

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

2019

Ing. Veronika Kočanová

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Separace vybraných kovů z vodných roztoků s využitím elektrochemie

Ing. Veronika Kočanová

Disertační práce  
2019

University of Pardubice  
Faculty of Chemical Technology  
Institute of Environmental and Chemical Engineering

Separation of the selected metals from aqueous solutions using electrochemistry

Ing. Veronika Kočanová

Dissertation thesis  
2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47 b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 9. 7. 2019

Veronika Kočanová

## **Poděkování**

Děkuji svým školitelům doc. Dr. Ing. Ladislavu Novotnému, DrSc. a Ing. Liboru Duškovi, Ph.D. za odborné vedení při zpracování disertační práce. Dále bych chtěla poděkovat vedoucímu Ústavu Environmentálního a Chemického Inženýrství prof. Ing. Petru Mikuláškoví, CSc. a Ing. Jiřímu Cuhorkovi, Ph.D. za spolupráci při výzkumu v oblasti membránových technologií.

Poděkování také patří Ing. et Ing. Janu Kroupovi za cenné rady při statistickém plánování a vyhodnocování experimentů. Dále bych ráda poděkovala paní Lence Kalouskové a RNDr. Boženu Zlatuškové za nejen administrativní spolupráci v průběhu doktorského studia.

V neposlední řadě děkuji své rodině za podporu po celou dobu studia.

## ANOTACE

V této disertační práci byla prováděna periodicky přerušovaná galvanostatická depozice zinku z vybraných průmyslových odpadních vod obsahujících  $\text{ZnSO}_4$ . Experimentální uspořádání zahrnovalo následující typy kombinací katoda vs. anoda: Ti vs. Pt; Ti vs. Pt-Ti (tj. Pt-film na Ti); Cu vs. Pt; Cr-Ni (ocel) vs. Pt a v některých případech rovněž Zn-Fe vs. Pt; C (grafit) vs. Pt a Ti vs. Au-Ti (tj. Au-film na Ti). Pravidelně (každou hodinu po dobu 5 hodin) byly měřeny při konstantních proudových hustotách  $i$  změny pH a vodivosti  $\kappa$ . Za vhodných experimentálních podmínek 2D a 3D diagramy naznačily hodnoty účinnosti separace mezi 65 % a 90 %, mimořádně dokonce i vyšší než 90 %. Nejlepšími katodovými materiály byly Ti, Cu nebo Cr-Ni. Velmi dobré účinnosti separace  $\text{Zn}^{2+}$  bylo také dosaženo pomocí popsané nanofiltrace s využitím membrány AFC 40. Rejekce NF membrány byla vyšší než 98 % a dokonce za určitých podmínek vyšší než 99 %. Oba způsoby Zn separace (elektrochemický či nanofiltrační) se vzájemně doplňovaly.

## KLÍČOVÁ SLOVA

elektrodepozice, nanofiltrace, čištění odpadních vod, zinek

## **TITLE**

Separation of the selected metals from aqueous solutions using electrochemistry

## **ANNOTATION**

A periodically interrupted galvanostatic deposition of zinc from the selected industrial wastewaters containing  $\text{ZnSO}_4$  was performed. Experimental arrangements comprised the following types of the cathode vs. anode couples: Ti vs. Pt; Ti vs. Pt-Ti (i.e. Pt-film on Ti); Cu vs. Pt; Cr-Ni (steel) vs. Pt; and in some cases Zn-Fe vs. Pt; C (graphite) vs. Pt a Ti vs. Au-Ti (i.e. Au-film on Ti), as well. At constant current densities  $i$ , the changes of pH, the electric conductivity, the deposited amount or concentrations of Zn and the corresponding consumption of electric energy had been periodically (each hour within a period of 5 hours) registered. Under proper experimental conditions the obtained 2D or 3D diagrams outlined a value of the separation efficiency between 65 % and 90 %, extraordinarily to be even higher than 90 %. The best cathodic materials were Ti, Cu or Cr-Ni. A very good separation efficiency of  $\text{Zn}^{2+}$  was reached by the described nanofiltration procedure using the membrane AFC 40, also. Its rejection was higher than 98 % and under special conditions even higher than 99 %. Both treatments to Zn-separation (the electrochemical or nanofiltration one) were compatible to each other.

## **KEYWORDS**

electrodeposition, nanofiltration, wastewater treatment, zinc

# Obsah

<b>1 ÚVOD</b> .....	<b>12</b>
<b>2 TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>15</b>
2.1 Zdroje, formy zastoupení zinku a legislativní limity .....	15
2.1.1 Zdroje a formy zastoupení Zn v průmyslových vodách .....	15
2.1.2 Limity přípustných koncentrací Zn ve vodách dle české legislativy.....	17
2.1.3 Toxicita zinku a dalších kovů a standardy v globálním měřítku .....	18
2.2 Elektrochemická depozice.....	19
2.2.1 Teoretické základy elektrochemické depozice .....	19
2.2.2 Elektrochemická depozice zinku .....	22
2.2.3 Elektrochemické děje na povrchu elektrod.....	23
2.2.4 Průmyslové využití elektrochemické depozice.....	27
2.3 Tlakové membránové procesy.....	28
2.3.1 Membránová zařízení a způsoby jejich provozu .....	33
2.3.2 Nanofiltrace .....	33
2.3.3 Nanofiltrační membrány .....	34
2.3.4 Materiály membrán pro NF .....	35
2.3.5 Membránové moduly .....	36
2.3.6 Využití nanofiltrace pro odstraňování kovů z průmyslových odpadních vod.....	39
2.4 Statistické plánování pokusů .....	44
2.4.1 Plánování a vyhodnocování experimentů .....	44
<b>3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>46</b>
3.1 Použité přístroje a pomůcky .....	46
3.2 Použité elektrody .....	47
3.3 Použitá membrána .....	47
3.4 Použité chemikálie.....	48
3.5 Použité pracovní postupy .....	48
3.5.1 Elektrochemická separace - elektrodepozice.....	48
3.5.2 Membránová separace – nanofiltrace .....	50



3.6	Využití analytické techniky .....	51
3.6.1	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) .....	51
3.6.2	Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) .....	52
3.6.3	Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK) .....	53
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSE.....</b>	<b>54</b>
4.1	Příprava elektrodových materiálů .....	54
4.1.1	Pt-Ti, Pd-Ti a Au-Ti.....	54
4.2	Elektrodepozice s kombinací elektrod Ti (katoda) vs. Pt (anoda).....	58
4.3	Elektrodepozice s kombinací elektrod Ti (katoda) vs. Pt-Ti (Pt-anoda) ...	61
4.4	Elektrodepozice s kombinací elektrod Cu (katoda) vs. Pt (anoda).....	65
4.5	Elektrodepozice s kombinací elektrod Cr-Ni (katoda) vs. Pt (anoda) .....	70
4.6	Elektrodepozice s kombinací elektrod Zn-Fe (katoda) vs. Pt (anoda) .....	73
4.7	Elektrodepozice s kombinací elektrod (C) grafit (katoda) vs. Pt (anoda) ..	75
4.8	Elektrodepozice s kombinací elektrod Ti (katoda) vs. Pd-Ti (Pd-anoda) ..	75
4.9	Elektrodepozice s kombinací elektrod Ti (katoda) vs. Au-Ti (Au-anoda). ..	80
4.10	Testování elektrodepozice s reálnými vzorky odpadní průmyslové vody .	82
4.10.1	Elektrodepozice s reálnými vzorky odpadní průmyslové vody (OV) s kombinací elektrod Ti vs. Pt. ....	82
4.10.2	Elektrodepozice s reálnými vzorky odpadní průmyslové vody s kombinací elektrod Cu vs. Pt. ....	85
4.10.3	Elektrodepozice s reálnými vzorky odpadní průmyslové vody s kombinací elektrod Cr-Ni vs. Pt.....	88
4.11	Nanofiltrace .....	91
4.11.1	Tok demineralizované vody.....	91
4.11.2	Závislost pozorované rejekce na koncentraci $Zn^{2+}$ iontů.....	91
4.11.3	Závislost pozorované rejekce na objemovém průtoku nástřiku.....	94
4.11.4	Závislost pozorované rejekce na pH.....	94
4.11.5	Reálný vzorek odpadní průmyslové vody .....	95
<b>5</b>	<b>SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ.....</b>	<b>97</b>
5.1	Shrnutí výsledků elektrochemické depozice .....	97

5.1.1	Elektrochemická depozice pro kombinaci elektrod Ti vs. Pt .....	97
5.1.2	Elektrochemická depozice pro kombinaci elektrod Ti vs. Pt-Ti .....	98
5.1.3	Elektrochemická depozice pro kombinaci elektrod Cu vs. Pt .....	100
5.1.4	Elektrochemická depozice pro kombinaci elektrod Cr-Ni vs. Pt.....	101
5.1.5	Elektrochemická depozice pro kombinaci elektrod Ti vs. Pd-Ti.....	103
5.1.6	Elektrochemická depozice s reálnými vzorky odpadní vody pro kombinaci elektrod Ti vs. Pt .....	104
5.1.7	Elektrochemická depozice s reálnými vzorky odpadní vody pro kombinaci elektrod Cu vs. Pt. ....	105
5.1.8	Elektrochemická depozice s reálnými vzorky odpadní vody pro kombinaci elektrod Cr-Ni vs. Pt.....	106
5.1.9	Porovnání testování Ti vs. Pt a modifikované Ti vs. Pt-Ti anody pro elektrochemickou depozici s modelovými vzorky odpadní vody.....	106
5.1.10	Porovnání testování Ti, Cr-Ni a Cu katody pro elektrochemickou depozici s modelovými vzorky odpadní vody .....	108
5.2	Shrnutí výsledků nanofiltrace.....	109
<b>6</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>112</b>
<b>7</b>	<b>LITERATURA.....</b>	<b>113</b>
<b>8</b>	<b>PŘÍLOHY .....</b>	<b>122</b>

## Seznam zkratek

AFM	Mikroskop atomárních sil
BDD	Borem dopovaný diamant (z angl. Boron-doped diamond)
BSK	Biologická spotřeba kyslíku [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
(C) grafit vs. Pt	Grafitová katoda vs. Pt-anoda
Cr-Ni vs. Pt	Ocel 17 240 Cr-Ni-katoda vs. Pt-anoda
Cr-Ni vs. Pt	Ocel 17 240 Cr-Ni-katoda vs. Pt-anoda
ČOV	Čistírna odpadních vod
DOC	Rozpuštěný organický uhlík (z angl. Dissolved Organic Carbon)
f-MWCNT	Funkcionalizované vícevrstvé uhlíkové nanotrubičky (z angl. Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes)
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
ICP OES	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
LOD	Mez detekce (z angl. Limit of Detection)
MCL	Maximální povolené množství kontaminantu (z angl. Maximum Contaminant Level)
MF	Mikrofiltrace
MH	Mezní hodnota [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
MWCNTs	Vícevrstvé uhlíkové nanotrubičky (z angl. Multi-Walled Carbon Nanotubes)
NEK	Norma environmentální kvality [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
NEK-NPK	Norma environmentální kvality vyjádřená jako nejvyšší přípustná koncentrace je nepřekročitelná [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
NEK-RP	Norma environmentální kvality vyjádřená jako celoroční průměrná hodnota [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
NF	Nanofiltrace
OV	Odpadní voda
PES	Polyethersulfon
PWF	Tok demineralizované vody (z angl. Pure Water Flux)
RO	Reverzní osmóza
RSD	Relativní směrodatná odchylka (z angl. Relative Standard Deviation) [%]

