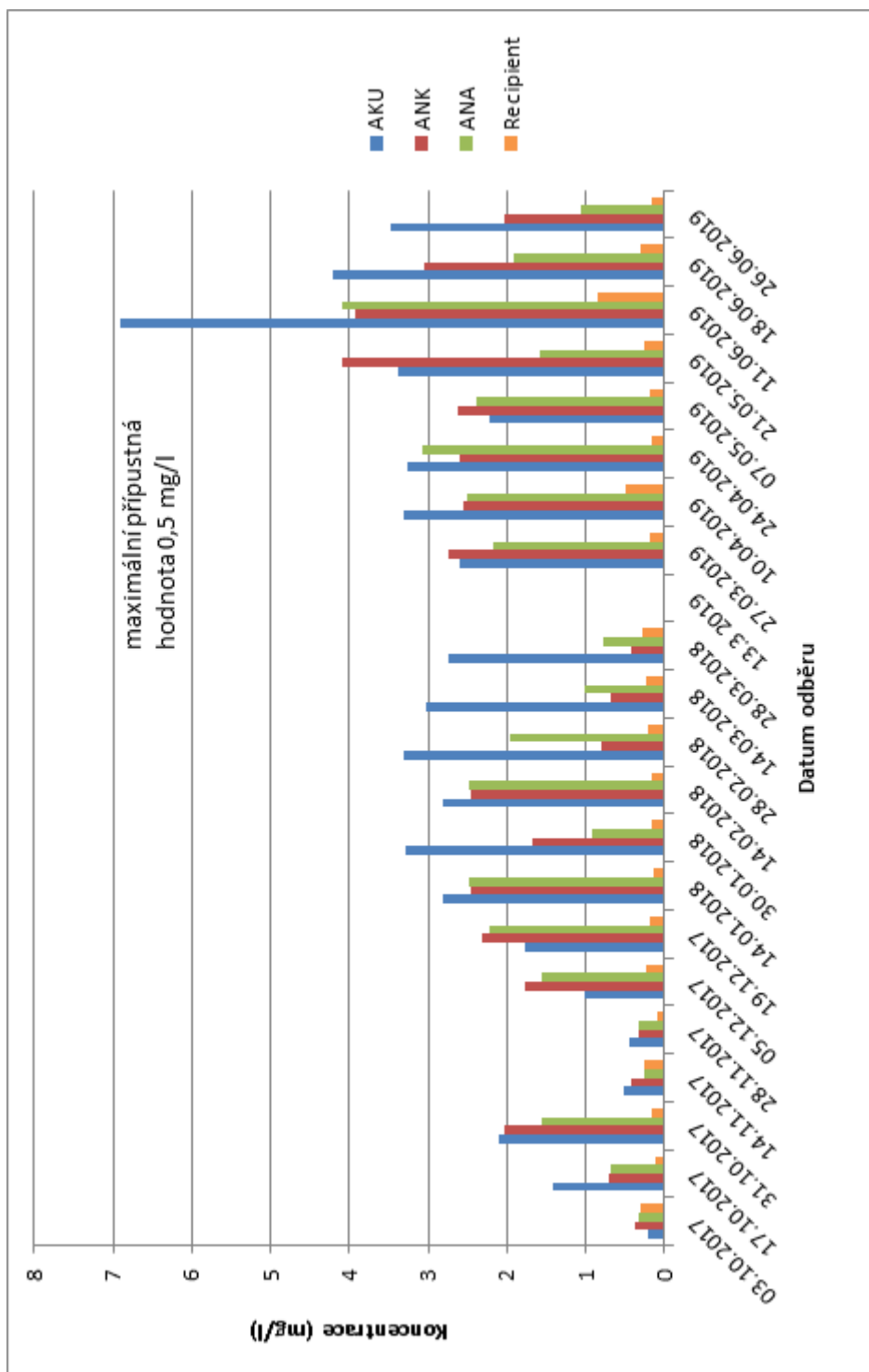
Pro nikl byla stanovena přípustná hodnota $0,3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a maximální přípustná hodnota $0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ pro vypouštění v odpadních vodách. Hodnoty niklu jsou uvedeny v tabulce č. 6 a obr. 12. V tomto grafu chybí koncentrace naměřené v oplachové vaně č. 109 z důvodu přehlednějšího srovnání ostatních odběrových míst. Během doby analýzy niklu byly naměřeny 2 hodnoty v recipientu, které byly vyšší, než jaká je maximální přípustná hodnota. Zvýšená koncentrace mohla být způsobena špatným naředěním odpadní vody před čistícím procesem. Od října do prosince 2017 byly naměřeny nižší koncentrace niklu, protože došlo k omezení výroby na niklovací lince. Od Října do prosince 2017 byly naměřeny nižší koncentrace niklu, protože došlo k omezení výroby na niklovací lince. Za účelem vyšší koncentrace chloridu v niklovacích lázních docházelo od března 2019 k postupnému odstranění oplachové vany č. 109 z procesu niklování. Zvýšená koncentrace niklu dne 11.6.2019 byla způsobena jednorázovým navýšením výroby, kdy probíhala pasivace oplachových lázní. Dne 13.3.2019 neproběhla analýza dusitanů z důvodu nedostatku reagentů. Průměrný obsah niklu ve vypouštěné vodě byl $0,247 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Tabulka 6 Koncentrace Ni ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) v odběrových místech

