



**Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně**

## **Stanovení kovů v průmyslových vodách**

**Bc. Pavel Čížek**

---

Diplomová práce  
2024



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

Akademický rok: 2023/2024

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Bc. Pavel Čížek  
Osobní číslo: T22585  
Studijní program: N0711A130011 Biomateriály a kosmetika  
Forma studia: Kombinovaná  
Téma práce: Stanovení kovů v průmyslových vodách

## Zásady pro vypracování

- Provedte literární rešerši o potenciálním nežádoucím výskytu kovů v průmyslových vodách.
- Lokalizujte a charakterizujte materiál anebo procesy, ve kterém se nachází zvýšené koncentrace těchto látek.
- Navrhněte postup úpravy zvýšených koncentrací pomocí nejlepších dostupných metod.
- Optimalizujte měření na přístroji atomové absorpční spektrometrie pro vybrané prvky.
- Naměřená data logicky zpracujte a kriticky zhodnotte.

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

- [1] NIKINMAA, Mikko. *AN INTRODUCTION TO AQUATIC TOXICOLOGY*. Waltham: Academic Press, 2014. ISBN 978-0-12-411574-3.
- [2] CSUROS, Maria a Csaba CSUROS. *Environmental Sampling and Analysis for Metals*. Boca Raton: Lewis Publishers, 2002. ISBN 1-56670-572-x.
- [3] RIFFAT, Rumana. *FUNDAMENTALS OF WASTEWATER TREATMENT AND ENGINEERING*. Boca Raton: CRC Press, 2013. ISBN 9781780401317.
- [4] DURNEY, L. J. *Electroplating Engineering Handbook*. 4th edition. Springer New York, NY: Chapman & Hall, 1996. ISBN 978-1-4612-9587-7.
- [5] Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Štěpán Vinter, Ph.D.**  
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce: **9. února 2024**  
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

L.S.

---

**prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**  
děkan

---

**Ing. Lucie Urbánková, Ph.D.**  
ředitel ústavu

## PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

### Prohlašuji,

- že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta: Pavel Čížek

.....  
podpis studenta

## **ABSTRAKT**

V současné době dochází stále více k znečišťování vod vlivem průmyslové činnosti. Proto se začaly klást větší nároky na kontrolu vypouštěné odpadní vody do kanalizačních vod. Je obecně známo, že galvanovny vypouští do prostředí především těžké kovy, které jsou nebezpečné a musí být z vody odstraněny. Existuje několik možností, jak se zbavit těžkých kovů a celkově nebezpečných látek. Tomuto procesu se říká vymíchávání. K vymíchání dochází v speciálních prostorech nazývaných čističky odpadních vod. Tato práce se zabývá odstraňováním pomocí chemického srážení. Chemické srážení je snadno automatizovatelná metoda úpravy odpadních vod. Tato metoda úpravy je široce používána především při odstraňování těžkých kovů z odpadních vod. Problém je v tom, že tento proces vyžaduje mnoho chemikálií navíc a zatěžuje tím životní prostředí. To způsobuje, že použité chemikálie jsou dalším zdrojem znečištění, což je u tohoto procesu největší nevýhodou. Jedná se však o poměrně levný, rychlý a automatizovaný proces. V práci je také ukázáno, jaké faktory vymíchávání komplikují. Jsou ukázány parametry, kterými je třeba se řídit, a co je potřeba dodržet, aby k odstranění kontaminantů vůbec došlo. Kromě toho jsou monitorovány základní parametry, jako je pH, a součástí práce je tvorba technik k odstranění všech těchto kontaminantů. Dále je provedena lokalizace největších zdrojů těžkých kovů přímo v průmyslové výrobě a kolísání těchto hodnot je sledováno v průběhu několika dnů. Díky těmto naměřeným hodnotám lze zlepšit průmyslové procesy. Optimalizace měření se také zaměří na těžké kovy v odpadních vodách tak, aby byl získán nejlepší způsob jejich detekce i v nízkých koncentracích. Měření těžkých kovů je provedeno na analytických přístrojích jako je atomový absorpční spektrofotometr a UV/Vis spektrofotometr.

**Klíčová slova:** čistička odpadních vod, vymíchávání, UV/Vis spektrofotometr, absorpční atomový spektrofotometr, odpadní vody, těžké kovy, filtrace, chemické srážení

## **ABSTRACT**

Due to industrial activity, water pollution is becoming a more common phenomenon. As a result, people started to place a lot more emphasis on the control of drained wastewater in sewers. It is known that electroplating factories mainly release heavy metals, which are dangerous and have to be removed from the water. There are plenty of ways to get rid of not only heavy metals but also all dangerous substances. In general, the process is called aqueous mixing. The process of aqueous mixing is being done in special workspaces called water treatment plants. In this work, the main focus is chemical precipitation. This method of wastewater treatment is easily automated, therefore, it is no surprise that this method is being widely used, mainly for removing heavy metals from the wastewater. The problem is that Chemical precipitation requires many chemicals to reduce Metallic ions to an acceptable limit. Additionally, these chemicals can be another source of pollution, which is the most significant disadvantage of this method. However, this process is relatively cheap, fast and automated. Hence, the factors, which can complicate the procedure of aqueous mixing are shown in this work. Moreover, essential parameters such as pH are monitored, and the techniques to remove all contaminants is designed. Next, the localization of the biggest sources of heavy metals is performed directly in industrial production, and the fluctuation of these values is monitored over several days. As a result, the improvement of industrial processes can be managed due to these measured values. Also, the measurement optimization is focused on the heavy metals concentrations in the wastewater so that the best way of their detection is acquired, even in low concentrations. The heavy metals measurements are carried out on analytical instruments such as atomic absorption spectrophotometer and UV/Vis spectrophotometer and their performances are compared.

**Keywords:** water treatment plant, wastewater treatment, UV/Vis spectrophotometer, atomic absorption spectrophotometer, wastewater, heavy metals, filtration, chemical precipitation

### **Poděkování**

Děkuji svému školiteli, panu doktorovi Štěpánu Vinterovi, za ochotný přístup a pomoc při vypracování mé diplomové práce. Také děkuji celému ústavu technologii tuků, tenzidů a kosmetiky za umožnění pracovat ve skvělém kolektivu.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

## OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>11</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>13</b>
<b>1. ODPADNÍ VODY</b> .....	<b>14</b>
<b>1.1 HISTORIE A PRÁVNÍ NÁLEŽITOSTI VODNÍ TOXIKOLOGIE</b> .....	<b>14</b>
<b>1.2 TYPY ODPADNÍCH VOD</b> .....	<b>15</b>
1.2.1 KONTAMINACE ZPŮSOBENÁ KOSMETICKÝMI PŘÍPRAVKY .....	15
<b>1.3 TĚŽKÉ KOVY V ODPADNÍCH VODÁCH:</b> .....	<b>16</b>
<b>1.4 TECHNOLOGIE ODSTRAŇOVÁNÍ TĚŽKÝCH KOVŮ</b> .....	<b>18</b>
1.4.1 FOTOKATALÝZA .....	18
1.4.2 FLOTACE .....	19
1.4.3 CHEMICKÉ SRÁŽENÍ.....	22
1.4.4 IONTOVÁ VÝMĚNA .....	22
1.4.5 ELEKTROCHEMICKÉ METODY .....	23
1.4.6 KOAGULACE/FLOKULACE.....	23
1.4.7 MEMBRÁNOVÉ TECHNOLOGIE .....	24
1.4.8 ULTRAFILTRACE.....	25
1.4.9 REVERZNÍ OSMÓZA (RO) .....	26
1.4.10 ADSORPCE.....	27
<b>1.5 ÚPRAVA ODPADNÍCH VOD NA ÚZEMÍ ČESKÉ REPUBLIKY</b> .....	<b>27</b>
1.5.1 ZNEŠKODNĚNÍ ODPADNÍCH VOD NA ČOV .....	27
1.5.2 TYPY NÁDRŽÍ VYUŽÍVANÉ K VYMÍCHÁVÁNÍ ODPADNÍCH VOD .....	28
1.5.3 POSTUPY ZNEŠKODŇOVÁNÍ ODPADNÍCH VOD PODLE DRUHU .....	30
1.5.4 SOUČASNOST ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD.....	34
<b>1.6 TECHNOLOGIE ODSTRAŇOVÁNÍ FOSFÁTŮ Z VOD</b> .....	<b>34</b>
1.6.1 CHEMICKÉ A FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ METODY ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD VEDOUcí K ODSTRANĚNÍ SLOUČENIN FOSFORU.....	35
1.6.2 BIOLOGICKÉ METODY VEDOUcí K ODSTRANĚNÍ SLOUČENIN FOSFORU Z ODPADNÍCH VOD.....	36
<b>1.7 ČOV A PROBLÉMY S NÍ SPOJENÉ</b> .....	<b>36</b>



<b>1.8</b>	<b>MOŽNÉ ÚPRAVY LINEK K SNÍŽENÍ TĚŽKÝCH KOVŮ V ODPADNÍCH VODÁCH.....</b>	<b>37</b>
1.8.1	METODA KASKÁDOVÝCH OPLACHŮ.....	38
1.8.2	GALVANICKÉ VANY.....	38
1.8.3	SNÍŽENÍ OBSAHU NEBEZPEČNÝCH LÁTEK V OV.....	38
1.8.4	OPTIMALIZACE NASTAVENÍ LINEK.....	38
<b>2</b>	<b>ANALYTICKÉ STANOVENÍ.....</b>	<b>39</b>
<b>2.1</b>	<b>ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE (AAS).....</b>	<b>39</b>
<b>2.2</b>	<b>HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETR S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM (ICP-MS).....</b>	<b>40</b>
<b>2.3</b>	<b>OPTICKÝ EMISNÍ SPEKTROMETR S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM (ICP-OES).....</b>	<b>41</b>
<b>2.4</b>	<b>ULTRAFIALOVO-VIDITELNÁ SPEKTROFOTOMETRIE (UV/VIS).....</b>	<b>43</b>
2.4.1	ZDROJ SVĚTLA.....	44
2.4.2	VÝBĚR VLNOVÉ DÉLKY.....	44
2.4.3	ANALÝZA VZORKU.....	45
2.4.4	DETEKCE.....	45
<b>II.</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST.....</b>	<b>46</b>
<b>3</b>	<b>MATERIÁLY A METODY.....</b>	<b>47</b>
<b>3.1</b>	<b>CHEMIKÁLIE.....</b>	<b>47</b>
3.1.1	PRO ÚPRAVU ODPADNÍCH VOD.....	47
3.1.2	PRO DETEKCI KONTAMINANTŮ V LINKÁCH.....	47
3.1.3	PRO AAS PLAMEN + GRAFITOVÁ PEC.....	47
3.1.4	PRO UV/VIS SPEKTROFOTOMETR.....	47
<b>3.2</b>	<b>PŘÍSTROJE A LABORATORNÍ VYBAVENÍ.....</b>	<b>47</b>
<b>3.3</b>	<b>SOFTWAREY.....</b>	<b>48</b>
<b>3.4</b>	<b>METODY.....</b>	<b>48</b>
3.4.1	SCHÉMA PRŮMYSLOVÉ ČOV.....	48
3.4.2	VZORKOVÁNÍ.....	51
3.4.3	STANOVENÍ ANALYTŮ POMOCÍ UV/VIS SPEKTROFOTOMETRU.....	51
3.4.4	STANOVENÍ ANALYTŮ POMOCÍ PLAMENOVÉ SPEKTROMETRIE (FAAS).....	53
3.4.5	STANOVENÍ ANALYTŮ POMOCÍ ELEKTROTERMICKÉ ANALÝZY (ETAAS).....	55
3.4.6	TITRAČNÍ STANOVENÍ KONTAMINANTŮ.....	56

<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY.....</b>	<b>57</b>
<b>4.1</b>	<b>LOKALIZACE VÝSKYTU TĚŽKÝCH KOVŮ V PRŮMYSLOVÉ VÝROBĚ: .....</b>	<b>57</b>
<b>4.2</b>	<b>VÝSLEDKY PŘEDBĚŽNÉHO MĚŘENÍ NA UV/VIS SPEKTROFOTOMETRU .....</b>	<b>59</b>
<b>4.3</b>	<b>VÝSLEDKY STANOVENÉ POMOCÍ AAS A OPTIMALIZACE MĚŘENÍ .....</b>	<b>64</b>
4.3.1	VÝSLEDKY STANOVENÉ POMOCÍ PLAMENOVÉ SPEKTROMETRIE (FAAS).....	64
4.3.2	VÝSLEDKY STANOVENÉ POMOCÍ ELEKTROTERMICKÉ ANALÝZY (ETAAS) .....	72
<b>4.4</b>	<b>POUŽITÉ CHEMIKÁLIE K VYMÍCHÁNÍ ŠARŽÍ.....</b>	<b>75</b>
4.4.1	ROVNICE UKAZUJÍCÍ MNOŽSTVÍ VÁPNA, POTŘEBNÉ PRO VYMÍCHÁNÍ TĚŽKÝCH KOVŮ .....	77
<b>4.5</b>	<b>CENOVÉ A ČASOVÉ POROVNÁNÍ .....</b>	<b>81</b>
4.5.1	CENA VYMÍCHÁNÍ JEDNÉ ŠARŽE .....	81
4.5.2	CENA KYVETOVÝCH TESTŮ PRO ZMĚŘENÍ ODPADNÍCH VOD .....	82
	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>84</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>86</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>96</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>98</b>
	<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>100</b>

## ÚVOD

V průběhu posledních 30 let se environmentální otázky, které se týkají chemického a biologického znečištění vody staly hlavním zájmem společnosti, veřejných orgánů a také především průmyslu. Většina domácích a průmyslových činností produkuje odpadní vody obsahující nežádoucí toxické kontaminanty. Proto je třeba v téhle souvislosti vynaložit velké úsilí na ochranu vodních zdrojů. Čištění odpadních vod má pro budoucnost nezanedbatelný význam. Současné metody, které jsou v dnešní době používány na čištění odpadních vod zahrnují kombinaci fyzikálních, chemických a biologických procesů a operací k odstranění nerozpustných částic a rozpustných kontaminantů z odpadních vod. Ve skutečnosti se především znečištění vody chemikáliemi stalo hlavním zdrojem obav pro celý průmyslový svět.

A co je vlastně to znečištění vody? Znečištění vody lze definovat několika způsoby. Ke znečištění vody dochází, když se do ní vypustí jedna nebo více látek, které budou vodu negativně modifikovat. Tyto látky poté mohou způsobit problémy nejen lidem, ale i zvířatům a jejich životnímu prostředí. Existují různé klasifikace, které rozdělují znečištěné vody do kategorií. Dva hlavní zdroje lze považovat za bodové a bezbodové. První se týká znečišťujících látek, které patří k jednomu zdroji, jako jsou emise z průmyslu do vody a druhé znečištění znamená látky emitované z více zdrojů.

Nedostatek čistých vodních zdrojů vede k mnoha vědeckým a technologickým pokrokům v procesech čištění odpadních vod. Odolnost těžkých kovů v odpadních vodách se ukázala být náročným problémem. Proto je potřeba více technologií úpravy vody, které by úplně odstranily všechny těžké až na úroveň, která není nebezpečná.

Za akumulaci iontů těžkých kovů v odpadních vodách, v důsledku různých průmyslových operací, je nejčastěji zodpovědná elektrolýza, galvanické pokovování a tavení kovů. Za chemické kontaminanty v životním prostředí je však zodpovědná řada věcí. Roli zde hraje několik faktorů, proto je odstraňování těžkých kovů velmi složitou operací. Kromě toho je odstraňování těžkých kovů také obecným zdravotním problémem, protože jsou teratogenní, karcinogenní a způsobují škodlivé zdravotní problémy. Správné ošetření a trvalé odstranění těchto částic je tedy okamžitou nutností.

Těžké kovy se nacházejí všude kolem nás. Občas se mohou dostat do biomateriálů, kosmetiky a jiných produktů, kde jsou nežádoucí. Proto je důležité těžké kovy umět monitorovat a vědět, jak je odstranit. Do biomateriálů se mohou dostat například vodou, která není dobře čištěná.

V této práci budou zkoumány nejlepší metody odstraňování těžkých kovů, ať už z ekologického tak ekonomického hlediska. Také bude pozorováno, jaké těžké kovy se objevují ve vodách galvanického pokovování a z jakých částí průmyslové výroby se berou.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1. ODPADNÍ VODY

Během posledních 30 let se environmentální otázky týkající se chemického a biologického znečištění vody staly hlavním zájmem společnosti, veřejných orgánů a průmyslu. Většina domácích a průmyslových činností produkuje odpadní vody obsahující nežádoucí toxické kontaminanty. V této souvislosti je třeba vynaložit trvalé úsilí na ochranu vodních zdrojů. Současné metody čištění odpadních vod zahrnují kombinaci fyzikálních, chemických a biologických procesů a operací, které vedou k odstranění nerozpustných částic a rozpustných kontaminantů z odpadních vod (Crini & Lichtfouse, 2019).

### 1.1 Historie a právní náležitosti vodní toxikologie

Příčin, při kterých dochází k znečištění vod je mnoho. Jedná se o průmyslové odpady, splaškové a odpadní vody, těžební činnost, pesticidy a chemická hnojiva, radioaktivní odpad a další. Už jen samotná skutečnost, že je voda používána, znamená, že se bude postupně znečišťovat. Zkráceně jakákoli činnost, ať už domácí, zemědělská, ale také i průmyslová vede k nežádoucímu znečišťování vody. Navíc tyto odpadní vody mohou být toxické, a to jak pro člověka, tak pro životní prostředí. Z těchto důvodů je třeba vyvíjet neustálé úsilí k ochraně vodních zdrojů (Khalaf 2016; Rathoure 2015; Morin-Crini & Crini 2017). Proto během let postupně vznikala různá nařízení a regulace.

Legislativa týkající se průmyslových odpadních vod se v posledních letech, zejména ve vyspělejších zemích zpřísnuje. Nařizuje se čištění jakékoli odpadní vody před jejím vypuštěním do životního prostředí či kanalizace. Od konce 70. let jsou v Evropě směrnice stále přísnější. V současné době je evropská politika v oblasti vody výsledkem Rámcové směrnice o vodě z roku 2000, která je stanovena směrnici pro ochranu povrchových vod, podzemních vod a pobřežních vod v Evropě (Morin-Crini & Crini 2017; Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES). Rámcová směrnice o vodě také klasifikovala chemické látky do dvou hlavních skupin prioritních látek. První skupina je takzvaná „Černá listina“, která zahrnuje nebezpečné prioritní látky považované za perzistentní, vysoce toxické nebo látky, které vedou k bioakumulaci. Druhý seznam nese název „Šedá listina“, shromažďující prioritní látky představující významné riziko pro životní prostředí. Rozřazení látek je možné provést na základě složení nebo na základě toho, z jaké průmyslové výroby pochází. Především Evropa žádá průmyslová odvětví, aby inovovaly, omezily nebo odstranily uvolňování nebezpečných látek do odpadních vod. Navíc čištění odpadních vod se začíná dostávat pozornost ze strany průmyslu, v kontextu udržitelného rozvoje

(například ochrana životního prostředí, „zelené chemie“, využívání obnovitelných zdrojů), zlepšené hospodaření s vodou (Kentish & Stevens 2001; Cox et al. 2007; Sharma & Sanghi 2012; Morin-Crini & Crini 2017). Pro průmyslový svět se tak čištění odpadních vod stalo prioritou.

Důležité je také zmínit, že se nejedná o čištění do stádia pitné vody. To v České republice určuje vyhláška č. 252/2004 Sb. kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody (252/2004 Sb.).

## 1.2 Typy odpadních vod

Existují různé zdroje kontaminace vody, jako jsou odpadní vody z domácnosti, průmyslu, dolů a jiné. Avšak jedním z největších zdrojů kontaminace stále zůstává rozsáhlé využívání vody průmyslem (Hai et al. 2007). Obecně se rozlišují čtyři kategorie vod: dešťová voda, domovní odpadní voda, zemědělská voda a průmyslová odpadní voda (Crini & Badot 2007). Poslední skupinu lze dále rozdělit na chladicí vodu, odpadní vodu z praní a výrobní nebo procesní vodu. Obecně největší problémy představují technologické odpadní vody. Odpadní vody se významně liší od zdrojů pitné vody, jako jsou třeba jezera nebo nádrže. Liší se v úrovni znečišťujících látek. Ve většině zdrojů pitné vody jsou hodnoty znečišťujících látek poměrně nízké, ve srovnání s úrovněmi znečišťujících látek v odpadních vodách. Obzvláště pokud tyto vody pocházejí z průmyslového odvětví (Cooney, 1999). Jejich toxicita závisí samozřejmě na jejich složení, které zase závisí na jejich průmyslovém původu. Obecně jsou problémy při čištění odpadních vod dost složité, protože odpadní vody obsahují znečišťující látky, které se navíc mohou během průběhu výroby měnit. Existují tedy různé typy odpadních vod, které je třeba zpracovat, a které vyžadují vlastní, specifické procesy čištění (Crini & Lichtfouse, 2018).

### 1.2.1 Kontaminace způsobená kosmetickými přípravky

Kosmetika je v podstatě chemická látka, která se skládá ze směsi různých surovin. Kosmetika má mnoho funkcí a různých úkolů, které lze obecně rozdělit na čisticí prostředky, kosmetické prostředky a na dětskou kosmetiku. Těžké kovy ponechané v základních surovinách se pak nachází i ve finálních kosmetických produktech. Nejčastěji se jedná o Pb, Hg a Cd. V této studii je dokonce uvedeno, že kvůli zvýšeným limitům, které jsou v Číně povoleny, jsou tyto látky výrobci přidávány úmyslně, za účelem zlepšení účinnosti kosmetiky. Jak už bylo zmíněno, dochází k znečišťování konečných produktů a ty mohou způsobit potenciální poškození lidského zdraví. Po omytí kosmetického produktu navíc

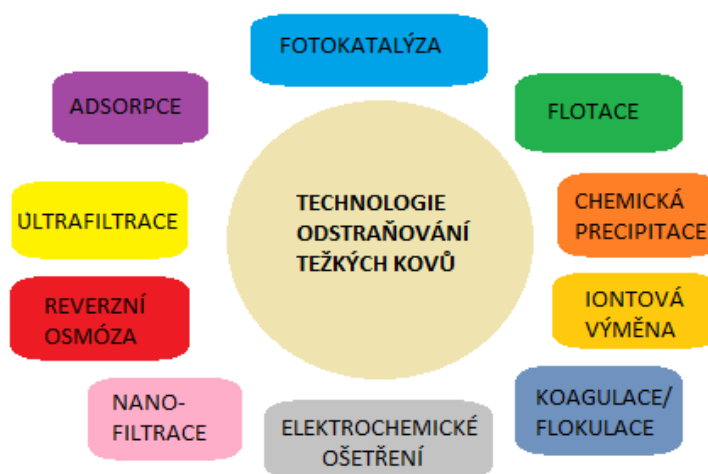
dojde k uvolnění těžkých kovů do odpadních vod, a tím dojde k dalšímu znečištění, které může ovlivnit zdraví dalších lidí (Hu, 2022).

Proto se nadměrný obsah těžkých kovů, zejména toxických těžkých kovů, v kosmetice stal předmětem mnoha výzkumů. Nadměrný obsah těžkých kovů v kosmetice vážně ohrožuje zdraví uživatelů, a proto je potřeba jej řešit a umět monitorovat. Těžké kovy jako Pb a Cd byly stanoveny v různých kosmetických produktech, pocházejících z tamních trhů, jako je mýdlo, krém na obličej, šampon a krém na holení, pomocí atomového absorpčního spektrofotometru. Olovo (Pb) bylo zjištěno v mnoha kosmetických výrobcích, a proto by tyto kosmetické produkty mohly mít za následek kožní problémy (Chauhan et al., 2010).

### 1.3 Těžké kovy v odpadních vodách:

Nedostatek zdrojů čisté vody vede k mnoha vědeckým a technologickým pokrokům v procesech čištění odpadních vod. Jedním z mnoha kontaminantů jsou těžké kovy, které mají své specifické vlastnosti, a to především zvýšenou odolnost při jejich odstraňování z odpadních vod. Proto je zapotřebí více nových technologií úpravy vody, které by odstranily těžké kovy až na úroveň, která není pro lidské zdraví ani životní prostředí nebezpečná (Saleh, Mustaqeem & Khaled, 2022).

**Obr. 1** ukazuje přehled technologií pro odstraňování těžkých kovů v odpadních vodách.



**Obr. 1** Technologie odstraňování těžkých kovů (Saleh, Mustaqeem & Khaled, 2022). Fotokatalýza, flotace, chemická precipitace, iontová výměna, elektrochemické čištění, koagulace/flotace, ultrafiltrace, reverzní osmóza, nano-filtrace, adsorpce.



Čištění odpadních vod je zásadním úkonem pro regeneraci sladké vody pro lidskou činnost a zemědělství. Vzhledem k tomu, že různé znečištění ohrožují zdroje vody, tak požadavky na čištění vody každoročně rostou (Genç-Fuhrman et al., 2016). Za akumulaci iontů těžkých kovů v odpadních vodách může především průmysl. Příkladem procesů, při kterých se dostávají těžké kovy do vody jsou; elektrolýza, galvanické pokovování a tavení kovů. Za chemické kontaminanty v životním prostředí je zkrátka zodpovědná řada faktorů (Chang et al., 2018; Liu & Zhang, 2018; Saleh, 2021). Kromě toho je odstraňování těžkých kovů také obecným zdravotním problémem, protože jsou teratogenní, karcinogenní a způsobují zdravotní problémy (Lee et al. 2012). Správné ošetření a trvalé odstranění těchto částic z odpadních vod je tedy okamžitou nutností.

Příklady běžných těžkých kovů, vyskytujících se v odpadních vodách, jsou zahrnuty v **Tab. 1**.

**Tab. 1** Charakteristika běžných těžkých kovů a jejich maximální povolené množství (Joseph et al., 2019).

Těžké kovy	Maximální koncentrace v pitné vodě (mg/l)	Vliv na Zdraví	Běžné zdroje	Maximální povolené množství podle USEPA (mg/l)
Arsen (As)	0,05	Poškození Kůže	V elektronice	0,01
Kadmium (Cd)	0,01	Poškození ledvin	Chemická odvětví	0,005
Chrom (Cr)	0,05	Alergická dermatitida	Výroba oceli	0,1
Měď (Cu)	0,25	Poškození jater nebo ledvin	Domácí Vodovodní systémy	1,3
Olovo (Pb)	0,006	Poškození ledvin	Domácí Vodovodní systémy	0,01

V současnosti existuje mnoho způsobů, které jsou více nebo méně účinné, jak odstranit kontaminující látky, jako jsou těžké kovy nacházející se v odpadních vodách (Saleh, 2011, Saleh, 2018). Lze například využít metody, jako jsou iontová výměna, membránová filtrace a chemické srážení, které patří mezi nejlepší konvenční procesy. Proces membránové filtrace je účinný, vyžaduje však velké náklady na jeho počáteční provoz (Mishra, 2014). Chemická precipitační metoda je například široce používána díky své jednoduchosti (Aziz et al., 2008). Metoda iontové výměny je vysoce účinná, funguje na principu výměny aniontů a kationtů z roztokových médií, ale selhává ve více koncentrovaných roztocích kovů. Všechny tyto procesy jsou závislé na pH, proto je potřeba nepřetržitého monitorování a kontroly hodnoty pH (Badmus et al., 2021, Mani & Kumar, 2014). Nevýhodou zmíněných procesů je jejich vysoká cena a pouze částečné odstranění určitých iontů. Dále pak nadměrná tvorba kalu a s tím spojené dodatečné provozní náklady na likvidaci kalu (Saleh, Mustaqem & Khaled, 2022).

#### **1.4 Technologie odstraňování těžkých kovů**

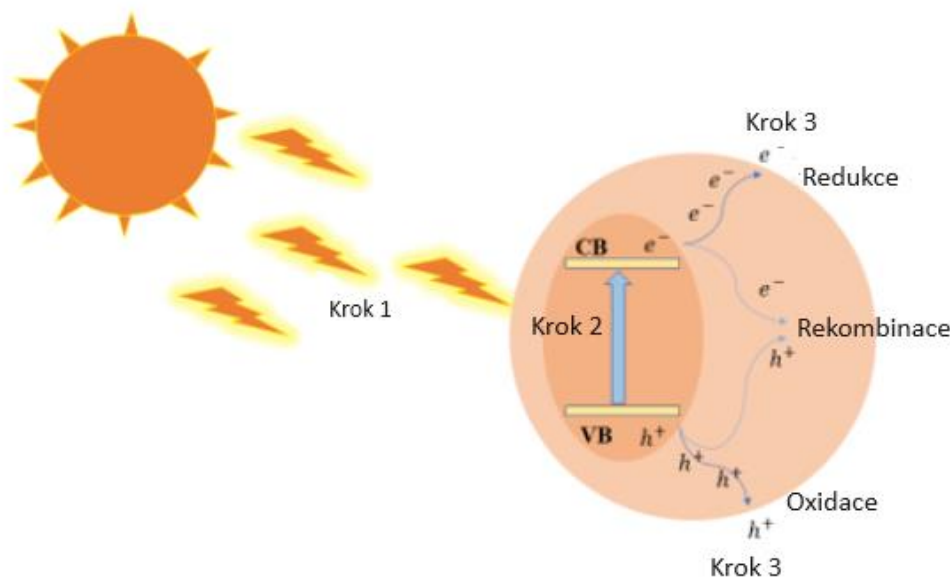
Je implementováno několik technik pro regeneraci odpadních vod a vytvoření vody bez kovů a celkově bez nebezpečných látek. Výběr vhodné technologie závisí na její účinnosti při odstraňování iontů těžkých kovů, jako jsou As, Cd, Cr, Cu, Pb a Hg. Důležité je, aby daná technologie odbourala těžké kovy do takové úrovně, kdy je voda bezpečná pro lidské zdraví (Saleh, Mustaqem & Khaled, 2022).

##### **1.4.1 Fotokatalýza**

Fotokatalýza patří mezi techniky, které jsou vysoce účinné a také široce používané v rámci čištění odpadních vod. Jedná se o proces, který je založen na oxidační reakci, které je oproti ostatním procesům vymíchávání značně pokročilá. Funguje na podobném principu jako fotosyntéza, byla vyvinuta z evoluce vodíku pro environmentální aplikace. Fotokatalytické procesy využívají polovodiče, jako jsou oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ), oxid zinečnatý ( $\text{ZnO}$ ), oxid ceričitý ( $\text{CeO}_2$ ), sulfid kademnatý ( $\text{CdS}$ ), sulfid zinečnatý ( $\text{ZnS}$ ) a jiné polovodiče, které jsou známé pro své fotokatalytické účinky (Barakat, 2011; Dagher et al., 2013). Princip je založen na silné oxidační síle, která má schopnost ničit komplexy těžkých kovů a uvolňovat z nich jednotlivé kovové ionty a zároveň je schopná oxidovat a následně degradovat organické komplexy (Alansi et al., 2021; Li et al., 2021a; Li et al., 2021b). Mezi nejlepší fotokatalyzátory prezentované Lin et al. (2016) a Marinho et al. (2017) patří  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  a oxid cínatý ( $\text{SnO}$ ). Při použití světla na polovodiče se vytváří páry, které fungují jako nosiče. Tyto nosiče mají při migraci redoxní potenciál. Molekula vody ( $\text{H}_2\text{O}$ ) se štěpí

a generuje hydroxidové ( $\text{OH}^-$ ) radikály a elektrony, které jsou současně zachyceny adsorbovaným kyslíkem (Buzzetti et al. 2019).

Základní mechanismus fotokatalýzy se skládá ze tří kroků, jak je možné pozorovat na **Obr. 2**.