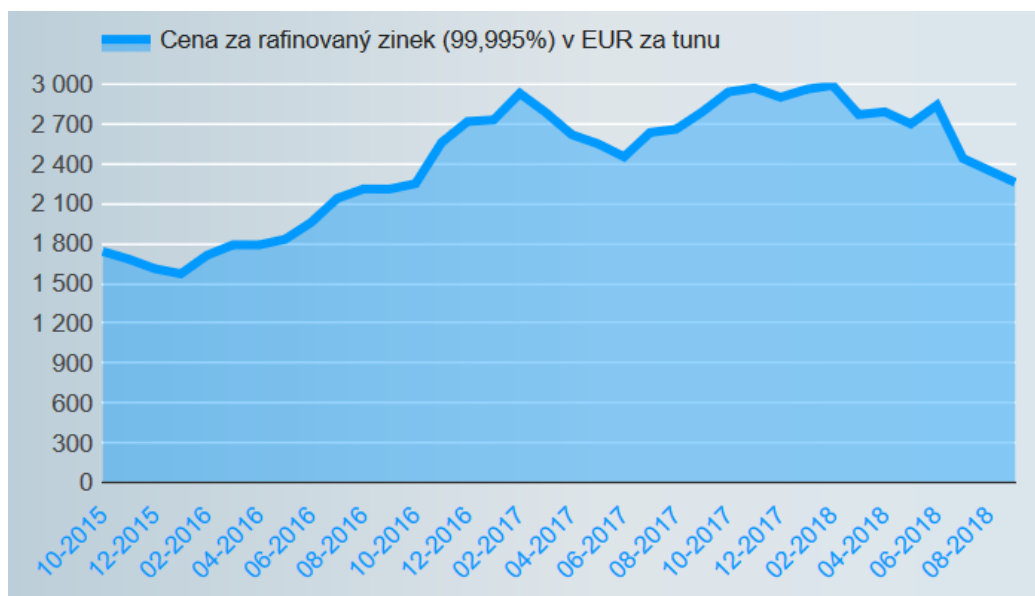
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
TAČR	Technologická agentura ČR
TC	Celkový uhlík (z angl. Total Carbon) [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
TIC	Celkový anorganicky vázaný uhlík (z angl. Total Inorganic Carbon) [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
Ti vs Au-Ti	Ti-katoda vs. anoda z titanu pokrytého napařenou vrstvou zlata
Ti vs. Pd-Ti	Ti-katoda vs. anoda z titanu pokrytého napařenou vrstvou palladia
Ti vs. Pt	Ti-katoda vs. Pt-anoda
Ti vs. Pt-Ti	Ti-katoda vs. anoda z titanu pokrytého napařenou vrstvou platiny
TN	Celkový dusík (z angl. Total Nitrogen) [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
TOC	Celkový organický uhlík (z angl. Total Organic Carbon) [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
UF	Ultrafiltrace
Zn-Fe vs. Pt	Katoda na bázi pozinkovaného Fe vs. Pt-anoda

# 1 ÚVOD

Mezi aktuální problematiky ochrany prostředí a zdraví patří v současnosti nakládání s průmyslovými odpadními vodami. Přitom je kladen důraz na zavádění bezodpadových technologií. Je známo, že čištění odpadních vod je nutný – i když finančně nákladný – proces. Častými polutanty jsou v těchto případech těžké kovy. Je důležité, aby byly tyto kovy z odpadních vod separovány efektivně, bez použití množství pomocných chemikálií tak, aby nedocházelo k následnému zatěžování životního prostředí dalšími činidly.

Svoje významné místo zaujímají v této oblasti vedle membránových a jiných procesů i technologie založené na elektrochemických dějích. Volba způsobu čištění nebo jejich kombinace závisí obvykle na konkrétních potřebách daného úkolu. U průmyslových vod bývá tento přístup typický a obdobně tomu bylo i v popisovaném případě. V něm šlo o čištění příp. i recyklaci zinku z modelových nebo reálných vzorků oplachových vod, jejichž složení odpovídá průmyslovým vodám ve společnosti Glanzstoff-Bohemia s.r.o. K významu této tematiky lze uvést například informaci z databáze integrovaného registru znečištění (IRZ), kde jsou mezi největšími znečišťovateli v České republice v oblasti emisí zinku a jeho sloučenin do odpadních vod za rok 2016 uvedeny následující organizace: Glanzstoff - Bohemia s.r.o. (52 001 kg/rok), ŠKODA AUTO a.s. (7 603 kg/rok) a Vodovody a kanalizace Pardubice, a.s. (3 709 kg/rok) [1]. V rámci snahy zlepšit uvedené skutečnosti byly podány dva návrhy projektů v programu TAČR EPSILON 2015 TH1011234 *Nová technologie pro odstraňování a regeneraci zinku z technologických a odpadních vod Glanzstoff - Bohemia s.r.o.* a TAČR EPSILON 2016 TH02030791 *Technologie čištění odpadní vody z výroby viskózy, celulózy a papíru separací kovů a organické matrice*. Návrhem technologie na separaci a recyklaci zinku ve výrobním procesu fy. Glanzstoff - Bohemia s.r.o. se zabývaly dva projekty v rámci smluvního výzkumu – SD 353006/2015/30350 *Nové technologie pro odstraňování polutantů z procesních a odpadních vod Glanzstoff - Bohemia s.r.o.* a SD 373002/2017/30350 *Optimalizace výroby z pohledu využití Fuzy logic systému řízení - separace hemicelulóz v břečkovém louhu a regenerace Zn*.

Význam separace a recyklace zinku kromě nesporného ekologického přínosu má i nezanedbatelný ekonomický dopad v souvislosti s trvalým růstem jeho ceny na světových trzích [2-3], viz Obr. 1 zachycující vývoj ceny zinku od roku 2015.



**Obr. 1** Růst ceny zinku od roku 2015 [4].

Roční ztráty při emisích zinku do odpadních vod (52 t/rok) tak představují jen v podniku Glanzstoff - Bohemia s.r.o. ekonomickou ztrátu ve výši cca 3,6 mil. Kč. V konečném důsledku by sankce za dlouhodobé překračování stále se zpřísňujících emisních limitů a nápravná ekologická opatření mohly vést až utlumení výroby pro nadcházející období 2019-2020.

Cílem práce bylo získání rámcových informací o možnostech separace zinku z vodných roztoků  $ZnSO_4$  metodou diskontinuálního (v pravidelných intervalech přerušovaného) procesu galvanostatické depozice Zn, spřaženého se stejným režimem sledování a vyhodnocování jejích účinků. Testovaná experimentální uspořádání měla postupně zahrnovat následující zvolené kombinace elektrod, označované vždy v pořadí katoda vs. anoda: Ti vs. Pt; Ti vs. Pt-Ti (tj. Pt-film na Ti); Cu vs. Pt; Cr-Ni (ocel) vs. Pt a za vymezených podmínek orientačně případně i možnost kombinací Zn-Fe vs. Pt; C (grafit) vs. Pt a Ti vs. Au-Ti (tj. Au-film na Ti). Při vlastních experimentech měly být tak v určených (přibližně hodinových) časových intervalech sledovány proudové hustoty  $i$ , vodivosti  $\kappa$ , změny pH nebo/a specifické spotřeby elektrické energie. Složení použitých modelových i případných reálných roztoků mělo odpovídat technologickým podmínkám využívaným ve společnosti Glanzstoff - Bohemia s.r.o.

Vedle elektrochemických měření měla být v omezeném rozsahu otestována i možnost využití nanofiltrace (NF) pro separaci iontů  $Zn^{2+}$  resp.  $ZnSO_4$ . Sledován měl být zejména vliv zvolených provozních podmínek (koncentrace  $Zn^{2+}$  iontů v nástríku, objemový průtok nástríku, tlakový rozdíl nad a pod membránou a pH) na efektivitu odstranění  $Zn^{2+}$  iontů NF membránou v závislosti na čase.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Zdroje, formy zastoupení zinku a legislativní limity

#### 2.1.1 Zdroje a formy zastoupení Zn v průmyslových vodách

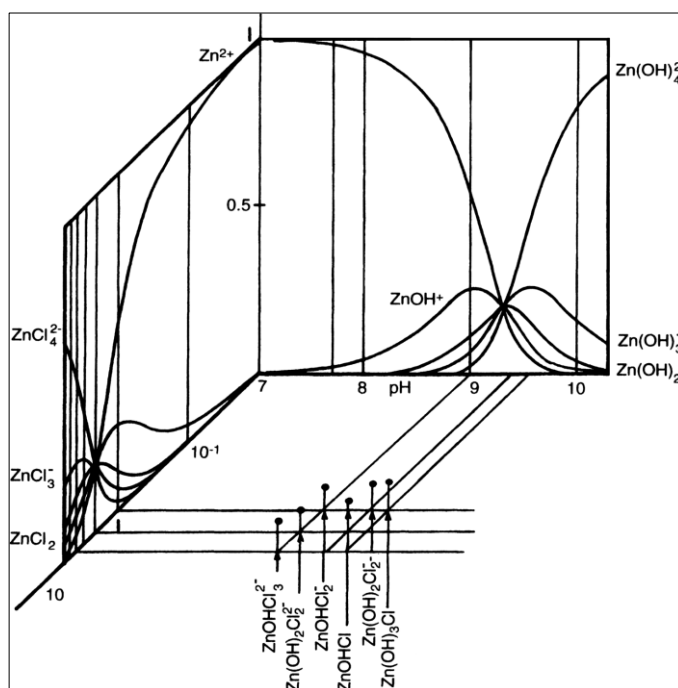
Zinek se zařazuje mezi tzv. esenciální stopové prvky pro člověka, zvířata i rostliny. Také je součástí některých enzymů a vykazuje mnoho biologických a biochemických funkcí. Deficit zinku v organismu může způsobovat celou řadu zdravotních problémů. Z hygienického hlediska je pro člověka zinek málo závadný a prahová hranice toxicity je  $30 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Naopak pro ryby a vodní organismy je zinek velmi toxický. Pro pstruha obecného a duhového, a především pro jejich plůdek je letální koncentrace již  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a  $1\text{--}10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  u kaprovitých ryb. V této souvislosti se připouští nejvyšší koncentrace  $\text{Zn}^{2+}$   $0,02 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  ve vodárenských a  $0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  v ostatních tocích.

Kromě vodou solvatovaného samotného  $\text{Zn}^{2+}$  iontu tvoří zinek podobně jako měď ochotně hydrokomplexy a uhličitanové komplexy. V zasolených odpadních vodách lze navíc očekávat sulfátokomplexy, fosfátokomplexy a chlorokomplexy. 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 [5].