Datum odběru	Odběrové místo				
	AKU	ANK	ANA	Recipient	č.109
03.10.2017	0,215	0,381	0,321	0,295	32,8
17.10.2017	1,42	0,703	0,673	0,124	32,4
31.10.2017	2,11	2,03	1,56	0,164	27,1
14.11.2017	0,521	0,418	0,255	0,261	22,6
28.11.2017	0,438	0,321	0,338	0,098	41,3
05.12.2017	1,01	1,77	1,56	0,243	29,4
19.12.2017	1,76	2,32	2,21	0,184	36,1
14.01.2018	2,81	2,46	2,48	0,145	28,9
30.01.2018	3,28	1,68	0,922	0,172	34,2
14.02.2018	2,81	2,46	2,48	0,172	31
28.02.2018	3,31	0,802	1,97	0,207	33,4
14.03.2018	3,02	0,691	1,02	0,243	34,2
28.03.2018	2,74	0,411	0,783	0,278	34,7
13.3.2019	X	X	X	X	X
27.03.2019	2,59	2,75	2,17	0,178	12,3
10.04.2019	3,31	2,55	2,51	0,482	9,89
24.04.2019	3,25	2,61	3,07	0,171	6,26
07.05.2019	2,21	2,63	2,38	0,188	2,22

Tabulka 6 Koncentrace Ni ($mg \cdot l^{-1}$) v odběrových místech

Datum odběru	Odběrové místo				
	AKU	ANK	ANA	Recipient	č.109
21.05.2019	3,37	4,08	1,58	0,26	7,25
11.06.2019	6,91	3,92	4,08	0,859	0,695
18.06.2019	4,22	3,06	1,92	0,300	5,32
26.06.2019	3,48	2,04	1,06	0,162	9,8



