

TRADIČNÍ A ELEKTROCHEMICKÉ TECHNOLOGIE SEPARACE Cu, Pb, Zn A Cd Z ODPADNÍCH VOD

VERONIKA KOČANOVÁ a LIBOR DUŠEK

Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice
libor.dusek@upce.cz

Došlo 3.7.15, přepracováno 25.1.16, přijato 18.2.16.

Klíčová slova: měď, olovo, zinek, kadmium, odpadní vody, elektrochemické metody

Obsah

1. Úvod
2. Zdroje a formy zastoupení Cu, Pb, Zn a Cd v odpadních vodách
3. Limity přípustných koncentrací Cu, Pb, Zn a Cd ve vodách
4. Největší zdroje imisí Cu, Pb, Zn a Cd do vod v ČR
5. Tradiční postupy odstraňování Cu, Pb, Zn a Cd z odpadních vod
6. Odstraňování Cu, Pb, Zn a Cd z odpadních vod s využitím elektrochemických technologií
 - 6.1. Elektrochemické membránové procesy
 - 6.2. Elektrokoagulace
 - 6.3. Elektroflotace
 - 6.4. Redoxní elektrochemické procesy
 - 6.5. Elektrodepozice
 - 6.6. Elektrodeionizace
7. Závěr

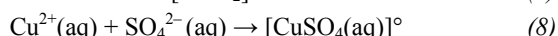
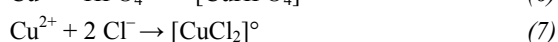
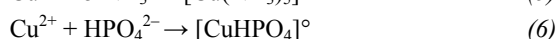
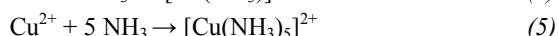
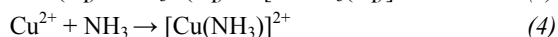
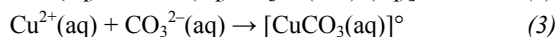
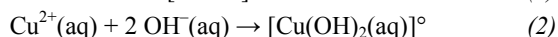
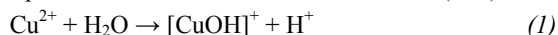
1. Úvod

Se stále se zpřisňujícími limity v oblasti ochrany vod a prostředí je kladen důraz na sledování těžkých kovů ve vodě, půdě, kalech, sedimentech, zemědělských produktech a potravinářských výrobcích. Jejich zdrojem je zejména antropogenní činnost člověka¹. Na znečištění způsobeném těžkými kovy, zachycenými na prachových částicích, se nejvíce podílí automobilová doprava, průmyslové závody, spalování fosilních paliv, energetická zařízení, stavební a demoliční činnosti². Z prachu a antropogenních emisí dochází k akumulaci těžkých kovů v půdě. Vliv na koncentraci jednotlivých prvků v půdě mají různé faktory – směr proudění vzduchu, retenční schopnost podloží a především množství antropogenních emisí³. Těžké kovy se akumulují do složek životního prostředí v pořadí půda >

rostliny > voda. V této souvislosti je nutné zdůraznit, že definice a chápání termínu „těžké kovy“ jsou dnes nejednotné a problematické. Původně takto byly označovány toxické kovy jako je Cd, Hg nebo Pb s hustotou vyšší než 5000 kg m⁻³, resp. převyšující hustotu železa. Nyní jsou do této skupiny přiřazovány např. měď a zinek, které jsou v nízkých koncentracích nezbytné pro řadu organismů, člověka nevyjímaje. Rovněž je do této skupiny řazen esenciální stopový prvek selen a dále antimon či arsen, které již nesplňují ani základní definici kovu a jsou příklady polokovů. Toxicita kovů a polokovů ve vodách závisí kromě koncentrace prvku především na formě jejich výskytu (kationty, anionty, komplexy, iontové asociáty apod.)⁴. Vzhledem k toxicitě a perzistenci Cu, Pb, Zn a Cd negativně ovlivňují lidské zdraví a životní prostředí. Z těchto důvodů je nutné množství těžkých kovů sledovat a hledat efektivní technologické přístupy k jejich odstraňování⁵.

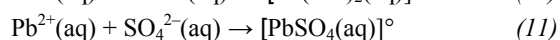
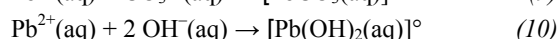
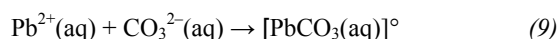
2. Zdroje a formy zastoupení Cu, Pb, Zn a Cd v odpadních vodách

Zdrojem mědi jsou v odpadních vodách především kapalně odpady z galvanizoven a povrchových úprav kovů, ačkoliv jedním z největších znečišťovatelů dle integrovaného registru znečišťování (IRZ) je Synthesia a.s. provozující výrobu ftalocyaninových pigmentů, kovo-komplexních barviv a syntéz využívajících Ulmanovu reakci. Měď snadno tvoří v odpadních vodách stabilní komplexy s vodou, uhličitany, hydrogenuhličitany, fosforečnany i nestálé komplexy s chloridy či sírany. Velice snadno také tvoří komplexy s dusíkatými heterocyklickými sloučeninami, aminokyselinami, peptidy a huminovými látkami. Vznik komplexů popisují rovnice (1)–(8). Vzhledem k velkému množství potenciálně možných komplexů je samotný ion Cu²⁺ v odpadních a povrchových vodách zastoupen cca v 1–2 % z celkového obsahu Cu (cit.⁴).