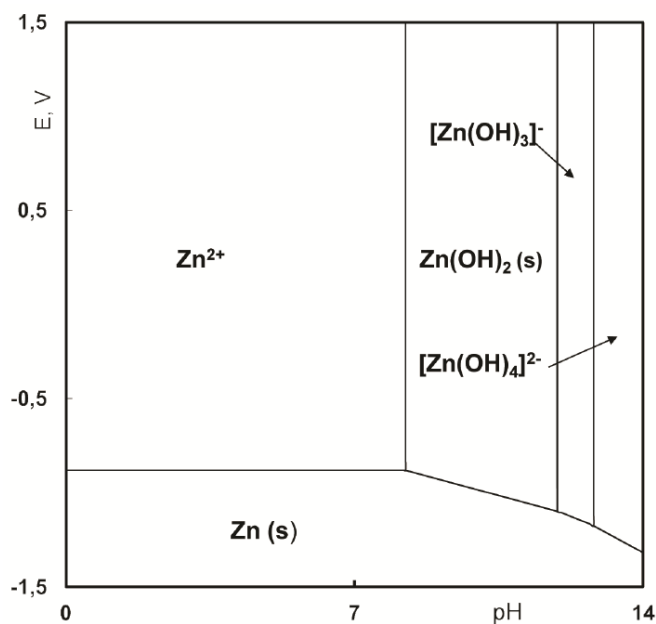
Zastoupení  $\text{Zn}^{2+}$  a jeho dalších sloučenin v závislosti na pH roztoku je znázorněno na Obr. 2.





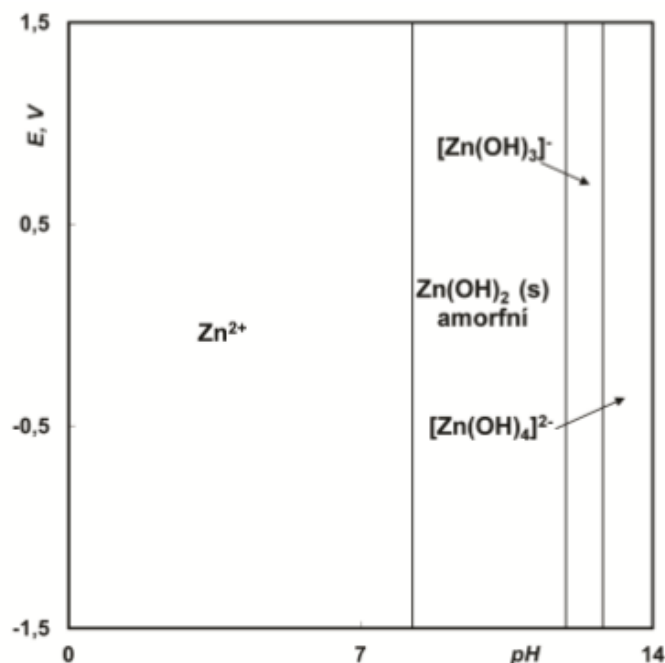
**Obr. 2** Relativní zastoupení  $Zn^{2+}$  a jeho dalších sloučenin v závislosti na pH v roztoku [6]

Pomocí diagramu potenciál – pH ( $E - pH$ ) lze charakterizovat oblast stability pro kovový zinek, oblast pasivace, což je oblast stability pevné fáze ve formě amorfního  $Zn(OH)_2$  a také oblasti, ve kterých jsou stabilní ionty zinku. Diagram  $E - pH$  pro systém  $Zn - H_2O$  je znázorněn na Obr. 3.



**Obr. 3** Diagram  $E - pH$  pro systém  $Zn - H_2O$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , koncentrace rozpuštěných látek =  $10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  [7]

Za předpokladu, že jsou vypočtené hodnoty jednotlivých rovnováh pro všechny reakce závislé pouze na pH zobrazuje diagram E – pH (viz Obr. 4), ve kterých převládají uvedené rozpuštěné ionty a oblast, kde dochází ke srážení amorfního  $\text{Zn(OH)}_2$ .



**Obr. 4** Diagram E – pH pro systém Zn – H<sub>2</sub>O pouze pro reakce závislé jen na pH, koncentrace rozpuštěných látek = 10<sup>-4</sup> mol·dm<sup>-3</sup> [7]

Výše uvedený E – pH diagram má i praktické využití např. při hydrometalurgické recyklaci Zn/MnO<sub>2</sub> baterií, která se v České republice aktivně provozuje. Tato technologie umožňuje recyklaci i dalších kovů jako jsou – 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 [8].

### 2.1.2 Limity přípustných koncentrací Zn ve vodách dle české legislativy

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 zinku [9].

Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, upravuje normou environmentální kvality

(NEK) celoroční průměrné hodnoty pro jednotlivé kovy [10]. ČSN 75 7143 týkající se jakosti vod určených pro závlahu udává nejvyšší přípustné hodnoty (NPH) [11]. 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 voda [12]. Konkrétní hodnoty všech ukazatelů pro zinek dle české legislativy jsou shrnuty v Tab. 1.

**Tabulka 1** Limity přípustných koncentrací Zn pro pitnou, povrchovou a závlahovou vodu a chov ryb ve vodách [9-12]

<b>Limity koncentrací zinku <sup>a</sup></b>				
<i>Pro pitnou vodu dle Vyhl. č. 252/2004 Sb.</i>	<i>Pro povrchové vody a kanalizace dle NV č. 401/2015 Sb.</i>	<i>Pro závlahu ČSN 75 7143</i>	<i>Chov lososovitých ryb ČSN 75 7221</i>	<i>Chov ryb ČSN 75 7221</i>
NMH [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	NEK [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	NPH [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	MH [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	MH [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
-	92	1000	< 15	< 50

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

V České republice jsou přípustné hodnoty znečištění pro průmyslové odpadní vody vypouštěné z vybraných průmyslových odvětví udávány pomocí emisních standardů. V nařízení vlády č. 401/2015 Sb. jsou uvedeny emisní standardy v závislosti na průmyslovém odvětví. Konkrétně pro zinek je emisní standard 0,5–3  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  [10].

### 2.1.3 Toxicita zinku a dalších kovů a standardy v globálním měřítku

Pojem nebo definice pojmu „těžký kov“ je v dnešní době stále relevantní v kontextu životního prostředí. Obecně jsou mezi těžké kovy zahrnovány ty kovy, které mají hustotu vyšší než  $5\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , resp. převyšující hustotu železa [13].

Původně tak byly označovány toxické kovy jako je Cd, Hg nebo Pb. 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.). V závislosti na výše uvedeném mohou kromě Pb a Cd, Zn i Cu představovat jak pro organismus esenciálně nezbytné prvky,

tak i vzhledem k perzistenci a toxicitě ohrožovat ve vyšších koncentracích lidské zdraví a životní prostředí [14].

Důsledkem jsou vážné zdravotní problémy způsobené těžkými kovy, jako např. zpomalení růstu a vývoje či rakovina. Dále může docházet k poškození orgánů a nervového systému a v extrémních případech nastává intoxikace až smrt. Autoimunitní poruchy, při kterých imunitní systém člověka napadají jeho vlastní buňky, mohou souviset s expozicí rtuti a olova. V těchto případech mohou lidé trpět onemocněním kloubů, jako je revmatoidní artritida, dále může být narušena funkce ledvin, oběhového a nervového systému. U těhotných žen může docházet až k poškození mozku plodu. Obecně při vyšších dávkách těžkých kovů nastává nevratné poškození mozku. Na základě těchto zdravotních rizik byly zavedeny předpisy týkající se průmyslových odpadních vod. Tyto limity, dle US EPA (Agentura ochrany životního prostředí USA), udávají povolené množství kovů ve vypouštěných průmyslových vodách pod zkratkou (MCL) maximum contaminant level. Povolené maximální koncentrace těžkých kovů spolu s jejich negativními vlivy na lidské zdraví jsou shrnuty v Tab. 2 [13].

**Tabulka 2** Maximální povolené koncentrace (MCL) nejvíce nebezpečných těžkých kovů a jejich negativní účinky na lidské zdraví [13]

<b>Těžký kov</b>	<b>Toxicita</b>	<b>MCL [mg·l<sup>-1</sup>]</b>
Arsen	kožní projevy, rakovina, cévní onemocnění	0,05
Kadmium	poškození a poruchy ledvin, lidský karcinogen	0,01
Chrom	bolesti hlavy, průjmy, zvracení, nevolnost, karcinogen	0,05
Měď	poškození jater, Wilsonova choroba, nespavost	0,25
Nikl	dermatitida, nevolnost, chronické astma, kašel, lidský karcinogen	0,20
Zinek	deprese, letargie, neurologické příznaky, zvýšená žížeň	0,80
Olovo	poškození mozku plodu, onemocnění ledvin, oběhového a nervového systému	0,006
Rtuť	revmatoidní artritida, onemocnění ledvin, oběhového systému a nervového systému	0,00003

## 2.2 Elektrochemická depozice

### 2.2.1 Teoretické základy elektrochemické depozice

Elektrochemická depozice představuje v principu inverzní analogický proces, na kterém pracují galvanické články, založené na rozpouštění kovové např. zinkové katody. Na rozdíl od galvanického článku, jež při rozpouštění katody energii uvolňuje, elektrochemická depozice energii spotřebovává a na záporně nabitou katodu jsou

elektrostatickým polem přitahovány opačně nabitě iony kovu. Při tom ovšem nastávají simultánní děje snižující její efektivitu jako je např. rozklad elektrolytu, oxidace či redukce v něm rozpuštěných látek, či jejich reakce na povrchu elektrod apod. Principem elektrochemické depozice je ukládání elektrolytu pomocí stejnosměrného elektrického proudu. Látky, které podléhají vylučování, se nacházejí v elektrolytu ve formě iontů. Při působení elektrického napětí dochází k vytvoření elektrického pole, které urychluje pohyb iontů směrem k opačně nabitým elektrodám. Síla  $F$ , která má za následek pohyb iontů je charakterizována následujícím vztahem č. (4):

$$F = Q \cdot E_i \quad (4)$$

kde  $Q$  je náboj a  $E_i$  je intenzita elektrického pole [15].

Kationty se pohybují směrem ke katodě, a naopak anionty se pohybují směrem k anodě. Reakce, která probíhá na katodě, se nazývá redukce a je dána následující rovnicí (5):



kde  $M^{2+}$  je dvojmocný kation,  $2 e^-$  je počet vyměněných elektronů a  $M^0$  je nulmocný kov [16].

Zároveň dochází k redukci rozpuštěného kyslíku a vývinu vodíku dle následujících rovnic (6)-(8) [17].



Látkové množství zreagované výchozí látky je ve smyslu Faradayova zákona přímo úměrné náboji, který prošel přes fázové rozhraní elektroda-elektrolyt.

$$n = \frac{Q}{zF} \quad (9)$$

kde  $n$  je počet molů přeměněné látky,  $F$  je Faradayova konstanta ( $9,6485 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) a  $z$  je počet elektronů, které jsou potřebné při vyloučení jedné molekuly.

Podíl elektrického proudu a plochy elektrody se nazývá proudová hustota. Ta bývá obvykle označována symbolem  $j$ , viz následující vztah (10):

$$r_A = \frac{j}{zF} \quad (10)$$

kde  $r_A$  je reakční rychlost vztažená na jednotku plochy elektrody [18].