**Obr. 2** Vizuální ukázka tří kroků fotokatalýzy (Mohamed & Bahnemann, 2012).

Nejprve dochází ke generování nosičů náboje při expozici polovodiče světlu s vysokou energií. V druhé řadě dojde k pohybu generovaného páru elektron-díra, který vzniká na povrchu polovodiče, kde elektrony přeskakují z valenčního pruhu (vb) do vodivostního pruhu (cb) fotokatalyzátoru. Za třetí, fotogenerované díry oxidují molekulu  $\text{H}_2\text{O}$  za vzniku radikálu  $\text{OH}^-$  ve valenčním pásmu a elektrony redukují molekulu kyslíku ( $\text{O}_2$ ) za vzniku superoxidového radikálového aniontu ( $\text{O}_2^-$ ) ve vodivém pásmu (De Lasa et al. 2005).

#### 1.4.2 Flotace

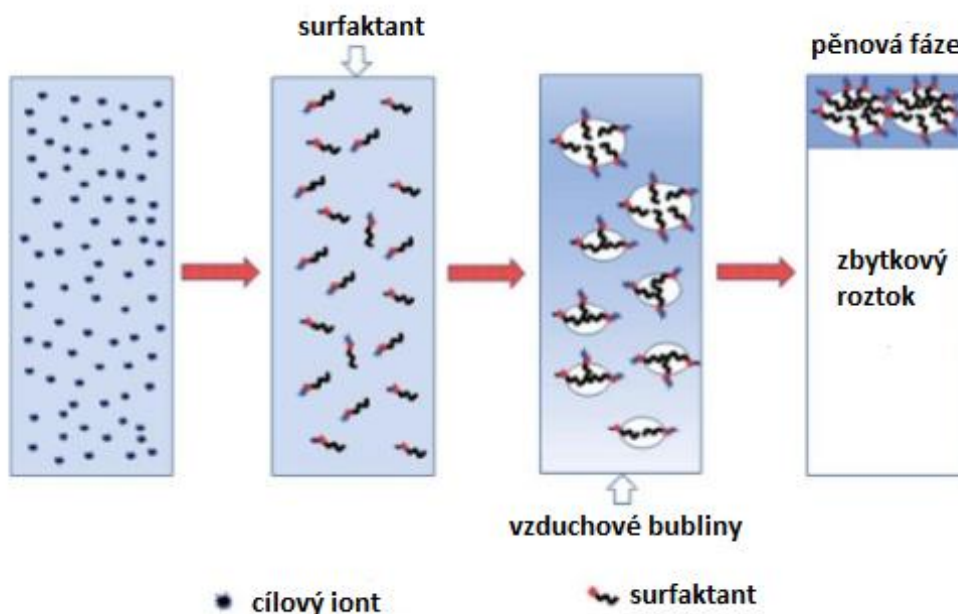
Tato metoda funguje na principu produkce malých bublinek vzduchu o velikosti menší než 0,1 mm, které způsobí rozpad přilehlých těžkých kovů, nacházejících se na hladině vody. Flotační proces vznikl z procesu pěnové flotace, která je využívána pro separaci různých minerálů. Flotaci lze rozdělit hned na několik kategorií, podle průběhu procesu. Dělí se tedy na flotaci rozpuštěným vzduchem, flotaci srážením, elektroflotaci a iontovou flotaci (Saleh, Mustaqem & Khaled, 2022). V následující části budou zmíněny pouze hlavní typy flotace, které se používají pro odstraňování těžkých kovů při čištění odpadních vod.

#### 1.4.2.1 Proces flotace rozpuštěným vzduchem

V procesu flotace rozpuštěným vzduchem dochází k separaci tuhé fáze od kapalné. Dochází ke vzniku malé vzduchové bublinky a vzniku shluků částic. Vzniklé částice mají menší hustotu v porovnání s vodou. Hlavním důvodem, proč musí dojít k snížení hustoty částic, tedy aby jejich hustota byla menší, než hustota vody je to, že částice poté mohou snadno plavat a hromadit se na povrchu, kde jsou sbírány a odstraňovány. Účinná závislost procesu vzduchové flotace spočívá především na generovaných bublinách, a to konkrétně na jejich množství a velikosti. Také závisí na povaze částic, které mají být odstraněny. Důležitým faktorem je i dispergační činidlo přítomné ve vodě pro úpravu vody. Flotace rozpuštěným vzduchem jako samostatná technika pro čištění odpadních vod byla studována již v minulosti, v poslední letech se však využívá v kombinaci s jinými technikami čištění odpadních vod. Zkoušené jsou také různé úpravy a mírné modifikace, které by mohli přinést zlepšení v rámci účinnosti odstraňování těžkých kovů. Využívány jsou především různé polymery, které dobře odstraňují nebezpečné látky, jako je Pb, Cd, Mn a Ni (Al-Zoubi et al., 2015).

#### 1.4.2.2 Iontová flotace

Iontová flotace patří také mezi separační procesy, které jsou ovšem velmi oblíbené, a to díky svým jedinečným vlastnostem, jako je nízká energetická náročnost, časová nenáročnost, jednoduchost, odstranění těžkých kovů na nízkou koncentraci a taky nízká cena, která je spojená s malou tvorbou kalu (Chang et al., 2019). Proces iontové flotace je založen na hydrofobizaci iontů kovů v odpadních vodách za použití povrchově aktivních látek (surfaktantů) a následném odstranění těchto hydrofobních látek vzduchovými bublinami. Typická molekula povrchově aktivní látky se skládá z polární iontové hlavy a nepolárního uhlovodíkového řetězce. Polární iontová hlava se váže na kovový iont a nepolární uhlovodíkový řetězec směřuje do prostředí odpadní vody. Ve flotační cele se následně začnou generovat bubliny, které mají pozitivní interakci s uhlovodíkovými řetězci, směřujícími do roztoku. Vzduchové bubliny tak shromažďují vytvořené systémy kovových iontů a surfaktantů a vynáší je na povrch, kde jsou odstraněny jako pěna, která obsahuje nachytané těžké kovy. Molekuly povrchově aktivních látek se v terminologii flotace také nazývají kolektory (Polat & Erdogan, 2007). Princip iontové flotace je znázorněn na **Obr. 3**.



**Obr. 3** Celkový proces iontové flotace (Chang et al. 2019).

V roce 2021 Xanthopoulos a jeho kolektiv aplikovali proces iontové flotace při získávání Cu z amoniakálních výluhů mikrovlnně pražené sulfidické hlušiny. Pomocí tohoto procesu bylo dosaženo účinnosti odstranění Zn z 86 % a Cu ze 75 % (Xanthopoulos et al., 2021).

#### 1.4.2.3 Flotace srážením

Jedná se o typ flotace, který funguje na principu vytvoření sraženiny. Sraženina se posléze naváže na mikrobubliny. Navíc při odstraňování těžkých kovů z odpadní vody dochází k vysoké účinnosti odstranění, a to za krátkou dobu (Morosini, Baltar & Duarte-Coelho, 2014). K odstranění těžkých kovů obecně dochází při zásaditém pH. Tak tomu je i za použití flotace srážením, která prokazuje vyšší účinnost v alkalické oblasti pH než v oblasti kyselé. Nevýhodou této metody je koncentrace těžkých kovů, kterou musí odpadní voda obsahovat, aby docházelo k tvorbě sraženin. Zjistilo se, že flotace precipitátu je nestechiometrický proces (Baarson & Ray, 1963). V závislosti na koncentraci roztoku kovu může srážení probíhat prostřednictvím tvorby hydroxidu/sulfidu kovu nebo ve formě soli se specifickým organickým a anorganickým aniontem. Bylo zkoumáno odstranění  $\text{Cr}^{3+}$  precipitační flotací z roztoků s nízkou koncentrací v laboratorním měřítku a bylo dosaženo maximálního odstranění 96,2 %, což jsou velmi dobré výsledky (Medina, Torem & De Mesquita, 2005).

### 1.4.3 Chemické srážení

Metoda chemického srážení je využívána i v této práci, a to hned kvůli řadě faktorů. Jedná se o jednoduchou, snadno automatizovatelnou a také levnou metodu úpravy odpadní vody. Proto se i celkově jedná o jeden z nejčastěji používaných procesů pro úpravu těžkých kovů z odpadních vod (Ku & Jung, 2001). Jedinou nevýhodou je používání chemikálií ke srážení. Chemikálie jsou zde používány ve velkém množství, aby došlo ke snížení kovových iontů na přijatelnou mez pro ztrátu náboje (Jüttner, Galla & Schmieder, 2000). Použité chemikálie budou následně zdrojem sekundárního znečištění, což je u tohoto procesu největší nevýhodou. Avšak již zmíněné výhody, jako je především nízká cena a rychlost procesu dělá tuto metodu jednou z nejlepších a nejpoužívanějších (Saleh et al., 2022).

Při chemických srážecích procesech dochází k reakci mezi chemickými srážedly a ionty těžkých kovů. Dochází tak ke vzniku nerozpustných pevných částic, které se usazují na dno (Fu & Wang, 2011; Wang, Hung & Shamma, 2005). Pevná fáze je poté oddělena od roztoku sedimentací, přidáním flokulačních činidel, nebo pomocí filtrace (Matis et al., 2004). Někdy může dojít k upřednostnění elektrokoagulace (EC) před chemickým srážením. Hlavním důvodem je, že u EC nedochází k přidávání chemikálií, což vede k menšímu sekundárnímu znečištění a k menší produkci kalu, který musí být také zneškodněn. Navíc je EC schopna odstranit částice, které chemické srážení nemůže odstranit (Khandegar & Saroha, 2013). Úprava pH je v tomto procesu opravdu důležitá, jak se ukázalo hned v několika pracích. Pro lepší odstraňování těžkých kovů je preferováno pH, které se pohybuje okolo hodnoty 11 (Fu & Wang, 2011; Kurniawan et al., 2006). Po dosažení určitého pH, se kovové ionty změny na sraženinu při reakci se srážedlem, přičemž některé kovy by měly být redukovány nebo oxidovány na mocenství, aby byly vysráženy přímo. Metoda mění iontovou rovnováhu za vzniku rozpuštěných sraženin, které lze jednoduše oddělit sedimentací (Fu & Wang, 2011). Komplikací může být větší množství kalů, které nelze pořádně korigovat. Metoda je také méně účinná při velmi nízkých koncentracích těžkých kovů ve vodě (Chen et al., 2018).

### 1.4.4 Iontová výměna

Proces založený na reverzibilní výměně iontů mezi pevnou a kapalnou fází (Kurniawan et al., 2006). Tato procedura začíná iontově výměnnými reakcemi, poté se ionty těžkých kovů fyzikálně absorbují a mezi protiiontem a funkční skupinou se vytvoří komplex. Na konci procesu dochází k hydrataci na povrchu roztoku nebo pórů adsorbentu (Ferreira et al., 1999). Proces iontové výměny je ovlivněn řadou faktorů, jako je například pH, anionty, teplota

a počáteční koncentrace adsorbentu (Kang et al., 2004; Gode & Pehlivan, 2006). Při této metodě je hlavním nosičem pryskyřice, která odstraňuje ionty z elektrolytického roztoku a uvolňuje další ionty, podobného náboje v chemicky ekvivalentním množství. V rámci tohoto procesu může docházet k různým změnám ve struktuře pryskyřice (Vigneswaran et al., 2005; Rengaraj, Yeon & Moon, 2001). Pomocí pryskyřice je možné získávat cenné těžké kovy z anorganických odpadních vod, a to právě pomocí iontové výměny. Kov se izoluje v koncentrovanější formě pomocí eluce vhodnými činidly, hned po oddělení nanesené pryskyřice (Dąbrowski et al., 2004).

#### 1.4.5 Elektrochemické metody

Mezi elektrochemické metody patří především elektrolýza. Elektrolytické zpětné získávání je jednou z technologií používanou k odstraňování těžkých kovů z odpadních vod. Proces je založen na průchodu proudu vodným roztokem, který obsahuje kovy. Elektřina, která je využívána k vytvoření proudu v roztoku, je generována pohybem elektronů z jednoho prvku na druhý prvek. Zkráceně elektrochemický proces čištění odpadních vod obsahujících těžké kovy spočívá ve vysrážení těžkých kovů ve slabě kyselém nebo neutralizovaném katolytu. Mezi elektrochemické metody sloužící k čištění odpadní vody patří elektrokoagulace, elektroflotace a elektrooxidace (Shim et al., 2014). Elektrodestabilizace koloidů se nazývá koagulace a za použití hydroxidu k precipitaci se dostává na přijatelnou úroveň. Jedná se o nejběžnější metodu využívanou k precipitaci těžkých kovů. Tento proces funguje na elektrolytické oxidaci (Mollah et al., 2001). Konkrétně je koagulant generován *in situ*, pomocí právě zmiňované elektrolytické oxidace, kdy dochází k oxidaci vhodně zvolené anody. Nabitě kovové ionty jsou odstraněny z odpadní vody tím, že se nechají reagovat s aniontem. Hlavní výhodou procesu je, že dochází k snížené produkci kalu, není potřeba použití chemikálií a nevyžaduje složitou obsluhu (Aziz, Adlan & Ariffin, 2008). Problém se vyskytuje v likvidaci pevného odpadu bez možné regenerace kovu (Gunatilake, 2015).

#### 1.4.6 Koagulace/flokulace

Mezi nejstarší používané metody k odstranění rozpuštěných nečistot a suspendovaných částic patří už po mnoho století koagulace a flokulace. Tyto dvě metody jsou velmi jednoduché a levné v porovnání s jinými technikami používanými k odstraňování kontaminantů z odpadních vod. Na suspendovaných částicích je přítomný záporný náboj, který způsobuje, že se jednotlivé částice odpuzují. Odpudivá elektrostatická síla vede k tomu, že se v suspenzi nacházejí částice, které nevytváří shluky. K překonání tohoto problému se využívají koagulanty, které zvyšují účinné srážky mezi částicemi a snižují

odpudivé síly. V důsledku toho se tvoří velké množství vloček a aglomerátů, které lze odstranit použitím vhodných filtračních nebo sedimentačních procesů (Saleh, Mustaqeem & Khaled, 2022).

Koagulace probíhá ve třech jednoduchých krocích. Prve dochází k přidání koagulantů, což vede k druhému kroku, kdy dochází k destabilizaci částic a třetím krokem je aglomerace těchto částic. Koagulanty je možné rozdělit do tří kategorií, a to na syntetické polyelektrolyty, organické polymery a na anorganické elektrolyty. Mezi syntetické polyelektrolyty patří koagulanty složené z funkční skupiny kationtů a aniontů v uhlíkové kostře. Anorganické polymery zahrnují různé sloučeniny Fe a Al, jako je síran železnatý, chlorid hlinitý, chlorid železitý a síran hlinitý. Kromě těchto koagulantů lze použít také uhličitany hořčnaté a hašené vápno (Saleh, Mustaqeem & Khaled, 2022).

Při flokulačním procesu dochází k vysrážení částic, které se pak odstraní fyzikálními operacemi. To vede k odstranění kontaminantů z odpadních vod. Jako flokulační činidlo se využívají vysokomolekulární polymery. Díky těmto polymerům se částice shlukují a mění se na mikrovločky, což usnadňuje jejich odstranění. Oblíbenou metodou k odstraňování těžkých kovů z odpadních vod je kombinace flokulace a koagulace. Pivovarské kvasnice byly použity jako flokulant pro eliminaci  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  z uměle kontaminovaných odpadních vod a ukázaly velmi dobré výsledky odstranění kovů (de Santana et al., 2018). Také byla pozorována schopnost kvasinek jako flokulačního činidla zejména při odstraňování  $\text{Cu}^{2+}$  z vody, a to v práci od Soares et al. (2002). Zde byla také prokázána vysoká účinnost těchto kvasinek. Jiné zdroje také ukazují možnost využití elektrokoagulace a flokulace, a to v průmyslovém měřítku (Vepsäläinen & Sillanpää 2020).

#### **1.4.7 Membránové technologie**

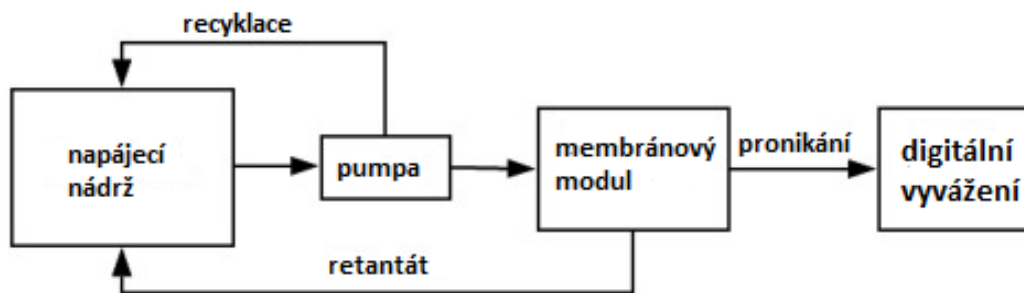
Membrány různých typů mohou být také použity k čištění odpadní vody. Na základě membránové vrstvy, lze tuto metodu rozdělit na membránu tvořenou porézním povrchem nebo tenkovrstvou membránu. Obecně se však v separačních procesech používají tři druhy membrán, které se nazývají kapalinové, tlakově řízené a hybridní membrány (Singh, 2014). Membrána je tedy selektivní vrstva, která ve většině případů obsahuje póry o určité velikosti, sloužící k odstranění různých velikostí polutantů (Gherasim & Mikulášek, 2014; Fane, Tang & Wang, 2011). Existují různé parametry, které mohou ovlivnit účinnost membrány. Nejdůležitějšími parametry jsou použité materiály, velikosti pórů a složení membrány (Koyuncu et al., 2015; Purkayastha, Mishra & Biswas, 2014). Zlepšením těchto parametrů se zvýší jejich účinnosti a separace bude více ekonomická (Mohammad et al., 2015).



Vzhledem k neustálé inovaci membrán, se tato metoda jeví stále více slibněji v rámci odstraňování těžkých kovů z odpadních vod a zlepšení míry regenerace vody díky své vysoké účinnosti a nízkým nákladům (Liu et al., 2007). Proto se i zvýšilo využití membránové technologie při úpravě pitné vody. Mezi membránové procesy patří mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza (Goh et al., 2020). Mikrofiltrace a ultrafiltrace slouží jako předúprava pro procesy nanofiltrace a reverzní osmózy. Některé z výhod membránového procesu jsou nízká spotřeba energie, vysoká účinnost a flexibilní design a instalace. Odsolování mořské vody, zpracování potravin, biotechnologie a lékařské aplikace jsou některé z procesů, kdy jsou využívány membrány (Cheryan, 1998).

#### 1.4.8 Ultrafiltrace

Ultrafiltrace je specializovaná membránová filtrační metoda, která vede k tvorbě produktu, v tomto případě vody, o vysoké čistotě a bez přítomnosti patogenního odpadu. Většina charakteristik ultrafiltrace je zcela podobná membránové filtraci, protože oba procesy fungují na principu semipermeabilní membrány. Membrány používané pro proces ultrafiltrace mohou být různých typů. Micelární vylepšená membrána může například filtrovat složité chemikálie, a to pomocí tlakově řízeného ultrafiltračního procesu (Bielska & Szymanowski, 2006). Micelární filtry i filtry na bázi povrchově aktivních látek patří mezi běžně používané filtry pro odstranění těžkých kovů z odpadních vod (Tortora et al., 2016). Kromě toho jsou i uměle vyrobené chemické membrány užitečné pro izolaci široké škály znečišťujících látek (Huang et al., 2015). Pomocí řízeného tlaku, který žene odpadní vodu přes ultrafiltrační membrány, je možné separovat specifické typy kontaminantů na základě použité membrány. Různý typ ultrafiltrační membrány může zachytit různé typy kontaminantů. Ultrafiltrační mechanismus je však běžně používán i v některých jiných zařízeních (Shahabadi a Reyhani, 2014). Zjednodušené schéma ultrafiltrace je možné vidět na **Obr. 4**.



**Obr. 4** Schematický diagram znázorňující běžné kroky procesu ultrafiltrace (Hussain, Paulraj & Nuzhat, 2022).

#### 1.4.8.1 Micelární ultrafiltrace (MEUF)

MEUF je membránová separační technika využívaná pro odstranění kovových iontů, anorganických sloučenin nebo organických polutantů z vodních toků. V tomto procesu se povrchově aktivní látky přidávají do vodného prostředí v úrovních rovných nebo vyšších, než je jejich kritická micelární koncentrace (CMC). Minimální koncentrace, při které dochází k micelizaci, se nazývá právě CMC. Při této konkrétní koncentraci se monomery povrchově aktivních látek sestaví a vytvoří agregáty, které se nazývají micely. Kovové ionty a organické sloučeniny mají tendenci být solubilizovány v micelách elektrostatickou nebo Van der Waalsovou silou. Roztok se pak filtruje přes membránu, která má vhodně zvolené póry. Micely obsahující solubilizované polutanty se zachytí a mohou být odstraněny (Christian et al., 1988). Obecně platí, že v MEUF, když se koncentrace povrchově aktivní látky zvyšuje až k CMC, tak retenční koeficient odstraňování kovů také roste (Klepac et al., 1991). MEUF má určité výhody, jako jsou nízké provozní náklady, vysoká účinnost odstraňování a schopnost čištění velkého objemu. Stručně řečeno, tato technika kombinuje vysokou selektivitu reverzní osmózy a vysoký tok ultrafiltrace. Díky těmto vlastnostem se MEUF používá k odstraňování těžkých kovů (Pramauro et al., 1992).

#### 1.4.9 Reverzní osmóza (RO)

RO je separační proces, který pomocí tlaku umožňuje průchod rozpouštědla membránou, která mezitím zadržuje soli a rozpuštěné látky. Používaný tlak převyšuje tlak osmotický, díky tomu může docházet k tomu, že rozpouštědlo prochází na druhou stranu semipermeabilní membrány. Jedná se o proces opačný běžné osmóze. Klasická osmóza je spontánní pohyb rozpouštědla z oblasti nízké koncentrace rozpuštěné látky do oblasti s vyšší koncentrací rozpuštěné látky. Membrány používané pro reverzní osmózu mají hustou bariérovou vrstvu v polymerní matici, kde dochází k většině separace. Většina semipermeabilních membrán je vytvořena tak, aby byl umožněn pouze průchod vody a zbylé složky, jako jsou soli a látky ve vodě rozpuštěné, byly touto membránou zachyceny. Tento proces vyžaduje, aby byl na stranu membrány s vyšší koncentrací vyvíjen vysoký tlak (Bakalár, Búgel & Gajdošová, 2009). Tato metoda umožňuje odstranění částic, jako jsou těžké kovy, soli, cukry, proteiny, částice, barviva a další složky. Tyto látky se pohybují kolem molekulové hmotnosti vyšší než 150–250 daltonů (Ghulam, 2007). Typické využití RO je při odsolování mořské vody, kdy sůl je zachycována na membráně, také se používá pro čištění vody pro laboratorní účely a k odstranění kontaminantů z odpadních vod

(Belkacem et al., 2008). RO je podobná běžným filtračním procesům, ale používá mnohem menší póry na membránách nebo těsnější filtry (Fazilet, 2000).

#### 1.4.10 Adsorpce

Adsorpce funguje na principu hromadění částic (adsorbát), které mohou být ve formě kapaliny nebo plynu, na pevný povrch (adsorbent). Adsorbát se na adsorbent váže pomocí mezimolekulárních přitažlivých sil, které mohou mít chemický nebo fyzikální charakter. Důležitou roli hraje počet pórů na povrchu adsorbentu, tento počet ovlivňuje kapacitu adsorpce. Nenasycené mezimolekulární síly také zvyšují možnost vazby rozpuštěné látky. Tato technika je považována za velmi užitečnou, lehce proveditelnou a efektivní (Saleh, 2018; Saleh & Ali, 2018). Navíc je možné následně provést jednoduchý způsob regenerace adsorbentů desorpčním procesem, který je reverzibilní vůči adsorpčnímu procesu. Používá se zejména k odstranění znečišťujících látek přítomných ve velmi nízkých koncentracích. Množství produkovaného kalu je nízké a není nutné žádné další nakládání s odpady. Tato metoda je ekonomicky výhodná a snadno použitelná (Saleh, 2016; Saleh, 2020; Bin-Dahman & Saleh, 2020). Proces adsorpce látky na adsorbent lze rozdělit do tří kroků. Prvním krokem je pohyb adsorbátu z roztoku do adsorbentu. Následuje adsorpce adsorbátu na adsorbentu a ve třetím kroku jeho pohyb na povrchu adsorbentu (Saleh, 2020).

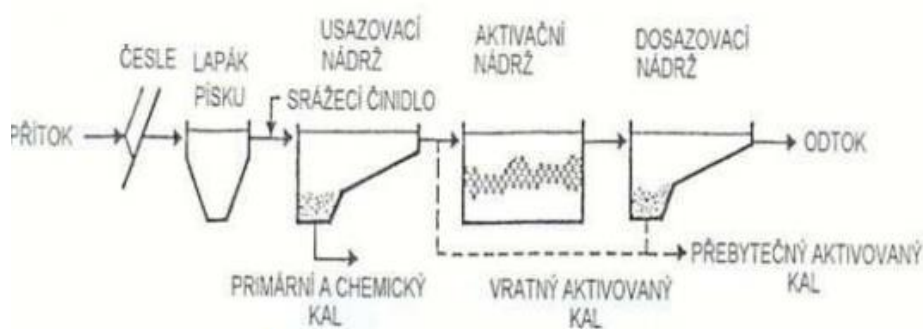
### 1.5 Úprava odpadních vod na území České republiky

Úprava odpadních vod v České republice se řídí technickou normou. Norma nese název “Zneškodňování odpadních vod z povrchových úprav kovů a plastů” a stanovuje zásady pro navrhování výstavby a provozu zařízení pro zneškodňování odpadních vod z povrchových úprav kovů a plastů, případně dalších materiálů (ČSN 75 6505, 1991). Touto normou se řídí každá úpravna znečištěných vod v České republice, tudíž i tato práce. Zde se nachází všechny dostupné procesy pro úpravu vod, které jsou povoleny na území České republiky, a které jsou doporučeny k odstranění těžkých kovů. Uvedena jsou zde i kritéria, které musí splňovat čistička odpadních vod (ČOV), aby byla způsobilá provozu.

#### 1.5.1 Zneškodnění odpadních vod na ČOV

Neutralizační stanice nebo také ČOV je komplexem zařízení, které se používají k zneškodnění odpadních vod. Schéma ČOV je možné vidět na **Obr. 5**. Zde dochází k vymíchávání vod z povrchové úpravy včetně separace, a také k dočištění odpadních vod nebo následně úpravě kalu, vzniklého právě při vymíchávání odpadní vody. Jedná se o uzavřený okruh, který se využívá k recyklování buď všech nebo jen některé složky v odpadních vodách a umožňuje opětovné použití odpadní vody.

Neutralizačně-srážecí proces je souhrnem procesů, které vedou k odstranění toxických a ostatních nebezpečných látek z odpadní vody z povrchových úprav. Tyto procesy jsou založeny na úpravě redoxního potenciálu, hodnoty pH, koagulaci, flokulaci, na srážení, na sedimentaci a na sorpci. Poté dojde k dočištění odpadní vody, kde se odstraní zbytkový obsah nebezpečných látek. Tyto procesy jsou založeny na principech filtrace, selektivní výměně iontů a na adsorpci. Procesů existuje však mnohem více, zde jsou vypsány pouze nejvíce využívané (ČSN 75 6505, 1991).



**Obr. 5** Obecné schéma ČOV (Járová, 2017).

Podle přítoku a odtoku vody rozlišujeme odstavný a průtočný způsob čištění odpadních vod, kdy odstavný způsob má přerušovaný přítok a odtok vody a průtočný má současný přítok i odtok vody při zneškodňování odpadní vody (ČSN 75 6505, 1991).

### 1.5.2 Typy nádrží využívané k vymíchávání odpadních vod

První nádrží je nádrž akumulární, kde dochází k zachycení surové odpadní vody z průmyslové výroby. Zde dochází pouze k hromadění odpadní vody. Druhou nádrží je nádrž reakční. V této nádrži dochází k vymíchávání a odstraňování daného druhu odpadní vody. Využívá se zde změny pH, redoxního potenciálu a následného přidání flokulantu za účelem koagulace. Další částí neutralizační stanice je sedimentační nádrž, která slouží k separaci vzniklého kalu gravitačními silami. Kal se potom uchovává v kalové nádrži před konečnou likvidací.

Poté musí dojít k změření množství látek v odpadních vodách, aby mohlo dojít k následnému vypouštění vody do kanalizace. Je důležité, aby procesy, z kterých tato odpadní voda vzniká, byly dobře optimalizovány a lázně obsahovaly nejmenší možné hodnoty těžkých kovů a jiných škodlivých látek. Toho lze dosáhnout několika způsoby, například snížením výnosu lázní do oplachových vod, úspornějším a účinnějším typem

oplachové techniky, občasným a pravidelným mechanickým čištěním a podobně (ČSN 75 6505, 1991).

### **1.5.2.1 Průmyslová ČOV**

Průmyslové čištění odpadních vod je definováno jako proces používaný k čištění odpadních vod produkovaných téměř jakýmkoli průmyslovým odvětvím. Zkráceně se jedná o jakoukoliv odpadní vodu, která byla kontaminována průmyslovou nebo chemickou činností. Průmysl zpracovává vodu za účelem vypouštění vody do sanitární kanalizace, přímo do životního prostředí nebo za účelem opětovného použití. Recyklace vody totiž může poskytnout velké množství vody k dalšímu použití. Tento proces je známý jako předčištění. Musí k němu dojít předtím, než je voda dále čištěna centrálními ČOV, což je dáno řadou místních předpisů a norem, které musí průmysl splňovat v rámci vypouštění vod do kanalizace. Průmyslové odpadní vody jsou často velmi znečištěné, proto je nutné je čistit několika způsoby. Dělí se proto do tří sekcí: Primární čištění, sekundární čištění a terciární čištění (Liqtech, Industrial Wastewater Treatment, 2016).

### **1.5.2.2 Primární čištění**

Toto čištění obecně slouží k odstranění větších částic. Jedná se o první krok vedoucí k odstranění nebezpečných kontaminantů z odpadních vod. Tento proces zahrnuje sedimentaci pevného odpadu ve vodě, což znamená, že pevné látky ve vodě buď plavou nahoru, nebo se usazují na dně. To se provádí po odfiltrování větších nečistot, které se nachází ve vodě. Odpadní voda prochází několika nádržemi a filtry, které oddělují vodu od nečistot. Zbývající kal je pak přiváděn do různých skladovacích míst k dalšímu zpracování (Liqtech, Industrial Wastewater Treatment, 2016).

### **1.5.2.3 Sekundární čištění**

Druhým krokem vedoucím k odstranění nečistot z odpadních vod je sekundární čištění. Zde dochází k odstranění rozpustné organické hmoty a většího množství suspendovaných pevných látek, které unikají primárnímu čištění. Tento proces je založen na běžných biologických procesech, jako je biofiltrace, která využívá biofiltry, pískové filtry, keramické filtry a další typy filtrů, které zajistí odstranění menších usazenin z průmyslových odpadních vod. Další sekundární léčebnou metodou je provzdušňování. Tento proces zahrnuje smíchání odpadní vody s roztokem mikroorganismů (Liqtech, Industrial Wastewater Treatment, 2016).

#### 1.5.2.4 Terciární čištění

Pokud je čištěná voda citlivá vůči účinkům znečištění a mohla by stále obsahovat nebezpečné látky i po provedení sekundárního čištění, tak může být odpadní voda dále čištěna terciárními procesy, kterými mohou být: keramická membránová filtrace, chemické srážení, aktivní uhlí nebo pískové filtry. Terciární čištění většinou slouží k odstraňování fosfátů a dusičnanů z odpadních vod (Liqtech, Industrial Wastewater Treatment, 2016).

#### 1.5.3 Postupy zneškodňování odpadních vod podle druhu

Každý krok vedoucí k odstranění kontaminantů musí být náležitě dodržen. Musí dojít k odstranění nebezpečných látek a nesmí dojít ke vzniku vedlejších produktů, v důsledku přidání nesprávné chemikálie.