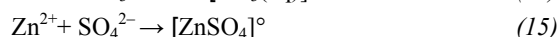
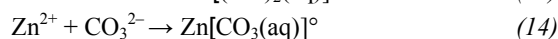
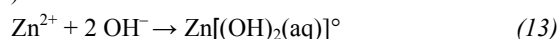
V minulosti byla hlavním zdrojem olova automobilová antidetonální aditiva (např. tetraethylolovo). Dnes představují riziko odpady z akumulátorů, olovená těsnění

a potrubí z chemického průmyslu, nebo spoje letované měkkými pájkami, olovnaté glazury, vyvažovací těliska disků kol, rybářská olůvka či broková munice. Olovo je v kyselých odpadních vodách zastoupeno převážně ve formě Pb^{2+} , zatímco v neutrálních a bazických odpadních vodách se vyskytuje jako uhlíčan olovnatý nebo hydroxokomplexy, viz rovnice (9)–(10). V zasolených odpadních vodách přichází do úvahy sulfatokomplexy a chlorokomplexy. Vznik takovýchto komplexů je naznačen v rovnicích (10)–(11). Jsou-li přítomny organické kontaminanty, lze očekávat přítomnost organokomplexů a značně toxických alkyl derivátů olova. Nerozpustné sloučeniny olova mohou být adsorbovány vodními rostlinami a sedimenty. Pro svůj vysoký akumulací koeficient představuje závažné toxikologické riziko pro vodní faunu⁴. V tomto ohledu se situace v ČR významně zlepšila od 1. 1. 2011, kdy nabylo účinnosti ustanovení § 45 odst. 1 písm. w) zákona č. 449/2001 Sb. o myslivosti, ve znění zákona č. 320/2002 Sb. a zákona č. 59/2003 Sb. Podle citovaných zákonů je od uvedeného data zakázáno používání olovené brokové munice k lovu vodního ptactva^{6,7}. Za významný zdroj olova lze považovat i lov ryb, neboť pokud průměrný český rybář utrhne ročně 300–500 g olova, dostane se do našich vod touto cestou 90–150 tun tohoto kovu. V průběhu několika desetiletí se jedná o tisíce tun toxického materiálu roztroušeného v sedimentech na dně našich vod⁸.



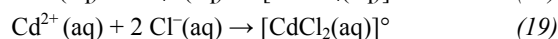
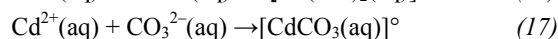
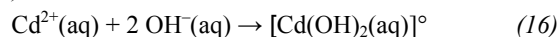
Zinek je pro ryby a vodní organismy značně toxický. Pro pstruha obecného a duhového a především jejich plůdek je letální koncentrace již $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ a $1\text{--}10 \text{ mg l}^{-1}$ u kaprovitých ryb. V této souvislosti se připouští nejvyšší koncentrace Zn^{2+} $0,02 \text{ mg l}^{-1}$ ve vodárenských a $0,2 \text{ mg l}^{-1}$ v ostatních tocích. Kromě vodou solvatovaného samotného

Zn^{2+} tvoří zinek podobně jako měď ochotně hydrokomplexy a uhlíčanové komplexy. V zasolených odpadních vodách lze navíc očekávat sulfatokomplexy, fosfátokomplexy a chlorokomplexy. Vznik komplexů popisují rovnice (13)–(15). Jsou-li v odpadní vodě přítomny aminosloučeniny či kyanidy (typicky zastoupené např. v odpadních vodách z potravinářských výrob nebo galvanizoven), tvoří se zinkem koordinační sloučeniny s koordinačním číslem 4 (cit.⁴).



Se vzrůstající poptávkou po spotřební elektronice souvisí i spotřeba Zn/MnO₂ baterií. Odpadní baterie jsou zdrojem kovů – především Fe, Mn a Zn. Dále obsahují i neželezné kovy a ve vodě rozpustné chloridy. Z důvodu ochrany životního prostředí je snaha tyto baterie recyklovat a zacházet s nimi jako s nebezpečným odpadem. V České republice se pro recyklaci baterií používají hydro-metalurgické technologie⁹.

Společně se zinkem je častou součástí odpadních vod též toxické kadmium. Zdrojem jsou především odpadní vody z galvanoven, výroby Ni-Cd akumulátorů, splachy fosforečnanových hnojiv z orné půdy a také čistírenské kaly. Ve vodách kadmium tvoří podobně jako zinek především uhlíčanové komplexy a hydrokomplexy, viz rovnice (16) a (17), případně též chloro, sulfáto komplexy a také komplexy s huminovými látkami, viz rovnice (18) a (19) (cit.⁴).



Tabulka I

Limity přípustných koncentrací Cu, Pb, Cd a Zn pro pitnou, povrchovou a závlahovou vodu a chov ryb ve vodách

Kov	Limity koncentrací kovů ^a				
	Pro pitnou vodu dle Vyhl. č. 252/2004 Sb. NMH [$\mu\text{g l}^{-1}$]	Pro povrchové vody a kanalizace dle NV č. 61/2003 Sb. NEK [$\mu\text{g l}^{-1}$]	Pro závlahu ČSN 75 7143 NPH [$\mu\text{g l}^{-1}$]	Chov lososovitých ryb ČSN 75 7221 MH [$\mu\text{g l}^{-1}$]	Chov ryb ČSN 75 7221 MH [$\mu\text{g l}^{-1}$]
Cu	1000	14	500	< 5	< 20
Pb	10	7,2	50	< 0,1	< 0,5
Cd	5	0,3	10	< 3	< 8
Zn	–	92	1000	< 15	< 50

^a Vyhl. – vyhláška; NV – nařízení vlády; NMH – nejvyšší mezní hodnota; NEK – norma environmentální kvality; NPH – nejvýše přípustná hodnota; MH – mezní hodnota

3. Limity přípustných koncentrací Cu, Pb, Zn a Cd ve vodách

Ve vyhlášce č. 252/2004, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, jsou uvedeny nejvyšší mezní hodnoty (NMH) kovů ve vodách kromě zinku¹⁰.

Nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, upravuje normou environmentální kvality (NEK) celoroční průměrné hodnoty pro jednotlivé kovy¹¹.

ČSN 75 7143 týkající se jakosti vod určených pro závlahu udává nejvyšší přípustné hodnoty (NPH)¹². ČSN 75 7221 upravuje třídy jakosti vod povrchových a udává mezní hodnoty (MH) pro vodárenské účely, potravinářský průmysl, chov lososovitých ryb a koupaliště – velmi čistá voda. Také jsou zde MH pro další vodárenské účely, zásobování průmyslu, chov ryb a vodní sporty – čistá voda¹³. Konkrétní hodnoty všech ukazatelů pro jednotlivé kovy dle české legislativy jsou shrnuty v tab. I.

4. Největší zdroje imisí Cu, Pb, Zn a Cd do vod v ČR

V České republice jsou zveřejňovány informace týkající se největších znečišťovatelů v oblasti odpadních vod (OV) v databázi integrovaného registru znečišťování (IRZ)¹⁴. Prvních pět organizací, které vykazují nejvýznamnější

množství jednotlivých kovů v OV za ohlašovací rok 2014, je uvedeno v tab. II.

5. Tradiční postupy odstraňování Cu, Pb, Zn a Cd z odpadních vod

Mezi běžně využívané i moderní procesy k odstranění Cu, Pb, Zn a Cd z OV lze zahrnout chemické srážení, flotaci, iontovou výměnu, adsorpci, membránovou filtraci a fotokatalýzu. Chemické srážení se obvykle používá pro odstranění uvedených kovů z OV, ve kterých převažuje anorganické znečištění¹⁵. Flotace je fyzikálně-chemická separační technika, kterou lze využít u kontaminace OV, půdy ale také sedimentů. Vysoká selektivita separace závisí na dostatečném rozdílu smáčivosti mezi částicemi obsaženými v suspenzi, přičemž je velmi důležitá volba vhodného flotačního činidla¹⁶. V případě Cu, Pb, Zn a Cd je velice účinná především iontová flotace¹⁷. Pomocí iontové výměny lze od sebe oddělit jednotlivé látky nebo mohou být odstraněny všechny ionty z roztoku. Aplikuje se v galvanických lázních a u odpadních roztoků, kde převládá velké množství toxických a nebezpečných iontů¹⁸. Iontová výměna je průmyslově využívána při odstraňování kovů na výpusti¹⁹. Adsorpcí je pro zachycování Cu, Pb, Zn a Cd používána zpravidla po primárním čistícím procesu (např. srážení) k dočištění OV. Může probíhat na upravených zemědělských nebo biologických odpadech (biosorpce), modifikovaných biopolymerech a hydrogelech a přírodních zeolitech^{20,21}. Bylo zjištěno, že přírodní zeolity lze využít jako selektivní sorbenty

Tabulka II

Největší znečišťovatelé odpadních vod z pohledu Cu, Pb, Cd a Zn dle IRZ^a

Pořadí	Množství kovu [kg/rok]/Název organizace			
	Cu	Pb	Cd	Zn
1.	6 668 VEOLIA ČESKÁ REPUBLIKA, a.s. ^b	1815 Bidvest Czech Republic s.r.o.	6 VEOLIA ČESKÁ REPUBLIKA, a.s. ^b	34 962 Glanzstoff - Bohemia s.r.o.
2.	5 550 Synthesia, a.s.	304 VEOLIA ČESKÁ REPUBLIKA, a.s. ^b	0,03 DOV s.r.o.	18 247 VEOLIA ČESKÁ REPUBLIKA, a.s.*
3.	71 MITAS a.s.	121 Synthesia, a.s.	0,01 ROC – Galvanik s.r.o	7 027 ŠKODA AUTO a.s.
4.	67 Euro Support Manuf. Czechia, s.r.o.	36 TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a. s.	0,01 Ostravské komunikace, a.s.	5 573 TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a. s.
5.	56 ŽDB DRÁTOVNA a.s.	26 ŽDB DRÁTOVNA a.s.	0,002 SLUŽBY MĚSTA JIH-LAVY s.r.o.	1 446 LADEO Lukavec s.r.o.
<i>Celkem</i>	<i>12 412</i>	<i>2 302</i>	<i>6,1</i>	<i>67 255</i>

^a IRZ – integrovaný registr znečišťování, ^b Provozovna BČOV Pardubice

Tabulka III
Porovnání tradičních technologií umožňujících odstranění Cu, Pb, Zn a Cd z OV