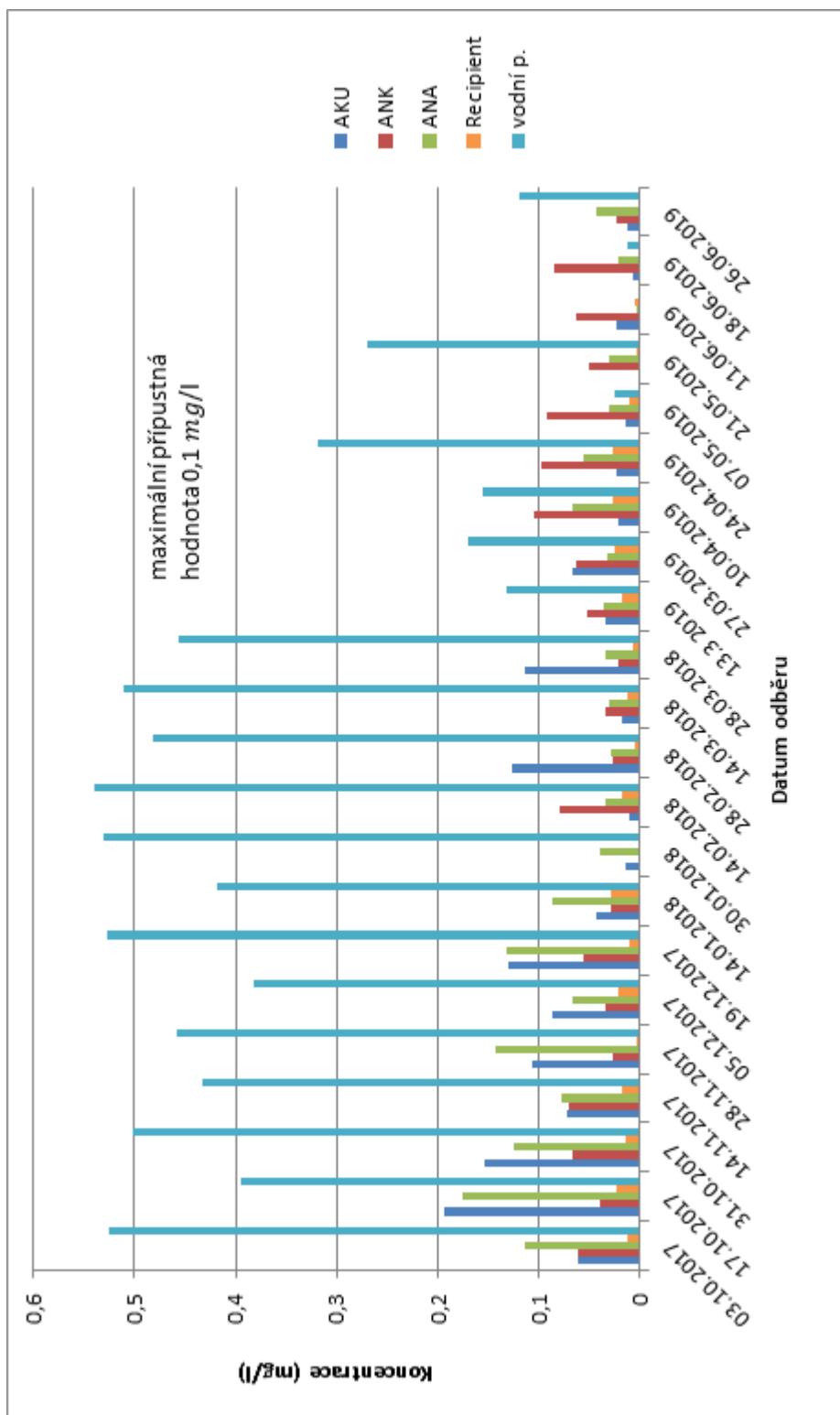
Obr. 12 Naměřené koncentrace *Ni* v odběrových místech

Vyhodnocení Cr^{VI}

Průměrná koncentrace Cr^{VI} v recipientu se po dobu měření pohybovala na hodnotě 0,0132 mg · l⁻¹. Nejvyšší naměřená koncentrace Cr^{VI} činila 0,029 mg · l⁻¹, tudíž během doby měření nedocházelo k vypouštění odpadní vody s obsahem Cr^{VI} větším, než povolují limity stanovené Krajským úřadem v Olomouci. Pro vypouštění odpadní vody s obsahem Cr^{VI} byla stanovena přípustná hodnota 0,05 mg · l⁻¹ a maximální přípustná hodnota 0,1 mg · l⁻¹. Z dat, která jsou uvedena v tabulce č. 7 a obr. 13., lze vyvodit, že znečištění Cr^{VI} skutečně vzniká na technologické lince vodního paprsku. Hodnoty naměřené u vodního paprsku se pohybovaly v desetinách miligramu. Od března 2019 došlo k omezení výroby na vodním paprsku, tím došlo ke snížení objemu odpadních vod a tudíž k poklesu koncentrace Cr^{VI}. Dne 11.6.2019. probíhala odstávka vodního paprsku a tudíž nemohla být provedena analýza.