##### 1.5.3.1 Kyanidová odpadní voda

Kyanidové odpadní vody se nejčastěji vymíchávají pomocí oxidačních postupů. Mezi oxidační postupy využívané v tomto procesu patří například oxidace manganistanem, elektrolyticky, ozónem a alkalickou chlorací. Při alkalické chloraci dochází k reakci ve dvou stupních. Aby byly nebezpečné látky zneškodněny a nebylo ohroženo lidské zdraví, tak postačí reakce prvního stupně. Při této reakci dojde k rozložení kyanidů (CN) na kyanatany.



Dobré je koncentrované odpadní vody láně dávkovat do oplachových vod, aby došlo k naředění a proces vymíchání byl jednodušší. Proto je dobré mít dobře nastavené oplachy. CN je vysoce toxický pro člověka a vodní organismy, způsobuje dušení (Dursun, Çalik & Aksu, 1999). Jedná se totiž to silný inhibitor dýchání, a to kvůli své extrémní toxicitě vůči cytochromoxidáze a těsné vazbě na terminální oxidázu (Porter, Drozd & Linton, 1983). Při krátkodobé expozici způsobuje CN zrychlené dýchání, třes a další neurologické účinky. Dlouhodobá expozice kyanidu způsobuje účinky na štítnou žlázu, úbytek hmotnosti, poškození nervů a může vést ke smrti (Dash, Balomajumder & Kumar, 2009). Kontakt pokožky s kapalinami obsahujícími CN může způsobit podráždění a opruzeniny. Přítomnost CN v odpadních vodách může dosáhnout značných koncentrací a vyskytuje se jak přirozeně (biogeny rostlin a mikroorganismů), tak z lidských činností, jako je především galvanické pokovování, které je i tématem této práce. (Campos, Pereira & Roseiro, 2006). Důvodem používání CN v galvanickém průmyslu je jeho silná afinita ke kovovým iontům. Proto je to vhodná látka pro pokovování, která se v těchto procesech navíc používá ve velkých objemech (Young & Jordan, 1995). CN sloučeniny přítomné v odpadních vodách se mohou

vyskytovat jako jednoduché, složité CN, kyanáty a nitrily. Obecně je lze klasifikovat jako celkový CN, CN disociovatelný slabou kyselinou a volný CN (Zheng et al., 2003; Ebbs, 2004; Desai & Ramakrishna, 1998). Mezi nejtoxičtější formy CN patří volná CN, který zahrnuje vysoce nebezpečný kyanovodík. Kyanovodík může být obsažen buď v plynném nebo kapalném stavu (Young & Jordan, 1995). V přítomnosti kovových iontů, jako je Ni, Cu, Zn a kyanid železa tvoří komplexní sloučeniny s různou toxicitou a stabilitou (Dursun, Çalik & Aksu, 1999; Patil & Paknikar, 2000). Komplexy CN s kovem jsou sice méně toxické, ale jejich disociací se následně uvolňuje volný CN a kation kovu, kdy obě látky jsou v těchto formách toxické (Desai & Ramakrishna, 1998). Stabilita CN solí a komplexů je závislá na pH. Aby nedošlo ke vzniku kyanovodíku a ohrožení životního prostředí, je dobré tyto látky držet v alkalické oblasti. Dobrou variantou je oxidace CN na kyanát. Kyanát je méně toxický než HCN a snadno hydrolyzuje na amoniak a oxid uhličitý (Ebbs, 2004; Patil & Paknikar, 2000).

Byla zkoumána metoda pro odstranění CN komplexů s kovy, za použití granulovaného aktivního uhlí (GAC). GAC bylo použito jako adsorbent. Tento adsorbent by měl velmi dobře vázat zmiňované CN komplexy kovů. Pozorovali se různé parametry, které by tento proces mohly ovlivňovat. Bylo zjištěno, že optimální pH CN sodíku je 9, pro zinek 7 a pro železo 5. Nejlepší teplota se jevila při 25–35 °C. Procento odstranění CN sloučenin se zvýšilo se zvýšením koncentrace adsorbentu. Specifický příjem se však nezvýšil při koncentraci adsorbentu nad 20–25 g/l. Proto 20 g/l bylo považováno za optimální dávku adsorbentu. Vyšší účinnosti odstraňování bylo dosaženo u CN kovů ve srovnání s CN sodným za optimálních podmínek (Dash, Balomajumder & Kumar, 2009). To znamená, že tato metoda by mohla být vhodná pro odstraňování kovových komplexů CN z odpadních vod. Navíc granulovaný uhlík je nejpoužívanějším adsorbentem nejen pro CN, protože má dobrou kapacitu pro adsorpci anorganických i organických molekul. GAC má typickou porézní strukturu sestávající ze sítě vzájemně propojených makropórů a mezopórů, které poskytují dobrou kapacitu pro adsorpci díky svému velkému povrchu (Hanaki, Saito, & Matsuo, 1997). Je známo, že GAC je účinné při oxidaci CN, působí jako katalyzátor oxidace CN (McKay & Bino, 1987). Metoda vyžaduje probublávání roztoku vzduchem nebo kyslíkem. CN se v přítomnosti GAC oxiduje na kyanát, toho lze využít při čištění odpadních vod (Adams, 1994).

### 1.5.3.2 Chromové odpadní vody

Odpadní vody, které obsahují šestimocný Cr jsou zneškodňovány pomocí redukce vhodným redukčním činidlem. Jako vhodná redukční činidla je možné použít siřičitan sodný a oxid siřičitý. Tyto redukční činidla redukuje šestimocný Cr na trojmocný a ten se posléze v alkalickém prostředí vysráží jako hydroxid chromitý. Pro správný průběh reakce je důležité dodržet správné hodnoty pH, aby k vysrážení došlo. Odpadní voda z průmyslu používajícího chrom představuje vážné ohrožení životního, proto se musí dbát na jeho důsledné čištění. Existuje mnoho metod, jak odstranit Cr z odpadní vody, a to pomocí fyzikálních, chemických a biologických metod. Biologické metody však nejsou v tomto případě často používané (Goswami & Mazumder, 2015). V současné době se pro odstraňování Cr z odpadních vod používají chemické srážecí metody, které vedou k tvorbě pevných odpadů obsahujících Cr. Bylo zkoumáno odstranění Cr z odpadních vod z koželužen, prováděno pomocí hojně dostupné hnědé mořské řasy *Sargassum wightii*. Simulovaný chromový roztok byl použit pro standardizaci experimentálních zkoušek. Byly studovány různé faktory ovlivňující navázání Cr, jmenovitě množství mořských řas, koncentrace Cr, pH odpadních vod a doba čištění. Chemická modifikace mořských řas předúpravou kyselinou sírovou, chloridem hořečnatým a chloridem vápenatým prokázala zlepšený příjem Cr. Jako ideální podmínky byly při pH 3,5–3,8 po dobu 6 hodin a poskytly maximální absorpci Cr, a to 83 % (Aravindhhan et al., 2004).

### 1.5.3.3 Alkalické a kyselé odpadní vody

Na zneškodnění alkalických a kyselých odpadních vod se používá neutralizace a srážení. Je potřeba upravit hodnotu pH na takovou, kterou se dosáhne nejmenší zbytkové koncentrace iontů kovů ve vyčištěné vodě. To se odvíjí od složení odpadní vody. Také lze použít speciální elektrolytické metody. Po úpravě pH se dále využívají neutralizačně-srážecí postupy. Tyto postupy musí být navrženy tak, aby byl omezen negativní vliv případné vyšší solnosti a komplexotvorných látek. Je tak důležité uvažovat nad účelností segregace odpadních vod, které obsahují jednotlivé druhy kovů. Neutralizačně-srážecí proces musí být dostatečně dlouhý, aby došlo k účinnému vysrážení jednotlivých kovů.

Při vymíchávání alkalické a kyselé odpadní vody je dobrá jejich kombinace, protože dojde k neutralizaci a pH se nemusí dále upravovat. Neutralizuje se na hodnoty pohybující se kolem 8 až 8,5 (ČSN 75 6505, 1991).

Alkalická odpadní voda se skládá z organických sloučenin, jejichž chemická spotřeba kyslíku (CHSK) se pohybuje od desítek tisíc až po více než 100 000 mg/l.



Jelikož tento fakt komplikuje vymíchávání těchto odpadních vod, je dobré tyto vody kombinovat s kyselými, aby došlo k neutralizaci. Pokud by mělo dojít k vymíchání samotné alkalické odpadní vody, je dobré použít přírodní bentonit (BT). BT obsahující četné organické sloučeniny je kalcinován v inertní atmosféře za účelem přípravy kompozitu BT/uhlík (BTCC). Takový adsorpčně-kalcinační proces lze opakovat devětkrát, bez toho, aniž by se snížil adsorpční účinek. BTCC má nepravidelné vločkovité struktury. Adsorbenty lze recyklovat, aby se vypořádaly s alkalickou odpadní vodou a snížily hodnotu CHSK alkalické odpadní vody. Účinnost odstranění CHSK bylo 91 % po devítinásobné recyklaci. Tento proces realizoval princip „použití odpadu k úpravě odpadu“ a získal vynikající recyklovatelný adsorpční materiál pro čištění organických odpadních vod (Liang et al., 2017).

Kyselá odpadní voda byla například neutralizována kalcinovaným Mg/Al s hydroxidem (Mg/Al-CLDH) a tím mělo dojít k odstranění kontaminantů, jakou jsou například těžké kovy. Princip této metody funguje na uvolňování LDH z Mg/Al-CLDH a produkci OH k neutralizaci kyselého pH. Těžké kovy byly pak odstraněny srážecí reakcí (Laipan et al., 2018).

#### **1.5.3.4 Odpadní vody s obsahem komplexotvorných látek**

Zneškodňování takových látek je posuzováno podle požadavku na stupeň odstranění komplexotvorných látek ve vypouštěných odpadních vodách. Pokud odpadní vody s toxickými kovy obsahují komplexotvorné látky v nepřijatelném měřítku, tak se musí zneškodňovat speciálními metodami, jako je například sulfidové srážení.

Srážení sulfidů kovů patří mezi jednu z nejdůležitějších metod při hydrometalurgické úpravě rud a odpadních vod. Stejně jako pro odstraňování těžkých kovů z odpadních vod se pro srážení sulfidů používá OH. Použití OH přináší určité výhody, včetně nižší rozpustnosti sraženin sulfidu kovů, reakční rychlost, větší selektivitu odstraňování kovů a potenciál pro opětovné použití sulfidu. Tato metoda není tolik používána, a to především z obavy z toxicity a korozivnosti přebytečného sulfidu (Veeken et al., 2003). Srážení sulfidů lze provést buď pomocí pevných (sulfid železnatý, sulfid vápenatý), vodných (sulfid sodný, hydrogensulfid sodný) nebo plynných zdrojů sulfidu (sirovodík). Při přípravě nanokrystalů se používá řada zdrojů sulfidů, včetně thiomocoviny, thioacetamidu, polyfenylensulfidu a sirouhlíku (Lewis, 2010).

### 1.5.3.5 Odpadní vody se specifickým znečištěním

Tyto odpadní vody se zneškodňují pomocí postupů modelových testů, které jsou ověřené. Typ modelového testu záleží na charakteru znečišťující složky.

K dočištění odpadních vod po neutralizačně-srážecím procesu může být použito několik postupů, jakými je například tlaková mechanická filtrace, koagulačně-sorpční postup, sorpce na aktivním uhlí, výměna iontů na selektivních ionexech (ČSN 75 6505, 1991).

### 1.5.3.6 Separace kalu a kalové hospodářství

Kal je zachycován obvykle v průtočných nebo odstavných usazovacích nádržích. Nádrže na kal musí být vytvořeny tak, aby došlo k sedimentaci i menších částic kalu a mohlo tak dojít k snadnému a spolehlivému odpouštění odsazené vody.

Při použití mnoha metod vedoucích k odstraňování kontaminantů z odpadních vod vzniká kal. Ten představuje velký problém pro ČOV, protože se jedná o další složky, které musí být náležitě zlikvidovány. Existuje řada technologií, které umožňují likvidaci kalu za přijatelných ekonomických a ekologických okolnostech. Nejsnadnější způsobem je předcházení tvorby kalu pomocí několika strategií založených na různých mechanismech, jako je udržovací metabolismus a predace na bakteriích. Použití jakékoli strategie pro snížení produkce kalu může mít dopad na mikrobiální komunitu v procesech biologického čištění odpadních vod. To může mít za následek ovlivnění kvality čištěné odpadní vody (Wei et al., 2003).

### 1.5.4 Současnost čištění odpadních vod

V současných technologiích čištění odpadních vod se používá jak chemické, tak biologické čištění. Chemické čištění je používáno déle, ale problém se vznikajícím sekundárním znečištěním vede k upřednostňování biologického čištění. Chemické čištění je nyní považováno za terciární čištění. Mezi nejčastěji používané procesy chemického čištění patří chemické srážení, neutralizace, adsorpce, dezinfekce a iontová výměna (Samer, 2015).

## 1.6 Technologie odstraňování fosfátů z vod

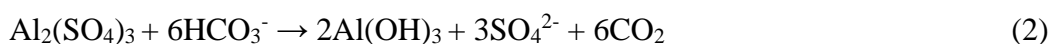
V této části budou představeny fosfátové vody a jejich odstranění. Tyto vody zde dostanou větší prostor, protože v odpadních vodách z galvanického průmyslu hrají významnou roli. Mají kyselý charakter, a jak je ve výsledcích i teoretické části několikrát zmíněno, pH je jedním z nejdůležitějších faktorů při průběhu vymíchávání. Fosfátové vody jsou tak hlavním důvodem, proč je třeba použít hodně vápna ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), které nám umožní odstranit kovy z odpadních vod. Tomu se tak děje až při pH, které se pohybuje kolem hodnot 8,5.

V současné době existuje celá řada způsobů, jakými je možné odstranit fosfáty z odpadních vod. Lze je odstranit jak pomocí chemických, fyzikálních, tak biologických metod. Tyto jednotlivé metody lze kombinovat, obzvláště fyzikálně-chemických metod je mnoho a jsou rozmanité. Chemické metody mají nevýhodu, že při použití koagulantů a jiných chemikálií se vytváří sekundární znečištění. Využití sorbentů vyžaduje důkladnou předúpravu kapaliny, protože přítomnost suspenzních nečistot a dalších znečišťujících látek ve vodě má tendenci ohrozit sorpční kapacitu materiálů, a to opět činí procesy čištění složitějšími a nákladnějšími. V posledních letech se začala používat metoda biologická, která dokáže odstranit fosfor do požadovaných koncentrací, včetně velmi nízkých koncentrací. Avšak ve většině případů se nepodaří odstranit fosforečnany z odpadních vod až do regulované minimální koncentrační hranice pro vodu pro chov ryb. V praxi se používají různé kombinace biologického procesu s chemickým srážením (Ruzhitskaya & Gogina, 2017).

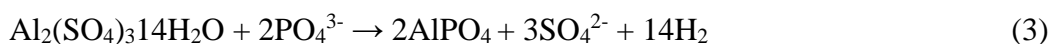
### 1.6.1 Chemické a fyzikálně-chemické metody čištění odpadních vod vedoucí k odstranění sloučenin fosforu

Pro odstranění fosforu z odpadních vod se v současné době využívá především chemické srážení, a to kvůli nízké ceně. Navíc je tato metoda snadno automatizovatelná a používá se v průmyslových závodech i větších rozměrech. Během chemického čištění odpadních vod interagují ionty činidel s rozpustnými solemi kyseliny ortofosforečné, čímž se vytváří vysoce dispergovaný koloidní fosfátový sediment. Chemické látky adsorbují také některé organické sloučeniny obsahující fosfor. Jako činidla se nejčastěji používají soli dvou a třímocných kovů. V praxi se při čištění odpadních vod široce používají koagulanty, jako jsou soli hliníku, Fe a také  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Přidání síranu hlinitého do odpadní vody v přítomnosti alkálie vyvolá následující reakci:



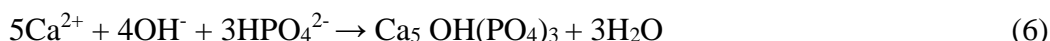
Dále dochází v přítomnosti fosfátů k následující reakci:



Tyto dvě reakce mezi sebou soutěží o hliníkové ionty, vzniklé přidáním činidla síranu hlinitého. Vločky sedimentu hydroxidu hlinitého absorbují fosforečnany hlinité a koloidní částice pevných nečistot, čímž pomáhají odstraňovat fosfor a tím čistí odpadní vodu. Když se jako koagulant použijí soli trojmocného Fe, dojde k následující reakci:



Částice fosforečnanu železitého ( $\text{FePO}_4$ ) v sedimentu mají koloidní velikosti, a proto je nutné přidat přebytek železitých iontů v takovém množství, které je dostatečné k výrobě hydroxidu železa. Sediment hydroxidu železa zachycuje částice  $\text{FePO}_4$  a další pevné částice obsažené v odpadních vodách. Kromě toho funguje jako adsorbent vůči jiným sloučeninám obsahujícím fosfor. Vločkovitý sediment hydroxidu železitého se obtížně vysráží a často je třeba použít organické polymery, aby se vytvořila čirá supernatantová voda. Použití  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  jako koagulantu zahrnuje následující reakce:



$\text{Ca}(\text{OH})_2$  interaguje s hydrogenuhličitanovými ionty odpadních vod za vzniku uhličitanu vápenatého. Navíc  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  reaguje s fosforečnany (Han et al., 2016). Ortofosforečnan se vysráží vápenatými ionty a produkuje oxyapatit vápenatý, zatímco polyfosforečnany se odstraňují adsorpcí na předem vytvořené částice oxyapatitu vápenatého. S rostoucím pH, rozpustnost oxyapatitu vápenatého rychle klesá a zlepšuje se odstraňování fosforu. Prakticky všechny ortofosfáty se vysrážejí při  $\text{pH} > 9,5$ . Při  $\text{pH} < 9,5$  se fosfor adsorbuje na uhličitan vápenatý (Yang et al., 2017).

### 1.6.2 Biologické metody vedoucí k odstranění sloučenin fosforu z odpadních vod

Biologické metody, které zajišťují nejlepší odstranění fosforu, jsou velmi zajímavé, protože pomáhají maximalizovat biologický potenciál aktivovaného kalu. Proces klasického biologického čištění odstraňuje pouze 20–40 % fosforu. Odstranění fosforu lze maximalizovat na 50 % zvýšením množství použitého kalu, ale to nestačí, protože k dosažení úrovně minimální přípustné koncentrace musí být odstraněno až 95 % fosforečnanů. V současné době je k dispozici celá řada technologií pro biologické odstraňování fosforu, konkrétně: PhoStrip, A/O (anaerobní–oxický), EASC (proces anaerobního kalu) a další technologie (Kapagiannidis, Zafiriadis & Aivasidis, 2009).

## 1.7 ČOV a problémy s ní spojené

Hlavním cílem ČOV je odstraňovat z odpadních vod patogeny, nepotřebné živiny, organické látky a další znečišťující látky, které dělají vodu znečištěnou. Takové látky se všeobecně nazývají kontaminanty. Kontaminanty lze na ČOV odstranit řadou způsobů, které byly uvedeny výše. Záleží, jak je ČOV založena a na jakém principu funguje. Poté co jsou kontaminanty odstraněny z odpadní vody na požadovanou hodnotu, tak se taková voda může vypouštět do kanalizace, popřípadě jiných přijímacích zařízení. Dobré je říci, že většina ČOV se liší a jsou specifické pro konkrétní odpadní vody. Problémem vznikajícím na ČOV

je, že ne vždy se podaří odstranit všechny kontaminanty, a téměř vždy zůstane ve vypouštěné vodě zbytková látka, která by se postupně mohla kumulovat. Aby se porozumělo závažnosti a rozsahu dopadu vypouštění vyčištěných odpadních vod z ČOV do řek a jezer, a také aby se identifikovali příležitosti ke zlepšení řízení, jsou vyžadovány podrobné informace o ČOV, včetně jejich explicitních geoprostorových umístění. To může pomoci pro identifikaci ovlivněné vodní plochy, která se nachází v okolí. Dalšími věci, které je potřeba brát v potaz je obsluha, která práci na ČOV vykonává, průtok odpadních vod a úroveň čištění zpracované odpadní vody. Tyto charakteristiky jsou zvláště důležité pro vyhodnocení čistoty vody a množství zbytkových kontaminantů, které by ještě mohly být ve vodě obsaženy (Macedo et al., 2022).

ČOV se snaží zaměřit především na dosažení environmentálních cílů než na dosažení cílů ekonomických. Průmyslová výroba však klade důraz i na ekonomickou část. Odstraňování znečišťujících látek z odpadních vod s sebou nese spotřebu energie, používání chemikálií a úpravu přebytečných kalů, což jsou provozní náklady, které nelze kompenzovat ekonomicky ziskovými produkty. Kromě toho provoz ČOV zahrnuje dopady na životní prostředí, jako jsou přímé emise skleníkových plynů z biologických procesů, nepřímé emise skleníkových plynů z využívání energie (elektrina a vytápění) a kalů ukládaných do půdy a v poslední řadě toxicita chemikálií (Meneses et al., 2015; Meneses, Concepción & Vilanova, 2016). Proto i efektivita odstraňování kontaminantů je hlavním cílem provozu ČOV. Proto je dobré zvážit vhodné hospodaření se zdroji a také zamezovat úniku zbytečných emisí do ovzduší a půdy (Barbu, Santin & Vilanova, 2018). V posledních pěti letech došlo k výrazným pokrokům, co se týče řízení procesů a analýzy dat, které jsou tvořeny v programech na ČOV. Správné posouzení dat by mohlo přinést průmyslu hned několik příležitostí, v rámci čištění odpadních vod. Mohlo by dojít nejen ke zlepšení provozu, ale i k snížení nákladů, a to o nemalé procenta. Velké množství dat vznikajících na ČOV jsou však široce nevyužita, z hlavní části kvůli pracovní síle, která postrádá základní znalosti vědy o datech potřebné k úplné analýze jedinečných charakteristik ČOV. Procesy čištění odpadních vod vykazují nelineární a nestacionární chování, které je velmi obtížné modelovat pomocí primárních principů. Tyto fakta musí být zváženy při implementaci metod založených na datech (Newhart et al., 2019).

## **1.8 Možné úpravy linek k snížení těžkých kovů v odpadních vodách**

Je potřeba linky sledovat a zjistit, kdy dochází k nejvyššímu nárůstu kovů v odpadních vodách na ČOV. Úpravy linek a nastavování parametrů je důležitý proces, který netrvá

chvíli. Zde jsou uvedeny možnosti, které byly námi testovány a snižují hodnoty těžkých kovů v odpadních vodách.

### **1.8.1 Metoda kaskádových oplachů**

Touto metodou se myslí fakt, že při průchodu pásku z elektrolytického nanášení Cu, prochází pásek přes systém pěti oplachů z vody z vodovodního řádu a jedním oplachem demineralizovanou (demi) H<sub>2</sub>O, která se vyrábí na ČOV. Kaskádový oplach je dále použit na dopuštění hladiny elektrolytické lázně a během dopuštění lázně se ředí oplach na další pozicích (od nejčistějšího po nejspínavější).

### **1.8.2 Galvanické vany**

Galvanické vany jsou vyrobeny z polypropylenu, proto nehrozí velká ztráta díky teplotě samotné lázně. Vany mají svoje sklopná víka, která jsou konstruovaná s odtokovými lištami, které brání výnosu lázně z vany ven. Všechny lázně jsou kontrolovány analytickým rozbořem, který provádí určená osoba v chemické laboratoři.

### **1.8.3 Snížení obsahu nebezpečných látek v OV**

Galvanické vany jsou opatřeny filtračním zařízením na bázi filtračních patron, přes které lázeň filtruje 24 h denně. Tím dochází ke snížení nebezpečných látek v odpadních vodách, které by mohly v lázni vzniknout (uhličitany). Další prevencí je velký přínos ionexových výměníků, které na sobě zachytávají zbytkové množství těžkých kovů, které se nevysrážely během neutralizačního procesu.

### **1.8.4 Optimalizace nastavení linek**

Pokud jsou parametry linek nastaveny dobře, nevzniká žádný další zbytečný odpad, který by byl spojen se špatným nastavením dávkování chemie, kdy by do linky šlo například moc mědi a z linky by tak odcházela odpadní voda obsahující více tohoto prvku nebo například kolik metrů surového plechu bude potáhnuto za hodinu, protože se zvyšující rychlostí linky vzniká i více odpadní vody skrze oplachy. Proto je dobré mít parametry linky nastaveny správně a každý den měřit hodnoty v pokovovací lázni a měnit podle toho dávkování chemie.

## 2 ANALYTICKÉ STANOVENÍ

### 2.1 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

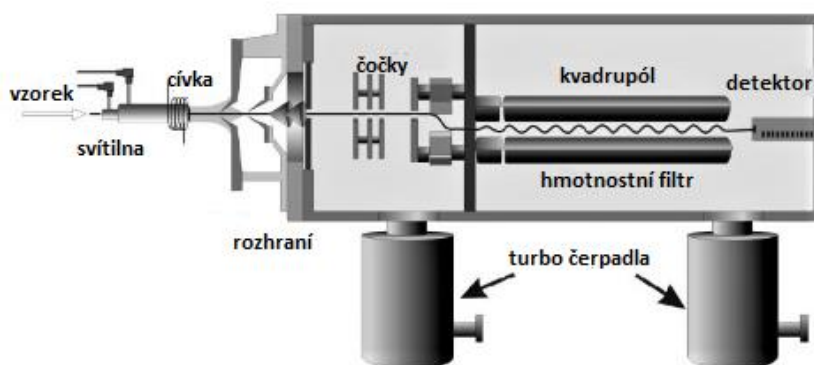
Spektrometrie patří mezi poměrně starší metody. První spektrometry s použitím plamenových a pecních atomizérů, byly vyvinuty už v 70. letech 20. století. Atomové absorpční spektrometrie umožňuje stanovení více prvků (Ferreira et al., 2018).

AAS je jednou z nejčastěji používaných technik pro analytické účely (Welz et al., 2005). Tato metoda je používána v mnoha odvětvích, jako je například vědecký výzkum v laboratořích, potravinářský, farmaceutický a ropný průmysl, ale je také používán i v dalších odvětvích (Kroukamp, Wondimu & Forbes, 2016). V této metodě může být využito tří různých atomizačních procesů. Jedná se o plamenovou atomovou absorpční spektrometrii (FAAS), elektrotermickou atomizační atomovou absorpční spektrometrii (ETAAS; Leopold et al., 2016) a o atomová absorpční spektrometrii pro vytváření chemických par (CVG-AAS; Reis et al., 2016). Každá metoda má své výhody a nevýhody. FAAS je nejjednodušší a nejrozšířenější metoda, i když citlivost je v porovnání s ostatními zmiňovanými procesy nejmenší. ETAAS patří také k často používané metodě, protože umožňuje přímou analýzu pevných vzorků, což je obrovskou výhodou, a navíc má vyšší citlivost než FAAS. U této metody je důležité nastavení teplotního programu a správná volba chemického modifikátoru (Welz et al., 2005; Welz et al., 2014). Chemické modifikátory jsou obecně pufrы, které jsou podobné chemickému prostředí vodných standardů a vzorků. Používají ke změně termochemických vlastností jak analytu, tak matrice vzorku, zabraňují tak ztrátě analytu převedením na méně těkavou formu a snižují interferenci (Lajunen & Perämäki, 2004). CVG-AAS má vynikající citlivost, ale v minulosti byla tato metoda omezena pouze na některé prvky, jako je As, Se, Cd, Pb a jiné. V současné době došlo k mnoha úpravám, které umožňují rozšíření použitelnosti této techniky pro stanovení dalších chemických prvků (D'Ulivo, 2016). Při použití studené páry je použití omezené pro stanovení Cd. Má však vynikající citlivost a je jednou z nejvíce doporučovaných metodik pro stanovení Hg (Silva et al., 2014). Výběr ideální techniky však závisí na chemické povaze analytu a jeho obsahu ve vzorku. Také záleží na jeho fyzikálním stavu. Přímé stanovení analytů v pevných vzorcích pomocí atomové absorpční spektrometrie vyžaduje specifické přístrojové vybavení a je mnohem složitější, na rozdíl od kapalných vzorků (Welz et al., 2005; Kroukamp, Wondimu & Forbes).

## 2.2 Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

ICP-MS je analytická technika, kterou lze použít k měření prvků, které se nacházejí v roztocích ve stopových koncentracích. Přestože některé laboratoře stále používají starší techniky, jako je atomová absorpce a atomová emise, došlo k pomalému posunu směrem k ICP-MS, zejména v posledním desetiletí (Wilschefski & Baxter, 2019).

Z laboratorního hlediska je asi nejvýznamnější výhodou ICP-MS jeho schopnost měřit více prvků zároveň. To je výhodou oproti atomové absorpční spektrometrii s plamenem či grafitovou pecí. Tam je lampa specifická pro omezený počet prvků, proto lze měřit pouze jeden nebo pouze pár prvků najednou. Ve spojení s krátkou dobou analýzy a jednoduchou přípravou vzorku nabízí ICP-MS velmi dobré příležitosti (Houk et al., 1980). Jeden kvadrupólový ICP-MS má šest základních oddílů: systém zavádění vzorku, indukčně vázané plazma, rozhraní, iontovou optiku, hmotnostní analyzátor a detektor. Na **Obr. 6** je možné vidět znázorněné jednoduché schéma přístroje. Kapalně vzorky jsou nejprve nebulizovány v systému pro zavedení vzorku, čímž se vytvoří jemný aerosol, který je následně přenesen do argonové plazmy. Vysokoteplotní plazma atomizuje a ionizuje vzorek, generuje ionty. Iontová optika zaostřuje a vede iontový paprsek do kvadrupólového hmotnostního analyzátoru. Hmotnostní analyzátor odděluje ionty podle jejich poměru hmotnosti a náboje ( $m/z$ ) a tyto ionty jsou měřeny na detektoru (Košler & Sylvester, 2003). Složení ICP-MS je možné vidět na **Obr. 6**.



**Obr. 6** Obecné schéma ICP-MS (Košler & Sylvester, 2003).

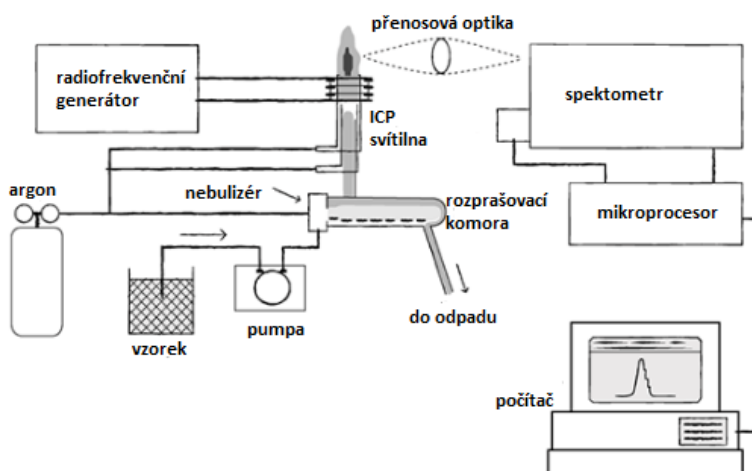
Příprava vzorku pro ICP-MS je poměrně jednoduchá. Vzorky jsou obvykle před analýzou zředěny nebo tepelně degradovány. Mezi běžná ředidla patří zředěné roztoky kyseliny, kdy nejčastěji je používána kyselina dusičná a kyselina chlorovodíková. Je možné



také využít alkálie, jako je například hydroxid amonný (McShane et al., 2008; McShane, Pappas & Paschal, 2007). Přístroje ICP-MS jsou primárně určeny k analýze kapalin. Pevné vzorky lze analyzovat přímo pomocí elektrotermálního odpařování, avšak tato technika se běžně nepoužívá (Vanhaecke, Resano & Moens, 2002).