Metoda	Přednosti jednotlivých metod ^a	Komplikace spojené s aplikacemi metod	Rozsah použití [mg l ⁻¹]	Lit.
Chemické srážení	nízké investiční náklady, jednoduchá obsluha	tvorba kalu, náklady na likvidaci kalu	≤ 1000	13
Flotace	široká oblast využití, nenáročná aplikace a provoz	vliv částic na tvorbu pěny (velikost, hustota), vliv flotačního činidla na efektivitu	~ 50	14
Iontová výměna	zpracování velkých objemů OV odstranění různorodého znečištění	vysoké provozní náklady ověření vhodnosti materiálu iontoměniče	~ 100	16,17
Adsorpce	nízké investiční náklady, nenáročné provozní podmínky v širokém rozsahu pH vysoké vazebné schopnosti ke kovům	odstraňování odpadních produktů, nízká selektivita	~ 100	13
Membránové procesy	široká oblast využití, nízké nároky na prostor, vysoká selektivita separace při nízkém tlaku, aplikace i do stávajících technologií	zanášení membrán, náklady spojené s jejich čištěním	≤ 200	13,19
Fotokatalýza	odstranění různorodého znečištění perspektivní metoda	dlouhá reakční doba náročné uspořádání - omezené aplikace metod	~ 100	13,20

^a OV – odpadní vody

k zachycení iontů těžkých kovů jako jsou Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ a Pb²⁺ (cit.²¹). Z membránových procesů (MP) je pro separaci polyvalentních iontů, mezi které patří i Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ a Cd²⁺, vhodná především nanofiltrace, která na rozdíl od reverzní osmózy vystačí s tlakovým rozdílem pouhých 0,5 až 1,5 MPa. To se příznivě projevuje jak při konstrukci zařízení, tak i na vyšší produkci proudu prošlém membránou – permeátu. Pro zachování dostatečné životnosti membránových modulů však oba procesy vyžadují předřazenou ultrafiltrační popř. mikrofiltrační jednotku. MP lze aplikovat i do stávajících technologií a snížit tak náklady a spotřebu energie²². Hlavní výhodou fotokatalýzy je současné odstranění kovů a organických látek za tvorby méně škodlivých vedlejších produktů. Při tzv. obětní fotokatalýze dochází k redukci kovových iontů na kovy a zároveň dochází již k zmíněné oxidaci organických látek²³. Přehled jednotlivých metod je uveden v tab. III.

6. Odstraňování Cu, Pb, Zn a Cd z odpadních vod s využitím elektrochemických technologií

Mezi používané elektrochemické technologie lze zahrnout elektrodialýzu, elektrokoagulaci, elektroflotaci,

elektrooxidaci, elektroredukci, elektrodepozici a elektrodeionizaci. Tyto technologie jsou považovány za rychlé a dobře ovladatelné procesy, které nepotřebují velké množství chemikálií. Jejich zavedení však vyžaduje značné investiční prostředky a zajištění dodávky elektriny. Při elektrochemickém čištění OV obsahujících kovové ionty je při vhodném potenciálu dosahováno velkých výtěžků s relativně nízkou produkcí kalu¹⁹. Metody jsou vhodné rovněž k celkové detoxikaci a recyklaci OV¹⁸. V případě vysoké koncentrace kovových iontů je lze navíc přes katexové membrány elektrodialýzou v elektrickém poli úspěšně separovat. V obou případech tak lze vyloučené kovy recyklovat a opětovně využít²⁴.

Snaha dosáhnout co nejvyšší efektivitu procesu s minimalizací dopadů na životní prostředí vede k časté kombinaci různých procesů²¹.

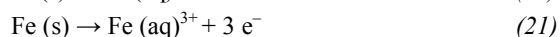
6.1. Elektrochemické membránové procesy

Elektrodialýza (ED) patří mezi metody membránové separace, jež se společně s reverzní osmózou převážně využívá k odsolování mořské vody. Principem je výměna iontů z roztoku pomocí soustavy střídajících se kation či anion selektivních membrán, přičemž hnací silou procesu je vložený rozdíl elektrického potenciálu²⁰. Tato technolo-

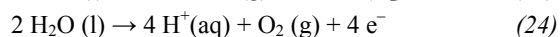
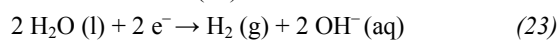
gie, ačkoliv disponuje pozoruhodným potenciálem, se v ČR doposud pro čištění průmyslových OV nevyužívá. Přitom např. Jakobsen²⁵ touto technologií odstranil Cd^{2+} z čistírenských kalů a OV s účinností 67–70 %. Separaci Cu^{2+} , Zn^{2+} a Pb^{2+} z OV se dále zabýval např. Mohammedi²⁶. Proces je účinný zejména při dostatečné vodivosti čištěné OV, ale i přesto vyžaduje předúpravu zabráňující předčasnému zanášení membrán²⁶. Náklady vynaložené na ED připadají z větší části na čištění a výměnu membrán a na spotřebovanou elektrickou energii. Výhodou je vysoká selektivita separace²⁰. Účinnost elektrodialýzy lze zvýšit kombinací s procesem ultrafiltrace, kdy v případě separace Cu^{2+} z OV Su a spol. dosáhli účinnosti vyšší než 99,3 % v rozmezí koncentrací 500–2000 mg l^{-1} při tlaku 275 kPa a intenzitě elektrického pole 1,5 V cm^{-1} . Účinnost odstranění Cu^{2+} byla vyšší než 99,3 % (cit.²⁷).