Tabulka 7 Koncentrace Cr^{VI} (mg · l⁻¹) v odběrových místech

Datum odběru	Odběrové místo				
	AKU	ANK	ANA	Recipient	V.P.
03.10.2017	0,062	0,062	0,113	0,012	0,526
17.10.2017	0,193	0,04	0,179	0,024	0,394
31.10.2017	0,153	0,067	0,124	0,014	0,502
14.11.2017	0,073	0,071	0,077	0,018	0,432
28.11.2017	0,106	0,027	0,143	0,003	0,458
05.12.2017	0,087	0,034	0,067	0,021	0,383
19.12.2017	0,131	0,055	0,132	0,011	0,527
14.01.2018	0,043	0,029	0,086	0,029	0,419
30.01.2018	0,015	0,001	0,039	0,002	0,531
14.02.2018	0,01	0,079	0,034	0,017	0,54
28.02.2018	0,126	0,027	0,028	0,005	0,482
14.03.2018	0,017	0,034	0,031	0,012	0,51
28.03.2018	0,114	0,022	0,035	0,007	0,456
13.3.2019	0,034	0,053	0,036	0,017	0,132
27.03.2019	0,066	0,064	0,033	0,025	0,17
10.04.2019	0,022	0,104	0,066	0,026	0,155
24.04.2019	0,024	0,098	0,056	0,026	0,318
07.05.2019	0,014	0,092	0,03	0,01	0,025
21.05.2019	0,002	0,05	0,031	0,003	0,269
11.06.2019	0,023	0,064	0,004	0,006	X
18.06.2019	0,007	0,085	0,021	0,002	0,012
26.06.2019	0,013	0,023	0,044	0	0,119



Obr. 13 Naměřené koncentrace Cr^{VI} v odběrových místech

9 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo sledování 4 vybraných ukazatelů znečištění v průmyslových odpadních vodách, stanovení množství vzniklého znečištění při výrobních procesech, kontrola potenciálních míst vzniku tohoto znečištění a hodnocení účinnosti neutralizačního procesu při čištění odpadních vod. Bylo vytipováno 7 testovacích míst ve firmě Honeywell Aerospace Olomouc. Odběr vzorků a jejich analýza probíhala pravidelně po 14 dnech v období od října 2017 do dubna 2018 a od dubna 2019 do června 2019. Analýza vzorků byla provedena v akreditované laboratoři v sídle společnosti. Všechna naměřená data uvedená v tabulkách a grafech viz. kapitola 8, byla předána technologovi firmy. Na základě bakalářské práce může společnost Honeywell předvídat navýšení, nebo snížení koncentrace jednotlivých ukazatelů znečištění v závislosti na výrobě.

Hodnoty koncentrací v recipientu byly porovnány s nařízením vlády č. 401/2015 sb. a tabulkou emisních hodnot vydanou Krajským úřadem v Olomouci pro danou lokalitu. Podle předpokladu nedocházelo k znečištění vodního prostředí vypouštěním nevhodně upravené vody. Pouze v ojedinělých případech se u niklu vyskytla koncentrace vyšší, než je povolená mez. Nicméně se nejednalo o velké koncentrace, které by měly negativní dopad na životní prostředí. Po zjištění této události byly podniknuty kroky k nápravě a koncentrace niklu se v následujícím měření vrátila na přijatelnou hodnotu.