### **2.3 Optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)**

ICP-OES patří mezi analytické techniky. Tento typ spektrometru se používá k identifikaci atomového složení konkrétního vzorku. Využívá totiž jedinečné fotofyzikální signály každého prvku k úspěšné detekci prvku v rámci celé sloučeniny (Resano, Vanhaecke & Loos-Vollebregt, 2008). Následná analýza dat z ICP-OES je založena na pozorování intenzity světla emitovaného na konkrétních vlnových délkách a následném porovnání s kalibračními křivkami. Tak je možné určit koncentraci atomů, které jsou emitovány na dané vlnové délce. Proto je důležité vybrat vlnové délky, které odpovídají emisním signálům ze sledovaných atomů (Kulkarni, 2018). Po správném výběru vlnové délky je identifikace prvků ve vzorku obecně automatizovaným procesem. V posledních letech se stal tento proces sofistikovanějším, usnadnil pozorování více prvků a zvýšil citlivost identifikace (Rordigues et al., 2020). ICP-OES má zvláštní využití při analýze komplexních vzorků a používá se v aplikacích, jako je analýza stopových prvků v lidském mozku (Grochowski et al., 2019), stanovení chemického složení elektronických cigaret (Famele et al., 2015), screening pesticidů a hodnocení čistoty farmaceutických sloučenin (Majumdar & Dubey, 2017). Tato technika také našla rutinní využití při analýze pitné vody a například vína (Levine, 2021).



**Obr. 7** Obecné schéma ICP-OES (Levine, 2021).

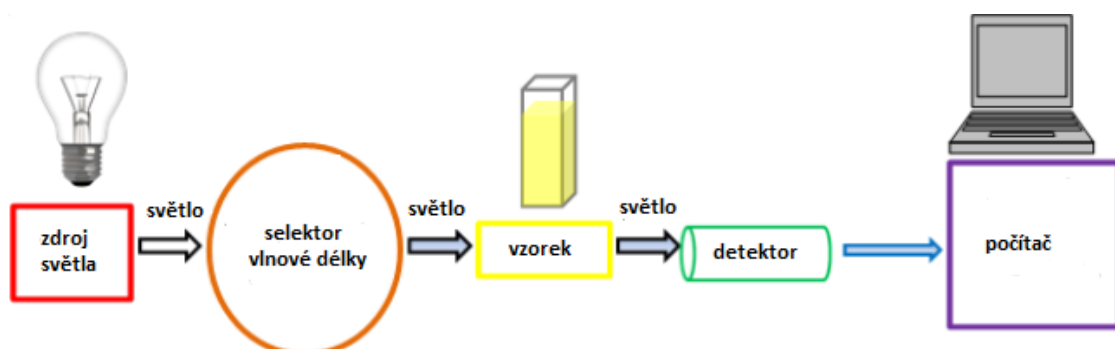
ICP-OES se skládá z několika částí, jak je možné vidět na **Obr. 7**. První částí je vysokoenergetická plazma. Tato plazma je nejčastěji složena z argonu (Vogt et al., 2017). Složení plazmy je také možné z plynného dusíku (Müller, Pozebon & Dressler, 2020) anebo směsného plynu (Scheffler, Pozebon & Beauchemin, 2019). Další částí ICP-OES je aerosolizátor. Interakce mezi matricí plazmy a vzorkem jsou stěžejní, aby mohl být vzorek aerosolizován. K aerosolizaci vzorku obecně dochází pomocí nebulizéru (Ido et al., 2020) a také potřebuje mechanismus pro transport vzorku z injekčního portu do místa aerosolizace (Scheffer et al., 2007). Po úspěšné aerosolizaci vedou interakce mezi vysokoenergetickým plazmatem a vzorkem k degradaci vzorku na jeho jednotlivé prvky, z nichž každý má charakteristický optický signál, který lze detekovat spektroskopicky (Levine, 2021). Třetí část tohoto přístroje slouží jako mechanismus separace vlnových délek. Ačkoli každý jednotlivý prvek absorbuje a vyzařuje světlo na charakteristické vlnové délce, signály z více prvků se často překrývají, což vede k významným problémům při interpretaci získaných výsledků. K vyřešení tohoto problému jsou vlnové délky odpovídající každému prvku odděleny, prostřednictvím optického mřížkového zařízení, takže každý prvek může být samostatně detekován (Olesik, 1999). Další částí je detektor a signálový procesor. Detektor se používá ke stanovení konečného složení vzorku. Obecně se používá fotonásobič (Barnard et al., 1993). Detektor je navíc kalibrován se známým množstvím prvků, které budou analyzovány, takže může účinně porovnávat signály získané ze vzorku s jeho předkalibrovanými signály, které umožňují účinnou kvantifikaci (Virgilio et al., 2020). V posledním kroku je potřeba odstranit potenciálně rušivé signály, které mohou ohrozit

detekci cílového analytu, a tak ohrozit výsledky. Nedávné studie však použily tyto neanalytické signály k pochopení širších matricových efektů a celkového systému složení (Carter et al., 2020).

## 2.4 Ultrafialovo-viditelná spektrofotometrie (UV/Vis)

UV/Vis spektrofotometrie je jednoduchá, citlivá, spolehlivá a levná technika, která umožňuje stanovení velmi nízkých koncentrací sloučenin a použití velmi malých množství vzorků. Proto se tato technika stala v průběhu let velmi populární. Důkazem toho je její využití v různých oblastech vědy. Také se používá v zemědělství, potravinářství, kontrole životního prostředí a lze očekávat, že se detekce pomocí UV/Vis spektrofotometrie bude i nadále vyvíjet (Passos & Saraiva, 2019).

UV/Vis spektrofotometrie je analytická technika, která měří vlnové délky UV nebo viditelného světla, které jsou absorbovány nebo prostupují vzorkem ve srovnání s referenčním nebo slepým vzorkem. Adsorpce světla je ovlivněna složením vzorku. Díky tomu lze zjistit, co je ve vzorku a v jaké koncentraci. Světlo má určité množství energie, které je nepřímo úměrné jeho vlnové délce. Kratší vlnové délky světla tedy nesou více energie a delší vlnové délky méně energie. K podpoře elektronů do vyššího energetického stavu, který můžeme detekovat jako absorpci, je zapotřebí určité množství energie. Elektrony v látce tak vyžadují různé specifické množství energie k podpoře elektronů do vyššího energetického stavu. To je důvod, proč dochází k absorpci světla pro různé vlnové délky v různých látkách (Broekaert, 2015). UV světlo má vlnové délky kratší než světlo viditelné. Vlnové délky se tak přibližně pohybují v rozsahu od 200 do 900 nm. (Sastry, Datta & Worobo, 2000). Zjednodušené schéma UV/Vis spektrofotometru je znázorněno na **Obr. 8**.



**Obr. 8** Zjednodušené schéma hlavních součástí v UV/Vis spektrofotometru (Justin, 2021).

### 2.4.1 Zdroj světla

Důležité je, aby zdroj světla byl stálý a schopný vyzařovat světlo v širokém rozsahu vlnových délek. Jako zdroj světla se v UV/Vis spektrofotometrii běžně používá xenonová výbojka, která slouží jako vysoce intenzivní světelný zdroj pro UV i viditelnou oblast. Protože jsou ke skenování UV i viditelné vlnové délky potřeba dva různé zdroje světla v přístroji využívají se dvě lampy. Pro viditelné světlo se běžně používá wolframová nebo halogenová lampa, zatímco deuteriová lampa je běžným zdrojem UV světla. Důležité je, aby docházelo k rychlému přepínání mezi lampami během měření. V praxi k tomuto přepínání typicky dochází během skenování mezi 300 a 350 nm, kde je vyzařování světla z obou světelných zdrojů podobné a přechod může být plynulejší (Diffey, 2002).

### 2.4.2 Výběr vlnové délky

V dalším kroku musí být pro zkoumání vzorku vybrány určité vlnové délky světla vhodné pro typ vzorku a analyt pro detekci z širokých vlnových délek emitovaných světelným zdrojem. Dostupné metody zahrnují:

#### 2.4.2.1 Monochromátory

Monochromátor obecně vymezuje světlo do úzkého pásma vlnových délek. Nejčastěji je založena na difrakčních mřížkách, které umožňují výběr požadované vlnové délky světla. Mřížky lze otáčet tak, aby si zvolily úhly příchozího a odraženého světla (Diffey, 2002). Frekvence drážek difrakční mřížky se často měří jako počet drážek na mm. Pro účely UV/Vis spektroskopie lze použít 300 až 2000 drážek na mm. Nejčastěji se ale doporučuje minimálně 1200 drážek na mm. Kvalita spektroskopických měření je citlivá na fyzikální nedokonalosti v difrakční mřížce a v optickém nastavení. V důsledku toho mívají řádkované difrakční mřížky více defektů než holografické difrakční mřížky (Tom, 2021).

#### 2.4.2.2 Absorpční filtry

Absorpční filtry jsou běžně vyráběny z barevného skla nebo plastu určeného k pohlcování určitých vlnových délek světla (Diffey, 2002).

#### 2.4.2.3 Interferenční filtry

Tyto běžně používané filtry se také nazývají dichroické filtry a jsou vyrobeny z mnoha vrstev dielektrického materiálu. Tyto filtry lze použít k eliminaci nežádoucích vlnových délek, takzvané interferenci, tím že fungují jako volič vlnových délek (Broekaert, 2015). Pro tento proces se nejčastěji používají monochromátory kvůli jejich univerzálnosti. Filtry se však často používají spolu s monochromátory k dalšímu zúžení vlnových délek světla vybraných pro přesnější měření a ke zlepšení poměru signálu k šumu.

### 2.4.3 Analýza vzorku

Ať je ve spektrofotometru použit kterýkoli volič vlnové délky, světlo pak prochází vzorkem. Pro všechny analýzy je nezbytné měření referenčního vzorku, často označovaného jako slepý vzorek. Slepý vzorek se používá kyveta naplněná stejným rozpouštědlem, které bylo použito k přípravě vzorku. Pokud se pro měření například použije vodný pufrovaný roztok obsahující vzorek, pak se jako referenční použije vodný pufrovaný roztok bez sledované látky. Signál referenčního vzorku je později automaticky použit přístrojem, aby pomohl získat skutečné hodnoty absorpance analytů (Vitha, 2018). Nejčastěji se používá křemenná nebo skleněná kyveta, protože plastová je pro UV/Vis spektrofotometrii zcela nevhodná. Sklo může fungovat jako filtr, často absorbuje většinu UVC (100–280 nm) a UVB (280–315 nm), ale propouští část UVA (315–400 nm). Pro UV světlo jsou vyžadovány kyvety z křemene, protože křemen je pro většinu UV záření transparentní (Diffey, 2002).

### 2.4.4 Detekce

Poté, co světlo prošlo vzorkem, je použit detektor k přeměně světla na čitelný elektronický signál. Obecně jsou detektory založeny na fotoelektrických povlacích nebo polovodičích (Davidson & Abramowitz, 2002).

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

### 3 MATERIÁLY A METODY

#### 3.1 Chemikálie

Chemikálie, které nejsou samostatně označené, jsou v tomto experimentu od společnosti Penta chemicals unlimited (Česká republika). Po celý experiment je používána demi H<sub>2</sub>O.

##### 3.1.1 Pro úpravu odpadních vod

- Síran železitý Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>
- Hydroxid Vápenatý Ca(OH)<sub>2</sub>
- Flokulační činidlo
- pH kalibrační pufr 4 a 7 (Český metrologický institut, Brno)

##### 3.1.2 Pro detekci kontaminantů v linkách

- Hydroxid sodný 0,1M (NaOH)
- Fenolftalein 1% (C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>)
- Dusičnan stříbrný (AgNO<sub>3</sub>)
- Amoniak vodný roztok 5M (NH<sub>3</sub>)
- Jodid draselný 1M (KI)
- demi H<sub>2</sub>O

##### 3.1.3 Pro AAS plamen + grafitová pec

- Kyselina dusičná 5% (HNO<sub>3</sub>)
- Kyselina dusičná 10% (HNO<sub>3</sub>)
- Kyselina chlorovodíková 5% (HCl)
- demi H<sub>2</sub>O
- Standardy 1 mg/l pro jednotlivé prvky (Agilent technologies, USA)

##### 3.1.4 Pro UV/Vis spektrofotometr

- Kyvetové testy pro jednotlivé prvky (Hach, Německo)

#### 3.2 Přístroje a laboratorní vybavení

- AAS grafitová pec-Grafitový atomizér GTA120 od společnosti Agilent Technologies
- AAS plamen-Pecový atomizér 200 Series AA Systems od společnosti Agilent Technologies
- Váhy PS 1200.R2 (Redwag Wagi, Polsko)
- pH metr JUMO tecLine HD (Jumo, Česká republika)

- Laboratorní spektrofotometr-HACH DR3900 pro analýzu vody
- Aparatura pro titraci
- Filtrační papír 150 mm (Fisher Scientific, USA)
- Šaržovací reaktor BR 266 s celkovým objemem 9 m<sup>3</sup>. Je vybaven míchadlem typu M11(P=1,5 KW; IN=3,4 A), ultrazvukovým hladinoměrem typu LISA L13, zařízením pro měření pH typu QIA Q14, havarijním stavem hladiny typu LA+ L23, sklopným víkem o průměru 600 mm

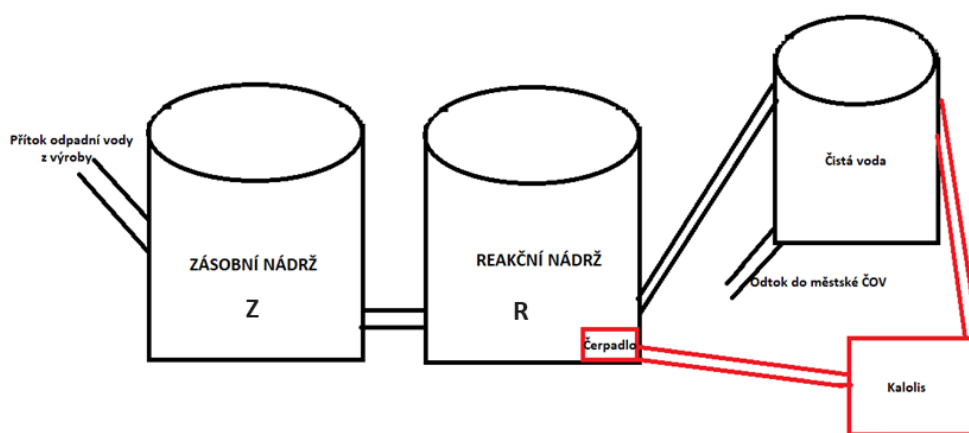
### 3.3 Softwary

- AAS Plamen - SpectrAA Version 5.4 PRO, Agilent 240FS AA od společnosti Agilent Technologies
- AAS Grafitová pec - Agilent 240Z AA od společnosti Agilent Technologies

### 3.4 Metody

#### 3.4.1 Schéma průmyslové ČOV

Pro pochopení výsledků prezentovaných v této práci by bylo dobré ukázat zjednodušené schéma naší ČOV (viz. **Obr. 9**) a její teoretický popis.



**Obr. 9** Zjednodušené schéma ČOV používané v této práci.

Proces začíná nátokem odpadní vody z průmyslové výroby. Tato odpadní voda se dostává do zásobní nádrže (Z), která se postupem plní. Při dosažení 55 % kapacity Z nádrže dojde ke sepnutí čidla pro začátek přepouštění do reakční nádrže (R). Naměřené hodnoty ze Z nádrže se tak mohou lišit od R nádrže, protože jsou měřené právě při 55 % naplnění a zbylých 40 %, které nateče v dalším průběhu může značně ovlivnit hodnoty v R nádrži. Pro ujasnění tedy dojde k nátoku do Z nádrže do 60 %, zde dojde k prvnímu měření, které je označeno jako Z nádrž. Poté začne přepouštění, kdy se odpadní voda potrubím dostane do R



nádrže. Dobré je zmínit, že oba reaktory jsou stejně velké, takže reakční nádrž bude také plná z 55 %. To znamená že musí dojít dvakrát k sepnutí čidla v Z nádrži, aby se reakční nádrž naplnila. Navíc další kontrolou musí být to, že R nádrž je naplněna jen do 95 %, aby byl nechána rezerva pro následující množství používané chemie pro vymíchání. Proto je v R nádrži zabudované čidlo, které zavře potrubí a zbylých 10 % se ze Z nádrže nepřepustí. Teď je R nádrž z 95 % naplněnou odpadní vodou, zde dochází k druhému měření. Protože dalším krokem už je přidání chemických látek, které pomůžou odstranit nebezpečné látky z odpadních vod. Jak už název napovídá, probíhá právě v R nádrži. Po dokončení vymíchání je provedeno třetí měření, které zde označujeme jako vymíchaná šarže (V). To už je voda, která splňuje všechna kritéria a může být vypuštěna do městské ČOV. Tento proces není úplně jednoduchý, jelikož je použit flokulant, který způsobuje usazování nečistot na dno. Nečistoty se nemohou vypustit do nádrže s čistou vodou, a proto vedou dvě možné cesty z R nádrže. Do 30 % kapacity reakční nádrže se voda vypustí rovnou do nádrže s čistou vodou a zbylých 30 %, kde jsou usazené nečistoty, je přepuštěno přes čerpadlo do kalolisu. Kalolis vychtá nečistoty, které následně zformuluje na pevný odpad, ten je následně odvezen a čistou vodu propustí do nádrže na vypouštění.

#### 3.4.1.1 Nastavení parametrů ČOV

V každé nádrži, tedy v Z, R a V bylo měřeno pH, pomocí pH metru (kalibrovaného pomocí pufrů o pH 4 a pH 7), který je ponořen permanentně v odpadní vodě i v průběhu vymíchávání. Chemikálii jsou dávkovány automaticky, ze zásobních nádrží krom  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , které se dávkuje ručně a jeho množství je váženo na váhách.

Zásobní nádrž na fosfátové odpadní vody z linky:

**Tab. 2** Parametry zásobní nádrže pro fosfátové odpadní vody.

<b>BA 177</b> Nádrž na fosfátové odpadní vody	Materiál	PP – 100
	Objem	9,0 m <sup>3</sup>
	Užitný objem	9,0 m <sup>3</sup>
	Rozměr	Ø 2400 x 2000 mm
	Teplota	25 °C, krátkodobě 35 °C
	Průtok	10 m <sup>3</sup> /h
	Tlak	bez tlaku

Ze Z nádrže byly odebrány tři různé vzorky, a to ve dnech 5.9., 12.9. a 19.9.2023.

Reakční nádrž pro úpravu fosfátové odpadní vody z linky:

**Tab. 3** Parametry reakční nádrže pro úpravu fosfátové odpadní vody.

<b>BR 266</b> Reaktor pro úpravu fosfátových odpadních vod	Materiál	PP – 100
	Objem	9,0 m <sup>3</sup>
	Užitný objem	9,0 m <sup>3</sup>
	Rozměr	Ø 2400 x 2000 mm
	Teplota	25 °C, krátkodobě 35 °C
	Průtok	10 m <sup>3</sup> /h
	Tlak	bez tlaku

V této nádrži byly odebrány tři vzorky před vymícháním, tedy z R nádrže. Po vymíchání byly z této nádrže odebrány další tři vzorky, označené jako V nádrž. Vždy byl nabrán jeden vzorek z R a V nádrže. Konkrétně byly nabrány 5.9., 12.9. a 19.9.2023.

#### 3.4.1.2 Povolené limity kontaminantů ČSN 75 6505

Tato norma stanovuje přípustné limity kontaminantů, které je možné vypouštět z průmyslové výroby do kanalizace. Proto v této práci hraje velkou roli.

**Tab. 4** Určené limity jednotlivých složek odpadních vod ČSN 75 6505 před vypuštěním do stoky (ČSN 75 6505, 1991).

Analýza	mg/l
CN	0,4
Fosfát (celkový)	5
Zn	5
Cu	1
Ni	0,5
pH	6,5–9,5

#### 3.4.1.3 Postup vymíchávání odpadních vod

Provoz neutralizační stanice je řízen automaticky, tzn. dávkování činidel, průtok vody, analytická kontrola (pH a redoxní potenciál) se dějí prakticky bez zásahu obsluhy.

- a. Napuštění reaktoru ze zásobní nádrže, pomocí kontrolního panelu na 95 %, což odpovídá 8500 litrů.

- b. Nastavení hodnoty pH 4–5, která většinou není potřeba, protože po přepuštění ze zásobní nádrže se hodnota pH pohybuje kolem 4. Jinak by se použila kyselina sírová.
- c. Následuje přidání 10 l  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , který sníží hodnotu pH až na 3. Reakční doba je 15 min.
- d. Neutralizace  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , kdy se nasype množství podle hodnoty pH. Reakční doba promíchávání je 70 min a pH se musí vyšplhat na 8,5 pH a nesmí přesáhnout hranici 9,5 pH.
- e. Flokulace probíhá po přidání 2,7 l flokulačního činidla po dobu 3 minut.
- f. Následné vyprázdnění do kanalizační stoky přes filtry probíhá až po usazení nečistot.

### 3.4.2 Vzorkování

Ze Z nádrže, do které odtéká neupravené odpadní voda z výroby, se pomocí kádinky odebralo ve dnech 5.9., 12.9. a 19.9.2023 200 ml vzorku. Tyto vzorky byly měřeny na třech přístrojích, a to na AAS grafitová pec + plamen a na UV/Vis spektrofotometru. Stejný objem se pak odebral z R nádrže před vymícháním a po vymíchání. Taktéž se vzorky změřily na těchto třech přístrojích. Další vzorky byly odebrány přímo z linek, aby se identifikovalo množství před natečením do Z nádrže. Bylo tedy také odebráno 200 ml a následně byly vzorky změřeny na AAS plamen a pomocí titračních metod. Pro pokusy na AAS plamen + grafitová pec a na UV/Vis spektrofotometru byly odebrány tři různé vzorky z odlišných dnů. Pro identifikaci kovů z linek byly odebrány vzorky každý den jednou, a to po dobu pěti dnů.

### 3.4.3 Stanovení analytů pomocí UV/Vis spektrofotometru

Vzorek se nechá přefiltrovat na běžné filtrační aparatuře přes filtrační papír (150 mm). Po filtraci je daný vzorek napipetován do daného kyvetového testu (Hach, Německo), který je specifický pro daný prvek. Principy jednotlivých kyvetových testů budou uvedeny následovně. Poté se kyveta vloží do UV/Vis spektrofotometru, který vyhodnotí na základě absorbance koncentraci měřeného prvku. Na kyvetových testech jsou také uvedeny limity koncentrací, které jsou možné měřit.

Stanovení Zn funguje na principu reakce 4-(2-pyridylazo)resorcinol se Zn za vzniku ve vodě rozpustného oranžovo-červeného komplexu. Tento komplex má konstantní absorbanci při pH 9,2 až 10,6 a jeho maximální absorbance je 493 nm. Má velmi vysokou citlivost a komplex se řídí Beerovým zákonem až do 0,8  $\mu\text{g/ml}$  (Ahrland & Herman, 1975)

Stanovení CN je spektrofotometrická metoda pro stanovení kyanidu ve vodě s činidlem kyselina isonikotinová-kyselina barbiturová. Kyanid reaguje s chloraminem-T a poté se přidá činidlo za vzniku rozpustného fialovo-modrého produktu, který se měří při 600 nm. Maximální absorpance je dosažena za 15 min při 25 °C a zůstává konstantní po dobu přibližně 30 minut. Tato metoda je použitelná pro vzorky vody obsahující 0–0,5 µg/ml CN. Činidlo je stabilní po dobu alespoň čtyř týdnů, pokud je skladováno při teplotě přibližně 10 °C (Nagashima & Ozawa, 1981).

Stanovení Cu se provádí pomocí optimalizované spektrální metody pro rychlou detekci iontů Cu na základě specifického chelátoru Cu disodné soli kyseliny bathokuproindisulfonové s Cu. Optimalizované reakční podmínky jsou při pH 7,4, 200 µM bathokuproindisulfonové kyseliny, 1 mM askorbátu a méně než 50 µM Cu. Jedná se o kolorimetrickou metodu, kdy výsledný komplex má oranžové zbarvení a detekční limit je 0,06 µg/ml (Wang et al., 2023).

Pro stanovení Ni se široce používá spektrofotometrické stanovení Ni s dimethylglyoximem (DMG), reakce se provádí ve vodném alkalickém prostředí (de Sousa & Korn, 2001). DMG tvoří červeně zbarvený komplex s Ni v přítomnosti oxidačního činidla, jako je brom. Červený komplex Ni-DMG obsahuje Ni ve vyšším oxidačním stupni (pravděpodobně (III) a také (IV)). Komplex absorbuje při 445 nm. Intenzita barvy se mění s časem, a proto je nutné měřit absorpaci po pevně stanoveném čase do 10 min od míchání (Ponnuswamy & Chyan, 2002).

Pro stanovení celkových fosfátů byla vyvinuta jednoduchá a citlivá spektrofotometrická metoda. Množství fosforečnanu je stanoveno metodou molybdenové modři s fosforem v konjugaci s UV/Vis spektrofotometrem. Tato metoda je založena na tvorbě fosfomolybdenanového komplexu s přidaným molybdenanem s následnou redukcí komplexu hydrazinhydrátem ve vodném prostředí kyseliny sírové. Systém se řídí Lambert-Beerovým zákonem při 840 nm v rozmezí koncentrací 0,01-0,1 mg/l. Bylo zjištěno, že intenzita barvy redukovaného roztoku fosfomolybdenanu je úměrná množství fosforečnanu přítomného ve vzorcích. (Pradhan & Pokhrel, 2013).

Stanovení chloridů ve vodě je možné provést nepřímou spektrofotometrickou metodou. Chloridové ionty reagují s thiokyanátem rtuťnatým za uvolnění thiokyanátových iontů, které lze selektivně extrahovat do nitrobenzenu s chelátovými kationty tris(1,10-fenantrolin)železnatého. Červená barva (516 nm) organické fáze měřená proti reagenčnímu slepému vzorku je úměrná počáteční koncentraci chloridových iontů ve vodné fázi.

Je zapotřebí alespoň ekvimolární množství chelátu tris(1,10-fenantrolin)železnatého a trojnásobné množství thiokyanátu rtuťnatého. Optimální rozmezí pH je 1,5–3,5. Beerův zákon je dodržován v rozmezí koncentrací 0,8–5,6 µg/ml (Yamamoto et al., 1970).

Stanovení síranů lze provést pomocí jednoduché a účinné spektrofotometrické metody. Jelikož  $\text{SO}_4^{2-}$  reaguje s chloranilátem barnatým při pH 4,5 ve vodném roztoku ethylalkoholu, uvolňuje kyselý chloranilát, který vykazuje maximální absorpci při 350 nm a dodržuje Beerův zákon v rozmezí koncentrací 10–1 000 mg/l (Roy, Das & Bhattacharya, 2011)

#### 3.4.4 Stanovení analytů pomocí plamenové spektrometrie (FAAS)

Analýza probíhala nejprve přípravou kalibračních roztoků do 250 ml odměrných baněk. Pro přípravu byly použity certifikované standardy pro jednotlivé prvky od výrobce Agilent Technologies, které mají koncentraci 1 g/l a jsou rozpuštěné v 5%  $\text{HNO}_3$ . Rozmezí kalibračních roztoků bylo odvislé na základě obsahu látky ve vzorku, které se budou měřit. Pro finální koncentraci kalibračních roztoků byla použita demi  $\text{H}_2\text{O}$ . V případě vzorku o koncentraci 10 mg/l vybraného prvku se kalibrační standardy namíchaly v rozmezí od 0 mg/l do 15 mg/l pro FAAS (AAS plamen), s využitím acetylen/vzduch plamene a výbojek s dutou katodou jak zdrojem elektromagnetického záření pro každý prvek zvlášť. Všechny uvedené parametry pro stanovené prvky jsou přehledně shrnuty v **Tab.5**. Spolehlivost analýzy byla poté ověřena pomocí znovu proměření kalibračního roztoku.

Tab. 5 Nastavené parametry pro jednotlivé prvky pro přístroj AAS plamen.

Prvky	Plamen	Proud vzduch (l/min)	Proud acetylen (l/min)	Proud lampy (mA)	Vlnová délka monochromátoru (nm)	Rychlost nebulizéru (ml/min)
Cu	vzduch/ acetylen	13,5	2	10	324,8	5
Fe	vzduch/ acetylen	13,5	2	10	248,3	5
Ni	vzduch/ acetylen	13,5	2	10	232	5
Zn	vzduch/ acetylen	13,5	2	5	213,9	5
Cr	vzduch/ acetylen	13,5	2,9	10	357,9	5

Naměřená data byla automaticky vyhodnocená pomocí lineární regrese s využitím dodávaného softwaru od výrobce pro plamenovou spektrometrii AAS Flame-SpectraAA Version 5.4 PRO anebo pro elektrotermickou analýzu AAS Zeeman-Agilent 240Z AA.

U AAS plamen budou měřeny vyšší koncentrace, jak už bylo zmíněno výše a pokusíme se vylepšit výsledky pomocí změny pozadí, tzv. blanku. Mělo by tak dojít ke snížení odchylky. Běžně používaným pozadím je voda, ale standardy používané pro AAS plamen obsahují malé množství  $\text{HNO}_3$  (3%) a měřené fosfátové vody jsou také mírně kyselé, proto zde budou testována 5 % a 10 %  $\text{HNO}_3$  jako pozadí. Následně budou jednotlivá měření porovnány. Pro AAS Zeeman těchto testů není potřeba, protože se zde běžně používají standardy s 5 %  $\text{HNO}_3$ , tudíž jako blank slouží taktéž 5 %  $\text{HNO}_3$ .

#### 3.4.4.1 Směrodatná odchylka (S.D.) a relativní směrodatná odchylka (R.S.D.)

S.D. je často používanou mírou statistické variability. V této práci byla dopočítána pomocí funkce n v excelu. Tato funkce je definována vzorcem /1/:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x-x')^2}{n}} \quad /1/$$

Kde  $x$  je střední hodnota výběru "PRŮMĚR" (číslo1, číslo2,...) a  $n$  je velikost hodnoty. Všech 15 koncentrací jednotlivých měření, každého prvku, bylo napsáno do excelu a následně pomocí funkce n byly dopočítané jednotlivé směrodatné odchylky.

R.S.D. bylo vyhodnoceno pomocí softwaru SpectrAA Version 5.4 PRO, Agilent 240FS AA pro AAS plamen a pomocí Agilent 240Z AA pro AAS grafitová pec, oba od společnosti Agilent Technologies. Výpočet R.S.D. je možné provést podle vzorce /2/:

$$s_r = \frac{SD}{\bar{x}} 100 \% \quad /2/$$

Kde SD značí směrodatnou odchylku a  $\bar{x}$  průměr z měření vzorku.

### 3.4.5 Stanovení analytů pomocí elektrotermické analýzy (ETAAS)

Stanovení v této část bylo provedeno pomocí AAS grafitová pec. Nejprve byly připraveny standardy do 100 ml odměrných baněk, pro každý prvek. Pro přípravu byly použity certifikované standardy pro jednotlivé prvky od výrobce Agilent Technologies, které mají koncentraci 1 g/l a jsou rozpuštěné v 5% HNO<sub>3</sub> (Cu, Ni) anebo v 5% HCl (Al, Cr). Finální koncentrace standardu byla 100 µg/l a k ředění byla využita 5% HNO<sub>3</sub>. Nejdůležitější parametry jako teplota pyrolýzy a atomizace pro jednotlivé prvky jsou shrnuty v **Tab. 6**.

Za důležitou zmínku stojí palladium. Palladium slouží jako modifikátor matrice pro grafitovou pec. V této práci bylo použito 1% palladium. Obecně se jedná o pufr, který je podobný chemickému prostředí vodných standardů a vzorků. Umožňuje větší tepelnou stabilitu analytu, a to tím, že s nimi vytváří stabilnější soli, oxidy nebo sloučeniny kovů a také snižuje těkavost analytu. Palladium tak zvyšuje teplotu pyrolýzy a atomizace (Schlemmer & Welz, 1986).