Efektivitu celého elektrochemického procesu lze vyjádřit dvěma ukazateli, a to procentuální účinností, a také spotřebou elektrické energie. Procentuální účinnost odstranění kovu pomocí elektrodepozice lze získat z následujícího vztahu (11):

$$\eta = 100 \frac{c_0 - c}{c_0} \quad (11)$$

kde  $c_0$  a  $c$  charakterizuje koncentrace iontů  $Zn^{2+}$  ve vzorcích odpadní vody v daném čase  $t$ .

Spotřebu elektrické energie lze vypočítat pomocí následující rovnice (12):

$$E_c = \frac{U \cdot I \cdot t}{V} \quad (12)$$

kde  $E_c$  je specifická spotřeba elektrické energie,  $U$  je napětí,  $I$  je stejnosměrný proud,  $t$  je čas a  $V$  je objem čištěné odpadní vody [19].

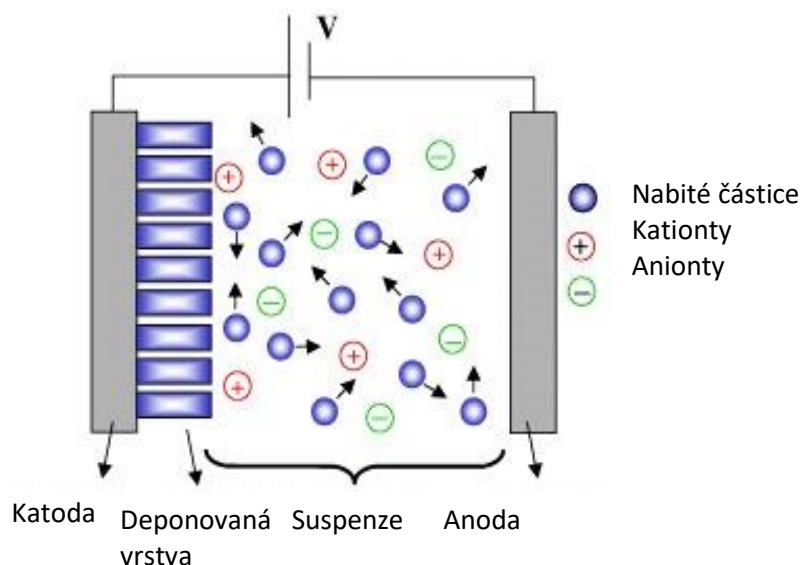
Na základě gravimetrických přírůstků  $Zn^0$  na elektrodě lze vypočítat také coulombickou účinnost depozice pomocí Faradayových zákonů elektrolýzy následovně:

$$\eta_c = \frac{m_{Zn, ulož}}{Q} \cdot \frac{zF}{M} \quad (13)$$

kde  $m_{Zn, ulož}$  je hmotnost uloženého Zn [20].

Hodnota coulombické účinnosti se pohybuje v intervalu od 0 do 1, kde  $\eta_c = 1$  odpovídá teoretickému stavu ideální účinnosti [21].

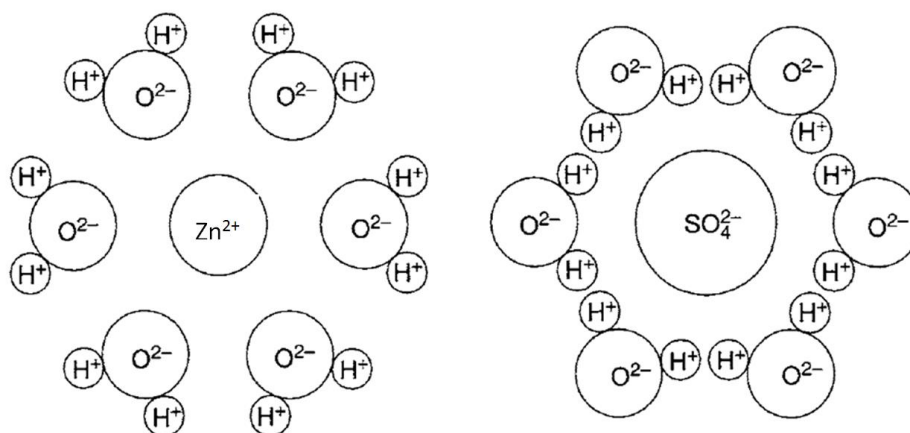
Celý proces elektrochemické depozice je zobrazen na Obr. 5.



**Obr. 5** Schematické znázornění elektrochemické depozice [22]

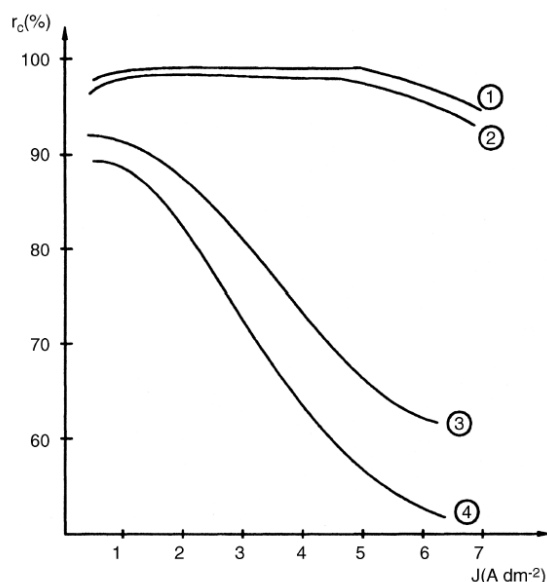
### 2.2.2 Elektrochemická depozice zinku

V průmyslových aplikacích je elektrodepozice prováděna ve vodných elektrolytech, tzv. elektrolytických lázních. Základní složkou těchto lázní je sůl kovu, který má být deponován. Dále je zpravidla nutná přítomnost pomocného elektrolytu nejčastěji v podobě kyseliny nebo zásady pro podporu vodivosti celého roztoku. Na iontové soustavě síranu zinečnatého (viz Obr. 6) je patrné, že nabití ionty, v tomto případě  $Zn^{2+}$  a  $SO_4^{2-}$  jsou z vnější části solvatovány molekulami vody. Tyto molekuly jsou vázány pomocí elektrostatických sil na samotných iontech. Orientace molekul vody závisí na tom, zda obklopují kladně či záporně nabití ionty. Příčinou tohoto jevu je dipólová povaha molekul vody [6, 23].



**Obr. 6** Iontová soustava síranu zinečnatého [23]

Někdy se také pro zvýšení účinnosti elektrodepozice přidávají látky, které upravují vodivost roztoku nebo jeho pH [23]. Porovnání účinnosti při použití odlišných elektrolytů je znázorněno na Obr. 7.



**Obr. 7** Proudová účinnost jako funkce proudové hustoty pro různé elektrolyty při elektrodepozici zinku, 1: kyselý chloridový, 2: kyselý síranový, 3: kyanidový, 4: bez kyanidový [6]

Z environmentálních a ekonomických důvodů došlo k omezení používání kyanidových lázní a naopak k nárůstu kyselých lázní [24].

### 2.2.3 Elektrochemické děje na povrchu elektrod

Chemické reakce probíhající na povrchu elektrody jsou heterogenního charakteru za předpokladu, že se jich účastní adsorbovatelné látky. Pokud adsorbovaná látka B podléhá jednosměrné elektrodové redukci s rychlostní konstantou  $k_k$  a zároveň je současně vytvářena na elektrodě reakcí z elektroaktivní látky A. Poté lze rovnovážnou konstantu vyjádřit následujícím vztahem 14:

$$K = \frac{k_2}{k_1} \quad (14)$$

kde  $k_1$  a  $k_2$  jsou rychlostní konstanty povrchové reakce.

$$\Gamma_A = \beta \cdot c_A \quad (15)$$



kde  $\Gamma_A$  je povrchová a  $c_A$  objemová koncentrace látky A a  $\beta$  je absorpční koeficient.

Ve stacionárním stavu poté platí rovnice (16):

$$\frac{d\Gamma_B}{dt} = -k_2\Gamma_B + k_1(\Gamma_A - K\Gamma_B) = -k_2\Gamma_B + k_1(\beta c_A - K\Gamma_B) = 0 \quad (16)$$

tudíž proudová hustota  $i$  a limitní proudová hustota  $i_l$  pro  $k_{red} \rightarrow \infty$ .

Proudovou hustotu lze následně vyjádřit následujícím vztahem (17):

$$i = k_k\Gamma_B = \frac{k_2 k_1 \beta c_A}{k_2 + K_1 c_A} \quad (17)$$

A limitní proudovou hustotu lze vyjádřit vztahem (18):

$$i_l = k_1 \cdot \beta \cdot c_A \quad (18)$$

Během elektrochemického vylučování kovů z vodných roztoků na pevných elektrodách probíhají procesy na elektrodových rozhraních. K těmto procesům existují dva typy přístupů. První se týká celkové charakteristiky elektrodových dějů, případně se jedná o související děje a mechanismy. Druhý přístup se zabývá popisem dějů vlastní elektrodepozice, elektrokrytalizace apod. Rámcově lze charakterizovat kinetiku elektrodových reakcí dle následující rovnice (19):



kde  $Ox$ ,  $Red$  je oxidovaná a redukována forma látky,  $n$  je počet vyměněných elektronů,  $k_k$  je katodická rychlostní konstanta a  $k_a$  je anodická rychlostní konstanta.

Konstanty vychází z vyjádření rychlosti elektrodových dějů  $v$  dle následujícího vztahu (20):

$$v = -\frac{dN_{ox}}{dt} = \frac{dN_{red}}{dt} = c_{ox} \cdot k_k^0 \cdot \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} E\right) - c_{red} \cdot k_a^0 \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)n F}{RT} E\right) \quad (20)$$

kde  $\alpha$  je koeficientem přenosu náboje,  $E$  je potenciál,  $k_k$  a  $k_a$  jsou standardními rychlostními konstantami,  $T$  je absolutní teplota,  $R$  je univerzální plynová konstanta a  $F$  je Faradayova konstanta.

Pomocí rovnice (19) lze vyjádřit ve formě rovnice (20) proudovou hustotu  $i$  na povrchu elektrody jako závislost  $i$  na potenciálu  $E$  při daných koncentracích oxidované a redukové

složky  $c_{ox}$  a  $c_{red}$ , standardních rychlostních konstantách oxidace a redukce  $k_a^0$  a  $k_k^0$  a koeficientu přenosu  $\alpha$ .

Následně se jedná o tříparametrovou rovnici anodicko-katodické polarizační křivky, kde pro dílčí katodickou a anodickou proudovou hustotu platí rovnice (22) a (23).

$$-i = nF \left[ c_{ox} \cdot k_k^0 \cdot \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT} E\right) - c_{red} \cdot k_a^0 \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right) \right] \quad (21)$$

$$-i_k = nF c_{ox} \cdot k_k^0 \cdot \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT} E\right) \quad (22)$$

$$i_a = nF c_{red} \cdot k_a^0 \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right) \quad (23)$$

Celková proudová hustota, kterou vyjadřuje rovnice (24), je poté algebraickým součtem výše zmíněných dílčích proudových hustot.

$$i = i_a - i_k \quad (24)$$

Dílčí proudové hustoty mají tedy vzájemně opačná znaménka. Dle literatury [25] je rovnice polarizační křivky uvedena ve formě rovnice č. (25). Následně anodickou a katodickou polarizační křivku lze vyjádřit pomocí rovnic (26) a (27):

$$-i = nF k' \left\{ c_{ox} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT} (E - E_c^0)\right] - c_{red} \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E_c^0)\right] \right\} \quad (25)$$

$$-i_k = nF c_{ox} k' \cdot \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT} (E - E_c^0)\right] \quad (26)$$

$$i_a = nF c_{red} k' \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E_c^0)\right] \quad (27)$$

kde  $k'$  je rychlostní konstanta společná pro katodickou i anodickou proudovou hustotu a  $E_c^0$  je standardní potenciál uvedené redox reakce, kterou lze vypočítat spojením Nernst-Petersovy rovnice a rovnice č. (21).