6.2. Elektrokoagulace

Při elektrokoagulaci dochází k tvorbě koagulantů *in situ*. Obětovaná hliníková nebo železná anoda průchodem proudem elektrochemicky koroduje za vzniku iontů Fe^{2+} a Al^{3+} . Současně se v katodovém prostoru uvolňuje vodík a hydroxidové ionty²⁸. Vytvořené iontové páry ze vzniklých hydroxidů, polyhydroxidů a polyhydroxykovových sloučenin slouží jako koagulační činidla^{28,29}. Mezi hlavní přednosti elektrokoagulace patří nenáročný provoz zařízení s vysokou účinností a rychlostí při odstraňování polutantů bez nutnosti úpravy pH. Pro odstraňování Cu a Zn z OV s využitím hliníkových elektrod je nejefektivnější rozsah pH mezi 4–8 (cit.²⁴). Jako příklad aplikace lze uvést práce Al Aji a spol.³⁰, kteří odstraňovali současně z OV měď a zinek o koncentracích 50–250 mg l^{-1} při pH 5,5–5,7 a při proudových hustotách 2 až 25 mA cm^{-2} metodou vsádkové elektrokoagulace. Byly použity obětní Fe elektrody v monopolárním uspořádání. Dosažená účinnost odstranění mědi a zinku byla při optimalizovaných podmínkách vyšší než 96 % při celkové spotřebě energie 49 kWh m^{-3} (cit.³⁰). Rovněž Al-Shannag a spol. prokázali účinné odstranění mědi a zinku z OV z více než 97 % při proudové hustotě 4 mA cm^{-2} , reakční době 45 min a pH 9,56. Celková spotřeba energie činila 6,25 kWh m^{-3} , čemuž odpovídalo 1,31 kg m^{-3} rozpuštěných Fe elektrod³¹. V těchto aplikacích přítomná koagulační činidla a hydroxidy destabilizují nebo srážejí suspendované částice, jež poté absorbují rozpuštěné nečistoty. Proces lze popsat rovnicemi (20)–(28). Nejprve dochází k přípravě koagulantů pomocí elektrolytické oxidace elektrody, viz rovnice (20)–(22).



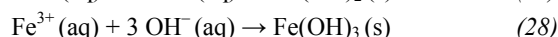
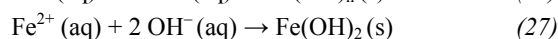
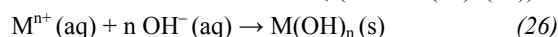
Zároveň probíhá elektrolyza vody na katodě – rovnice (23) a anodě – rovnice (24).



V dalším kroku následuje destabilizace znečišťujících látek, suspendování částic a narušování emulzí. Přímá elektrochemická redukce kovových kationtů (M^{n+}) probíhá na povrchu katody, dle rovnice (25).

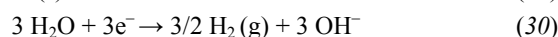


Hydroxidové ionty, které se vytvoří na povrchu katody, zvyšují pH odpadní vody a tím dojde k vysrážení hydroxidu železnatého a železitého^{26, 27}, (viz rov. (26)–(28)).

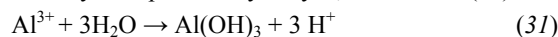


6.3. Elektroflotace

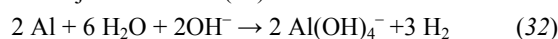
Flotační techniky se využívají k oddělování vody od olejů, textilu a těžkých kovů. V procesu elektroflotace dochází k tvorbě bublin vodíku a kyslíku na povrchu elektrod. Zatímco použitý elektrodový materiál a pH jsou faktory, které nejvíce ovlivňují velikost bublin a jejich distribuci, změnou proudové hustoty lze naopak řídit jejich počet, resp. objemovou koncentraci²⁹. Pro zhotovení katod se běžně používá nerezová ocel, nikl a také titan. Naopak anody jsou nejčastěji vyrobeny z grafitu, PbO_2 či platiny²⁴. Procesy elektroflotace dosahují zpravidla vyšší efektivity separace než v případě využití klasické flotace. Při čištění OV z textilního průmyslu a separaci těžkých kovů se často využívá také spojení procesů elektrokoagulace a elektroflotace, kdy se rozpouští hliníková či železná anoda za vzniku koagulačních iontů a v katodové části dochází k tvorbě vodíku a nastává proces flotace²⁹. Jako příklad lze uvést práci Merzouka, který při separaci Cd, Cu, Pb a Zn dosáhl 95% účinnosti. Zároveň odstranil z textilních OV suspendované pevné částice, organické znečištění, zákal a zbarvení³². Další výhodou kombinovaného procesu je možnost využití mobilního zařízení, např. s hliníkovými elektrodami, které popisuje práce^{24,32}. V anodickém prostoru probíhá oxidace a v katodickém naopak redukce dle následujících rovnic (29)–(30).



Vzniklý Al^{3+} podléhá hydrolyze, viz rovnice (31).



Hodnota pH vyšší jak 10 způsobuje vznik dalších monomerních hydroxidů, které se vytváří místo Al(OH)_3 dle následujícího rovnice (32).



Při aplikaci kombinovaného procesu pro odstraňování Cu a Zn ze splaškové odpadní vody Rincón dosáhl 99% účinnosti. Kromě hliníkových použil také železné elektrody³³. Vysoké účinnosti však lze dosáhnout i při využití samotné elektroflotace s hliníkovými elektrodami, jak dokumentuje cit.³⁴.

6.4. Redoxní elektrochemické procesy

Elektrooxidace může probíhat jako přímá či nepřímá. Při přímé elektrooxidaci se znečišťující látky oxidují na povrchu anody pomocí fyzikální adsorpce hydroxylových radikálů nebo chemisorpcí tzv. aktivního kyslíku²⁹. Během nepřímé oxidace dochází nejprve k anodické tvorbě oxidačního činidla – např. chloru a chlornanu, v případě elektrolyzy roztoku NaCl, či Na₂S₂O₈ u elektrolyz Na₂SO₄. Teprve poté *in situ* vzniklá oxidační činidla reagují s organickými a anorganickými polutanty²⁸. Metoda anodické oxidace umožňuje tvorbu kyslíku elektrolyzou vody, hydroxylový radikál poté vzniká na anodě dle následující rovnice (33).