**Tab. 6** Nastavené parametry pro jednotlivé prvky pro přístroj AAS Zeeman.

Prvky	Proud lampy (mA)	Vlnová délka monochromátor (nm)	Teplota Pyrolýzy (°C)	Atomizační teplota (°C)	Chemický modifikátor (µg/ml)	Dávkování standardu (µl)
Cu	10	324,8	900	2300	Palladium (500–2000)	20
Ni	10	232	900	2400	Palladium (500–2000)	20
Cr	10	429	1100	2600	Palladium (500–2000)	20
Co	7	242,5	900	2300	Palladium (500–2000)	20

### 3.4.6 Titrační stanovení kontaminantů

Titrace slouží pro stanovení kontaminantů z linek hlavně pro fosfát a kyanidy. Celkový fosfát se stanovil napipetováním 10 ml odebraného vzorku a titrací pomocí 0,1M NaOH a jako indikátor poslouží 1% fenolftalein, titrace probíhá do růžového zbarvení (Pote et al., 2009). Zde je výsledek roven napipetovanému množství 0,1M NaOH, tedy 1 ml 0,1M NaOH znamená 1 g/l celkového fosfátu ve vzorku.

Princip reakce vyjádřený rovnicí:



V případě stanovení kyanidů se postupuje dle metodiky navržené v publikaci chemické a fyzikální analýzy vod (Horáková, 1989). Kyanidy se stanovily napipetováním 10 ml vzorku a titrací pomocí 0,1M AgNO<sub>3</sub> na směsný indikátor 1M KI a 5M NH<sub>3</sub>.

Princip reakce lze vyjádřit rovnicí (8):



Titruje se do vytvoření bílé sraženiny Ag[Ag(CN)<sub>2</sub>].



Celková koncentrace CN se stanoví dle vzorce /3/:

$$c_m(\text{CN}) = \frac{(V_e - V_s) * c(\text{AgNO}_3) * f_t * M_{\text{CN}^-}}{V} \quad [\text{mg/l}] \quad /3/$$

kde:  $c_m(\text{CN})$  - koncentrace kyanidů (mg/l)

$V_e$  – spotřeba titračního činidla 0,1M AgNO<sub>3</sub> při titraci vzorku (ml)

$V_s$  – spotřeba titračního činidla 0,1M AgNO<sub>3</sub> při slepém stanovení (ml)

$c(\text{AgNO}_3)$  – látková koncentrace dusičnanu stříbrného (mol/l)

$f_t$  – titrační přepočítávací faktor (dle rovnice 8,  $f_t = 2$ )

$M_{\text{CN}}$  – molární hmotnost iontů CN (g/mol)

$V$  – celkový objem vzorku (l)



## 4 VÝSLEDKY

Jak už bylo zmíněno výše, je důležité, aby voda, která odtéká z průmyslové výroby byla náležitě čištěna, a aby byly dodrženy limity pro vypouštění. Hlavní kontaminanty v průmyslových linkách jsou těžké kovy, které je dobré sledovat, zjistit v které části lázně se nachází a jak jejich množství v odpadních vodách snížit. Proto je dobré mít linku dobře nastavenou, měřit hodnoty lázně a také znát postupy správného vymíchávání na ČOV.

Ve výsledcích bude prezentováno vymíchávání odpadních vod pomocí chemického srážení. Určí se potřebné množství chemikálií, které je zapotřebí pro běžné vymíchání odpadní vody z výroby v galvanickém průmyslu. Pro měření hodnot byly využity tři různé typy spektrofotometrů. Konkrétně UV/Vis spektrofotometr, AAS plamen a AAS grafitová pec. U AAS plamen bylo také zkoumáno nejvhodnější pozadí, které by pomohlo zpřesnit měření. Také byl lokalizován výskyt těžkých kovů ve výrobním procesu, pomocí odběru vzorků přímo z lázní a následných titračních metod. V poslední části byla vyhodnocena finanční stránka celého procesu.

### 4.1 Lokalizace výskytu těžkých kovů v průmyslové výrobě:

V průmyslové výrobě, která byla pozorována v této práci, se nachází dvě pokovovací linky. Bylo provedeno měření koncentrace jednotlivých těžkých kovů v jejich lázní. Tyto lázně byly měřeny každý den, po dobu pěti dní (11.9.–15.9.2023). Jelikož se jedná o poměďovací a pozinkovací lázně, byla zde zkoumána koncentrace Cu, Zn (oba na AAS plamen) a taky CN, které potřebuje Cu pro navázání na plech a fosfát, který potřebuje Zn (oba pomocí titrace). Navíc jak už bylo zmíněno, fosfáty komplikují vymíchávání odpadních vod na ČOV, a to konkrétně kvůli jejich kyselému charakteru. Hodnoty jednotlivých koncentrací jsou uvedeny v **Tab. 7** pro poměďovací linku a v **Tab. 8** pro linku pozinkovací:

**Tab. 7** Hodnoty v poměďovaci lince.

Den	Cu (g/l)	CN (g/l)
1.	55	17
2.	64	4
3.	60	5
4	58	8
5.	57	9
S.D.	3,06	4,59

**Tab. 8** Hodnoty v pozinkovací lince.

Den	Zn (g/l)	P celkový (g/l)
1.	9	53
2.	8	54
3.	8	55
4.	7	54
5.	8	55
S.D.	0,63	0,75

U poměďovaci linky je možné pozorovat větší výkyvy hodnot jednotlivých složek, jak je možné vidět v **Tab. 7**. Vzhledem k pravidelným oplachům a jejich odtokům z linky je jasné, že do Z nádrže bude natékat odpadní voda s různými hodnotami jednotlivých složek. Proto se každá šarže na ČOV liší především v koncentraci Cu oproti Zn. Naměřená hodnota Zn na pozinkovací lince je téměř konstantní, a tudíž lze očekávat podobné hodnoty v každé šarži. U poměďovaci linky navíc dochází k týdenní výměně části pokovovací lázně, tím pádem dochází k změně hodnot na lince a tím i koncentrací na ČOV. Je dobré tyto parametry denně kontrolovat, protože nám mohou říct, jaké sloučeniny můžeme očekávat v nádržích. CN a Cu se dostávají na ČOV z kontaminovaných lázní z procesů průmyslového galvanického pokovování v důsledku nahromadění nečistot během nepřetržitého provozu. V brazilské mincovně se vypouštěné vody upravují chlornanem sodným, aby se zničil CN a vysrážel hydroxid měďnatý, což je pevný nebezpečný odpad, který musí být řádně zneškodněn na skládce nebo zpracován pro získání kovu. Lázně, které také využívají CN pro navázání Cu, obsahovaly Cu a celkové CN v koncentraci 26 a 27 g/l (Dutra, Rocha

& Pombo, 2008). V této práci je méně CN, ale více než dvojnásobné množství Cu. Důležité je, že jak v práci od Dutra, Rocha & Pombo (2008), tak i v této práci koncentrace jednotlivých kontaminantů přesahují mezní hodnoty dané v České republice ČSN 75 6505, a proto tyto odpadní vody musí být vymíchány (ČSN 75 6505, 1991).

Zde se však zaměříme na vymíchávání šarží, které CN neobsahují, protože tento proces je mnohem složitější, kvůli riziku vzniku kyanovodíku, a vyžaduje více času. Obecně galvanické linky jsou velice složité, během výroby se totiž odehrává několik procesů, jako je aktivace, oplachování, pokovování a pasivace plechu. To má vliv na nátok odpadních vod do ČOV. Navíc se v každé lince využívá odlišná chemie, a to i na jednotlivé procesy, takže v každé lince může být použito až 5 odlišných směsí chemikálií. Proto jak už bylo zmíněno výše, je dobrá denní kontrola jednotlivých hodnot lázní. Výhodou není jen zjištění koncentrací, které lze očekávat na ČOV, ale i pro správný chod linky a nastavení dávkování chemie, která může ušetřit finance a zlepšit proces.

Tyto hodnoty jsou zde prezentovány především pro ujasnění, že nelze očekávat, co na ČOV během dne nateče a také pro představu, jaké koncentrace kovů se ve výrobě nachází. V této práci se tedy především zaměříme na monitoraci koncentrace Cu a Zn.

## 4.2 Výsledky předběžného měření na UV/Vis spektrofotometru

Aby se vymíchaná odpadní voda, která je zbavena všech kontaminantů, mohla vypouštět do kanalizace, musí se změřit určité parametry, které jsou dány hlavní čističkou odpadních vod města Bystřice nad Pernštejnem, která se řídí ČSN 75 6505, kam je kanalizace vedena pro další vymíchání. Jedná se o limity, které jsou uvedeny výše, v **Tab. 4**.

Tyto parametry se běžně ověřují na UV/Vis spektrofotometru. Jak bylo uvedeno, používají se kyvetové testy (Hach, Německo). V tomto experimentu především pomůžou rozhodnout, zda jednotlivé vzorky budeme měřit na AAS plamen nebo na AAS grafitová pec, protože každý z nich dokáže měřit odlišné koncentrace. Výsledné hodnoty z UV/Vis spektrofotometru jsou uvedeny v **Tab. 9,10 a 11**. Byly měřeny tři šarže, kdy u každé byly měřeny hodnoty u Z nádrže, R nádrže před vymícháním a po vymíchání.

**Tab. 9** Naměřené hodnoty jednotlivých složek odpadních vod na ČOV pomocí UV/Vis spektrofotometru v zásobní nádrži (Z) a reakční nádrži před vymícháním (R) a po vymíchávání (V) ze dne 5.9.2023.

vzorek 5.9.2023	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Ni (mg/l)	CN <sup>-</sup> (mg/l)	Fosfáty (mg/l)	Fe (mg/l)	Sírany (mg/l)	Chloridy (mg/l)	pH
spektrometr V	<0,1	<0,2	<0,05	<0,01	0,013	<0,05	234	<1	8,83
spektrometr R	0,664	0,498	0,226	<0,01	4,051	<0,05	<40	<1	6,14
spektrometr Z	1,430	0,765	0,395	<0,01	3,883	<0,05	<40	<1	5,97
chemikálie	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> – 8,55 l				Ca(OH) <sub>2</sub> – 4300 g				

V této šarži, měřené 5.9.2023, je možné pozorovat několik důležitých faktorů. Jeden z nich je možný pozorovat u V šarže. U V šarže jsou všechny hodnoty pod rozsahem měření, což znamená, že došlo k správnému vymíchání a kontaminanty byly z vody odstraněny. Taková šarže může být vypouštěna do kanalizace. Jediné naměřené hodnoty u této šarže byly u fosfátů a především síranů. Fosfáty byly v největší koncentraci před vymícháním, jak je možné pozorovat u R nádrže (**Tab. 9**). Přesto je hodnota fosfátů stále v normě, jak je možné vidět při porovnání s limity v **Tab. 4**, kde jsou uvedeny mezní hodnoty. Pro fosfáty je tato hodnota 5 mg/l (ČSN 75 6505, 1991). Sírany nejsou nějak omezeny normou, a proto není třeba se nimi nějak více zabývat. I přesto je dobré držet koncentraci síranů co nejnižší, protože se stále jedná o kontaminanty. Jejich odstraňování však probíhá až na městské čističce. Přítomnost síranů je příkladem sekundárního znečištění při vymíchávání pomocí chemických látek. To poukazuje na nevýhodu používání chemického srážení. Na vymíchávání se totiž používá 8,55 l Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, jak je možné také vidět v **Tab. 9**, kde jsou zmíněné chemikálie a jejich množství. Tato sloučenina obsahuje právě síru, která tvoří dále sloučeniny s kyslíkem a roste tak hodnota právě zmiňovaných síranů.

Lee a jeho kolegové se zaměřili na vhodnou koncentraci Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> pro vymíchávání fosfátů. Zjistili, že největší úspěšnost má 2 ml Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> na litr vymíchávaného objemu, při pH 4–5, a to po dobu 5 min (Lee et al. 2004). V tomto experimentu připadá na litr odpadní vody 1 ml Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, což znamená dvakrát méně. Vymíchávání v tomto experimentu probíhá při nižším pH, a to od 3,5–4,5 a po dobu 15 min. Množství Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> stanovené normou (ČSN 75 6505, 1991) je tak dostačující.

V **Tab. 9** je také možné pozorovat poměrně velký rozdíl mezi R nádrží a Z nádrží. Například v Z nádrži je hodnota Cu 1,430 mg/l, zatímco u R nádrže je hodnota Cu 0,664 mg/l. To znamená, že zbylých 35 % muselo obsahovat mnohem méně Cu, čímž došlo k naředění původní hodnoty. Naopak fosfáty se v R nádrži zvýšily a v Z došlo k poklesu. Jednalo se tedy o vodu, která obsahovala méně kovů, ale více fosfátů. Z těchto výsledků vyplývá, že se nedá ani při změření 60 % v Z nádrži předvídat, jaké budou koncentrace v R nádrži. Je však dobré pozorovat, jak moc se dokáže měnit průběh nátoku odpadní vody na ČOV, respektive koncentrace jednotlivých kontaminantů.

**Tab. 10** Naměřené hodnoty jednotlivých složek odpadních vod na ČOV pomocí UV/Vis spektrofotometru v zásobní nádrži (Z) a reakční nádrži před vymícháním (R) a po vymíchávání (V) ze dne 12.9.2023.

vzorek	Cu	Zn	Ni	CN	Fosfáty	Fe	Síraný	Chloridy	pH
12.9.2023	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	
spektrometr									
V	<0,1	<0,2	<0,05	<0,01	0,022	<0,05	54	76	8,91
spektrometr									
R	0,281	1,13	0,891	<0,01	4,522	<0,05	40	<1	6,36
spektrometr									
Z	0,354	1,329	0,922	<0,01	4,815	<0,05	<40	<1	6,38
chemikálie	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> – 8,55 l				Ca(OH) <sub>2</sub> – 4230 g				

U této šarže, která byla měřena 12.9.2023, také došlo k správnému vymíchání, stejně jako tomu bylo u šarže přechozí (5.9.2023). Úspěšné vymíchání ukazují výsledky z V nádrže (**Tab. 10**). Všechny výsledky totiž byly pod rozsahem měření, kromě síranů a tentokrát i chloridů. I v tomto případě jsou zvýšené hodnoty síranů důvodem použitých chemikálií na vymíchání a jedná se tak o sekundární znečištění. Chloridy se nacházeli jen u této šarže, a to konkrétně o koncentraci 76 mg/l. Jelikož se na vymíchávání žádné chemikálie obsahující chlór nepoužívají, musí tento zdroj kontaminace pocházet z výroby nebo se jednalo o interferenci v rámci měření. Chloridy by mohly pocházet z pozinkovací lázně, kde se používají přípravky na bázi chloru, za účelem čištění van obsahujících zinek. Nicméně odstranění chlornanů probíhá až na městské čističce odpadních vod. Stejně tedy jako pro síraný, tak pro chloridy nejsou dané žádné mezní hodnoty. Při porovnání koncentrací

s **Tab. 4** (ČSN 75 6505, 1991), kde jsou uvedeny horní limity koncentrací, které je možné vypouštět do kanalizace, je patrné, že žádná z hodnot nepřesahuje stanovené limity.

Rozdíl mezi jednotlivými hodnotami koncentrace u R nádrže a Z nádrže není tak velký, jako byl rozdíl u šarže z 5.9.2023. To znamená že nátok z výroby byl konstantní, a jako v předešlém případě, došlo k mírnému naředění. Tentokrát nestoupily žádné hodnoty. Z toho lze usoudit, že v posledních 35 % natekla odpadní voda, která obsahovala méně kontaminantů. Pro příklad bude opět uvedena Cu, kdy rozdíl v koncentracích byl pouze 0,073 mg/l, jak je možné vyčíst z **Tab. 10**. Objevily se i o něco málo vyšší koncentrace fosfátů, oproti předešlé šarži, avšak rozdíl je zanedbatelný. V této šarži byla koncentrace 0,022 mg/l a v předchozí 0,013 mg/l. To může být způsobeno tím, že zde byla vyšší počáteční koncentrace, konkrétně 4,522 mg/l, zatímco u minulé byla koncentrace 4,051 mg/l. Obě hodnoty po vymíchání splňují limity ČSN 75 6505 pro vypouštění do kanalizace (ČSN 75 6505, 1991).

V práci Jianga a jeho kolegů byl použit k odstranění mědi chelatované s polyaminokarboxylovou kyselinou, z odpadních vod, jednoduchý proces srážení na bázi  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , stejně jako bylo použito v této práci. Zkoumali vliv počátečního pH roztoku a molárního poměru  $\text{Ca}^{2+}$  k  $\text{Cu}^{(2+)}$  na účinnost odstraňování. Experimentální výsledky ukázaly, že proces náhradního srážení na bázi  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  by mohl účinně odstranit Cu z odpadních vod. Přišli na to, že ideální pH bylo v rozmezí 12-13 a molární poměr byl  $\text{Ca}^{2+}$  k  $\text{Cu}^{2+}$  větší než 2, aby účinnost odstraňování byla vyšší než 99 %. Molární poměr  $\text{Ca}^{2+}$  k  $\text{Cu}^{2+}$  1:1 odstranilo pouze 96% Cu (Jian et al., 2008). V porovnání s touto prací, bylo použito mnohem méně  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a tato reakce byla prováděna za vyššího pH (12-13). Jak je možné vidět v **Tab. 10**, v této práci bylo použito 4230 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pro vymíchání 0,281 mg/l. Zvýšené množství  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  je způsobeno kvůli zvýšení pH na hodnotu 8,5–9,5, což je limitní pH pro vypouštění dané normou (ČSN 75 6505, 1991) a taky minimální oblast pH, v které dochází k vychytání Cu. Navíc při tomto pH dojde také k vymíchání Cu více jak z 99 %, proto vyšší pH není potřeba.

**Tab. 11** Naměřené hodnoty jednotlivých složek odpadních vod na ČOV pomocí UV/Vis spektrofotometru v zásobní nádrži (Z) a reakční nádrži před vymícháním (R) a po vymíchávání (V) ze dne 19.9.2023.

vzorek 19.9.2023	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Ni (mg/l)	CN (mg/l)	Fosfáty (mg/l)	Fe (mg/l)	Sírany (mg/l)	Chloridy (mg/l)	pH
spektrometr V	<0,1	<0,2	<0,05	<0,01	0,019	<0,05	273	<1	8,76
spektrometr R	0,485	1,328	0,737	<0,01	2,289	<0,05	61	<1	6,10
spektrometr Z	0,423	1,277	1,323	<0,01	2,441	<0,05	53	<1	6,19
chemikálie	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> – 8,55 (l)				Ca(OH) <sub>2</sub> – 4400 (g)				

Poslední měření bylo prováděno 19.9.2023 a tato šarže se liší především tím, že v R nádrži jsou zvýšené koncentrace Cu a Zn v porovnání se Z nádrží. V Z nádrži je však vyšší koncentrace Ni a fosfátů, jak je možné pozorovat v **Tab. 11**. Koncentrace Cu a Zn v R a Z nádrži se však výrazně neliší. Rozdíl koncentrace u Cu je 0,062 mg/l a u Zn je rozdíl ještě o něco menší, a to o 0,051 mg/l. Rozdílem je především v nátoky Ni, kdy musela v posledních 35 % přitéct odpadní voda, která neobsahovala téměř žádný Ni, a tím se jeho koncentrace naředila, a to téměř o polovinu. Je to další příklad toho, že nelze očekávat stejné koncentrace v R a Z nádrži, protože z průmyslové výroby přitéká pokaždé jiná odpadní voda, s různými koncentracemi kontaminantů. Také zde dokonce došlo k malému nárůstu Cu a Zn.

Hlavním bodem je, že i tato šarže byla úspěšně vymíchána, jak je možné vidět u V nádrže (**Tab. 11**). Fosfáty byly opět přítomny v nízkých koncentracích a Sírany se nacházely v podobné koncentraci, jako u předchozích šarží (**Tab. 10**). Jako ve zbylých případech, přítomnost síranů značí sekundární znečištění, kterému se nedá vyhnout, pokud se používá Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Všechny hodnoty byly v požadovaných limitech, jak je možné pozorovat v **Tab. 4**, kde jsou uvedeny mezní hodnoty stanovené normou (ČSN 75 6505, 1991) a mohlo tak dojít k vypuštění do městské kanalizace.

Závěrem je možné říct, že k vymíchávání odpadní vody stačí 8,55 l Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> a v průměru 4310 g Ca(OH)<sub>2</sub>, jak je možné vidět v **Tab. 9, 10 a 11**. Všechny tři šarže totiž splňovaly hodnoty, které jsou uvedeny v **Tab. 4**, které jsou stanovené normou ČSN 75 6505 (ČSN 75 6505, 1991) pro vypouštění a mohly tak být přepuštěny do městské ČOV. Je dobré zmínit, že vymíchávání prováděné v této práci není finální, to totiž probíhá na právě

zmiňované městské ČOV. Navíc vymíchávání je prováděno pouze chemikáliemi, tedy chemickým srážením, což způsobuje sekundární znečištění, jak je možné vidět na koncentraci síranů ve V nádrži všech tří šarží (**Tab. 9, 10 a 11**).

Jak již bylo zmíněno, nelze predikovat koncentrace kontaminantů v R nádrži, protože další nátok 35 % může být značně odlišný a ovlivní tak finální koncentraci. Je však dobré pozorovat, jakým způsobem se tyto hodnoty mohou měnit, a že mohou, jak růst, tak klesat. Tohle je další faktor, který činí vymíchávání odpadních vod složitějším. Na to lze navázat **Tab. 7 a 8**, které ukazují koncentrace kovů jednotlivých linek. I přesto, že se tyto koncentrace nějak výrazně nemění, tak nátok koncentrací jednotlivých kontaminantů na ČOV se liší výrazným způsobem. Je to způsobeno oplachy a jednotlivými procesy v lince. Z toho vyplývá, že naměřené hodnoty v **Tab. 7 a 8** slouží především pro nastavení linky a správnému doplňování chemie než k předpovědi, jaká odpadní voda se dostane na ČOV.

### **4.3 Výsledky stanovené pomocí AAS a optimalizace měření**

V těchto výsledcích byly využity dva typy AAS, jak již bylo uvedeno v metodice. AAS plamen byl využit pro koncentrace nad 0,1 mg/l a AAS grafitová pec na koncentrace nižší než 0,1 mg/l.

Měření na AAS grafitová pec vychází z práce Assubaie (2015), který ve své práci měřil celkové obsahy Mn, Fe, Cu, Zn, Cd a Pb v odpadních vodách. V této práci byly měřeny následující prvky: Cu, Co, Fe, Cr, As a Ni. Hodnoty těchto kovů byly stanoveny pomocí atomové absorpční spektrofotometrie v grafitové peci (Zeeeman), stejně jako tomu bylo u zmíněné práce od Assubaie (2015). Tyto kovy byly měřeny ze stejných šarží, které byly použity i pro měření na UV/Vis. Assubaie (2015) ověřil výsledky analýzou certifikovaného referenčního materiálu, jehož výsledky byly v dobré shodě s certifikovanými konsenzuálními hodnotami. To naznačuje, že by tato metoda mohla být vhodná pro stanovení kovů ve vodě s vysokou přesností, a to také v nízkých koncentracích, protože detekce a přesnost těchto přístrojů se pohybuje i v hodnotách 0,001 g/l. Proto byla tato metoda využita v této práci pro stanovení nízkých koncentrací těžkých kovů v odpadních vodách.

#### **4.3.1 Výsledky stanovené pomocí plamenové spektrometrie (FAAS)**

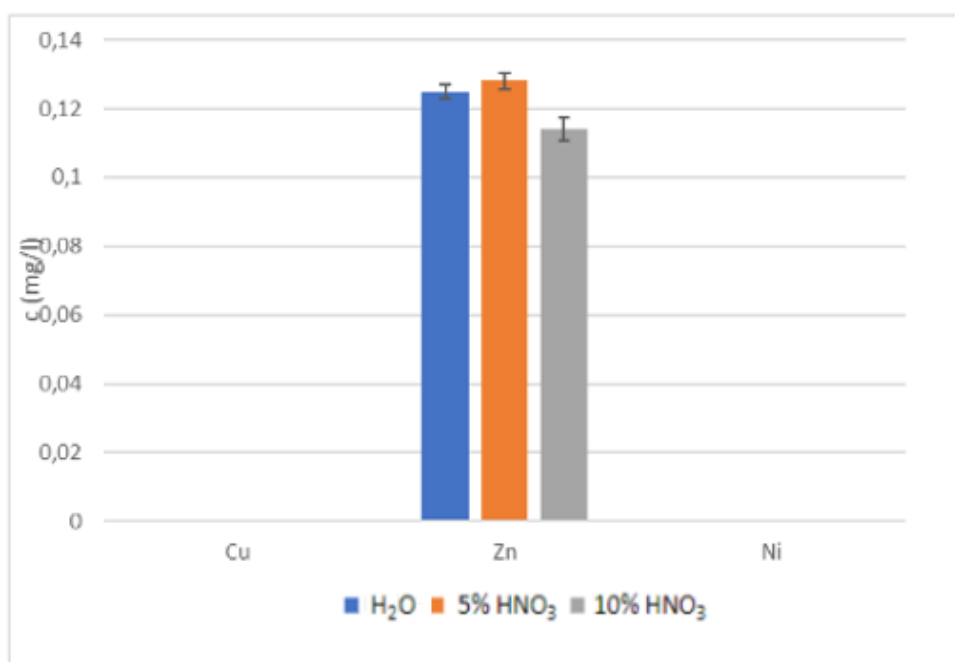
Na AAS plamen byla měřena koncentrace pouze pro tři prvky, a to pro Cu, Zn a Ni. Tyto prvky se nacházely v koncentracích, které by měly být nejpřesněji změřeny právě na AAS. V této práci také budou testovány tři odlišné blanky, a to z důvodu, aby se zjistilo, který slepý pokus (blank) bude nejvhodnější pro měření těžkých kovů v odpadních vodách. Jako blank byla otestována demi H<sub>2</sub>O, 5% HNO<sub>3</sub> a jako poslední 10% HNO<sub>3</sub>.



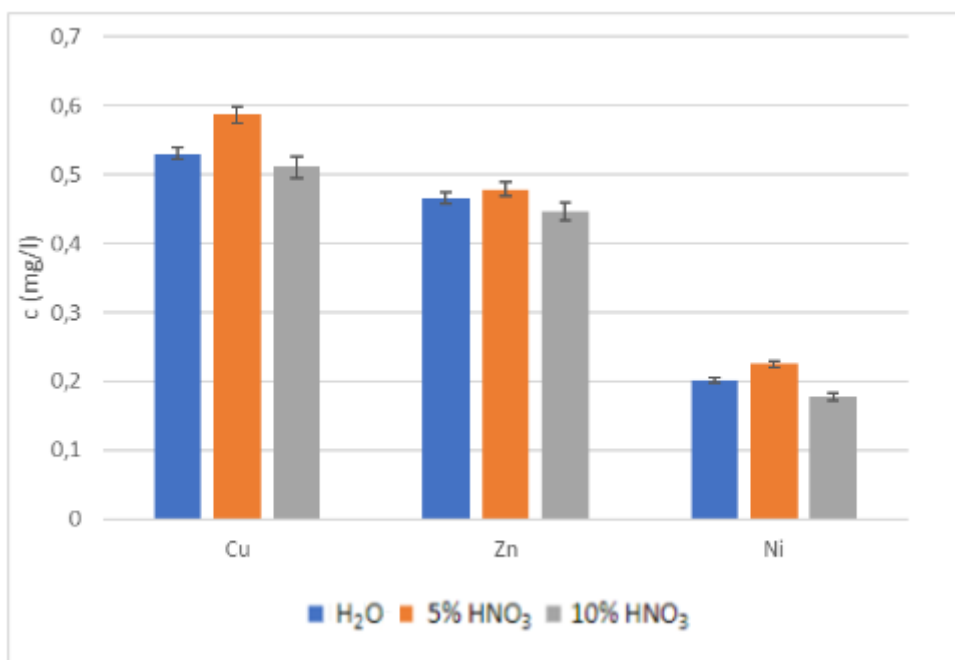
Běžně používaným pozadím pro AAS je H<sub>2</sub>O. I v práci od Chen & Teo (2001) byla voda použita jako blank. V této práci se také zaměřili na koncentraci těžkých kovů ve vodných vzorcích. Konkrétně byly měřeny koncentrace Cu, Zn, Cd a Pb. Pro Cu byla hodnota R.S.D. 1,6 % a pro Zn 1,5 %. Pro informaci, pro Pb byla tato hodnota dokonce 3,5 % (Chen & Teo, 2001). Proto v této práci byla otestována i jiná pozadí, která by mohla zlepšit výsledky.

Šarže tedy byly měřeny pro stejné prvky, kdy Cu a Ni u V nádrží nebyly měřeny, kvůli nízké koncentraci naměřené na UV/Vis spektrofotometru. Koncentrace těchto prvků byly následně změřeny na AAS grafitová pec. Výsledky na AAS plamen slouží především pro porovnání pozadí (5% a 10% HNO<sub>3</sub>) a také pro zjištění, zda UV/Vis spektrofotometr dokáže dostatečně přesně změřit dané koncentrace. Hlavním faktorem, který vedl k testování kyselých pozadí místo demi H<sub>2</sub>O bylo, že certifikované standardy, používané pro kalibrační vzorky obsahují 3% HNO<sub>3</sub> a i přes malý přídavek v rámci celého objemu by mohla kyselá složka hrát značnou roli.

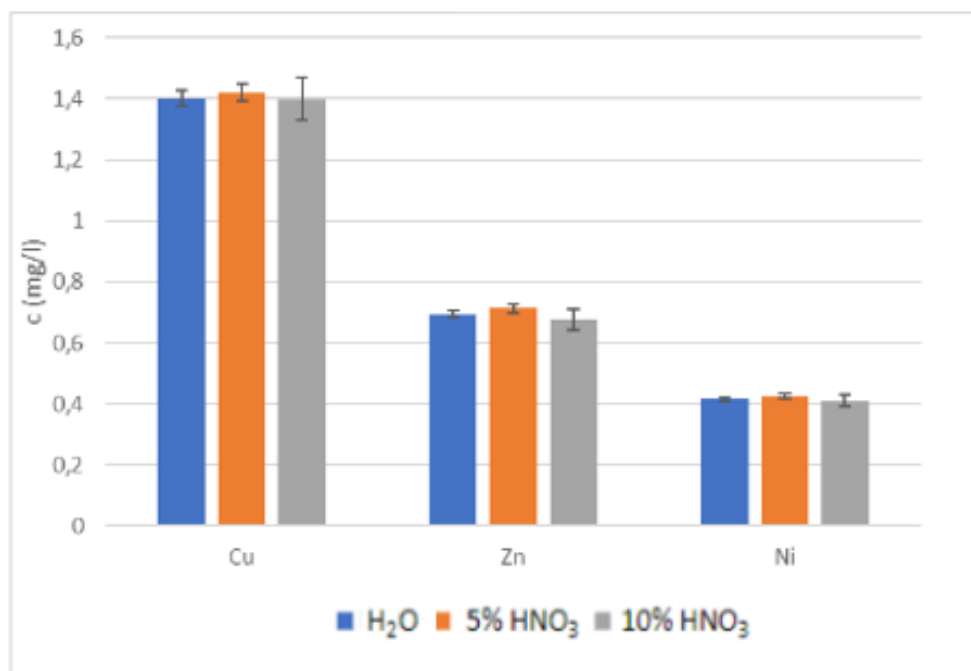
Byly tedy vytvořeny grafy, kdy se porovnaly jednotlivé prvky pro jednotlivá pozadí, jak je možné vidět v **Obr. 10, 11 a 12** (pro den 5.9.2023), **13, 14 a 15** (pro den 12.9.2023) a **16, 17 a 18** (pro den 19.9.2023). Toto měření probíhalo se záměrem zjištění lepšího pozadí, které by pomohlo zpřesnit měření těžkých kovů v odpadních vodách na přístroji AAS plamen. Jak už bylo zmíněno, běžně se používá demi H<sub>2</sub>O, pokud by se však HNO<sub>3</sub> (5% nebo 10%) ukázala jako vhodná, mohla by nahradit demi H<sub>2</sub>O při ověřování koncentrací, které nebyly možné změřit na UV/Vis spektrofotometru.