Klasické pojetí rovnice polarizační křivky má podobu tzv. Tafelovy rovnice, kterou vyjadřuje následující vztah:

$$\eta = a + b \cdot \log|i| \quad (28)$$

kde konstanty  $a$ ,  $b$  jsou charakteristické pro dané experimentální podmínky a uspořádání, které vyjadřují vztah mezi elektrochemickým přepětím a absolutní hodnotou

hustoty proudu. Jedná se tedy také o vyjádření rovnice polarizační křivky, které je ekvivalentní k rovnicím (21) a (25) [25].

Chemisorpce je děj typický u elektrod, které jsou vyrobeny z pevných kovů. Vždy je tato reakce také spojena s chemickou změnou adsorbátu. Rychlost chemisorpce je většinou nižší než při fyzikální adsorpci, ale může být také vysoká, jako např. při adsorpci vodíku na platinové elektrodě, kdy dochází k disociaci vodíkové molekuly. Účinnost elektrodového děje je silně závislá na materiálu elektrody.

Elektrody z pevných kovů jsou krystalickým materiálem a jejich povrch není homogenní povahy. I makroskopicky zdánlivě hladký povrch může mít hrany, rohy krystalické struktury kovu a také místa, kde je pravidelná krystalická struktura porušena, tzv. dislokace.

Děj, který probíhá při vylučování kovů na elektrodách z pevných materiálů, se nazývá elektrokrytalizace. Celkový elektrodový proces při vylučování kovů může probíhat dvěma mechanismy. A to redukční elektrodovou reakcí, kdy se vytvoří nestabilní atom kovu, který se adsorbuje na krystalové ploše a poté se dopravuje pomocí povrchové difuze a zařadí se do krystalu. Druhým mechanismem může být elektrodová reakce, při které nastává přímé zařazení do krystalu. Rychlost celkového elektrodového procesu může určovat reakce přenosu náboje, povrchová difuze nebo rychlost elektrodových reakcí a oxidace.

Filmy na povrchu elektrody, které vznikají při elektrochemických reakcích, jsou definovány jako tuhé fáze vytvořené ze solí nebo komplexů kovů se složkami roztoku. Podle morfologie se filmy rozdělují do dvou skupin. První kategorií jsou filmy nespojité, které často vznikají srážením nerozpustných solí na povrchu elektrody. Jsou porézní, s malým odporem, ale se značnou tloušťkou (až 1 mm). Jedná se např. o halogenidové filmy na mědi, stříbře, olovu a rtuti. Dále jsou to sulfátové filmy na olovu, železe, niklu a oxidované filmy na kadmiu, zinku a hořčíku. Do druhé kategorie se řadí spojitě filmy, které jsou také nazývány jako bariérové či pasivační. Tyto filmy vykazují vysoký specifický odpor  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  a vyšší. Tloušťka filmů je max.  $10^{-4}$  cm. Příkladem mohou být oxidové filmy na tantalu, zirkonu, hliníku a niobu.

Při růstu filmů je řídicím dějem transport iontů kovu nebo transport iontů z roztoku filmem. V případě nižších intenzit elektrického pole ve filmu je řídicím dějem difuze nebo migrace. Pokud klesá elektrochemický potenciál iontu ve filmu lineárně se vzdáleností od povrchu elektrody, platí pro proud procházející filmem následující vztah (29):

$$I \sim \frac{\mu_1 - \mu_0}{l} \quad (29)$$

kde  $\mu_1$  je elektrochemický potenciál iontu na rozhraní film–elektrolyt,  $\mu_0$  je elektrochemický potenciál iontu na rozhraní kov–film a  $l$  je tloušťka filmu.

Za předpokladu, že se film nerozpouští, platí také vztah (30).

$$I \sim \frac{dl}{dt} \quad (30)$$

Po vyřešení diferenciální rovnice, která vznikla ze spojení rovnic (29) a (30) se získá tzv. parabolický zákon růstu filmu, vztah (31).

$$l^2 = k \cdot t \quad (31)$$

Proudová hustota je dána rozdílem rychlostí procesů, který vyjadřuje následující vztah (32):

$$i = k \left[ \exp\left(\frac{\alpha z F a}{RTl}\right) \Delta\varphi - \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F a}{RTl}\right) \Delta\varphi \right] \quad (32)$$

kde  $\Delta\varphi$  je rozdíl elektrických potenciálů na obou krajích filmu,  $a$  je vzdálenost mezi dvěma sousedními ionty a  $z$  je náboj iontu.

Konstantu  $k$  a její význam naznačuje následující vztah (33):

$$k = \frac{RT\kappa}{zFa} \quad (33)$$

kde  $\kappa$  je specifická vodivost filmu [26].

#### 2.2.4 Průmyslové využití elektrochemické depozice

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 ( $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Pb}^{2+}$ ), který využívá průtoku porézními elektrodami, je účinný při čištění velkého množství OV o nízkých koncentracích [27]. Během elektrochemické depozice (pro odstranění kovů Pb, Zn a Cd) se používají různé materiály elektrod, např. anoda může být – BDD, grafitová, železná a katoda – nerezová ocel. Voglar a kol. (2012) dosáhli při tomto procesu účinnosti 99 % [28].

Při odstraňování mědi z odpadních vod byla využita anoda vyrobená z oxidu rutheničitého a potažená vrstvou titanu. Tato elektroda se také nazývá DSA (z angl. Dimensionally Stable Anode). Katoda byla vyrobena z porézního uhlíku. Proudová účinnost celého procesu elektrodopozice se pohybovala v rozmezí 23-26 % [29].

V galvanostatickém režimu uspořádání lze účinně nanášet zinkové povlaky např. na hliníkové elektrody. Množství deponovaného zinkového povlaku se zvyšuje spolu s narůstající proudovou hustotou. Depozice na Al začíná nanesením tenké vrstvy zinkového povlaku současně s vývojem  $H_2$ . Povlaky, které byly nanесeny při vysokých proudových hustotách ( $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) a při pH 1,5 mají lesklý povrch, naopak pokud se aplikují nižší proudové hustoty ( $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) a vyšší pH (např. 3) je povrch tmavě šedý. Přílnavost povlaků k Al je dobrá v obou uvedených případech. Takto elektrochemicky nanesené a připravené povlaky mohou sloužit jako antikorozní ochrana hliníkových materiálů [30]. Stejně tak se elektrochemicky mohou nanášet kompozitní povlaky Zn/Ni nebo Zn/Mn [31-32].

Kyselé pH je vhodné pro elektrochemickou depozici, ale odstraňovat zinek z odpadních vod lze i z bazického prostředí. Berchmans a kol. (1990) odstranili až 98,75 % zinku s využitím grafitových elektrod při proudových účinnostech 4,1-13,75 % [33].

Elektrodopozice je také hojně využívána kromě separací kovů z odpadních vod, jako ochrana proti korozi, toxicitě, zvýšení estetické hodnoty ocelových součástí v automobilovém a stavebním průmyslu. Dále je využívána při výrobě elektrických spotřebičů a manipulaci s průmyslovým materiálem [24].

### **2.3 Tlakové membránové procesy**

Tlakové membránové procesy hrají nezastupitelnou roli v mnoha průmyslových odvětvích a aplikacích. Oproti jiným metodám jsou např. schopny separovat látky při běžné teplotě, aniž by složky v roztoku byly narušeny či chemicky pozměněny; z těchto důvodů našly své uplatnění v potravinářském a farmaceutickém průmyslu. Výhodou aplikací membránových separačních procesů při čištění průmyslových odpadních vod je i možná následná regenerace cenných složek obsažených v nástřiku [34].

Mezi další výhody uvedených procesů patří i relativně vysoká účinnost odstranění nežádoucích složek (vysoká selektivita při nízkém tlaku) při velkých objemech zpracovávaných vodných roztoků. Obsluha celého zařízení není náročná a zároveň membránové technologie nekladou velké nároky na prostor, jelikož je lze umístit i do stávajících technologií, jako je tomu např. v případě membránových čistíren odpadních vod. Pro tyto výhody našly (tlakové)

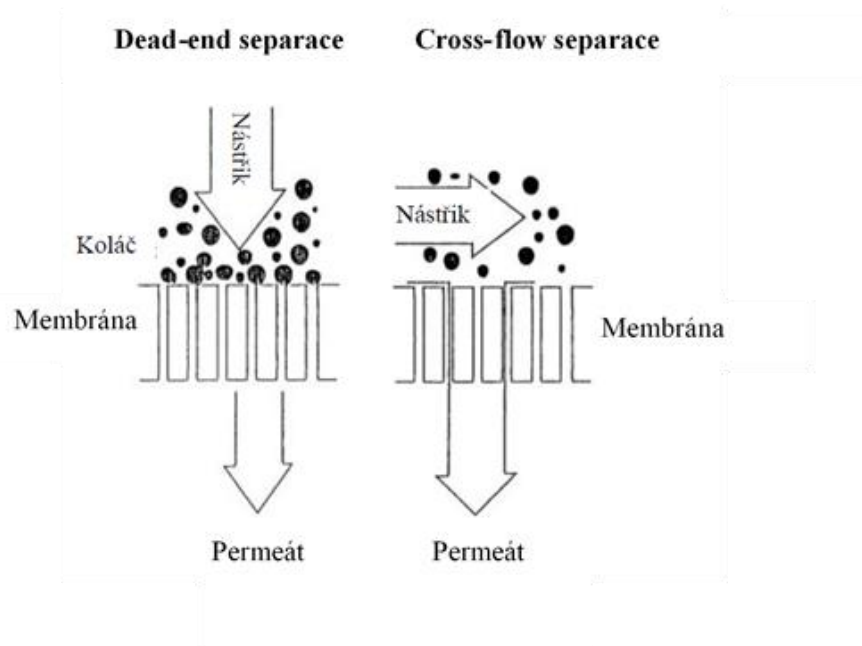
membránové procesy využití v široké oblasti průmyslových aplikacích, nejen při separaci těžkých kovů [35].

Charakteristickým znakem membránových procesů je využití selektivní polopropustné (semipermeabilní) membrány jako základního separačního elementu. Syntetické separační membrány jsou schopny separovat směsi plynů a kapalin, zahušťovat nízkomolekulární i vysokomolekulární látky a/nebo také zadržovat dispergované mikročástice v kapalinách. Membrány jsou schopny separovat složky obsažené v přiváděné surovině na základě různých mechanismů nebo jejich kombinací:

- poměr velikost částic směsi a pórů membrány (sítový mechanismus),
- afinita složek směsi k materiálu membrány a jejich různé rychlosti difuze membránou (mechanismus rozpouštění–difuze),
- elektrochemické interakce mezi složkami směsi a materiálem membrány [36].