Z Hodnot naměřených u chloridů a dusitanů vyplývá, že během výrobních procesů nevzniká takové znečištění, které by muselo být podrobeno neutralizačnímu procesu. Dále bylo potvrzeno, že hlavním zdrojem vzniku chloridů je vodní paprsek. Na druhou stranu u dusitanů bylo vyvráceno, že zdrojem znečištění jsou oplachové vany č. 109 a č. 117.

Při sledování niklu byl pozorován pokles koncentrace v oplachové vaně č. 109, který byl dán postupným vynecháním tohoto oplachu z niklovacího procesu. U Cr^{VI} se měřením projevilo snížení koncentrace Cr^{VI} v odpadní vodě z vodního paprsku, z důvodu omezení výroby.

10 Summary

The aim of the bachelor thesis was to monitor 4 selected indicators of pollution in industrial wastewater, to determine the amount of pollution generated during production processes, to check the potential sites of this pollution and to evaluate the effectiveness of the neutralization process in wastewater treatment. 7 test sites were selected at Honeywell Aerospace Olomouc. Sampling and analysis took place regularly after 14 days in the period from October 2017 to April 2018 and from April 2019 to June 2019. The analysis of the samples was performed in an accredited laboratory at the company headquarters. All measured data in tables and graphs see. Chapter 8, was handed over to the company technologist. Based on the bachelor thesis Honeywell can predict an increase or decrease of concentration of individual indicators of pollution depending on production.

The values of concentrations in the recipient were compared with Government Regulation No. 401/2015 Coll. and a table of emission values issued by the Regional Authority in Olomouc for the given locality. It is assumed that there is no pollution of the aquatic environment by discharging unsuitable treated water. Only in rare cases did nickel concentrations exceed the permissible limit. However, there were no large concentrations that would have a negative impact on the environment. Upon detection of this event, corrective action was taken and the nickel concentration returned to an acceptable level in the subsequent measurement.

The values measured for chlorides and nitrites indicate that during the production processes there is no pollution that would have to be subjected to a neutralization process. Furthermore, it was confirmed that the main source of chloride formation is the water jet. On the other hand, nitrite has been refuted that the source of pollution is the rinse baths No. 109 and No. 117.

While monitoring nickel, no decrease in value in the rinse bath No. 109 was observed due to the gradual omission of this rinse from the nickel plating process. For CrVI, the measurement showed a reduction in the CrVI dose in the water jet effluent due to production limitation.

11 Seznam použité literatury a zdroje

- [1] ACREMAN, M., HORNE, A., WEBB, A., STEWARDSON, M., RICHTER, B.: *Water for the Environment, 1st Edition*. San Diego : Academic Press, 2017. ISBN 9780128039076.
- [2] ČERMÁK, J.: *Voda a průmysl. Ústí nad Labem: Univerzita Jana Evangelisty Purkyně*, 2014. ISBN 978-80-7414-880-4.
- [3] PITTER, P.: *Hydrochemie, 5 vydání*. Praha : VŠCHT, 2015. 978- 80-7080-928-0.
- [4] MANAHAN, S. E.: *Environmental chemistry*. 9. vyd. New York: CRC Press, 2010. ISBN 978-1-4200-5920-5. 4.
- [5] RAUDKIVI, A.J.: *Hydrology, 1st edition*. Auckland : Pergamon, 1979. 978-1-4831-3597-7.
- [6] FITTS, C.: *Groundwater science*. Oxford : Academic Press, 2012. 9780123847058.
- [7] SLÁBOVÁ, M.: *Ochrana a tvorba životního prostředí. Skriptum*. Č.Budějovice : Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, 2006. [cit. 5. 4. 2019]. Dostupné z: <http://pece.zf.jcu.cz/studijni-materialy/Skripta.pdf>
- [8] KITTNER, Z.: *Chemie vody a atmosféry, 1. vydání*. Praha : Státní Pedagogické Nakladatelství, 1974.
- [9] EVANS, J., PERLMAN, H.: U.S. Geological Survey. [Online] [Citace: 20. 4 2019.] <https://www.usgs.gov/media/images/ob-h-vody-water-cycle-diagram-czech>.
- [10] KAZNER, C., SPANJERS, H., WINTGENS, T.: *Water Resources and Industry*. místo neznámé : International Water Association. 2212-3717.
- [11] AARNE VEISILIND, P., JEFFREY PEIRCE, J., WEINER, R. F.: *Environmental pollution and control*. USA : Butterworth-Heinemann, 1998. 978-0-409-90272-3.
- [12] PYTL, V.: *Příručka pro provozovatele čistírny odpadních vod*. Líbeznice u Prahy : Medim, 2004. ISBN 80-239-2528-8.
- [13] KALAVSKÁ, D., HOLOUBEK, I.: *Analýza vód*. Bratislava : Alfa, 1989. ISBN 80-05-00065-0.
- [14] GUPTA, V.,K., ALLI, I.: *Environmental water, 1st. Edition*. Great Britain : Elsevier, 2012. ISBN 9780444593993.
- [15] Vyhláška Ministerstva zdravotnictví České Republiky č. 70/2018 Sb. ze dne 27. 4. 2018, kterou se mění vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění pozdějších předpisů. [cit. 21. 5. 2019]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2018-70>.
- [16] FITTS, C.: *Groundwater Science, 1st. Edition*. San Diego : Academic Press, 2012. ISBN 0-12-257855-4