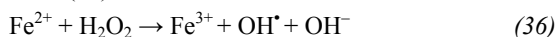
V systémech založených na elektro-Fentonově (EF) oxidaci se přidávají železnaté ionty, nebo dochází k jejich tvorbě přímo z obětované Fe anody dle rovnice (34).



Peroxid vodíku se také může přidávat do elektrolyzéru nebo vyrábět přímo na kyslíkem probublávané plynové katodě dle rovnice (35).



Fe²⁺ ionty poté reagují s peroxidem vodíku za vzniku hydroxylového radikálu, který se podílí na oxidaci znečišťujících látek. Reakční mechanismus znázorňuje následující rovnice (36).



Neopomenutelná je také redukce železitých iontů na katodě, dle rovnice (37).



Pomocí EF oxidace lze účinně odstranit z půdních roztoků kovy (Cd, Pb a Zn) elektrochemickým ukládáním na povrchu zpravidla ocelové katody³⁵. Anody jsou zpravidla vyrobeny z Pt, Au, Ta, Ir, Ti, či borem dopovaného diamantu a oxidace probíhá při pH cca 3 (cit.²⁴).

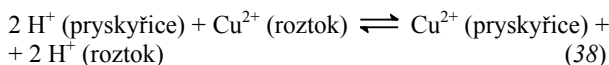
Rovněž elektroredukce umožňuje odstranění iontů kovů – Cu, Cd, Zn a Pb z OV. Přitom v anodovém prostoru probíhá již zmíněná elektrolyza vody (rovnice (24)) a na katodě dochází k redukci iontů kovů (rovnice (25)), jejichž aktuální koncentraci lze sledovat např. spektrofotometricky^{36,37}. Podobně jako je tomu v případě elektrooxidace, může být i elektroredukce prováděna dvěma způsoby – přímo a nepřímou. Nepřímá redukce se může aplikovat u odpadních vod, které jsou znečištěny barvivou. Ovšem např. pigmenty jsou nerozpustné ve vodných roztocích a jejich nedostatečný kontakt s povrchem katody znemožňuje provádět přímou redukci²⁹. Platí, že efektivitu celého procesu zásadním způsobem ovlivňuje konstrukce elektrochemického článku. Nejvíce se používají deskové či rámové systémy, kde membrána může rozdělovat článek na dvě samostatné části s plynem probublávanými elektrodami²⁴.

6.5. Elektrodepozice

Elektrodepozice je považována za tzv. environmentálně „čistou“ technologii určenou k obnově a separaci těžkých kovů z odpadních vod. Její výhodou je, že nevytváří stálé odpadní zbytky. Způsob úpravy OV obsahující ionty kovů (Cu²⁺ a Pb²⁺), který využívá průtoku porézními elektrodami, je účinný při čištění velkého množství OV o nízkých koncentracích³⁸. Přitom se používají různé typy elektrod (např. BDDE, železná) a probíhající děje lze popsat již uvedenými rovnicemi (33)–(37) (cit.³⁵).

6.6. Elektrodeionizace

Metoda elektrodeionizace kombinuje princip iontové výměny a elektrodiálýzy. Spojení obou procesů odstraňuje řadu nevýhod. Systém čištění OV je zcela kontinuální. Používá se k výrobě ultračisté vody, protože umožňuje čištění velmi zředěných roztoků³⁹. Pomocí elektrodeionizace lze přečišťovat i neutrální odpadní vody od kovů jako je Zn, Cd a Cu (cit.⁴⁰). Probíhající děje lze opět popsat pomocí již zmíněných rovnic (23) – (24). Proces výměny iontů lze pak demonstrovat například mezi Cu²⁺ a H⁺, viz následující rovnice (38) (cit.⁴¹).



7. Závěr

Elektrochemické techniky separace mědi, olova, zinku a kadmia hrají nezastupitelnou roli v oblasti ochrany vod, prostředí a zdraví. Čím dál častěji se prosazují jak ve sféře elektroanalýzy⁴⁷, tak i elektrotechnologií, kde vzhledem ke stále se zpřísňujícím limitům v oblasti ochrany OV hrají významnou roli. Jak laboratorní, tak průmyslové aplikace dokazují, že se jedná se o velmi účinné technologie, které se dají aplikovat v mnoha odvětvích na rozdílné druhy znečištění, viz tab. IV. V dnešní době jsou populární tzv. hybridní technologie, které kombinují tradičně používané procesy, jako je chemické srážení, flotace, iontová výměna, adsorpce, membránová filtrace či fotokatalýza s elektrochemickými technologiemi. Používají se různé modifikace a odlišné materiály elektrod. Všechny tyto inovace pomáhají zefektivňovat postupy odstraňování Cu, Pb, Zn a Cd z OV. To se pozitivně odráží jak v kvalitě vod, tak i potenciálně v regeneraci dovážených, průmyslově významných kovů jako je Cu, Pb, Zn a Cd z OV. Pro příklad vezměme pouze pět nejvýznamnějších českých podniků dle IRZ jako zdrojů imisí těchto kovů, viz tab. II. Plyne z ní, že pomineme-li toxikologická a ekologická rizika pro ryby, vodní organismy a zdroje pitné a závlahové vody, uniká takto do českých řek bez užítku přes 53 tun kovů (8,4 % Cu, 0,5 % Pb a 91,1 % Zn) v celkové hodnotě přes 3 miliony Kč (cit.^{42,43}).