Směrem k membráně, resp. k aktivní vrstvě membrány, je přiváděna zpracovávaná směs látek – nástrík. Některé složky směsi membránou procházejí – permeát – a jiné membrána zadržuje – retentát (koncentrát). Oba uvedené výstupní proudy (retentát a permeát) mohou být produkty separace [37].

Podle směru nátoky přiváděné směsi k membráně lze rozlišit dvě základní uspořádání membránových procesů, a to dead-end a cross-flow (příčný tok). Hlavní nevýhodou dead-end uspořádání je pokles rychlosti separace v důsledku narůstající tlakové ztráty spolu s narůstajícím filtračním koláčem. Naopak při uspořádání cross-flow, kdy nástrík proudí vysokou rychlostí podél povrchu membrány a permeát odtéká v kolmém směru na vstupní proud, filtrační koláč vůbec nevzniká, nebo jeho vznik je zanedbatelný [38]. Na Obr. 8 jsou znázorněna obě dvě rozdílná uspořádání membránových procesů [39].



**Obr. 8** Schematické znázornění dead-end a cross-flow uspořádání separace [39]

Hnací silou všech tlakových membránových procesů je vždy tlakový rozdíl mezi oběma stranami membrány [36]. Celkové shrnutí všech tlakových membránových procesů včetně různých mechanismů dělicího účinku je uvedeno v Tab. 3.

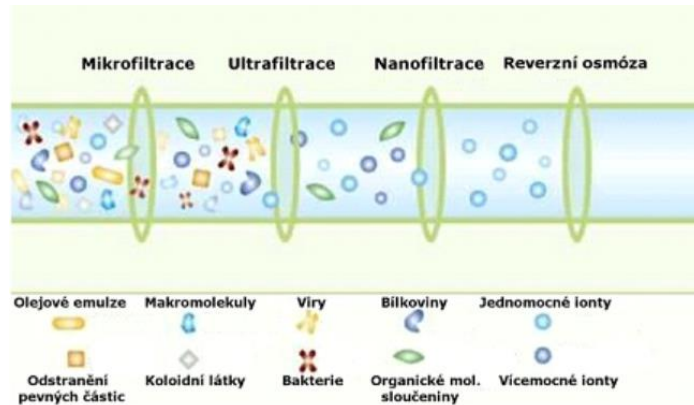
**Tabulka 3** Tlakové membránové procesy [40]

<b>Tlakový membránový proces</b>	<b>Mechanismus dělicího účinku</b>
Reverzní osmóza	rozpouštění-difuze
Nanofiltrace	kombinace síťového efektu, rozpouštění - difuze a odpuzování molekul s elektrickým nábojem materiálem membrány
Ultrafiltrace	síťový efekt
Mikrofiltrace	síťový efekt

Jak vyplývá z Tab. 3, mezi tlakové membránové procesy se zpravidla zahrnují čtyři typy separačních postupů – mikrofiltrace (MF), ultrafiltrace (UF), nanofiltrace (NF) a reverzní osmóza (RO). Zároveň všechny tyto separační metody jsou významnými zástupci technologií, které se používají při čištění odpadních průmyslových vod [40].

Mezi jednotlivými tlakovými membránovými procesy neexistuje ostrá hranice, ale zpravidla platí, že pokud postupujeme od MF, přes UF a NF až k RO, tak velikost

separovaných částic (molekul) klesá a tudíž velikost pórů membrány je menší. Zároveň se s narůstajícím tlakovým rozdílem zvyšuje odpor membrány vůči transportu hmoty [37]. Schematické znázornění tlakových membránových procesů včetně jejich separačních vlastností je uvedeno na Obr. 9.



**Obr. 9** Schematické znázornění mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmózy [41]

Selektivita membrány při separačním procesu je charakterizována hodnotou tzv. pozorované rejekce ( $R_I$ ), kterou lze určit z rovnice (34):

$$R_I = 1 - \frac{c_P}{c_F} \quad (34)$$

kde  $c_P$  je koncentrace separované látky v permeátu a  $c_F$  je koncentrace separované látky v nástríku.

Dalším důležitým parametrem, který určuje výkon membrány, je intenzita (objemového) toku permeátu,  $J$  – viz rovnice (35):

$$J = \frac{1}{A_m} \frac{dV_p}{dt} \quad (35)$$

kde  $A_m$  je separační plocha membrány,  $V_p$  objem permeátu a  $t$  je čas [42].

Jelikož při tlakových membránových procesech dochází k tzv. koncentrační polarizaci, tj. hromadění separované složky na povrchu membrány, používá se veličina označována jako skutečná rejekce membrány. Skutečnou rejekci membrány ( $R_{I\text{skut}}$ ), je možné za použití filmového modelu vyjádřit vztahem (36):



$$R_{1skut} = 1 - \frac{c_P}{c_M} = \frac{R_{1obs} \exp\left(\frac{l}{k}\right)}{1 - R_{1obs}\left[1 - \exp\left(\frac{l}{k}\right)\right]} \quad (36)$$

kde  $c_M$  je koncentrace složky u membrány a  $k$  je koeficient přestupu hmoty.

Koeficient přestupu hmoty ( $k$ ) lze obecně vypočítat z Sherwoodova vztahu (viz rov. (37)):

$$Sh = \beta Re^a Sc^b \left(\frac{d_h}{L}\right)^c, \text{ přičemž } Sh = \frac{k d_h}{D}, \quad (37)$$

kde koeficienty  $\beta$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  jsou závislé na experimentálních podmínkách.

Pro podmínky prováděných experimentů ( $Re = 17\,500$  při objemovém průtoku nástřiku  $9\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ) – viz kap. 3.14, lze  $Sh$  pro turbulentní proudění trubkou vyjádřit pomocí Deisslerovy korelace (38) [42]:

$$Sh = 0,023 \cdot Re^{0,875} \cdot Sc^{0,25} \quad (38)$$

kde  $Sh$  je Sherwoodovo kritérium,  $Re$  je Reynoldsovo kritérium a  $Sc$  Schmidtovo kritérium jsou dány následující rovnicí (39):

$$Re = \frac{u \rho d_h}{\eta_v}, Sc = \frac{\eta_v}{\rho D} \quad (39)$$

kde  $u$  udává rychlost kapaliny v kanálu s hydraulickým průměrem  $d_h$  (v tomto případě se jedná o vnitřní průměr trubkové membrány),  $D$  je difuzní koeficient rozpuštěné látky,  $\eta_v$  je dynamická viskozita a  $\rho$  je hustota vodného roztoku.

Vlastnosti roztoku (hustota, viskozita) použité pro výpočet skutečných rejekcí jsou považovány za identické s hodnotami pro čistou vodu. Koeficient difuze soli ( $D$ ) lze určit na základě difuzních koeficientů ( $D_+$  a  $D_-$ ) a mocností ( $z_+$  a  $z_-$ ) jednotlivých iontů (kationtů a aniontů) s využitím následujícího vztahu (40):

$$D = \frac{(z_+ - z_-)D_+D_-}{z_+D_+ - z_-D_-} \quad (40)$$

kde difuzní koeficienty jsou  $7,03 \times 10^{-6}$  a  $1,065 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pro zinek a síran [43].

### 2.3.1 Membránová zařízení a způsoby jejich provozu

Pro provozování tlakových membránových procesů jsou využívána membránová zařízení, která se skládají z následujících částí:

- membránový modul,
- čerpadlo,
- nádrž na nástřík a permeát, výměník tepla pro chlazení nebo ohřev nástříku,
- potrubí a armatury,
- měřicí zařízení (tlakoměr, teploměr, měřič průtoku permeátu a nástříku).

Kompletní membránová linka zahrnuje i zařízení pro předúpravu (filtrace, chemická úprava) následně zpracovávaných roztoků, zařízení pro kontrolu a řízení procesu (měření složení proudů) a také zařízení pro čištění membrán.

Lze rozlišit několik způsobů provozu membránových zařízení:

- vsádkový (diskontinuální),
- semikontinuální s recirkulací,
- kontinuální.

Při vsádkovém provádění je retentát vrácen zpět do zásobníku, kde dochází k postupnému zkoncentrování zadržovaných látek. Proces je ukončen po dosažení předem zvoleného stupně zkoncentrování. Při semikontinuálním provozu s recirkulací je část retentátu vracena do zásobní nádrže s nástříkem a část je odváděna. Při kontinuálním provozu membránového zařízení se retentát nevrací zpět do zásobní nádrže a nástřík je doplňován [36].

### 2.3.2 Nanofiltrace

Nanofiltrace (NF) je v dnešní době stále perspektivní tlakový membránový proces, kterým lze selektivně zadržovat dvojmocné ionty, přičemž rejekce jednomocných iontů je výrazně nižší. NF je možné separovat z roztoku řadu anorganických i organických látek s molekulovou hmotností v rozmezí 200–1 000 Da. Nanofiltrace pracuje zpravidla s nižšími tlakovými rozdíly, než je tomu v případě reverzní osmózy. Je však nutné překonat

osmotický tlak roztoku, a proto se velikost tlakových rozdílů používaných při NF pohybuje v rozmezí  $10\text{--}40 \cdot 10^5$  Pa. U NF je princip separace založen na kombinaci síťového efektu a na rozdílné rozpustnosti (difuzivitě). Těmito vlastnostmi se nanofiltrace řadí mezi atraktivní, stále inovativní a méně energeticky náročné separační techniky, které mohou být využity při úpravě pitné vody a zpracování různých průmyslových odpadních vod [37, 42, 44-45].

### 2.3.3 Nanofiltrační membrány

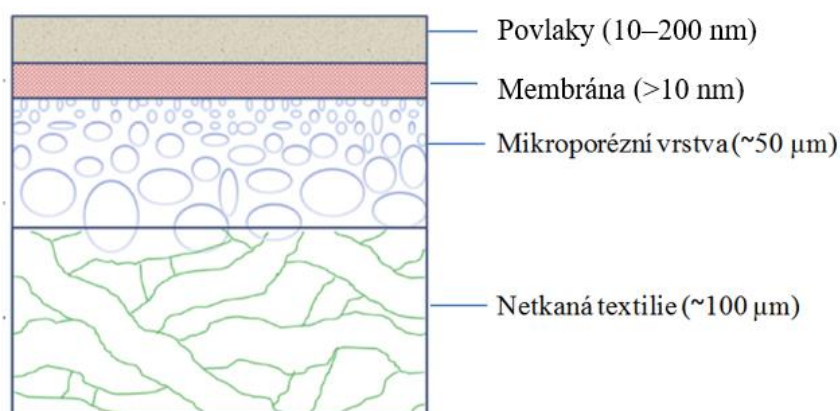
Historie NF membrán sahá do roku 1970, kdy byly vyvinuty RO membrány pracující při relativně nízkých tlacích (s technologicky přiměřenými objemovými průtoky permeátu), protože tradičně používané vysoké tlakové rozdíly při provozu RO vedly ke značným spotřebám energie. Tyto membrány dosahují sice nižších rejekcí složek toku, ale vykazují vyšší permeabilitu pro čistou vodu. Pro dříve používaný pojem „nízkotlaké RO membrány“ byl zaveden nový pojem „NF membrány“, který se ustálil od konce osmdesátých let. V druhé polovině osmdesátých let se již začaly objevovat první publikace o aplikacích NF membrán [46-48].