- [17] KAMENÍČEK, J., ŠINDELÁŘ Z., PASTOREK R., KAŠPÁREK F.: *Anorganická chemie. 4. vydání*. Olomouc : UPOL, 2009. ISBN 978-80-244-2387-6.
- [18] GREENWOOD, N. N., EARNSHAW A.: *Chemie prvků I.* Praha : Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.
- [19] BALL, P.: Water – an enduring mystery. *Nature*. 2008, 452.
- [20] MOORE, J.: *Environmental chemistry*. San Francisco : Academic Press, 1976. ISBN 9780323147422.
- [21]. KLIKORKA, J., HÁJEK, B., VOTINSKÝ, J.: *Obecná a anorganická chemie*. Praha : Státní nakladatelství technické literatury, 1985.
- [22] HORÁKOVÁ, M.: *Analytika vody, 2. vydání*. Praha : VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-520-6.
- [23] PITTER, P. a Kol.: *Hydrochemické tabulky*. Praha : SNTL, 1987.
- [24] JERMAR, M., K.: Water resources and Water management, Volume 28, 1st. Edition, New York : Elsevier Science, 1987. ISBN 0-444-42717-1
- [25] WILDERER, P.: Treatise on water science, 1st. Edition. Oxford : Elsevier Science, 2011. ISBN 9780444531933
- [26] *Nařízení vlády č. 401/2015.sb: Nařízení vlády 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*. [cit. 21. 5. 2019]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2015-401>
- [27] ČSN ISO 15923-1 (757389). Stanovení vybraných ukazatelů diskretními analytickými systémy - Část 1: Amonné ionty, dusičnany, dusitany, chloridy, orthofosforečnany, sírany a křemičitany s fotometrickou detekcí
- [28] ČSN EN 26777 (75742). *Jakost vod-Stanovení dusitanů.-Molekulární absorpční spektrofotometrická metoda*. Datum vydání: Zář 1995.
- [29] ČSN ISO 3979 (420672). *Jakost vod-Hliník a slitiny hliníku-stanovení niklu spektrofotometrickou s použitím dimethylglyoximu*. Datum vydání: Listopad 1992
- [30] ČSN ISO 11083 *Jakost vod-Stanovení chromu(VI)-Spektrofotometrická metoda s 1,5.difenyلكarbazidem*. Datum vydání: Únor 1996.
- [31] SWADDLE, T.: *Inorganic chemistry, 1st. Edition*. San Diego : Academic Press, 1997. 978.0080534688.
- [32] Hatfield, J. L., Follett, R. F *Nitrogen in the environment*. San Diego : Academic press, 2008. ISBN 9780123743473.
- [33] JONES, K.: *Chemistry of Nitrogen, 1st. Edition*. místo neznámé : Pergamon , 1973. 9781483187563 .
- [34] SYNÁČKOVÁ, M.: *Čistota vod*. Praha : ČVUT, 1996. ISBN 80-01-0183-X.