Tabulka IV
Konkrétní aplikace pro odstraňování Cu, Pb, Zn a Cd

Metoda	Kov	Podmínky pro odstraňování Cu, Pb, Zn a Cd						
		Proudová hustota [mA cm ⁻²]	Spotřebovaná energie	pH	Čas [min]	Elektroda ^a	Účinnost [%]	Lit.
Elektrokoagulace	Cu	25,00	49,00 kWh m ⁻³	8,95	15–25	monopolární železná	97,00	30
	Zn	25,00	49,00 kWh m ⁻³	8,95	45		97,00	
Elektrokoagulace	Cu	4,00	8,33 kWh m ⁻³	9,56	45	monopolární železná (uhlíková ocel)	99,00	31
	Zn	4,00	8,33 kWh m ⁻³	9,56	45		99,00	
Elektroredukce	Cd	20–40	621,67 kWh kg ⁻¹	3,00	>60	katoda – nerezová	73,80	36
	Cu	20–40	159,88 kWh kg ⁻¹	0,64	>60	ocel, anoda – titanová	98,81	
	Zn	20–40	80,51 kWh kg ⁻¹	5,00	>60	potažená TiO ₂ a IrO ₂	76,30	
Elektroredukce	Cd	20,00	167,46 kWh kg ⁻¹	–	300		99,00	37
	Cu	10,00; 20,00; 30,00	167,46 kWh kg ⁻¹	–	300	katoda – grafit, anoda – titanová	99,00	
	Pb	20,00	167,46 kWh kg ⁻¹	–	300	potažená TiO ₂ a IrO ₂	99,00	
Elektrokoagulace – elektroflotace	Zn	10,00; 20,00; 30,00	167,46 kWh kg ⁻¹	–	300		99,00	32
	Cd	11,55	–	7,50–7,80	10		95,00	
	Cu	11,55	–	7,50–7,80	15	hliníková (2 ks)	90,00	
	Pb	11,55	–	7,50–7,80	10		95,00	
Elektrokoagulace – elektroflotace	Zn	11,55	–	7,50–7,80	10		97,52	33
	Cu	–	–	–	–	železná (uhlíková ocel), hliníková a kombinace	54,40–99,20	
	Zn	–	–	–	–		98,00–99,60	
Elektroflotace	Cd	–	–	8,00	<15		99,00	30
	Cu	–	–	8,00	<15	hliníková (2 ks)	99,00	
	Pb	–	–	8,00	<15		99,00	
Elektrodialýza	Zn	–	–	8,00	<15		99,00	27
	Cu	–	–	5,40	180	grafitová (3 ks)	96,07–98,24	
	Pb	–	0,36; 0,57; 0,78 kWh m ⁻³	4,00	80	platínová potažená titanem (2 ks)	99,80–99,90	
Elektrodeionizace	Cd	2,19–6,98	–	7,00	600	titanová potažená RuO ₂ (2 ks)	99,80–99,90	45
	Cu	2,19–6,98	–	7,00	600		99,80–99,90	
	Zn	2,19–6,98	–	7,00	600		99,80–99,90	
Iontová výměna/elektrodialýza	Cd	2,00	–	–	100		>97	44
	Cu	2,00	–	–	100		>97	
	Pb	2,00	–	–	100		>97	
	Zn	2,00	–	–	100		>97	
Elektrodeionizace	Cu	9,60	–	3,20	600	platínová potažená Ti (2 ks) 41,00	41,00	41
	Cd	67,00	–	3,00	30	anoda – BDDE,	98,00	
	Pb	67,00	–	3,00	30	grafitová, železná	98,00	
Anodická oxidace	Zn	67,00	–	3,00	30	katoda – nerezová ocel (2 ks)	98,00	35
	Cd	67,00	–	3,00	30	anoda – BDDE,	99,00	
	Pb	67,00	–	3,00	30	grafitová, železná	99,00	
Elektrodepozice	Zn	67,00	–	3,00	30	katoda – nerezová ocel (2 ks)	99,00	35

^a BDDE – borem dopovaná diamantová elektroda

Použité zkratky

BDDE	borem dopovaná diamantová elektroda
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
IRZ	integrovaný registr znečišťování
MH	mezní hodnota
NEK	norma environmentální kvality
NMH	nejvyšší mezní hodnota
NPH	nejvýše přípustná hodnota
NV	nařízení vlády
OV	odpadní vody
Vyhl.	vyhláška

Na tomto místě by autoři rádi poděkovali za finanční podporu Univerzity Pardubice a Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (projekt SGSFChT 2015006).