Membrány pro nanofiltraci mají velikost pórů 1–3 nm, což odpovídá zadržím molekul s molekulovou hmotností  $200\text{--}1000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . NF membrány jsou částečně nabitě v důsledku disociace funkčních skupin na jejich povrchu nebo adsorpcí nabitě látky. Polymerní NF membrány obsahují ionizovatelné skupiny, jako jsou karboxylové skupiny a sulfonové kyseliny, což má za následek vytvoření náboje na povrchu membrány v přítomnosti roztoku (nástříku). NF membrány dosahují vysoké účinnosti při separaci anorganických solí a malých organických molekul. Klíčovými charakteristickými vlastnostmi NF membrán je jejich nižší rejekce jednomocných iontů, vysoká rejekce dvojmocných iontů a dosažení vyšších průtoků permeátu než v případě RO membrán. Svými charakteristickými vlastnostmi mají svoje postavení mezi ultrafiltrací a reverzní osmózou [46-49].

Dominantním mechanismem zachycování složek nástříku při NF není jen síťový efekt, založený na poměru velikosti molekul a pórů v membráně, ale většinou i jiné síly – adsorpční aktivita rozpuštěné látky vůči membráně, elektrický náboj membrány a molekul rozpuštěné látky [48]. Separační vlastnosti NF membrán tedy silně ovlivňuje náboj dané membrány a pH prostředí [37].

### 2.3.4 Materiály membrán pro NF

NF membrány jsou nejčastěji polymerní (asymetrické a kompozitní) [49]. Polymerní kompozitní membrány se vždy skládají z porézní nosné vrstvy a tenké aktivní vrstvy vyrobené z jiného typu polymeru. Ploché komerční membrány také obsahují vrstvu pro zvýšení mechanické odolnosti. Dále mohou být přítomny další polymerní vrstvy pro zvýšení adheze, molekulární separace nebo zvýšení odolnosti proti zanášení pórů membrány, apod. [50]. Struktura polymerní kompozitní membrány je znázorněna na Obr. 10.



**Obr. 10** Struktura polymerní kompozitní membrány [50]

Obecně lze membrány používané pro nanofiltraci rozdělit do třech základních skupin:

- kompozitní s polyamidovou selektivní vrstvou,
- kompozitní s kationtově selektivní vrstvou,
- kompozitní s aniontově selektivní vrstvou.

Materiály membrán používaných při NF mohou být např.:

- polyamid,
- estery celulózy,
- polyethersulfon,
- keramika.

Kompozitní membrány s polyamidovou selektivní vrstvou se ve většině případů připravují mezifázovou polykondenzací. Vodným roztokem diaminu dojde k nasycení polysulfonové mikroporézní membrány, která se následně ponoří do roztoku vícefunkčního

chloridu kyseliny. Polyamidová vrstva poté obsahuje malé množství karboxylových skupin a nese slabý záporný náboj.

Při výrobě kompozitních membrán s kationtově selektivní vrstvou se na mikroporézní nosnou vrstvu (z polysulfonu) nanese roztok sulfonovaného polymeru (sulfonovaný polysulfon) a rozpouštědlo se odpaří. Ve vodném prostředí následně dojde k zbotnění sulfonovaného polysulfonu a prodloužení vzdáleností mezi jednotlivými polymerními řetězci, přičemž dochází k vzniku malých pórů. Selektivní vrstva nese silný záporný náboj a membrána je schopna zadržet látky nejen pomocí síťového efektu, ale i elektrostatického odpuzování mezi nábojem sulfoskupiny a nábojem iontů obsažených v separovaném roztoku.

Kompozitní membrány s aniontově selektivní vrstvou se připravují v laboratoři nanesením polymeru s kvartérními amoniovými skupinami na polysulfonovou membránu. Selektivní vrstva poté nese kladný náboj. Tento druh membrán se však průmyslově nevyrábí [37].

Separční membrány mohou mít různé geometrické formy – ploché, trubkové (samonosné polymerní trubice), kapilární, dutá vlákna, keramické tvarovky (multikapiláry), kazety či kapalně membrány [49].

### 2.3.5 Membránové moduly

Membránový modul představuje pouzdro pro umístění membrány a tvoří centrální část celého membránového zařízení [36].

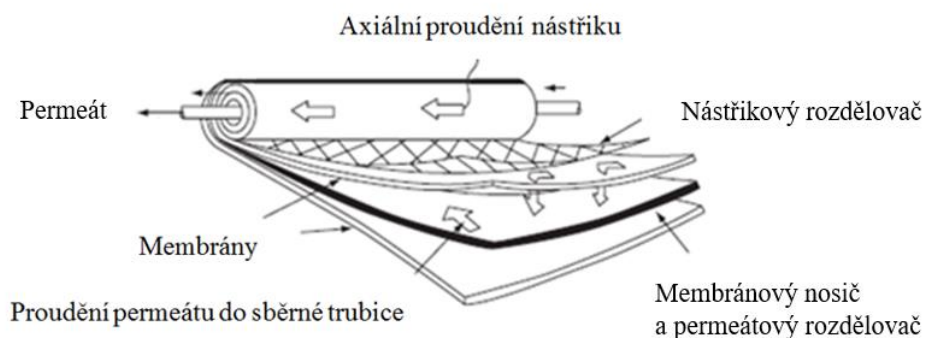
Membránový modul má dvě základní funkce – podpora membrány a zajištění účinné distribuce tekutin. Membrány z dutých vláken mohou pracovat bez podpory a moduly jsou provozovány v režimu "outside-to-in" nebo "inside-to-out". Pro průmyslové aplikace v oblasti NF procesů jsou nejvíce používány moduly spirálně vinuté a trubkové [51].

Membránové moduly lze rozdělit do několika skupin:

- deskové moduly,
- spirálně vinuté moduly,
- trubkové moduly,
- kapilární moduly,
- moduly s dutými vlákny [36].

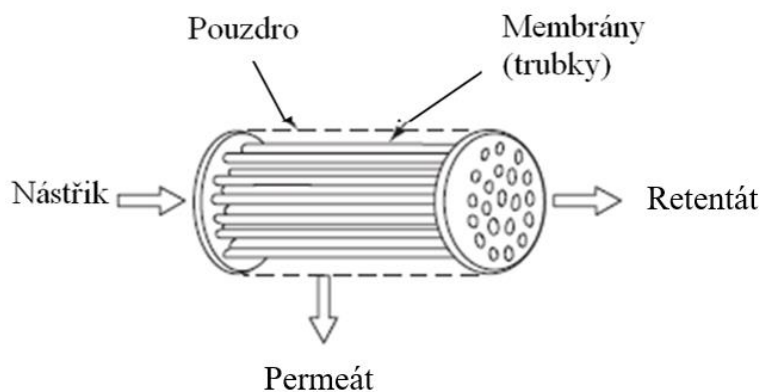
Spirálně vinuté membránové moduly se skládají z membránového obalu, který je navinut kolem perforované centrální sběrné trubice. Roztok (nástřík) proudí do modulu axiálně přes membránu. Permeát se pohybuje spirálovitě až ke středu modulu a poté vystupuje

přes centrální sběrnou trubku (viz Obr. 11) [52]. Membránové moduly, které jsou umístěny v tlakových nádobách, jsou většinou sériově zapojeny a utěsněny tzv. o-kroužkem, aby se zabránilo smísení proudu nástríku a permeátu [51]. Výhodou těchto modulů je dosažení vysoké hodnoty tzv. hustoty uložení (*packing density*), tj. poměru plochy membrány k objemu zařízení (300–1 000 m<sup>2</sup> na 1 m<sup>3</sup>). Nevýhodou je však následné náročné čištění [36].



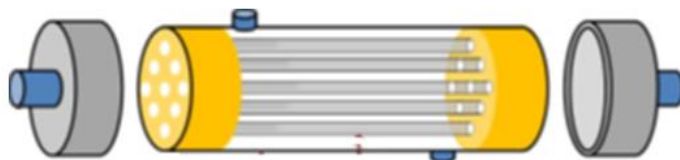
**Obr. 11** Schéma spirálně vinutého modulu [51]

Důležitá součást trubkových membrán je přítomnost porézního nosiče, který je na vnitřní straně opatřen selektivní membránou. Trubkové membrány jsou také vyráběny z keramických materiálů (např. jako multikanálové tvarovky – monolity), které mohou být využity při různých aplikacích čištění vod. Membrány ve tvaru trubek jsou poté vsazeny do ocelového nebo plastového pouzdra o průměru v rozmezí 50–250 mm, které je schopné odolávat vysokým tlakovým rozdílům (viz Obr. 12) [51-52]. Nevýhodou trubkových membránových modulů je jejich nízká hodnota poměru plochy membrány a objemu vlastního membránového modulu (často menší než 300 m<sup>2</sup> na 1 m<sup>3</sup>) [36].

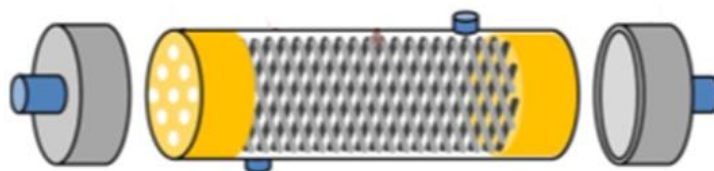


**Obr. 12** Schematické znázornění trubkového modulu [51]

Membrány v modulu s dutými vlákny jsou uloženy ve svazku paralelně (viz Obr. 13) nebo v křížovém uspořádání (viz Obr. 14). Svazek membrán je funkční součástí modulu. Hustota uložení je v případě dutých vláken vysoká a může dosahovat i hodnot 20 000 až 30 000 m<sup>2</sup> na 1 m<sup>3</sup> [53]. Tyto moduly jsou však vhodné pro aplikace s nízkým znečištěním nástříku, nebo je nutné zajistit dostatečnou předúpravu nástříku [36].