- [35] Poonkothai, M., Shyamala Vijayavathi, B.: Nickel as an essential element and toxicant. *International journal of Environmental Sciences*. 2012, 2277-1948.
- [36] NTP 2000. *Final report of carcinogen background document for metallic nickel and certain nickel compounds*. NC : Research triangle park .
- [37] *Nickel in drinking water*. Organization, World Health. Geneva : World health organization, 2007. [cit. 2.6.2019], dostupné z : https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/Nickel110805.pdf
- [38] *Chromium, nickel and welding*. IARC Lyon, France 1990. ISBN 978- 92-832-1249-2.
- [39] MAGNUS, K., ANDERSEN, A., HOGETVEIT, A. G.: *Cancer of respiratory organs among workers at a nickel refinery in Norway*. 1982. PMID 7160938.
- [40] NNAMDI, A.: *Nickel and industry on the brink of expansion*. místo neznámé : Woodhead Publishing, 2002. ISBN 9781855738720.
- [41] NICHOLLS, D.: *The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel, 1st Edition*. San Francisco : Pergamon, 1973. ISBN 9781483146430.
- [42] LASCELLES, K., MORGAN L.G., NICHOLLS D., BEYERSMANN, D.: *Nickel Compounds 17*, Weinheim : Wiley-VCH, 2005, Sv. Ullmann s encyclopedia of Industrial chemistry.
- [43] NTP (National Toxicology Program). Report of Carcinogens. *Department of Health and Human Services, Public Health Service*. 14, 2016.
- [44] T.K., GRIMSUND, T. K., ANDERSEN, A.: Evidence of carcinogenicity in humans of water-soluble nickel salts. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*. 2010, 5.
- [45] KAMALUDEEN, S. P., et al.: *Chromium-microorganism interactions in soils* . 2003.
- [46] BACON, F. E.: *Chromium and chromium alloys in encyclopedia of chemical technology*. New York : Interscience, 1964.
- [47] COSTA, M.: *Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water*. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 188.
- [48] KANOJIA, R.: *Embryo and retrotoxicity of hexavalent chromium: a long term study* *Toxicol. Lett.* 95.
- [49] ROLLINS, C.: *The Chemistry of chromium, molybdenum and tungsten*. New York : Pergamon, 1973. ISBN 9781483187617.
- [50] Pachta, L.: *Provozní řád neutralizační stanice*. Hradec Králové : IMPEA s.r.o., 2013.
- [51] ČSN ISO 9297 (757420). *Jakost vod - Stanovení chloridů - Argentometrické stanovení s chromanovým indikátorem (metoda podle Mohra)*. Datum vydání: Únor 1996.