LITERATURA

- Strnadova N., Matejkova D.: Chem. Listy 100, 803 (2006).
- Zhang C., Qiao Q., Appel E., Huang B.: J. Geochem. Explor. 119-120, 60 (2012).
- Wu S., Zhou S., Li X., Huang B.: J. Geochem. Explor. 110, 92 (2011).
- Pitter P.: *Hydrochemie*. VŠCHT, Praha 1999.
- Zhang H., Cui B., Xiao R., Zhao H.: *Procedia Environ. Sci.* 2, 1344 (2010).
- Zákon č. 449/2001 Sb., o myslivosti. Částka 168. 2001.
- Zákon č. 59/2003 Sb., kterým se mění zákon č. 449/2001 Sb., o myslivosti, ve znění zákona č. 320/2002 Sb., a zákon č. 128/2000 Sb., o obcích (obecní zřízení), ve znění pozdějších předpisů. Částka 23. 2003.
- <http://www.chytej.cz/clanky/1097/cim-nahradit-olovo-v-rybarine/>, staženo 21. 1. 2016.
- Formanek J., Jandova J., Sis J.: Chem. Listy 106, 350 (2012).
- Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Částka 82. 2004.
- Nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. Částka 24. 2003.
- ČSN 75 7143: *Jakost vod. Jakost vody pro zavlhu*. (1. 3. 1992).
- ČSN 75 7221: *Jakost vod – Klasifikace jakosti povrchových vod*. (1. 10. 1998).
- <http://portal.cenia.cz/irz/unikyPrenosy.jsp>, staženo 9. 12. 2015.
- Wang L. K., Vaccari D. A., Li, Y. Shamma N. K.: *Physico Chemical Treatment Processes*. Humana Press, New Jersey 2004.
- Vanthuyne M., Maes A., Cauwenberg P.: *Miner. Eng.* 16, 1131 (2003).
- Polat H., Erdogan D.: *J. Hazard. Mater.* 148, 267 (2007).
- Dabrowski A., Hubicki Z., Podkoscielny P., Robens E.: *Chemosphere* 56, 91, (2004).
- Kurniawan T. A., Chan G. Y. S., Lo W. H., Babel S.: *Chem. Eng. J.* 118, 83 (2006).
- Barakat M. A.: *Arabian J. Chem.* 4, 361 (2011).
- Babel S., Kurniawan T. A.: *J. Hazard. Mater.* 97, 219 (2003).
- Bessbousse H., Rhilalou T., Verchere J. F., Lebrun L.: *J. Membr. Sci.* 307, 249 (2008).
- Satyro S., Marotta R., Clarizia L., Di Somma I., Vitiello G., Dezotti M., Pinto G., Dantas R. F., Andreozzi R.: *Chem. Eng. J.* 251, 257 (2014)
- Cominellis C., Chen G.: *Electrochemistry for the Environment*. SpringerScience + Business Media, New York 2010.
- Jakobsen M. R., Rasmussen J. F., Nielsen S., Ottosen L. M.: *J. Hazard. Mater.* 106B, 127 (2004).
- Mohammadi T., Moheb A., Sadrzadeh M., Razmi A.: *Sep. Purif. Technol.* 41, 73 (2005).
- Su Y.-N., Lin W.-S., Hou Ch.-H., Den W.: *J. Water Process Eng.* 4, 149 (2014).
- Pulkka S., Martikainen M., Bhatnagar A., Sillanpää M.: *Sep. Purif. Technol.* 132, 252 (2014).
- Mook W. T., Aroua M. K., Issabayeva G.: *Renewable Sustainable Energy Rev.* 38, 36 (2014).
- Al Aji B., Yavuz Y., Koparal S. A.: *Sep. Purif. Technol.* 86, 248 (2012).
- Al-Shannag M., Al-Qodah Z., Bani-Malhem K., Qtaishat M. R., Alkasrawi M.: *Chem. Eng. J.* 260, 749 (2015).
- Merzouk B., Gourich B., Sekki A., Madami K., Chibane M.: *J. Hazard. Mater.* 164, 215 (2009).
- Rincon G. J., La Motta E. J.: *J. Environ. Management* 144, 42 (2014).
- Merzouk B., Madami K., Sekki A.: *Desalination* 228, 245 (2008).
- Voglar D., Lestan D.: *Water Res.* 46, 1999 (2012).
- Ahmed Basha C., Bhadrinarayana N. S., Anantharaman N., Meera Sheriffa Begum K. M.: *J. Hazard. Mater.* 152, 71 (2008).
- Ahmed Basha C., Somasundaram M., Kannadasan T., Lee C. W.: *Chem. Eng. J.* 171, 563 (2011).
- Issabayeva G., Aroua M. K., Sulaiman N. M.: *Desalination* 194, 192 (2006).
- Monzie I. Muhr L., Lapique F., Grevillot G.: *Chem. Eng. Sci.* 60, 1389 (2005).
- Souilah O., Akretche D. E., Amara A., Grevillot G.: *Desalination* 167, 49 (2004).
- Mahmoud A., Hoadley A. F. A.: *Water Res.* 46, 3364 (2012).
- <http://www.kitco.cz/rubriky/obecne-kovy/>, staženo 22. 10. 2014.
- <http://www.recycleinme.com/scrapresources/>

- DetailedPrice.aspx?
psect=6&cat=Delhi+Metal+Prices&subcat=Cadmium
+Rod, staženo 22. 10. 2014.
44. Smara A., Delimi R., Chainet E., Sandeaux J.: *Sep. Purif. Technol.* 57, 103 (2007).
 45. Feng X., Wu Z., Chen X., Grevillot G.: *Sep. Purif. Technol.* 57, 257 (2007).
 46. Gherasim C. V., Krivcik J., Mikulasek P.: *Chem. Eng. J.* 256, 324 (2014).
 47. Yosypchuk B., Novotny L.: *Chem. Listy* 96, 756 (2002).

V. Kočanová and L. Dušek (*University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Institute of Environmental and Chemical Engineering, Pardubice*): **Traditional and Electrochemical Technologies for Separation of Cu, Pb, Zn, and Cd from Wastewater**

The work is devoted to the issue of copper, lead, cadmium and zinc in industrial wastewaters, indicating their forms of occurrence and toxicological properties, as well as the permissible limits for the purposes of drinking water, irrigation water and fish farming. The article also contains an overview of the largest polluters of wastewater in the Czech Republic and compares the traditional technologies of removal of ions of Cu, Pb, Zn, and Cd from the wastewater, such as chemical coagulation, flotation, ion exchange, adsorption, membrane filtration or photocatalysis, to those using electrochemical processes.