**Obr. 10** Graf porovnání jednotlivých prvků měřených na AAS Plamen, kdy se porovnává stejná šarže (5.9.2023-vymíchaná šarže), ale na každé měření bylo použito jiné pozadí. Modrý sloupec: H<sub>2</sub>O pozadí, Oranžový sloupec: 5 % HNO<sub>3</sub> pozadí, Šedý sloupec: 10 % HNO<sub>3</sub> pozadí.



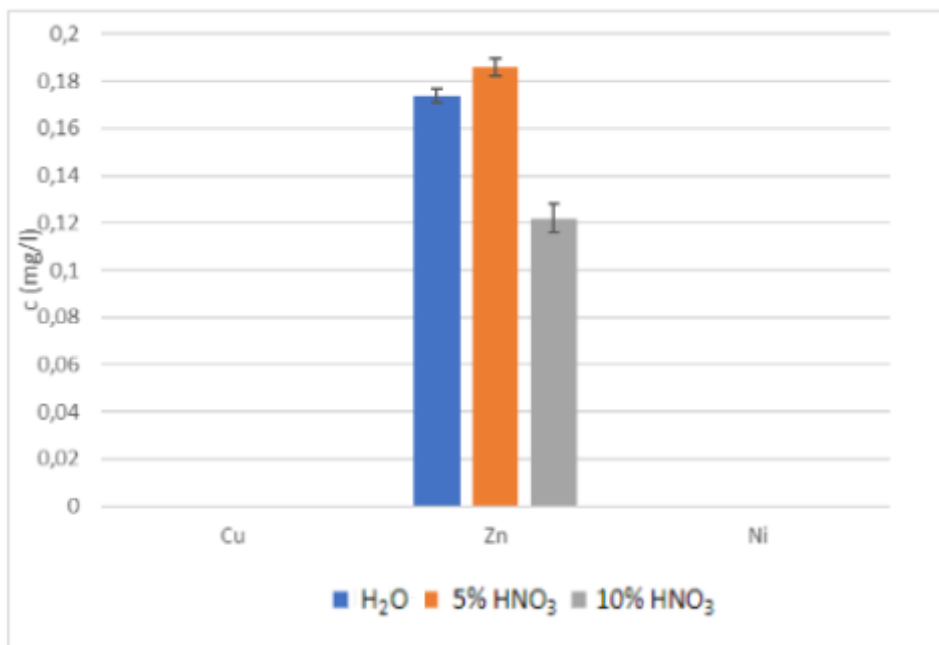
**Obr. 11** Graf porovnání jednotlivých prvků měřených na AAS Plamen, kdy se porovnává stejná šarže (5.9.2023-reakční nádrž), ale na každé měření bylo použito jiné pozadí. Modrý sloupec: H<sub>2</sub>O pozadí, Oranžový sloupec: 5 % HNO<sub>3</sub> pozadí, Šedý sloupec: 10 % HNO<sub>3</sub> pozadí.



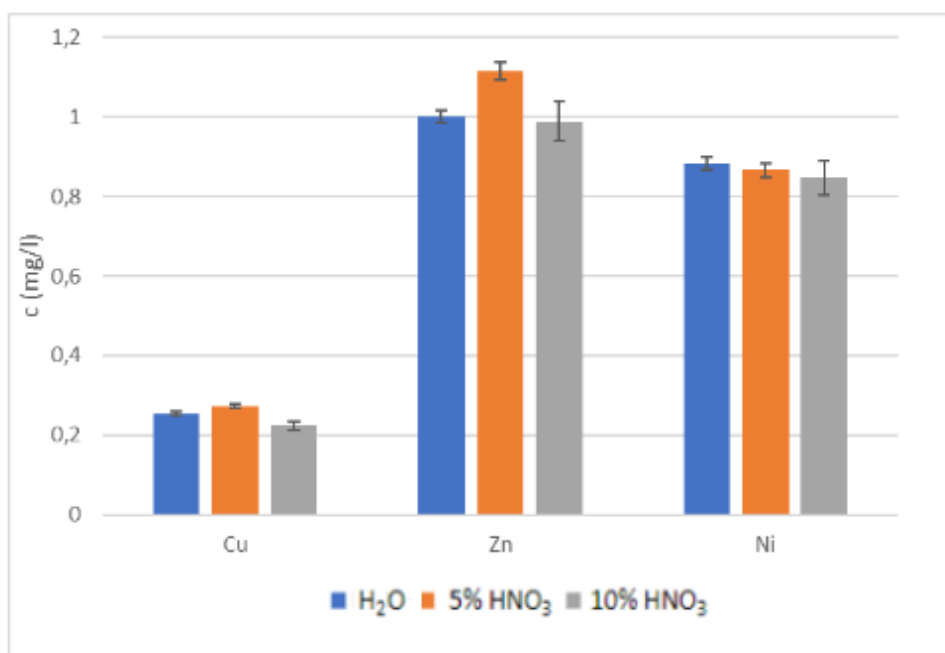
**Obr. 12** Graf porovnání jednotlivých prvků měřených na AAS Plamen, kdy se porovnává stejná šarže (5.9.2023-zásobní nádrž), ale na každé měření bylo použito jiné pozadí. Modrý sloupec: H<sub>2</sub>O pozadí, Oranžový sloupec: 5 % HNO<sub>3</sub> pozadí, Šedý sloupec: 10 % HNO<sub>3</sub> pozadí.

U všech tří grafů (**Obr. 10, 11 a 12**) je možné pozorovat trend, kdy 5% HNO<sub>3</sub> má u všech prvků nejvyšší hodnoty a naopak 10% HNO<sub>3</sub> má hodnoty nejnižší. Tento trend se ukázal u všech tří měření. Stejně měření se tak provedlo u zbylých dvou šarží, tedy ze dne 12. 9. 2023 (**Obr. 13, 14 a 15**) a 19.9. 2023 (**Obr. 16, 17 a 18**), aby se, popřípadě trend ověřil. Výsledky mezi stejnými prvky při různých pozadích jsou v podobných hodnotách a jen malá odchylka v měření by mohla výsledky zkreslovat.

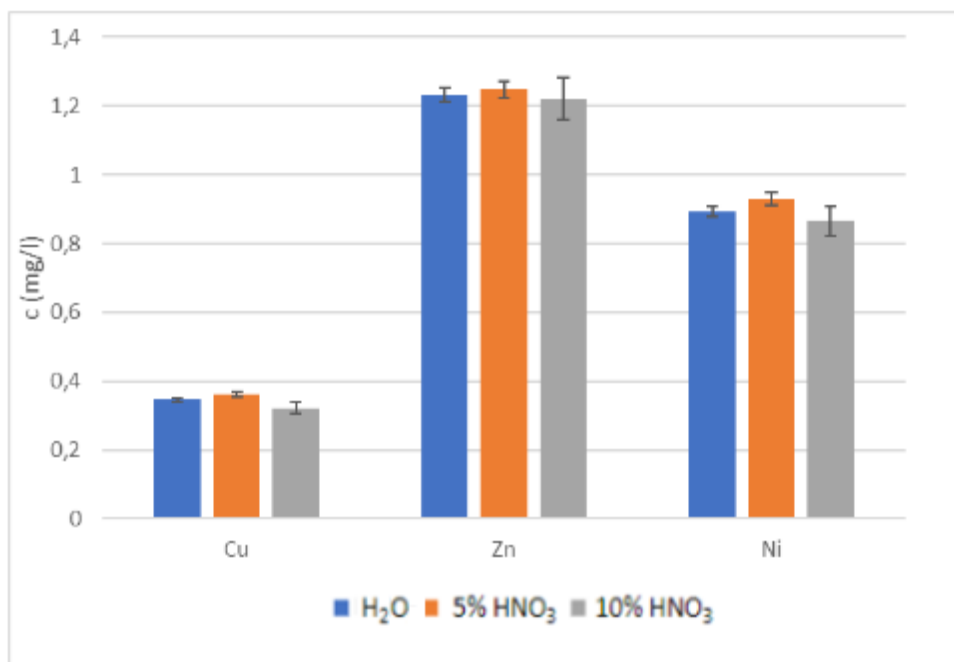
Na grafech u R a Z nádrže (**Obr. 11 a 12**) je také možné vidět rozdílnost koncentrací jednotlivých prvků, kdy Cu, Zn, Ni jsou vždy v značném nepoměru, což jde především vidět u Z nádrže (**Obr. 12**). Nejvyšších hodnot potom dosahuje Cu a téměř polovičních hodnot oproti Cu dosahuje Zn. Nejnižší hodnoty má pak Ni, který má koncentraci poloviční oproti Zn. Toto grafické znázornění tak ještě více ukazuje, že koncentrace kovů v odpadních vodách se může lišit, a to dělá proces vymíchávání složitým.



**Obr. 13** Graf porovnání jednotlivých prvků měřených na AAS Plamen, kdy se porovnává stejná šarže (12.9.2023-vymíchaná šarže), ale na každé měření bylo použito jiné pozadí. Modrý sloupec: H<sub>2</sub>O pozadí, Oranžový sloupec: 5 % HNO<sub>3</sub> pozadí, Šedý sloupec: 10 % HNO<sub>3</sub> pozadí.



**Obr. 14** Graf porovnání jednotlivých prvků měřených na AAS Plamen, kdy se porovnává stejná šarže (12.9.2023-reakční nádrž), ale na každé měření bylo použito jiné pozadí. Modrý sloupec: H<sub>2</sub>O pozadí, Oranžový sloupec: 5 % HNO<sub>3</sub> pozadí, Šedý sloupec: 10 % HNO<sub>3</sub> pozadí.

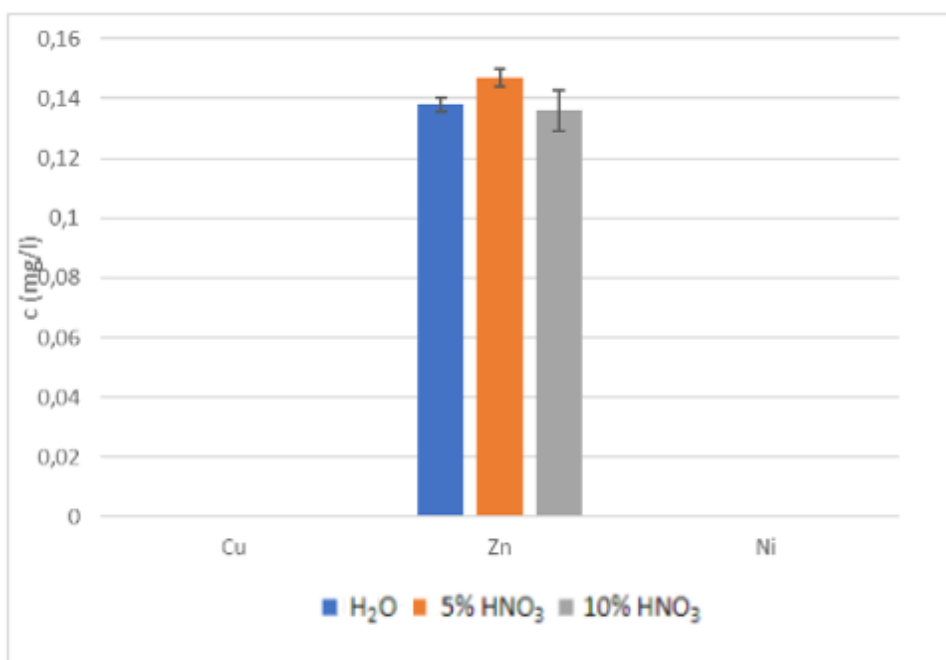


**Obr. 15** Graf porovnání jednotlivých prvků měřených na AAS Plamen, kdy se porovnává stejná šarže (12.9.2023-zásobí nádrž), ale na každé měření bylo použito jiné pozadí. Modrý sloupec: H<sub>2</sub>O pozadí, Oranžový sloupec: 5 % HNO<sub>3</sub> pozadí, Šedý sloupec: 10 % HNO<sub>3</sub> pozadí.

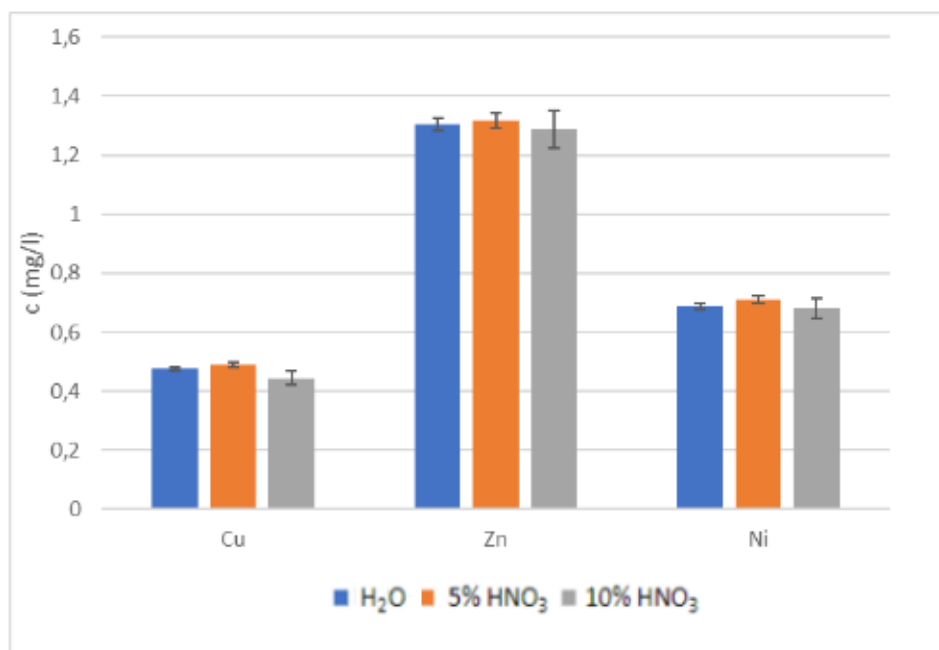
U **Obr. 13, 14** a **15** lze také vidět stejný trend, kdy 5% HNO<sub>3</sub> má nejvyšší naměřené hodnoty u jednotlivých prvků, jako tomu bylo u šarže z 5.9.2023. Nejnižší hodnoty pak naopak vycházely u blanku s 10% HNO<sub>3</sub>. Jediný rozdíl je u grafu na **Obr. 14**, kdy nejvyšší hodnoty koncentrace Ni byly u pozadí s demi H<sub>2</sub>O, to může být způsobeno odchylkou v měření. Odchytky v měření můžou být s největší pravděpodobností způsobeny lidskou činností, jelikož standardy i vzorky jsou připravovány člověkem. Zajímavou věcí, kterou můžeme pozorovat na **Obr. 13**, je výrazně nižší koncentrace Zn při použití 10% HNO<sub>3</sub>. I přestože bylo doposud možné vidět, že při použití 10% HNO<sub>3</sub> jako pozadí, jsou koncentrace kovů nižší, tak tento rozdíl je už značně větší. Může to být způsobeno NO pásy, jak se ukázalo v práci Vinter, Bednařík & Vachová (2021).

Stanovení koncentrace Zn je často prováděno na AAS, kdy absorpce záření je při vlnové délce 213,86 nm (Sansonetti & Martin, 2005). U plamenové AAS je ideální koncentrací pro měření v rozsahu cca 0–2 mg/l (Van Loon, 2012). V tomto rozmezí se pohybuje i koncentrace v této práci. Metodika, která je často doporučovaná výrobcí AAS obvykle zahrnuje okyselení standardních roztoků pro kalibraci, stejně jako i samotných vzorků pro analýzu, pomocí HNO<sub>3</sub>. Problémem je, že HNO<sub>3</sub> má v blízkém okolí primární

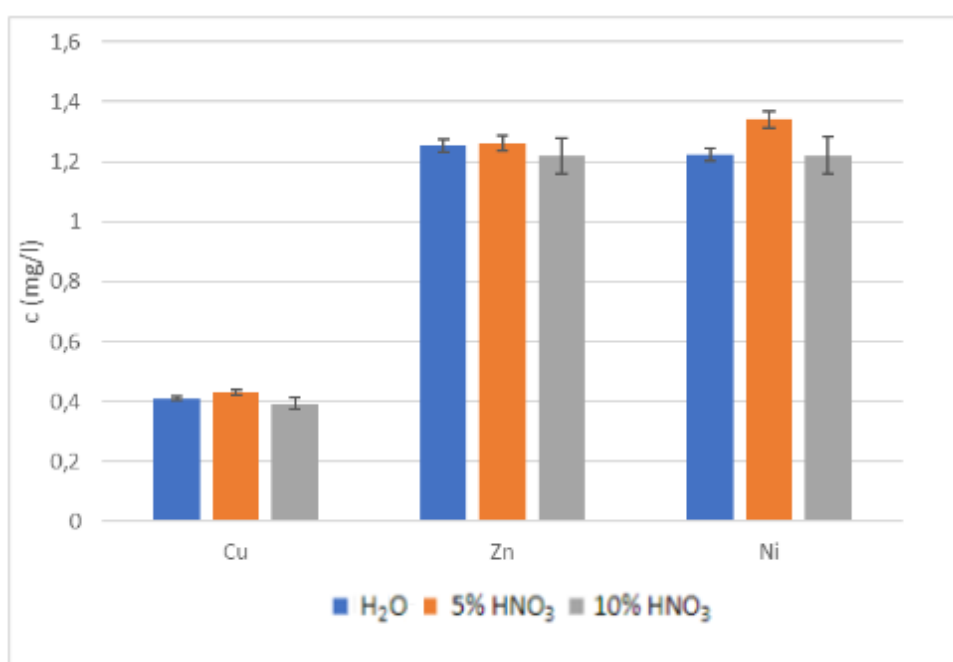
spektrální čáry zinku, takže se ve spektru nachází molekulové absorpční pásy kyseliny dusičné (Sanz-Medel & Pereiro, 2014), jak se tomu ukázalo i při tomto pokusu, kdy lze pozorovat značně odlišné výsledky především u Zn, oproti ostatním kovům. Dojde totiž k tomu, že koncentrace dusičné ve vzorku je jiná než v blanku. Výsledky studie Vinter, Bednařík & Vachová (2021) ukázaly, že dochází k interferenci kyseliny dusičné při stanovení zinku metodou plamenové AAS. Tato interference by měla způsobovat falešné zvýšení koncentrace Zn ve vzorku. V této práci se tomu tak děje při použití 5% HNO<sub>3</sub>. Silnější koncentrace, tedy 10% HNO<sub>3</sub>, už dokonce koncentraci Zn snižuje, jak je možné vidět na **Obr. 13**, kde byla koncentrace Zn velmi nízká (0,121 mg/l). Bylo by možné toto měření provést s blankem, který by obsahoval stejný obsah HNO<sub>3</sub>, jako má vzorek, to by však mohl být problém u vzorků podrobených mineralizaci (Vinter, Bednařík & Vachová, 2021). Rozdíl mezi výsledky v práci Vinter et al. se pohyboval v rozmezí setin až desetin mg/l. Stejně rozdíly v koncentracích byly pozorovány i v této práci.



**Obr. 16** Graf porovnání jednotlivých prvků měřených na AAS Plamen, kdy se porovnává stejná šarže (19.9.2023-vymíchaná šarže), ale na každé měření bylo použito jiné pozadí. Modrý sloupec: H<sub>2</sub>O pozadí, Oranžový sloupec: 5 % HNO<sub>3</sub> pozadí, Šedý sloupec: 10 % HNO<sub>3</sub> pozadí.



**Obr. 17** Graf porovnání jednotlivých prvků měřených na AAS Plamen, kdy se porovnává stejná šarže (19.9.2023-reakční nádrž), ale na každé měření bylo použito jiné pozadí. Modrý sloupec: H<sub>2</sub>O pozadí, Oranžový sloupec: 5 % HNO<sub>3</sub> pozadí, Šedý sloupec: 10 % HNO<sub>3</sub> pozadí.



**Obr. 18** Graf porovnání jednotlivých prvků měřených na AAS plamen, kdy se porovnává stejná šarže (19.9.2023-zásobní nádrž), ale na každé měření bylo použito jiné pozadí. Modrý sloupec: H<sub>2</sub>O pozadí, Oranžový sloupec: 5 % HNO<sub>3</sub> pozadí, Šedý sloupec: 10 % HNO<sub>3</sub> pozadí.

Trend, který byl pozorován u předešlých dvou šarží se ověřil i na poslední šarži, ze dne 19.9.2023, jak je možné vidět na **Obr. 16, 17 a 18**. V **Tab. 12** je možné vidět průměrné hodnoty R.S.D. (%) pro jednotlivé prvky a pozadí, které byly vyhodnoceny softwarem SpectraAA Version 5.4 PRO, Agilent 240FS AA.

**Tab. 12** Průměrné hodnoty R.S.D. (%) pro jednotlivé prvky měřené při různých pozadí na AAS plamen.

R.S.D. (%)	Cu	Zn	Ni
H <sub>2</sub> O	1,12	1,41	1,63
5% HNO <sub>3</sub>	1,33	1,79	1,68
10% HNO <sub>3</sub>	1,87	2,20	1,79

Hseu (2004) ve své práci přišel na to, že použití HNO<sub>3</sub> by se dalo využít pro kyselé vzorky, které budou obsahovat stejné množství HNO<sub>3</sub>, jako standardy použité pro vytvoření kalibrační křivky. Jinak může dojít k interferenci a následnému zkreslení výsledků (Hseu, 2004). Dosáhnutí stejného množství HNO<sub>3</sub> ve vzorku a standardech však nelze provést u měření odpadních vod, jelikož by mohlo dojít k nežádoucím výsledkům, protože dusík je sám o sobě kontaminant. I přesto, že vzorky mohou obsahovat kyselé složky, nebudou v drtivé většině obsahovat shodné množství HNO<sub>3</sub>. Tohle bude pravděpodobným důvodem, proč i v této práci vycházela o něco vyšší R.S.D u měření, kdy byla použita HNO<sub>3</sub> jako pozadí.

#### 4.3.2 Výsledky stanovené pomocí elektrotermické analýzy (ETAAS)

Těžké kovy, které nebyly změřeny ani na jednom ze dvou předešlých přístrojů, z důvodu nízké koncentrace, byly následně změřeny na AAS grafitová pec. Výhodou tohoto přístroje je, že dokáže změřit i koncentrace pohybující se kolem 0,001 g/l. Jak už bylo zmíněno výše, v práci Assubaie (2015) byly měřeny prvky, jako Fe, Mn, Pb a další. Proto byl tento přístroj zvolen i pro méně běžné kovy, které se v průmyslové výrobě, zkoumané v této práci, běžně nenachází. U vymíchaných šarží bude AAS grafitová pec sloužit pro ukázání, do jaké míry je možné chemickým srážením odstranit jednotlivé kovy z odpadních vod. Naměřené hodnoty z přístroje AAS grafitová pec jsou uvedeny v **Tab. 13, 14 a 15**. Prvky, které na tomto přístroji nebyly detekovány, jsou označeny lomítkem (/).



**Tab. 13** Naměřené hodnoty jednotlivých složek odpadních vod na ČOV pomocí AAS Grafitová pec v zásobní nádrži (Z) a reakční nádrži před vymícháním (R) a po vymíchávání (V) ze dne 5.9.2023. R.S.D. je zde uvedena jako průměr tří měření.

vzorek 5.9.2023	Cu ( $\mu\text{g/l}$ )	Ni ( $\mu\text{g/l}$ )	Co ( $\mu\text{g/l}$ )	As ( $\mu\text{g/l}$ )	Cr ( $\mu\text{g/l}$ )	Fe ( $\mu\text{g/l}$ )
grafitová pec V	8,45	<3	<6	<4	<2	<2
grafitová pec R	/	/	<6	<4	<2	3,69
grafitová pec Z	/	/	<6	<4	<2	3,97
R.S.D. (%)	1,53	2,41	5,50	4,73	3,26	3,62

**Tab. 14** Naměřené hodnoty jednotlivých složek odpadních vod na ČOV pomocí AAS Grafitová pec v zásobní nádrži (Z) a reakční nádrži před vymícháním (R) a po vymíchávání (V) ze dne 12.9.2023. R.S.D. je zde uvedena jako průměr tří měření.

vzorek 12.9.2023	Cu ( $\mu\text{g/l}$ )	Ni ( $\mu\text{g/l}$ )	Co ( $\mu\text{g/l}$ )	As ( $\mu\text{g/l}$ )	Cr ( $\mu\text{g/l}$ )	Fe ( $\mu\text{g/l}$ )
grafitová pec V	<2	5,32	<6	<4	<2	<2
grafitová pec R	/	/	<6	<4	<2	<2
grafitová pec Z	/	/	<6	<4	<2	<2
R.S.D. (%)	1,39	3,66	6,10	4,87	2,24	2,64

**Tab. 15** Naměřené hodnoty jednotlivých složek odpadních vod na ČOV pomocí AAS Grafitová pec v zásobní nádrži (Z) a reakční nádrži před vymícháním (R) a po vymíchávání (V) ze dne 19.9.2023. R.S.D. je zde uvedena jako průměr tří měření.

vzorek 19.9.2023	Cu ( $\mu\text{g/l}$ )	Ni ( $\mu\text{g/l}$ )	Co ( $\mu\text{g/l}$ )	As ( $\mu\text{g/l}$ )	Cr ( $\mu\text{g/l}$ )	Fe ( $\mu\text{g/l}$ )
grafitová pec V	3,35	<3	<6	<4	<2	<2
grafitová pec R	/	/	<6	<4	2,86	4,26
grafitová pec Z	/	/	<6	<4	3,14	3,94
R.S.D. (%)	2,10	2,42	4,65	2,57	3,49	1,96

U vymíchaných šarží podle očekávání je možné vidět nejvíce zastoupenou Cu, která je před vymícháním značně koncentrovaná v R a Z nádrž. Cu se totiž nachází běžně v lázních, používaných v galvanickém proces (Tab. 7), proto se na ČOV dostává ve větších koncentracích. Nejvyšší hodnota Cu ve V šarži byla 8,45  $\mu\text{g/l}$  (viz. Tab. 13), kde je možné vidět, do jaké míry byly těžké kovy odstraněny. To ukazuje, že tento proces probíhá téměř dokonale, protože se jedná o malé stopové množství, které je zanedbatelné a nebude mít vliv na životní prostředí a živé organismy.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , které je přidáváno do R nádrže slouží právě k vycytání Cu, proto můžeme říct, že množství vápna je dostatečné, především tedy pro Cu.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  totiž vycytává i jiné těžké kovy, v této práci především Ni a Zn. Tím se dostáváme k zmiňovanému Ni, který se vyskytoval pouze v jedné V šarži, a to konkrétně z 12.9. 2023 a naměřená hodnota byla 5,32  $\mu\text{g/l}$  (viz. Tab. 14). To znamená, že Ni se ve zbylých dvou šaržích nevyskytoval nebo jeho hodnota byla mimo mez detekce AAS grafitová pec (viz. Tab. 13 a 15). To potvrzuje, že množství vápna je dostatečné pro vymíchání těžkých kovů, které se dostávají do ČOV z linek v průmyslové výrobě.

Chemické srážení se používá k odstranění iontových složek v odpadní vodě přidáním srážecích činidel, což vede k chemické reakci, která převádí rozpustnou sloučeninu na nerozpustnou formu. Vždy po něm následují některé další separační techniky včetně koagulace nebo filtrace k odstranění sraženin. Většina kovů se vysráží jako OH (Wang, Hung & Shammas 2005). Brbootl, Abid & Al-ShuwaikI (2011) porovnali účinnost použití oxidu hořečnatého ( $\text{MgO}$ ) oproti  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pro odstranění  $\text{Fe}^{(3+)}$ ,  $\text{Cr}^{(3+)}$ ,  $\text{Cu}^{(2+)}$ ,  $\text{Pb}^{(2+)}$ ,  $\text{Ni}^{(2+)}$  &  $\text{Cd}^{(2+)}$  a uvedli, že účinnost odstranění bylo více než 97 % při optimální dávce  $\text{MgO}$ .

V této práci, je za použití  $\text{Ca(OH)}_2$  účinnost ještě vyšší, neboť původní koncentrace v R nádrži byla 0,485 mg/l (19.9.2023, **Tab. 11**). Po vymíchání tato koncentrace byla změřena na AAS grafitová pec a hodnota byla 3,35  $\mu\text{g/l}$  (19.9.2023, V nádrž), jak je možné vidět v **Tab. 15**.

Dále byly tedy změřeny i jiné těžké kovy, které se v průmyslové výrobě, zkoumané v této práci, běžně nevyskytují. Zaměření bylo především na prvky Fe a Cr, které se často nachází v odpadních vodách. Fe ve všech V šarži bylo pod rozsahem měření, avšak u Z a R nádrží se Fe nacházelo v stopovém množství. Nejvyšší koncentrace Fe byla naměřena v šarži ze dne 19.9.2023 v R nádrži, kdy hodnota byla 4,26  $\mu\text{g/l}$  (viz. **Tab. 15**). Šarže ze dne 12.9.2023 měla koncentrace Fe pod rozsahem měření ve všech nádržích. Malé koncentrace Fe může být způsobeno tím, že se Fe v malých množstvích nachází běžně ve vodě nebo se do odpadních vod dostává oplachem železných součástí, které se nachází v linkách. To stejné platí i pro Cr, který se nacházel pouze v R nádrži v koncentraci 2,86  $\mu\text{g/l}$  a v Z nádrži, kde byla hodnota 3,14  $\mu\text{g/l}$ . Jednalo se pouze o šarži ze dne 19.9.2023 (viz. **Tab. 15**). Měření bylo také provedeno pro As a Co, ale tyto dva prvky měly hodnoty pod limitem detekce, takže s největší pravděpodobností se na ČOV v odpadních vodách nenachází nebo jen v minimálních koncentracích, které AAS grafitová pec není schopna změřit.

#### 4.4 Použité chemikálie k vymíchání šarží

V této části bude prezentováno, na čem nejvíce záleží při vymíchávání odpadních vod z chemického hlediska. Tedy od čeho se odvíjí přidané množství chemikálií.

Vychází se ze studie od Abdel-Shafy (2015), který řeší čištění průmyslových odpadních vod, které jsou uměle kontaminovány kombinací rozpustných solí Ni, Cu a manganu (Mn) v koncentraci 10 mg/l pro každý prvek. V této práci využívá stejné koncentrace hydroxidu sodného při různém pH pro odstranění kovů z odpadních vod. I když je v této práci využito  $\text{Ca(OH)}_2$ , nemělo by se jednat o problém, protože funkční skupina zůstává stejná a pouze vznikají jiné vedlejší produkty. pH je tedy upravováno pomocí různých chemikálií, které nereagují s přítomnými prvky a neměly by tak ovlivňovat průběh chemické reakce. Nejlepší výsledky vymíchání byly u pH 11 a značně klesaly se snižující se hodnotou pH. To znamená, že efektivita chemického vymíchávání závisí především na pH. Došlo se k závěru, že srážení kovů se řídí součinem rozpustnosti. Proto v této práci bude ukázáno, že dávkované množství  $\text{Ca(OH)}_2$  nezáleží na koncentraci jednotlivých prvků přítomných v odpadních vodách, ale na pH. Bude totiž potřeba mnohem většího množství  $\text{Ca(OH)}_2$ , aby se dosáhlo pH, při kterém proběhne reakce, než by bylo potřeba pro odstranění

jednotlivých prvků. Budou zde představeny výpočty, které ukazují, kolik gramů kovů by reálně bylo možné odstranit, při použití námi nasypaného množství  $\text{Ca(OH)}_2$ . Dobré je říci, že pH pro vypouštění je 6,5–9,5.