- [52] ČSN EN ISO 10304-1. *Jakost vod - Stanovení rozpuštěných aniontů metodou kapalinové chromatografie- Část 1: stanovení bromidů, chloridů, fluoridů, dusičnanů, dusitanů, fosforečnanů a síranů*. Datum vydání : Zář 2009.
- [53] ČSN ISO 8288 (75 7382).: *Jakost vod - Stanovení kobaltu, niklu, mědi, zinku, kadmia a olova. Metody plamenové atomové absorpční spektrometrie. Jakost vod- Stanovení kobaltu, niklu, mědi, zinku, kadmia a olova - Metody plamenové atomové absorpční spektrometrie*. Datum vydání: Březen 1995.
- [54] ISO 23913.: *Water quality-Determination of chromium (VI) - Method using flow analysis (FIA and CFA) and spectrometric detection*. Datum vydání: Květen 2006.
- [55] Lýčková, B., Fečko, P., Raclavská, H.: *Zpracování kalů*. Ostrava : VŠB, 2009. 978-80-248-1921-3.
- [56] WORKMAN J. Jr.: *Applied Spectroscopy, 1st Edition*. San Diego : Academic Press, 1998. ISBN 9780127640709.
- [57] GERNER T., ZWINKELS J., TSAI B.: *Spectrophotometric, 1st Edition* . Oxford : Academic Press, 2014. ISBN 9780123860231.
- [58] KLOUDA, P.: *Moderní analytické metody* . Ostrava : VŠB, 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- [59] PERKAMPUS, H.: *UV-VIS Spectroscopy and its applications* . Berlin : Springer, 1992. ISBN 978-3-642-77479-9.
- [60] Zákon č. 254/2001 sb.: *O vodách a o změně některých zákonů*. [cit. 21. 5. 2019]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-254>

12 Seznam použitých zkratek a symbolů

č. – číslo

sb. – sbírky

Obr. – obrázek

atp. – a tak podobně

atd. – a tak dále

tzv. – takzvaně

např. – například

A – absorbance

ε - molární absorpční koeficient

c – látková koncentrace

l – délka kyvety

$c(N_{celk.})$ – koncentrace celkového dusíku

$c(NO_3^-)$ – koncentrace dusičnanových iontů

$c(NO_2^-)$ – koncentrace dusitanových iontů

$c(NH_3)$ – koncentrace amoniakálního dusíku

$c(NH_4^+)$ – koncentrace amoniakálního iontu

$c(N_{org.})$ – koncentrace organicky vázaného dusíku

ČSN – česká technická norma

EN – evropská norma

ISO – mezinárodní organizace pro normalizaci

13 Seznam obrázků

Obr. 1 Koloběh vody - *Strana 4*

Obr. 2 Molekula vody - *Strana 8*

Obr. 3 Vlevo: Voda přitékající na neutralizační stanici, Vpravo: Vyčištěná odpadní voda – *Strana 15*

Obr. 4 Čistírenský kal – *Strana 17*

Obr. 5 Příklad odběrových míst – *Strana 23*

Obr. 6 Příklad reagensů: Vlevo – reageny v sáčku, vpravo – reageny v kyvetě – *Strana 24*

Obr. 7 Vlevo: kyvety před přidáním reageny, Vpravo: kyvety po přidání reageny – *Strana 26*

Obr. 8 Vlevo: Připravená kyveta s práškovou reagenou, Vpravo: Kyvety po přidání vzorků vody – *Strana 27*

Obr. 9 Tabulka ukazatelů znečištění vydaná Krajským úřadem v Olomouci – *Strana 28*

Obr. 10 Naměřené koncentrace Cl^- v odběrových místech – *Strana 30*

Obr. 11 Naměřené koncentrace $N - NO_2^-$ v odběrových místech – *Strana 32*

Obr. 12 Naměřené koncentrace Ni v odběrových místech – *Strana 35*

Obr. 13 Naměřené koncentrace Cr^{VI} v odběrových místech – *Strana 37*

14 Seznam tabulek

Tabulka 1 Vlnové délky a příslušné barvy viditelného spektra – *Strana 9*

Tabulka 2 Použité chemikálie – *Strana 22*

Tabulka 3 Použité přístroje – *Strana 22*

Tabulka 4 Koncentrace Cl^- ($mg \cdot l^{-1}$)v odběrových místech – *Strana 29*

Tabulka 5 Koncentrace $N - NO_2^-$ ($mg \cdot l^{-1}$)v odběrových místech – *Strana 31*

Tabulka 6 Koncentrace Ni ($mg \cdot l^{-1}$)v odběrových místech – *Strana 33-34*

Tabulka 7 Koncentrace Cr^{VI} ($mg \cdot l^{-1}$)v odběrových místech – *Strana 36*