V srovnání s prací Shahin, Mossad & Fouad (2019), kde byla použita pro účinné odstraňování kovových iontů hodnota pH v rozmezí 5–10. S hodnotou pH se zvyšovala adsorpční kapacita do hodnoty pH 6,6, kde dosáhla svého maxima. Poté se tato adsorpční kapacita držela do pH 10 a následně klesala. Navíc v kyselém prostředí dochází ke konkurenci mezi  $\text{H}^+$  ionty a kovovými ionty o navázání na základní funkční skupiny kalu (Wan et al., 2013). V této práci je však hodnota pH v mnohem užším rozmezí, a to 8,5–9,5, jelikož odstranění těžkých kovů musí být do míry, stanovené normou ČSN 75 6505 (ČSN 75 6505, 1991), a to nelze dosáhnout při nižším pH.

Vymíchávání je velice složitý proces, který je velice důležitý a nedává prostor pro chyby. Nemůže se stát, že by se nevymíchaná odpadní voda dostala do kanalizace. Proto je vždy dobré přidat více  $\text{Ca(OH)}_2$ , abychom měli jistotu, že došlo k úplnému odstranění kovů. Navíc jak bylo zmíněno, s rostoucím pH roste úspěšnost vymíchávání. Ovšem se musí stále dávat pozor, aby nedošlo přesáhnutí limitu pH pro vypouštění a musí se brát v potaz sekundární znečištění, vznikající použitými chemikáliemi.

Zde bylo vymíchávání zaměřeno na fosfátové odpadní vody, které kromě fosfátu obsahují především Cu, Zn a Ni. Vymíchávání šarží nikdy není stejné, a proto se nelze řídit pouze tabulkami. Reakční nádrž je naplněna z 95 % a její objem je 9000 litrů. Což znamená, že upravovaný objem je 8550 litrů.

Na tento objem by mělo připadnout 8,55 l  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , což je stanoveno normou ČSN 75 6505 (ČSN 75 6505, 1991), která uvádí, že musí být použit 1 l  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  na 1000 l odpadní vody. Toto množství je dodrženo, protože  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  snižuje pH odpadní vody a funkce této chemikálie je především jako preflokulant. Při jeho použití dojde k předsrážení kontaminantů a k odstranění Zn, kdy dochází ke vzniku síranu zinečnatého. Dříve se používala kyselina chlorovodíková, ale ta byla odstraněna a nahrazena  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  kvůli tomu, že se zvedala salinita, což znamenalo tvorbu chloridů. Jelikož salinitu je také těžké odstraňovat a hlídat její koncentraci, tak tato výměna je jeden z nejlepších kroků, jak tomu zabránit. I když dojde k zvýšení sířičitanů, což ale není problém pro místní centrální ČOV. Nejen že tak dojde z lepšího odstraňování především Zn, ale také se zde vyřeší problém s nadměrnou salinitou, což je velký environmentální problém. Navíc i z ekonomického hlediska se jedná o velice výhodnou záležitost, protože HCl je dražší.

V práci Fatoki & Ogunfowokan (2002) zjistili, že se procento odstranění kovů ze vzorků surové vody zvyšovalo s dávkou mg/l každého použitého koagulantu. Zkoumali dva koagulanty, které by měly být účinný při odstraňování Cr a Ni, obecně se ukázalo, že  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  oproti  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  je účinnějším koagulantem pro odstranění všech studovaných kovů.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  měl 89,58 % účinnost při odstraňování Cr a 99,73 % účinnost při odstraňování Ni. U Zn byla tato účinnost nižší a to konkrétně 68,42% (vše při dávce 13 mg/l koagulantu). V této práci je použito mnohem větší množství  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  oproti práci Fatoki & Ogunfowokan (2002), takže účinnost odstranění Zn za použití pouze  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  by se dala očekávat vyšší. Tyto výsledky vedou k zajímavým možnostem, které by v budoucnu stály za ověření. V této práci bylo totiž navíc použito  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , aby došlo k úplnému vymíchání.

Jak bylo řečeno,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  snižuje pH, tak už kyselá šarže. Naopak  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pH zvyšuje a odstraňuje kovy, jako je Cu a Ni z odpadních vod. Aby došlo k odstranění kovů a také zbylého Zn, musí pH přesáhnout hodnotu 8,5. Proto se muselo použít průměrně 4310 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Tolik  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  by však dokázalo odstranit několikanásobné množství kovů, než jsou koncentrace přítomné v R nádržích.

#### 4.4.1 Rovnice ukazující množství vápna, potřebné pro vymíchání těžkých kovů

Výpočty budou uvedeny pro koncentraci 1 mg/l kovů v R nádrži, v této koncentraci se pohybují všechny prvky.

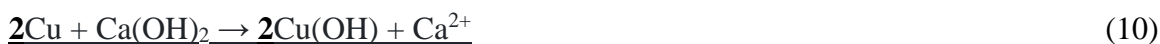
$m$  – hmotnost (g)

$v$  – stechiometrický koeficient dané látky

$n$  – látkové množství (mol)

$M$  – molární hmotnost (g/mol)

##### Rovnice pro Cu:



$$m = 4310 \text{ g Ca}(\text{OH})_2$$

$$M = 74 \text{ g/mol (Ca}(\text{OH})_2)$$

$$n = m / M$$

$$n = (4310 \text{ g}) / (74 \text{ g/mol})$$

$$\underline{n = 58,24 \text{ mol}}$$

Zde je dobré zmínit, že  $\text{Cu}(\text{OH})$  není finálním produktem vymíchávání. Tím je ve vodě nerozpustný  $\text{CuO}$ , který se usazuje na dně nádrže ve formě kalu. Tento produkt vzniká vlivem oxidace.

**Hmotnost Cu, kterou by šlo vychytat při použití 4300 g Ca(OH)<sub>2</sub>:**

Z rovnice (9) je patrné, že podle stechiometrického koeficientu, bude látkové množství násobené dvakrát.

$$n_{\text{Cu}} = n \cdot v = 58,24 \cdot 2 = 116,48 \text{ mol}$$

$$M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g/mol}$$

$$m = n \cdot M$$

$$m = (116,48 \text{ mol}) \cdot (63,55 \text{ g/mol})$$

$$\underline{m = 7401,8 \text{ g}}$$

**Množství Cu v celkovém objemu R nádrže:**

1 (l).....1 (mg/l) (očekávané množství)

$$\underline{8550 \text{ (l)} \dots x \text{ (l)}}$$

$$x = 8550 \cdot 1/1$$

$$\underline{x = 8550 \text{ mg/l} = 8,55 \text{ g/l}}$$

Při porovnání množství Cu, které by bylo možné vymíchat za použití 4310 g Ca(OH)<sub>2</sub> (konkrétně 7401,84 g Cu) a množství Cu obsaženého v R nádrži (konkrétně 8,55 g Cu) je patrné, že použité vápno výrazně převyšuje potřebné množství pro vychytání přítomné Cu v R nádrži (viz. výpočet).

$$7401,84 \text{ g} - 8,55 \text{ g} = 7393,3 \text{ g}$$

4310 g Ca(OH)<sub>2</sub> by tak bylo schopno vychytat o 7393,3 g více, než je reálně potřeba. To by znamenalo, že Ca(OH)<sub>2</sub> by se mohlo dát téměř o tisícinu méně, ale zde by nastal problém s již zmiňovaným pH, které jak i tento výpočet ukazuje, hraje nejdůležitější roli.

**Rovnice pro Ni:**

$$m = 4310 \text{ g (Ca(OH)}_2)$$

$$n = m / M$$

$$n = (4310 \text{ g}) / (74 \text{ g/mol})$$

$$\underline{n = 58,24 \text{ mol}}$$

Ni(OH)<sub>2</sub> je tuhá ve vodě nerozpustná látka, která se usazuje na dně nádrže a odstraňuje se ve formě kalu.

**Hmotnost Ni, kterou by šlo vycytat při použití 4300 g Ca(OH)<sub>2</sub>:**

$$n = 58,24 \text{ mol}$$

$$M(\text{Ni}) = 58,69 \text{ g/mol}$$

$$m = n \cdot M$$

$$m = (58,24 \text{ mol}) \cdot (58,69 \text{ g/mol})$$

$$m = 3419,9 \text{ g}$$

**Množství Ni v celkovém objemu R nádrže:**

$$1 \text{ (l)} \dots 1 \text{ (mg/l)}$$

$$8550 \text{ (l)} \dots x \text{ (l)}$$

$$x = 8550 \cdot 1/1$$

$$x = 8550 \text{ mg/l} = 8,55 \text{ g/l}$$

Stejně jako u Cu lze i u Ni vidět, že za použití 4310g Ca(OH)<sub>2</sub> by došlo k vymíchání mnohem většího množství Ni (konkrétně 3419,87g Ni), než je v R nádrži (konkrétně 8,55 g Ni). Přebytek Ni, který by mohl být ještě vymíchán při použití daného množství Ca(OH)<sub>2</sub> (4310 g), je ukázán v následujícím výpočtu:

$$3419,9 \text{ g} - 8,55 \text{ g} = 3411,4 \text{ g}$$

Což je opět mnohonásobně větší množství. Ani při součtu Cu a Ni, bychom se nedostali na hodnotu, která by se přibližovala nutnosti přidání 4310 g Ca(OH)<sub>2</sub>. Poslední měřenou složkou v tomto experimentu je Zn, který se nachází také v množství, které nelze zanedbat, avšak ten už je částečně vycytáván již zmiňovaným Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. I přesto v následující části budou ukázány jeho výpočty, jako by Zn vycytávalo pouze Ca(OH)<sub>2</sub>.

**Rovnice pro Zn:**



$$m = 4310 \text{ g (Ca(OH)}_2)$$

$$n = m / M$$

$$n = (4310 \text{ g}) / (74 \text{ g/mol})$$

$$n = 58,24 \text{ mol}$$

Při zvyšování pH vlivem Ca(OH)<sub>2</sub> vznikají zinečnatany, konkrétně vápenaté, které jsou ve vodě velmi málo rozpustné a usazují se tak na dně ve formě kalu, společně s předešlými sloučeninami. Kal je následně čerpadlem odstraněn do kalolisu. Finální kal se pak odváží jako odpad.

**Hmotnost Zn, kterou by šlo vychytat při použití 4300 g Ca(OH)<sub>2</sub>:**

$$n = 58,24 \text{ mol}$$

$$M(\text{Zn}) = 65,38 \text{ g/mol}$$

$$m = n \cdot M$$

$$m = (58,24 \text{ mol}) \cdot (65,38 \text{ g/mol})$$

$$m = 3807,7 \text{ g}$$

**Množství Zn v celkovém objemu R nádrže:**

$$1 \text{ (l)} \dots 1 \text{ (mg/l)}$$

$$\underline{8550 \text{ (l)} \dots x \text{ (l)}}$$

$$x = 8550 \cdot 1/1$$

$$x = 8550 \text{ mg/l} = 8,55 \text{ g/l}$$

I v posledním případě, tedy v případě Zn, je možné vidět, že koncentrace kovu v R nádrži není tak velká, aby muselo být přidáno takové množství Ca(OH)<sub>2</sub> (viz. výpočet).

$$3807,7 \text{ g} - 8,55 \text{ g} = 3799,2 \text{ g}$$

Ani při součtu všech tří nejvíce koncentrovaných kovů obsažených v odpadních vodách v galvanickém průmyslu, tedy Cu, Ni a Zn, tak není potřeba přidání 4310 g Ca(OH)<sub>2</sub> pouze pro odstranění kovů. Stačilo by totiž několikanásobně menší množství.

Lze tedy říct, že při odstraňování kovů hraje největší roli pH. Protože aby samotný proces proběhl, musí být hodnota pH minimálně 8,5 (ČSN 75 6505, 1991), což vyžaduje větší množství Ca(OH)<sub>2</sub>. Odpadní voda je sama o sobě mírně kyselá. Tento fakt je způsoben přítomnými fosforečnany, a navíc pro jejich odstranění je potřeba přidání Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, který pH snižuje. Přidání Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> by nebylo tak nutné, protože jak je vidět z výpočtů, Zn by mohl být odstraněn pouze Ca(OH)<sub>2</sub>, avšak fosfáty jsou vychytávány právě Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, a to v pH rozmezí 3,5–4,5, jak je uvedeno v normě ČSN 75 6505 (ČSN 75 6505, 1991). Po překročení této hodnoty dochází k opětovnému rozpuštění vysrážených fosfátů, proto se poté objevují nízké hodnoty fosfátů ve V nádrži. Aby se pH zvedlo nad 8,5, je potřeba přidat velké množství Ca(OH)<sub>2</sub>. To je hlavní důvod toho, proč se musí přidat taková dávka chemie, konkrétně tedy zmíněného Ca(OH)<sub>2</sub>.

Hlavním cílem těchto výpočtů bylo ukázat, že pro odstranění kovů v odpadních vodách by nebylo zapotřebí tak velké množství chemikálií, avšak odpadní vody obsahují často ostatní kontaminanty, čehož jsou fosfátové vody zdárným příkladem. Vymíchávání odpadních vod na ČOV je i úkazem toho, že se jedná o složitý proces, který přináší mnoho možností a prostoru pro neustálé zlepšování.



## 4.5 Cenové a časové porovnání

V této části bude ukázána kompletní finanční stránka, od samotného vymíchávání až po využití kyvetových testů, pro změření jednotlivých prvků. Také je stále důležité brát v potaz, že se nejedná o finální úpravu odpadní vody, která probíhá až ve městské centrální ČOV. Pouze chemickým vysrážením by totiž nebylo možné odstranit všechny kontaminanty, protože použitá chemie způsobuje sekundární znečištění. Proto je tento finanční přehled dobrý pro průmyslové ČOV. Chemické sražení je levné, rychlé a lehce automatizovatelné. Samotný proces zabere zhruba 5 hodin, včetně vypouštění.

### 4.5.1 Cena vymíchání jedné šarže

Byla provedena kalkulace úpravy fosfátových odpadních vod při koncentraci 1 mg/l Cu, jako je možné vidět v **Tab. 16** a **Tab 17**.

**Tab. 16** Cena jednotlivých chemikálií, použitých pro vymíchání jedné šarže s obsahem 1mg/l Cu.

Chemikálie	Spotřeba (kg) na 1 šarži	Průměrná cena (Kč)
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	9	350–500
Ca(OH) <sub>2</sub>	4–5	40–50
Flokulant	3	15–20

**Tab. 17** Celková cena pro vymíchání šarží s objemem 8550 l a s obsahem 1 mg/l Cu, cena je vztahena na jednu šarži, na jeden týden a na jeden rok (250 pracovních dní).

Objem šarže (l)	8550
Max. Šarží za den	2
Max. Cena (Kč) za 1 šarži	570
Max. Cena (Kč) za týden	5700
Max. Cena (Kč) za rok	<b>1 425 000</b>

Jak je možné vidět v **Tab.16** a **17**, nejedná se o žádné vysoké částky. Pro představu odvoz jednoho velkého cisternového kontejneru (IBC) o objemu 1000 l vyjde průměrně na 15 000 až 30 000 Kč, záleží však také na nebezpečnosti odpadní vody. Cena vymíchání je uvedena pro dvě šarže, což představuje 17 100 l za den. Při 250 pracovních dnech za rok to

představuje 4 275 000 l. Už jen z tohoto množství je jasné, že odčerpávání odpadních vod a jejich následný odvoz je ekonomicky nepředstavitelný.

#### 4.5.2 Cena kyvetových testů pro změření odpadních vod

Aby cenové počty byly kompletní, je nutné započítat jednotlivé kyvetové testy, které slouží pro měření kontaminantů v odpadních vodách. Bez nich by totiž nebylo možné vymíchanou vodu vypustit do kanalizace, protože díky těmto testům je možné zjistit koncentraci jednotlivých kontaminantů. Proto v **Tab. 18** a **19** jsou uvedeny množství použitých kyvetových testů a jejich cena.

**Tab. 18** Množství kyvetových testů pro měření šarží odpadních vod, použité denně a ročně. Také je uveden počet kusů jednotlivých kyvet v jednom balení.

	Cu	Ni	CN	Zn	Fosfát (celkový)
Denně (ks)	2	2	2	2	2
Ročně (ks)	500	500	500	500	500
Počet (ks) v balení	25	20	25	25	25
Počet (ks) balení	20	25	20	20	20

*Tab. 19 Cena kyvetových testů, konkrétně jednoho balení, jednoho kyvetového testu a celkové cena použitých kyvetových testů za rok (250 pracovních dní).*

	Cu	Ni	CN	Zn	Fosfát (celkový)
Cena (Kč) balení	3529	4242	3305	3684	3847
Cena (Kč) jednoho testu	141,16	212,10	132,20	147,36	153,88
Cena (Kč) za rok	70 580	106 050	66 100	73 680	76 940
Cena (Kč) celkem	<b>393 350</b>				

Kyvetové testy tvoří nejdražší část, při celém procesu vymíchávání. Jak už bylo zmíněno, jedná se o nezbytnou část, která musí být provedena, aby odpadní voda mohla být vypuštěna do kanalizace. I přes celkovou cenu samotného vymíchávání a cenu kyvetových testů, se jedná o velmi levnou záležitost.

$$393\,350 \text{ Kč} + 1\,425\,000 \text{ Kč} = 1\,818\,350 \text{ Kč}$$

Celková cena za rok, při vymíchávání dvou šarží za den (jedna o objemu 8550 l), je 1 818 350 Kč. Při odvozu odpadních vod by byla hodnota v řádu desítek milionů. Proto je vymíchávání pomocí chemického srážení ekonomicky i časově velmi výhodné. Navíc chemické nádrže umožňují automatický nátok odpadní vody z výroby na ČOV. Přítomnost lidské činnosti tak není potřeba, zatím co u IBC nádrží by nutná byla. Také samotný proces vymíchávání je automatizovatelný a dá se hlídat z velké části jen z monitoru.

## ZÁVĚR

Prvním cílem bylo zaměřením se na koncentrace jednotlivých kovů v lince. Ukázalo se, že měření těchto koncentrací má především smysl pro správný chod linky. Nelze však odhadnout, jaká koncentrace kovů se objeví na ČOV, protože oplachy v lince, které jsou prováděny demí  $H_2O$ , se v průběhu dne liší a na ČOV tak natékají různě koncentrované odpadní vody. To bylo možné vidět především ve výsledcích naměřených na UV/Vis spektrofotometru (**Tab. 9, 10 a 11**).

Následně se na AAS plamen ověřovaly tři pozadí; demí  $H_2O$ , 5%  $HNO_3$  a 10%  $HNO_3$ . Nejmenší R.S.D. vykazovalo pozadí s demí  $H_2O$ , kdy největší rozdíl mezi pozadími bylo možné pozorovat u Zn. Vznikala totiž interference při použití  $HNO_3$  jako pozadí. Ta bude pravděpodobně způsobena molekulovými NO pásy, které zasahují do hlavní spektrální čáry Zn a mohou tak ovlivňovat finální koncentraci.

AAS grafitová pec se ověřila jako vhodný způsob měření nízkých koncentrací těžkých kovů v odpadních vodách. Například u Cu se hodnoty pohybovaly v řádech  $\mu g/l$ , což je stopové množství. Díky tomuto přístroji tak bylo možné ověřit, do jaké míry je proces chemického srážení účinný.

Nejrychlejším a nejsnazším způsobem však zůstává měření na UV/Vis spektrofotometru. Tím se navíc zamezí možnosti vzniku odchylky v měření, způsobené lidskou činností, jelikož se zde používají předem připravené kyvetové testy (Hach, Německo), zatímco u AAS jsou používány standardy a vzorky připravované člověkem.

Samotné vymíchávání odpadních vod pomocí chemického srážení není tak složitý proces, avšak ovlivňuje ho řada faktorů, kdy hlavním z nich je pH. Proces je ale snadno automatizovatelný, rychlý a levný. Ukázalo se, že účinnost použitých chemikálií, tedy  $Ca(OH)_2$  a  $Fe_2(SO_4)$  je závislá na pH. Účinná pH oblast, při které  $Fe_2(SO_4)$  vychytává především fosfáty a Zn je v rozmezí 3,5–4,5 pH a pro  $Ca(OH)_2$  je tato oblast v rozmezí 8,5–9,5 pH.  $Ca(OH)_2$  odstraňuje z odpadních vod především těžké kovy. Z výpočtů je možné pozorovat, že přidávané množství  $Ca(OH)_2$  je hlavně z důvodu zvýšení pH, při kterém dochází k vymíchávání, nikoliv kvůli koncentraci těžkých kovů v odpadní vodě. Použité množství by bylo totiž schopné odstranit několikanásobněji koncentrovanou odpadní vodu.

Z ekonomického hlediska je chemické srážení velmi přijatelné, a proto je především pro průmyslovou výrobu dobrou volbou. Odvoz odpadní vody v takovém množství, které

vzniká v průmyslové výrobě, by se totiž pohyboval v řádech miliónů. Navíc jak už bylo zmíněno, tento proces je snadno automatizovatelný.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- Abdel-Shafy, H. I. (2015). Chemical treatment for removal of heavy metals from industrial wastewater. *Egyptian Journal of Chemistry*, 58(1), 1-12.
- Adams, M. D. (1994). Removal of cyanide from solution using activated carbon. *Minerals Engineering*, 7(9), 1165-1177.
- Ahrland, S., & Herman, R. G. (1975). Spectrophotometric determination of manganese (II) and zinc (II) with 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR). *Analytical Chemistry*, 47(14), 2422-2426.
- Alansi, A. M., Qahtan, T. F., & Saleh, T. A. (2021). Solar-driven fixation of bismuth oxyhalides on reduced graphene oxide for efficient sunlight-responsive immobilized photocatalytic systems. *Advanced Materials Interfaces*, 8(3), 2001463.
- Al-Zoubi, H., Ibrahim, K. A., & Abu-Sbeih, K. A. (2015). Removal of heavy metals from wastewater by economical polymeric collectors using dissolved air flotation process. *Journal of Water Process Engineering*, 8, 19-27.
- Aravindhan, R., Madhan, B., Rao, J. R., Nair, B. U., & Ramasami, T. (2004). Bioaccumulation of chromium from tannery wastewater: an approach for chrome recovery and reuse. *Environmental science & technology*, 38(1), 300-306.
- Assubaie, F. N. (2015). Assessment of the levels of some heavy metals in water in Alahsa Oasis farms, Saudi Arabia, with analysis by atomic absorption spectrophotometry. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(2), 240-245.
- Aziz, H. A., Adlan, M. N., & Ariffin, K. S. (2008). Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr (III)) removal from water in Malaysia: post treatment by high quality limestone. *Bioresource technology*, 99(6), 1578-1583.
- Baaron, R. E., & Ray, C. L. (1963, February). Precipitate flotation: a new metal extraction and concentration technique. In *American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Symp., Dallas, Texas*.
- Badmus, S. O., Oyehan, T. A., & Saleh, T. A. (2021). Enhanced efficiency of polyamide membranes by incorporating cyclodextrin-graphene oxide for water purification. *Journal of Molecular Liquids*, 340, 116991.
- Bakalár, T., Búgel, M., & Gajdošová, L. (2009). Heavy metal removal using reverse osmosis. *Acta Montanistica Slovaca*, 14(3), 250.
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian journal of chemistry*, 4(4), 361-377.
- Barbu, M., Santin, I., & Vilanova, R. (2018). Applying control actions for water line and sludge line to increase wastewater treatment plant performance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(16), 5630-5638.
- Barnard, T. W., Crockett, M. I., Ivaldi, J. C., Lundberg, P. L., Yates, D. A., Levine, P. A., & Sauer, D. J. (1993). Solid-state detector for ICP-OES. *Analytical chemistry*, 65(9), 1231-1239.
- Belkacem, M., Khodir, M., & Abdelkrim, S. (2008). Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique. *Desalination*, 228(1-3), 245-254.
- Bielska, M., & Szymanowski, J. (2006). Removal of methylene blue from waste water using micellar enhanced ultrafiltration. *Water research*, 40(5), 1027-1033.
- Bin-Dahman, O. A., & Saleh, T. A. (2020). Synthesis of carbon nanotubes grafted with PEG and its efficiency for the removal of phenol from industrial wastewater. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 13, 100286.

- Brbootl, M. M., Abid, B. A., & Al-Shuwaikl, N. M. (2011). Removal of heavy metals using chemicals precipitation. *Eng. Technol. J*, 29(3), 595-612.
- Broekaert, J. A. (2015). Daniel C. Harris: quantitative chemical analysis.
- Buzzetti, L., Crisenza, G. E., & Melchiorre, P. (2019). Mechanistic studies in photocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(12), 3730-3747.
- Campos, M. G., Pereira, P., & Roseiro, J. C. (2006). Packed-bed reactor for the integrated biodegradation of cyanide and formamide by immobilised *Fusarium oxysporum* CCMI 876 and *Methylobacterium* sp. RXM CCMI 908. *Enzyme and Microbial Technology*, 38(6), 848-854.
- Carter, J. A., Sloop, J. T., Harville, T., Jones, B. T., & Donati, G. L. (2020). Non-analyte signals and supervised learning to evaluate matrix effects and predict analyte recoveries in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(4), 679-692.
- Chang, Y., Deng, L., Meng, X., Zhang, W., Wang, C., Wang, Y., ... & Crittenden, J. C. (2018). Closed-loop electrochemical recycling of spent copper (II) from etchant wastewater using a carbon nanotube modified graphite felt anode. *Environmental science & technology*, 52(10), 5940-5948.
- Chang, L., Cao, Y., Fan, G., Li, C., & Peng, W. (2019). A review of the applications of ion floatation: Wastewater treatment, mineral beneficiation and hydrometallurgy. *RSC advances*, 9(35), 20226-20239.
- Chauhan, A. S., Bhadauria, R., Singh, A. K., Lodhi, S. S., Chaturvedi, D. K., & Tomar, V. S. (2010). Determination of lead and cadmium in cosmetic products. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2(6), 92-97.
- Chen, Q., Yao, Y., Li, X., Lu, J., Zhou, J., & Huang, Z. (2018). Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates. *Journal of water process engineering*, 26, 289-300.
- Cheryan, M. (1998). *Ultrafiltration and microfiltration handbook*. CRC press.
- Christian, S. D., Bhat, S. N., Tucker, E. E., Scamehorn, J. F., & El-Sayed, D. A. (1988). Micellar-enhanced ultrafiltration of chromate anion from aqueous streams. *AIChE journal*, 34(2), 189-194.
- Cooney, D. O. (1998). *Adsorption design for wastewater treatment*. CRC press.
- Cox, M., Négré, P., & Yurramendi, L. A Guide Book on the Treatment of Effluents from the.
- Crini, G., Montiel, A. J., & Badot, P. M. (2007). *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses Univ. Franche-Comté.
- Crini, G., & Lichtfouse, E. (2018). Wastewater treatment: an overview. *Green adsorbents for pollutant removal: fundamentals and design*, 1-21.
- Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 145-155.
- ČSN 75 6505. Zneškodňování odpadních vod z povrchových úprav kovů a plastů. 1991.
- Dąbrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., & Robens, E. (2004). Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56(2), 91-106.
- Daghrir, R., Drogui, P., & Robert, D. (2013). Modified TiO<sub>2</sub> for environmental photocatalytic applications: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(10), 3581-3599.
- Dash, R. R., Balomajumder, C., & Kumar, A. (2009). Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 146(3), 408-413.
- Davidson, M. W., & Abramowitz, M. (2002). Optical microscopy. *Encyclopedia of imaging science and technology*, 2(1106-1141), 120.

- De Lasa, H. I., Serrano, B., & Salaices, M. (2005). *Photocatalytic reaction engineering* (Vol. 590). New York: Springer.
- De Santana, M. M., Zanoelo, E. F., Benincá, C., & Freire, F. B. (2018). Electrochemical treatment of wastewater from a bakery industry: Experimental and modeling study. *Process Safety and Environmental Protection*, 116, 685-692.
- Desai, J. D., & Ramakrishna, C. (1998). Microbial degradation of cyanides and its commercial applications. *Journal of scientific & industrial research*, 57(8), 441-453.
- de Sousa, C. S., & Korn, M. (2001). Effects of ultrasonic irradiation on the spectrophotometric determination of nickel with dimethylglyoxime. *Analytica chimica acta*, 444(2), 309-315.
- Diffey, B. L. (2002). Sources and measurement of ultraviolet radiation. *Methods*, 28(1), 4-13.
- Dursun, A. Y., Çalik, A., & Aksu, Z. (1999). Degradation of ferrous (II) cyanide complex ions by *Pseudomonas fluorescens*. *Process Biochemistry*, 34(9), 901-908.
- Dutra, A. J. B., Rocha, G. P., & Pombo, F. R. (2008). Copper recovery and cyanide oxidation by electrowinning from a spent copper-cyanide electroplating electrolyte. *Journal of Hazardous materials*, 152(2), 648-655.
- D'Ulivo, A. (2016). Mechanisms of chemical vapor generation by aqueous tetrahydridoborate. Recent developments toward the definition of a more general reaction model. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 119, 91-107.
- Ebbs, S. (2004). Biological degradation of cyanide compounds. *Current opinion in Biotechnology*, 15(3), 231-236.
- Famele, M., Ferranti, C., Abenavoli, C., Palleschi, L., Mancinelli, R., & Draisci, R. (2015). The chemical components of electronic cigarette cartridges and refill fluids: review of analytical methods. *Nicotine & tobacco research : official journal of the Society for Research on Nicotine and Tobacco*, 17(3), 271-279.
- Fane, A. G., Tang, C., & Wang, R. (2011). Membrane technology for water: microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis. *Treatise on water science*.
- Fatoki, O. S., & Ogunfowokan, A. O. (2002). Effect of coagulant treatment on the metal composition of raw water. *Water Sa*, 28(3), 293-298.
- Fazilet, M. (2000). Optimization of reverse osmosis membrane network", Ph.D.Thesis, The University of New south Wales, Sydney, Australia.
- Ferreira, S. L., de Brito, C. F., Dantas, A. F., de Araujo, N. M. L., & Costa, A. S. (1999). Nickel determination in saline matrices by ICP-AES after sorption on Amberlite XAD-2 loaded with PAN. *Talanta*, 48(5), 1173-1177.
- Ferreira, S. L., Bezerra, M. A., Santos, A. S., dos Santos, W. N., Novaes, C. G., de Oliveira, O. M., ... & Garcia, R. L. (2018). Atomic absorption spectrometry—A multi element technique. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 100, 1-6.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92(3), 407-418.
- Geç-Fuhrman, H., Mikkelsen, P. S., & Ledin, A. (2016). Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater using high-efficiency industrial sorbents: Effect of pH, contact time and humic acid. *Science of the Total Environment*, 566, 76-85.
- Gherasim, C. V., & Mikulášek, P. (2014). Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration. *Desalination*, 343, 67-74.



- Gode, F., & Pehlivan, E. (2006). Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature. *Journal of hazardous materials*, 136(2), 330-337.
- Goh, P. S., Wong, T. W., Lim, J. W., Ismail, A. F., & Hilal, N. (2020). Innovative and sustainable membrane technology for wastewater treatment and desalination application. In *Innovation strategies in environmental science* (pp. 291-319). Elsevier.
- Goswami, S., & Mazumder, D. (2015). Treatment of chrome tannery wastewater by biological process-a mini review. *International Journal of Environmental and Ecological Engineering*, 7(11), 798-804.
- Grochowski, C., Blicharska, E., Krukow, P., Jonak, K., Maciejewski, M., Szczepanek, D., ... & Maciejewski, R. (2019). Analysis of trace elements in human brain: its aim, methods, and concentration levels. *Frontiers in chemistry*, 7, 115.
- Gunatilake, S. K. (2015). Methods of removing heavy metals from industrial wastewater. *Methods*, 1(1), 14.
- Hai, F. I., Yamamoto, K., & Fukushi, K. (2007). Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(4), 315-377.
- Han, C., Wang, Z., Wu, Q., Yang, W., Yang, H., & Xue, X. (2016). Evaluation of the role of inherent Ca(2+) in phosphorus removal from wastewater system. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 73(7), 1644-1651.
- Hanaki, K., Saito, T., & Matsuo, T. (1997). Anaerobic treatment utilizing the function of activated carbon. *Water science and technology*, 35(8), 193-201.
- Horáková, M., Liskche, P., & Grünwald, A (1989). Chemické a fyzikální metody analýzy vod. 2., nezměn. vyd. Ochrana životního prostředí. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury.
- Houk, R. S., Fassel, V. A., Flesch, G. D., Svec, H. J., Gray, A. L., & Taylor, C. E. (1980). Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. *Analytical Chemistry*, 52(14), 2283-2289.
- Hseu, Z. Y. (2004). Evaluating heavy metal contents in nine composts using four digestion methods. *Bioresource technology*, 95(1), 53-59.
- Hu, Y. (2022, July). Study on detection method of heavy metal pollution in cosmetics. In *AIP conference proceedings* (Vol. 2511, No. 1). AIP Publishing.
- Huang, Y., Du, J. R., Zhang, Y., Lawless, D., & Feng, X. (2015). Removal of mercury (II) from wastewater by polyvinylamine-enhanced ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, 154, 1-10.
- Hussain, C. M., Paulraj, M. S., & Nuzhat, S. (2022). Chapter 2 Source reduction, waste minimization, and cleaner technologies. *Source Reduction and Waste Minimization*, 23-59.
- Ido, K., Matsushita, R., Fujii, S. I., Miyashita, S. I., Umemura, T., Hokura, A., & Inagaki, K. (2020). Multiple-channel concentric grid nebulizer for online standard addition in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Analytical Sciences*, 36(6), 717-722.
- Jiang, S., Fu, F., Qu, J., & Xiong, Y. (2008). A simple method for removing chelated copper from wastewaters: Ca (OH) 2-based replacement-precipitation. *Chemosphere*, 73(5), 785-790.
- Joseph, L., Jun, B. M., Flora, J. R., Park, C. M., & Yoon, Y. (2019). Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere*, 229, 142-159.
- Jüttner, K., Galla, U., & Schmieder, H. (2000). Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), 2575-2594.
- Kang, S. Y., Lee, J. U., Moon, S. H., & Kim, K. W. (2004). Competitive adsorption characteristics of Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Cr<sup>3+</sup> by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere*, 56(2), 141-147.

- Kapagiannidis, A. G., Zafiriadis, I., & Aivasidis, A. (2009). Comparison between UCT type and DPAO biomass phosphorus removal efficiency under aerobic and anoxic conditions. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 60(10), 2695–2703.
- Kateřina Járová, Odpadní vody a jejich čišění technologie a princip ČOV, Odpady potravinářské výroby, Veterinární univerzita Brno. 2021.
- Kentish, S. E., & Stevens, G. W. (2001). Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams. *Chemical Engineering Journal*, 84(2), 149-159.
- Khalaf, M. N. (2016). *Green polymers and environmental pollution control*. CRC Press.
- Khandegar, V., & Saroha, A. K. (2013). Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent—a review. *Journal of environmental management*, 128, 949-963.
- Klepac, J., Simmons, D. L., Taylor, R. W., Scamehorn, J. F., & Christian, S. D. (1991). Use of ligand-modified micellar-enhanced ultrafiltration in the selective removal of metal ions from water. *Separation science and technology*, 26(2), 165-173.
- Košler, J., & Sylvester, P. J. (2003). Present trends and the future of zircon in geochronology: laser ablation ICPMS. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 53 (1), 243–275.
- Koyuncu, I., Sengur, R., Turken, T., Guclu, S., & Pasaoglu, M. E. (2015). Advances in water treatment by microfiltration, ultrafiltration, and nanofiltration. In *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment* (pp. 83-128). Woodhead Publishing.
- Kroukamp, E. M., Wondimu, T., & Forbes, P. B. (2016). Metal and metalloid speciation in plants: overview, instrumentation, approaches and commonly assessed elements. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 77, 87-99.
- Ku, Y., & Jung, I. L. (2001). Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water research*, 35(1), 135-142.
- Kulkarni, N. M. (2018). Determination of heavy metals in animal feed by inductive coupled plasma- optical emission spectrometry (ICP- OES). *Int. Archive Appl. Sci. Technol*, 9(4), 58-61.
- Kurniawan, T. A., Lo, W. H., & Chan, G. Y. (2006). Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment. *Journal of hazardous materials*, 137(1), 443-455.
- Laipan, M., Fu, H., Zhu, R., Sun, L., Steel, R. M., Ye, S., ... & He, H. (2018). Calcined Mg/Al-LDH for acidic wastewater treatment: Simultaneous neutralization and contaminant removal. *Applied Clay Science*, 153, 46-53.
- Lajunen, L. H., & Perämäki, P. (2004). *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*. Royal Society of Chemistry.
- Lee, S. H., Iamchaturapatr, J., Polprasert, C., & Ahn, K. H. (2004). Application of chemical precipitation for piggery wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 49(5-6), 381-388.
- Lee, J. C., Son, Y. O., Pratheeshkumar, P., & Shi, X. (2012). Oxidative stress and metal carcinogenesis. *Free radical biology and medicine*, 53(4), 742-757.
- Leopold, K., Philippe, A., Wörle, K., & Schaumann, G. E. (2016). Analytical strategies to the determination of metal-containing nanoparticles in environmental waters. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 84, 107-120.
- Levine, M. ICP-OES–ICP Chemistry, ICP-OES Analysis, Strengths and Limitations Article Published: March 17, 2021.
- Lewis, A. E. (2010). Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*, 104(2), 222-234.

- Liang, X., Lu, Y., Li, Z., Yang, C., Niu, C., & Su, X. (2017). Bentonite/carbon composite as highly recyclable adsorbents for alkaline wastewater treatment and organic dye removal. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241, 107-114.
- Li, S., Hu, Y., Shen, Z., Cai, Y., Ji, Z., Tan, X., ... & Wang, X. (2021). Rapid and selective uranium extraction from aqueous solution under visible light in the absence of solid photocatalyst. *Science China Chemistry*, 64, 1323-1331.
- Li, P., Li, Y. X., Wu, Y. Z., Xu, Z. L., Zhang, H. Z., Gao, P., & Xu, S. J. (2021). Thin-film nanocomposite NF membrane with GO on macroporous hollow fiber ceramic substrate for efficient heavy metals removal. *Environmental Research*, 197, 111040.
- Liu, N., Lu, J., Li, L., & Lee, R. (2007). Factors determining the reverse osmosis performance of zeolite membranes on produced water purification. In *SPE International Conference on Oilfield Chemistry?* (pp. SPE-106168). SPE.
- Liu, L., & Zhang, K. (2018). Nanopore-based strategy for sequential separation of heavy-metal ions in water. *Environmental science & technology*, 52(10), 5884-5891.
- Liqtech, Industrial Wastewater Treatment, 2016.
- Majumdar, A. J., & Dubey, N. (2017). Applications of inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-OES) in impurity profiling of Pharmaceuticals. *International Journal of Pharmacy & Life Sciences*, 8(1).
- Mani, D., & Kumar, C. (2014). Biotechnological advances in bioremediation of heavy metals contaminated ecosystems: an overview with special reference to phytoremediation. *International journal of environmental science and technology*, 11, 843-872.
- Matis, K. A., Zouboulis, A. I., Gallios, G. P., Erwe, T., & Blöcher, C. (2004). Application of flotation for the separation of metal-loaded zeolites. *Chemosphere*, 55(1), 65-72.
- McKay, G., & Bino, M. J. (1987). Adsorption of pollutants on to activated carbon in fixed beds. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 37(2), 81-93.
- McShane, W. J., Pappas, R. S., Wilson-McElprang, V., & Paschal, D. (2008). A rugged and transferable method for determining blood cadmium, mercury, and lead with inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(6), 638-644.
- Medina, B. Y., Torem, M. L., & De Mesquita, L. M. S. (2005). On the kinetics of precipitate flotation of Cr III using sodium dodecylsulfate and ethanol. *Minerals Engineering*, 18(2), 225-231.
- Meneses, M., Concepción, H., Vrecko, D., & Vilanova, R. (2015). Life cycle assessment as an environmental evaluation tool for control strategies in wastewater treatment plants. *Journal of Cleaner Production*, 107, 653-661.
- Meneses, M., Concepción, H., & Vilanova, R. (2016). Joint environmental and economical analysis of wastewater treatment plants control strategies: a benchmark scenario analysis. *Sustainability*, 8(4), 360.
- Mishra, V. (2014). Biosorption of zinc ion: a deep comprehension. *Applied Water Science*, 4(4), 311-332.
- Mohamed, H. H., & Bahnemann, D. W. (2012). The role of electron transfer in photocatalysis: Fact and fictions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 128, 91-104.
- Mohammad, A. W., Teow, Y. H., Ang, W. L., Chung, Y. T., Oatley-Radcliffe, D. L., & Hilal, N. (2015). Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination*, 356, 226-254.
- Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R., & Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC)—science and applications. *Journal of hazardous materials*, 84(1), 29-41.
- Morin-Crini, N., Crini, G., & Roy, L. (2017). *Eaux industrielles contaminées*. Presses universitaires de Franche-Comté

- Morosini, D. F., Baltar, C. A. M., & Duarte-Coelho, A. C. (2014). Iron removal by precipitate flotation. *Rem: Revista Escola de Minas*, 67, 203-207.
- Müller, A., Pozebon, D., & Dressler, V. L. (2020). Advances of nitrogen microwave plasma for optical emission spectrometry and applications in elemental analysis: a review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(10), 2113-2131.
- Nagashima, S., & Ozawa, T. (1981). Spectrophotometric determination of cyanide with isonicotinic acid and barbituric acid. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 10(2), 99-106.
- Newhart, K. B., Holloway, R. W., Hering, A. S., & Cath, T. Y. (2019). Data-driven performance analyses of wastewater treatment plants: A review. *Water research*, 157, 498-513.
- Olesik, J. W. (1999). Echelle grating spectrometers for inductively coupled plasma-optical emission spectrometry-A review of basic equations and operating principles. *Spectroscopy*, 14(10), 36-41.
- Passos, M. L., & Saraiva, M. L. M. (2019). Detection in UV-visible spectrophotometry: Detectors, detection systems, and detection strategies. *Measurement*, 135, 896-904.
- Patil, Y. B., & Paknikar, K. M. (2000). Development of a process for biodegradation of metal cyanides from waste waters. *Process biochemistry*, 35(10), 1139-1151.
- Polat, H., & Erdogan, D. (2007). Heavy metal removal from waste waters by ion flotation. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1-2), 267-273.
- Ponnuswamy, T., & Chyan, O. (2002). Detection of Ni<sup>2+</sup> by a dimethylglyoxime probe using attenuated total-reflection infrared spectroscopy. *Analytical sciences : the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 18(4), 449-453.
- Porter, N., Drozd, J. W., & Linton, J. D. (1983). The effects of cyanide on the growth and respiration of *Enterobacter aerogenes* in continuous culture. *Microbiology*, 129(1), 7-16.
- Pradhan, S., & Pokhrel, M. R. (2013). Spectrophotometric determination of phosphate in sugarcane juice, fertilizer, detergent and water samples by molybdenum blue method. *Scientific world*, 11(11), 58-62.
- Pra Mauro, E., Bianco, A., Barni, E., Viscardi, G., & Hinze, W. L. (1992). Preconcentration and removal of iron (III) from aqueous media using micellar-enhanced ultrafiltration. *Colloids and surfaces*, 63(3-4), 291-300.
- Pote, D. H., Daniel, T. C., & DeLaune, P. B. (2009). Total phosphorus and total dissolved phosphorus in water samples. *Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters*, 113-114.
- Purkayastha, D., Mishra, U., & Biswas, S. (2014). A comprehensive review on Cd (II) removal from aqueous solution. *J Water Process Eng* 2: 105-128.
- Rathoure, A. K. (Ed.). (2015). *Toxicity and waste management using bioremediation*. IGI Global.
- Reis, A. T., Davidson, C. M., Vale, C., & Pereira, E. (2016). Overview and challenges of mercury fractionation and speciation in soils. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 82, 109-117.
- Rengaraj, S., Yeon, K. H., & Moon, S. H. (2001). Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of hazardous materials*, 87(1-3), 273-287.
- Resano, M., Vanhaecke, F., & de Loos-Vollebregt, M. T. C. (2008). Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption, atomic emission and plasma mass spectrometry—a critical review with focus on solid sampling and slurry analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(11), 1450-1475.
- Roy, A., Das, B. K., & Bhattacharya, J. (2011). Development and validation of a spectrophotometric method to measure sulfate concentrations in mine water without interference. *Mine Water and the Environment*, 30, 169-174.
- Ruzhitskaya, O., & Gogina, E. (2017). Methods for removing of phosphates from wastewater. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 106, p. 07006). EDP Sciences.

- Saleh, T. A. (2011). The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO<sub>3</sub> or a mixture of HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Applied surface science*, 257(17), 7746-7751.
- Saleh, T. A. (2016). Nanocomposite of carbon nanotubes/silica nanoparticles and their use for adsorption of Pb (II): from surface properties to sorption mechanism. *Desalin Water Treat* 57: 10730–10744.
- Saleh, T. A. (2018). Simultaneous adsorptive desulfurization of diesel fuel over bimetallic nanoparticles loaded on activated carbon. *Journal of Cleaner Production*, 172, 2123-2132.
- Saleh, T. A., & Ali, I. (2018). Synthesis of polyamide grafted carbon microspheres for removal of rhodamine B dye and heavy metals. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(4), 5361-5368.
- Saleh, T. A. (2020). Characterization, determination and elimination technologies for sulfur from petroleum: Toward cleaner fuel and a safe environment. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 25, e00080.
- Saleh, T. A. (2020). Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. *Environmental Technology & Innovation*, 20, 101067.
- Saleh, T. A. (2020). Trends in the sample preparation and analysis of nanomaterials as environmental contaminants. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 28, e00101.
- Saleh, T. A. (2021). Protocols for synthesis of nanomaterials, polymers, and green materials as adsorbents for water treatment technologies. *Environmental Technology & Innovation*, 24, 101821.
- Saleh, T. A., Mustaqeem, M., & Khaled, M. (2022). Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17, 100617.
- Samer, M. (2015). Biological and chemical wastewater treatment processes. *Wastewater treatment engineering*, 150, 212.
- Sansonetti, J. E., & Martin, W. C. (2005). Handbook of basic atomic spectroscopic data. *Journal of physical and chemical reference data*, 34(4), 1559-2259.
- Sanz-Medel, A., & Pereiro, R. (2014). *Atomic absorption spectrometry: an introduction*. Momentum Press.
- Sastry, S. K., Datta, A. K., & Worobo, R. W. (2000). Ultraviolet light. *Journal of food science*, 65, 90-92.
- Scheffer, A., Engelhard, C., Sperling, M., & Buscher, W. (2007). Introducing wet aerosols into the static high sensitivity ICP (SHIP). *Analytical and bioanalytical chemistry*, 388, 1605-1613.
- Scheffler, G. L., Pozebon, D., & Beauchemin, D. (2019). Improving the analytical performance of electrothermal vaporization coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry using a mixed-gas plasma. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(5), 891-898.
- Schlemmer, G., & Welz, B. (1986). Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 41(11), 1157-1165.
- Shahabadi, S. M. S., & Reyhani, A. (2014). Optimization of operating conditions in ultrafiltration process for produced water treatment via the full factorial design methodology. *Separation and Purification Technology*, 132, 50-61.
- Shahin, S. A., Mossad, M., & Fouad, M. (2019). Evaluation of copper removal efficiency using water treatment sludge. *Water science and engineering*, 12(1), 37-44.
- Sharma, S. K., & Sanghi, R. (Eds.). (2012). *Advances in water treatment and pollution prevention*. Springer Science & Business Media.
- Shim, H. Y., Lee, K. S., Lee, D. S., Jeon, D. S., Park, M. S., Shin, J. S., ... & Chung, D. Y. (2014). Application of electrocoagulation and electrolysis on the precipitation of heavy metals and particulate solids in washwater from the soil washing. *Journal of Agricultural Chemistry and Environment*, 3(04), 130.

Silva, L. O., Portugal, L. A., Palacio, E., Ferrer, L., Cerdà, V., & Ferreira, S. L. (2014). Multi-commuted flow system for cadmium determination in natural water by cold vapour atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(12), 2398-2404.

Singh, R. (2014). *Membrane technology and engineering for water purification: application, systems design and operation*. Butterworth-Heinemann.

Soares, E. V., De Coninck, G., Duarte, F., & Soares, H. M. (2002). Use of *Saccharomyces cerevisiae* for Cu 2+ removal from solution: the advantages of using a flocculent strain. *Biotechnology Letters*, 24, 663-666.

Tom, J. UV-Vis Spectroscopy: Principle, Strengths and Limitations and Applications Article Published: June 30, 2021.

Tortora, F., Innocenzi, V., Prisciandaro, M., Vegliò, F., & Mazziotti di Celso, G. (2016). Heavy metal removal from liquid wastes by using micellar-enhanced ultrafiltration. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227, 1-11.

Vanhaecke, F., Resano, M., & Moens, L. (2002). Electrothermal vaporisation ICP-mass spectrometry (ETV-ICP-MS) for the determination and speciation of trace elements in solid samples—A review of real-life applications from the author's lab. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 374, 188-195.

Van Loon, A. T. (2012). *Analytical atomic absorption spectroscopy: selected methods*. Elsevier.

Veeken, A. H. M., De Vries, S., Van der Mark, A., & Rulkens, W. H. (2003). Selective precipitation of heavy metals as controlled by a sulfide-selective electrode. *Separation Science and Technology*, 38(1), 1-19.

Vepsäläinen, M., & Sillanpää, M. (2020). Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters. In *Advanced water treatment* (pp. 1-78). Elsevier.

Vigneswaran, S., Ngo, H. H., Chaudhary, D. S., & Hung, Y. T. (2005). Physicochemical treatment processes for water reuse. *Physicochemical treatment processes*, 635-676.

Vinter, Š., & Bednařík, V. (2021). Vliv kyseliny dusičné na stanovení zinku metodou plamenové atomové absorpční spektrometrie. *Waste forum*, 7.

Virgilio, A., Silva, A. B. S., Nogueira, A. R. A., Nóbrega, J. A., & Donati, G. L. (2020). Calculating limits of detection and defining working ranges for multi-signal calibration methods. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(8), 1614-1620.

Vitha, M. F. (2018). *Spectroscopy: Principles and instrumentation*. John Wiley & Sons.

Vogt, D., Vogt, T., Wolf, B., Neuroth, M., & Otto, M. (2017). Direct determination of organic and inorganic oxygen in coals from the Argonne Premium sample program by solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Fuel*, 196, 185-194.

Wan, M. W., Wang, C. C., & Chen, C. M. (2013). The adsorption study of copper removal by chitosan-coated sludge derived from water treatment plant. *International journal of environmental science and development*, 4(5), 545.

Wang, L. K., Hung, Y. T., & Shamma, N. K. (Eds.). (2005). *Physicochemical treatment processes* (Vol. 3). Totowa, NJ: Humana Press.

Wang, Y., Ma, T., Brake, J., Sun, Z., Huang, J., Li, J., & Wu, X. (2023). A novel method of rapid detection for heavy metal copper ion via a specific copper chelator bathocuproinedisulfonic acid disodium salt. *Scientific Reports*, 13(1), 10761.

Wei, Y., Van Houten, R. T., Borger, A. R., Eikelboom, D. H., & Fan, Y. (2003). Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment. *Water research*, 37(18), 4453-4467.

Welz, B., Becker-Ross, H., Florek, S., & Heitmann, U. (2005). *High-resolution continuum source AAS: The better way to do atomic absorption spectrometry*. John Wiley & Sons.

Welz, B., Vale, M. G. R., Pereira, É. R., Castilho, I. N., & Dessuy, M. B. (2014). Continuum source atomic absorption spectrometry: past, present and future aspects-a critical review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25, 799-821.

Wilschefski, S. C., & Baxter, M. R. (2019). Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *The Clinical biochemist. Reviews*, 40(3), 115–133.

Xanthopoulos, P., Kalebić, D., Kamariah, N., Busse, J., Dehaen, W., Spooren, J., & Binnemans, K. (2021). Recovery of copper from ammoniacal leachates by ion flotation. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 7(4), 1552-1564.

Yamamoto, Y., Kumamaru, T., Tatehata, A., & Yamada, N. (1970). Indirect spectrophotometric determination of chloride by solvent extraction as tris (1, 10-phenanthroline) iron (II) thiocyanate. *Analytica Chimica Acta*, 50(3), 433-438.

Yang, S., Jin, P., Wang, X. C., Zhang, Q., & Chen, X. (2017). Phosphorus removal from aqueous solution using a novel granular material developed from building waste. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 75(5-6), 1500–1511.

Young, C. A., & Jordan, T. S. (1995). Cyanide remediation: current and past technologies. In *Proceedings of the 10th annual conference on hazardous waste research* (pp. 104-129). Kansas State University: Manhattan, KS.

Zheng, A., Dzombak, D. A., Luthy, R. G., Sawyer, B., Lazouskas, W., Tata, P., ... & Flaherty, J. M. (2003). Evaluation and testing of analytical methods for cyanide species in municipal and industrial contaminated waters. *Environmental science & technology*, 37(1), 107-115.,

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

A/O	Anaerobní–oxický
AgNO <sub>3</sub>	Dusičnan stříbrný
As	Arsen
BT	Bentonit
BTCC	Bentonit /uhlík
Ca(OH) <sub>2</sub>	Hydroxid vápenatý (Vápno)
cb	Vodivostní pruh
CeO <sub>2</sub>	Oxid ceričitý
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
Cd	Kadmium
CdS	Sulfid kademnatý
C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Fenolftalein
CMC	Kritická micelární koncentrace
CN	Kyanid
Co	Kobalt
Cr	Chróm
Cu	Měď
CVG-AAS	Atomová absorpční spektrometrie pro vytváření chemických par
ČOV	Čistička odpadních vod
demi voda	Demineralizovaná voda
DMG	Dimethylglyoxim
EASC	Proces prodlouženého kontaktu s anaerobním kalem
EC	Elektrokoagulace
ETAAS	Elektrotermická atomizační atomová absorpční spektrometrie
FAAS	Plamenová atomová absorpční spektrometrie
FePO <sub>4</sub>	Fosforečnan železitý
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Síran železitý
HCl	Kyselina chlorovodíková
Hg	Rtuť
H <sub>2</sub> O	Voda
IBC	Velký cisternový kontejner



---

ICP-MS	Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES	Optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem
KI	Jodid draselný
MEUF	Micelární vylepšená ultrafiltrace
Mg/Al-CLDH	Kalcinovaný Mg/Al vrstveného podvojného hydroxidu
MgO	Oxid hořečnatý
NaOH	Hydroxid sodný
NH <sub>3</sub>	Amoniak
O <sub>2</sub>	Kyslík
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Superoxidový radikál
OH	Hydroxid
Pb	Olovo
R nádrž	Reakční nádrž
RO	Reverzní osmóza
R.S.D.	Relativní směrodatná odchylka
S.D.	Směrodatná odchylka
SnO <sub>2</sub>	Oxid cínatý
TiO <sub>2</sub>	Oxid titaničitý
V nádrž	Vymíchaná nádrž
vb	Valenční pruh
Z nádrž	Zásobní nádrž
Zn	Zinek
ZnO	Oxid zinečnatý
ZnS	Sulfid zinečnatý

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obr. 1</b> Technologie odstraňování těžkých kovů (Saleh, Mustaqeem & Khaled, 2022). Fotokatalýza, flotace, chemická precipitace, iontová výměna, elektrochemické čištění, koagulace/flotace, ultrafiltrace, reverzní osmóza, nano-filtrace, adsorpce. ....	16
<b>Obr. 2</b> Vizualní ukázka tří kroků fotokatalýzy (Mohamed & Bahnemann, 2012). ....	19
<b>Obr. 3</b> Celkový proces iontové flotace (Chang et al. 2019). ....	21
<b>Obr. 4</b> Schematický diagram znázorňující běžné kroky procesu ultrafiltrace (Hussain, Paulraj & Nuzhat, 2022). ....	25
<b>Obr. 5</b> Obecné schéma ČOV (Járová, 2017). ....	28
<b>Obr. 6</b> Obecné schéma ICP-MS (Košler & Sylvester, 2003). ....	40
<b>Obr. 7</b> Obecné schéma ICP-OES (Levine, 2021). ....	42
<b>Obr. 8</b> Zjednodušené schéma hlavních součástí v UV/Vis spektrofotometru (Justin, 2021). ....	43
<b>Obr. 9</b> Zjednodušené schéma ČOV používané v této práci. ....	48
<b>Obr. 10</b> Graf porovnání jednotlivých prvků měřených na AAS Plamen, kdy se porovnává stejná šarže (5.9.2023-vymíchaná šarže), ale na každé měření bylo použito jiné pozadí. Modrý sloupec: H <sub>2</sub> O pozadí, Oranžový sloupec: 5 % HNO <sub>3</sub> pozadí, Šedý sloupec: 10 % HNO <sub>3</sub> pozadí. ....	66
<b>Obr. 11</b> Graf porovnání jednotlivých prvků měřených na AAS Plamen, kdy se porovnává stejná šarže (5.9.2023-reakční nádrž), ale na každé měření bylo použito jiné pozadí. Modrý sloupec: H <sub>2</sub> O pozadí, Oranžový sloupec: 5 % HNO <sub>3</sub> pozadí, Šedý sloupec: 10 % HNO <sub>3</sub> pozadí. ....	66
<b>Obr. 12</b> Graf porovnání jednotlivých prvků měřených na AAS Plamen, kdy se porovnává stejná šarže (5.9.2023-zásobní nádrž), ale na každé měření bylo použito jiné pozadí. Modrý sloupec: H <sub>2</sub> O pozadí, Oranžový sloupec: 5 % HNO <sub>3</sub> pozadí, Šedý sloupec: 10 % HNO <sub>3</sub> pozadí. ....	67
<b>Obr. 13</b> Graf porovnání jednotlivých prvků měřených na AAS Plamen, kdy se porovnává stejná šarže (12.9.2023-vymíchaná šarže), ale na každé měření bylo použito jiné pozadí. Modrý sloupec: H <sub>2</sub> O pozadí, Oranžový sloupec: 5 % HNO <sub>3</sub> pozadí, Šedý sloupec: 10 % HNO <sub>3</sub> pozadí. ....	68
<b>Obr. 14</b> Graf porovnání jednotlivých prvků měřených na AAS Plamen, kdy se porovnává stejná šarže (12.9.2023-reakční nádrž), ale na každé měření bylo použito jiné pozadí. Modrý	

- sloupec: H<sub>2</sub>O pozadí, Oranžový sloupec: 5 % HNO<sub>3</sub> pozadí, Šedý sloupec: 10 % HNO<sub>3</sub> pozadí.....68*
- Obr. 15** *Graf porovnání jednotlivých prvků měřených na AAS Plamen, kdy se porovnává stejná šarže (12.9.2023-zásobí nádrž), ale na každé měření bylo použito jiné pozadí. Modrý sloupec: H<sub>2</sub>O pozadí, Oranžový sloupec: 5 % HNO<sub>3</sub> pozadí, Šedý sloupec: 10 % HNO<sub>3</sub> pozadí.....69*
- Obr. 16** *Graf porovnání jednotlivých prvků měřených na AAS Plamen, kdy se porovnává stejná šarže (19.9.2023-vymíchaná šarže), ale na každé měření bylo použito jiné pozadí. Modrý sloupec: H<sub>2</sub>O pozadí, Oranžový sloupec: 5 % HNO<sub>3</sub> pozadí, Šedý sloupec: 10 % HNO<sub>3</sub> pozadí.....70*
- Obr. 17** *Graf porovnání jednotlivých prvků měřených na AAS Plamen, kdy se porovnává stejná šarže (19.9.2023-reakční nádrž), ale na každé měření bylo použito jiné pozadí. Modrý sloupec: H<sub>2</sub>O pozadí, Oranžový sloupec: 5 % HNO<sub>3</sub> pozadí, Šedý sloupec: 10 % HNO<sub>3</sub> pozadí.....71*
- Obr. 18** *Graf porovnání jednotlivých prvků měřených na AAS plamen, kdy se porovnává stejná šarže (19.9.2023-zásobní nádrž), ale na každé měření bylo použito jiné pozadí. Modrý sloupec: H<sub>2</sub>O pozadí, Oranžový sloupec: 5 % HNO<sub>3</sub> pozadí, Šedý sloupec: 10 % HNO<sub>3</sub> pozadí.....71*

## SEZNAM TABULEK

<b>Tab. 1</b> Charakteristika běžných těžkých kovů a jejich maximální povolené množství (Joseph et al., 2019). .....	17
<b>Tab. 2</b> Parametry zásobní nádrže pro fosfátové odpadní vody. ....	49
<b>Tab. 3</b> Parametry reakční nádrže pro úpravu fosfátové odpadní vody. ....	50
<b>Tab. 4</b> Určené limity jednotlivých složek odpadních vod ČSN 75 6505 před vypuštěním do stoky (ČSN 75 6505, 1991). ....	50
<b>Tab. 5</b> Nastavené parametry pro jednotlivé prvky pro přístroj AAS plamen. ....	54
<b>Tab. 6</b> Nastavené parametry pro jednotlivé prvky pro přístroj AAS Zeeman. ....	55
<b>Tab. 7</b> Hodnoty v poměd'ovací lince. ....	58
<b>Tab. 8</b> Hodnoty v pozinkovací lince. ....	58
<b>Tab. 9</b> Naměřené hodnoty jednotlivých složek odpadních vod na ČOV pomocí UV/Vis spektrofotometru v zásobní nádrži (Z) a reakční nádrži před vymícháním (R) a po vymíchávání (V) ze dne 5.9.2023. ....	60
<b>Tab. 10</b> Naměřené hodnoty jednotlivých složek odpadních vod na ČOV pomocí UV/Vis spektrofotometru v zásobní nádrži (Z) a reakční nádrži před vymícháním (R) a po vymíchávání (V) ze dne 12.9.2023. ....	61
<b>Tab. 11</b> Naměřené hodnoty jednotlivých složek odpadních vod na ČOV pomocí UV/Vis spektrofotometru v zásobní nádrži (Z) a reakční nádrži před vymícháním (R) a po vymíchávání (V) ze dne 19.9.2023. ....	63
<b>Tab. 12</b> Průměrné hodnoty R.S.D. (%) pro jednotlivé prvky měřené při různých pozadí na AAS plamen. ....	72
<b>Tab. 13</b> Naměřené hodnoty jednotlivých složek odpadních vod na ČOV pomocí AAS Grafitová pec v zásobní nádrži (Z) a reakční nádrži před vymícháním (R) a po vymíchávání (V) ze dne 5.9.2023. R.S.D. je zde uvedena jako průměr tří měření. ....	73
<b>Tab. 14</b> Naměřené hodnoty jednotlivých složek odpadních vod na ČOV pomocí AAS Grafitová pec v zásobní nádrži (Z) a reakční nádrži před vymícháním (R) a po vymíchávání (V) ze dne 12.9.2023. R.S.D. je zde uvedena jako průměr tří měření. ....	73
<b>Tab. 15</b> Naměřené hodnoty jednotlivých složek odpadních vod na ČOV pomocí AAS Grafitová pec v zásobní nádrži (Z) a reakční nádrži před vymícháním (R) a po vymíchávání (V) ze dne 19.9.2023. R.S.D. je zde uvedena jako průměr tří měření. ....	74
<b>Tab. 16</b> Cena jednotlivých chemikálií, použitých pro vymíchání jedné šarže s obsahem 1mg/l Cu. ....	81

---

<i>Tab. 17 Celková cena pro vymíchání šarží s objemem 8550 l a s obsahem 1 mg/l Cu, cena je vztažena na jednu šarži, na jeden týden a na jeden rok (250 pracovních dní). .....</i>	<i>81</i>
<i>Tab. 18 Množství kyvetových testů pro měření šarží odpadních vod, použité denně a ročně. Také je uveden počet kusů jednotlivých kyvet v jednom balení. ....</i>	<i>82</i>
<i>Tab. 19 Cena kyvetových testů, konkrétně jednoho balení, jednoho kyvetového tesu a celkové cena použitých kyvetových testů za rok (250 pracovních dní). ....</i>	<i>83</i>