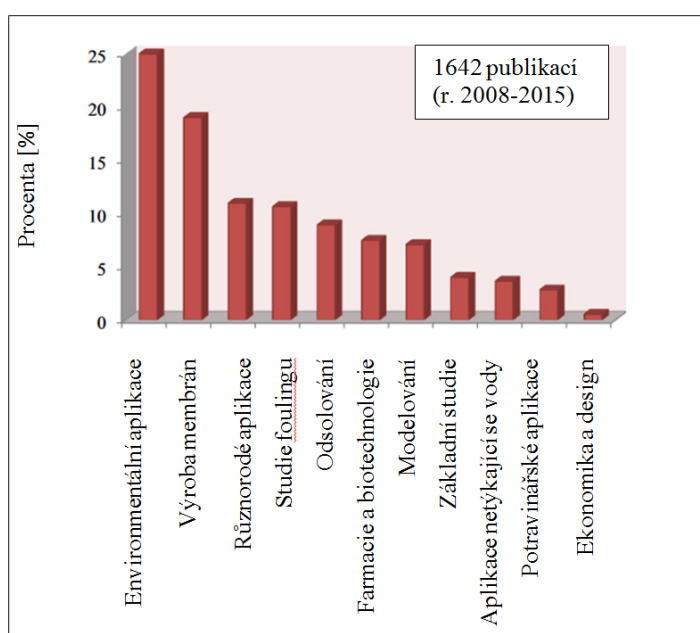
**Obr. 13** Modul s dutými vlákny s paralelním uspořádáním membrán [53]



**Obr. 14** Modul s dutými vlákny s křížovým uspořádáním membrán [53]

### 2.3.6 Využití nanofiltrace pro odstraňování kovů z průmyslových odpadních vod

Jak již bylo uvedeno v předchozí kapitole 1.1.3, nanofiltrací membrány (s rozměry pórů 1–3 nm) umožňují oddělit dvojmocné ionty od jednomocných a také dokáží zachytit malé organické molekuly. Své uplatnění NF našla také při zpracovávání odpadních průmyslových vod [37, 42, 44-46]. Důkazem toho mohou být údaje uvedené na Obr. 15, který graficky znázorňuje oblasti využití NF z hlediska počtu a zaměření publikovaných prací za období 2008 – 2015 (na základě databáze Scopus). Jak je zřejmé z Obr. 15, nejvíce publikací (25 %) se týkalo využití NF membránových procesů v problematice životního prostředí.



**Obr. 15** Aplikace NF v různých oblastech [46]

Autoři [54] zkoumali separační schopnosti NF membrán při zpracování odpadní vody z metalurgického průmyslu. Nejvíce zastoupeným kovem v odpadních vodách byl zinek (v kyselém roztoku). Analyzované vzorky dále obsahovaly Cd, Cu, Pb, Mn, Ca a Mg. V průběhu experimentů byly testovány tři typy komerčních deskových NF membrán s aktivní separační plochou  $4,18 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ , při tlaku 0,5 MPa s využitím dead-end uspořádání membránového procesu. Hodnoty rejekce byly ve všech provedených experimentech vyšší než 95 %, kromě olova (84 %) a mědi (67 %). Regenerace odpadní vody zpět do procesu byla náročná, protože roztok obsahoval vysoké koncentrace vápníku, hořčíku a síranů. Tyto rušivé složky však bylo možné pomocí NF membrán rovněž účinně odseparovat [54].



Gherasim a kol. [55-56] studovali separaci olova a kadmia v roztocích  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  a  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . K experimentům byla využívána komerčně dostupná nanofiltrační membrána AFC 80 (PCI Membrane Systems, Poland), která měla vnitřní průměr 1,25 cm, délku 30 cm a aktivní plochu  $240 \text{ cm}^2$ . Jednalo se o tubulární formu membrán umístěných ve dvojici v membránovém modulu. Rejekce kovů byla vždy vyšší než 98 % a optimální podmínky byly dosaženy při pH 5,7 v rozmezí koncentrací kovu v roztoku  $50\text{--}80 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a při aplikovaném tlakovém rozdílu  $10\text{--}30$  barů [55-56].

Stejného uspořádání membránového modulu bylo využíváno při odstraňování zinku z průmyslových odpadních vod autory [57]. V uvedeném případě však byla testována membrána AFC 40. Hodnoty rejekce s modelovými vzorky byly vždy vyšší než 98 % (kromě experimentu při nejnižší hodnotě tlakového rozdílu – 5 bar a nejnižší koncentraci  $\text{Zn}^{2+}$  –  $25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Nejvyšší rejekce (99,66 %) bylo dosaženo při pH 3. NF membrána AFC 40 prokázala účinné separační vlastnosti i při testování reálných vzorků průmyslové odpadní vody, kdy byly dosaženy hodnoty rejekce vyšší než 98 % [57].

Separaci iontů  $\text{Zn}^{2+}$  se zabývali také Frarés a kol. [58]. Ve studii bylo dosaženo rejekcí okolo 90 % při testování spirálně vinutého modulu s polymerní membránou (Nanomax 50, Millipore USA) s aktivní plochou membrány  $0,37 \text{ m}^2$  v kyselých roztocích [58]. S tímto typem membrány byly později provedeny také další studie, ve kterých byla sledována separace  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  a dalších iontů [59].

Další studie prováděná s NO a RO membránami (AXEON NF4-1812 a VONTRON-ULP 1812-50) v roztoku  $\text{ZnCl}_2$ , s koncentrací  $\text{Zn}^{2+}$   $10\text{--}300 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , tlakem  $1\text{--}4$  bar v čase  $0\text{--}70$  min, teoreticky prokázala snížení intenzity toku permeátu z  $25,84$  na  $10,88 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  spolu se zvýšením koncentrace nástríku. Maximální novouyžití vody bylo pro NF 99 % a pro RO 57%. Lze konstatovat, že NF či RO s polyamidovými membránami je účinný proces separace  $\text{Zn}^{2+}$  [60].

Schopnost odstranit  $\text{Zn}^{2+}$  z modelových (a také z reálných) odpadních vod zkoumali Ali a kol. [61] pomocí funkcionalizovaných (f-MWCNT – *Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes*) membrán. Tyto uhlíkové nanotrubičky byly fixovány v matrici polyvinylchloridových membrán ve formě dutých vláken. Bylo dosaženo více než 98% odstranění  $\text{Zn}^{2+}$  z modelové OV a více než 70% z reálných vzorků OV [61]. Účinnost separace iontů  $\text{Zn}^{2+}$  zvýšili Ali a kol. [62] pomocí plasmové ( $\text{Ar}/\text{O}_2$ ) úpravy povrchu dutých vláken. Při použití této metody bylo odstraněno téměř 100 %  $\text{Zn}^{2+}$  z modelových vzorků a 80 %  $\text{Zn}^{2+}$  z reálných odpadních vod. Uvedená studie dokázala, že pomocí modifikace membrán ve formě dutých vláken vykazuje vynikající adsorpční vlastnosti pro ionty kovů, což umožňuje využití

takovýchto membrán především při úpravě vody [62]. Další studie také prokázala, že funkcionalizace membrán umožňuje rovněž selektivní adsorpci  $Zn^{2+}$  z průmyslových odpadních vod za přítomnosti iontů  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  a  $Fe^{2+}$  [63].

Znečištění odpadních vod z úpraven kovů, které obsahují jak organickou, tak i anorganickou matici, je vhodné odstraňovat kombinací několika technik. Organické kontaminanty mohou být v průběhu předúpravy odstraněny pomocí Fentonovy oxidace a kovy, jako Zn, Ni a Ca, jsou z předupravené odpadní vody z 82–94% účinností odseparovány pomocí nanofiltrace. Z dosažených výsledků vyplývá, že kombinací membránových procesů a Fentonovy oxidace lze dosáhnout výrazného snížení CHSK a zároveň také odstranit těžké kovy (spolu s regenerací kyselin a zásad z OV) s nízkými náklady na energie [64].

Účinnost celého procesu odstraňování Zn a Ni z oplachových vod z úpraven kovů lze zvýšit pomocí přidavku binárního kompozitního činidla v podobě sodné soli polykarboxylové kyseliny a sodné soli kyseliny polyepoxysukcinové v molárním poměru 1:10~10:1. Tento systém může pracovat v kontinuálním režimu provozu bez vzniku sekundárního znečištění [65].

Li a kol. [66] odstraňovali kovy z průmyslových odpadních vod pomocí NF při teplotě 30°C, tlakovém rozdílu 1,5 MPa a průtoku nástřiku 16–18 l·min<sup>-1</sup>. Po čtvrtém zkoncentrování klesla intenzita toku permeátu reálného vzorku kyselé odpadní vody z hodnoty 70,06 l·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> na 21,86 l·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>. Po pátém zkoncentrování komplexního vzorku odpadní vody poklesla intenzita toku permeátu z hodnoty 103,14 l·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> na 39,99 l·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>. Oba testované vzorky odpadní vody obsahovaly organické znečištění a také kovy, jako např. Cu, Zn či Pb, ale po použití NF splňovala vypouštěná voda emisní limity. Po provedených experimentech byly membrány čištěny a bylo dosaženo původní hodnoty intenzity toku permeátu, jako na počátku měření [66].

Při odstraňování Ni a Zn z odpadních vod lze účinně využít při procesu předúpravy OV také flokulanty na bázi dvojmocného Fe a adsorpci na aktivním uhlí, a až poté aplikovat membránové procesy, jako např. MF, NF či RO. Tento proces lze také s vysokou účinností aplikovat na odstranění dalších kovů z OV [67]. Možnosti kombinace koagulace-flokulace spolu s NF zkoumali také Golestani a kol. [68]. Hodnota CHSK poklesla pod 2 mg·l<sup>-1</sup> a rejeckce se pohybovala okolo 82 %. Zároveň klesla také turbidita a tvrdost vody, což umožnilo opětovné použití takto upravených odpadních vod [68]. Pro silně zasolené OV obsahující  $Zn^{2+}$  a  $Pb^{2+}$  lze také nejprve aplikovat NF při tlakovém rozdílu 0,6–0,75 MPa a poté koagulaci [69].

Zhang a kol. [70] rovněž studovali odstraňování  $Zn^{2+}$  a  $Pb^{2+}$  z OV při pH 6,5–7,5. Po úpravě provozní teploty byla OV předupravena pomocí UF, při které došlo k odstranění

suspendovaných pevných látek. Poté následoval proces NF, při kterém bylo dosahováno hodnot rejekce 92–95 %. Zároveň byl z OV odstraněn zákal a byla získána z 75–85 % odsolená voda, kterou bylo možné recirkulovat v procesu. Pomocí úpravy pH na hodnoty 10,5–11,5 a přidáním vhodných koagulačních činidel (polyakriamid a síran polyželezitý) lze ještě zvýšit kvalitu celého procesu a čistotu upravené vody [70]. Obecně lze říci, že využití kombinovaných procesů (včetně NF) je velmi efektivní při separaci kovů Zn, Se, As, Cd, a Pb z odpadních vod, které lze následně také regenerovat [71].

Ravandi a kol. [72] využili NF membránu vyrobenou ze sulfonovaného polyethylen-tereftalátu pro separaci iontů těžkých kovů –  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Pb}^{2+}$  – z odpadních vod. V průběhu experimentů optimalizovali provozní podmínky, tzn. počáteční koncentraci, adsorbent, pH a tlakový rozdíl, vzhledem k účinnosti NF procesu. Účinnost odstraňování znečišťujících látek za optimálních podmínek byla pro  $\text{Cu}^{2+}$  99,7 %,  $\text{Zn}^{2+}$  99,32 % a  $\text{Pb}^{2+}$  86,37 % [72].

Optimalizace provozních parametrů je při testování membránových procesů velice důležitá. Např. pro koncentraci  $\text{Zn}^{2+}$   $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  v roztoku dusičnanu zinečnatého studie ukázaly, že zvýšením teploty lze výrazně ovlivnit retenci rozpuštěných látek v roztoku (68 % při 13 °C a 23 % při 36 °C). Dále výsledky ukázaly, že retence se snižuje s rostoucí hodnotou pH (90 % při pH 2 a 60 % při pH 6). Naopak retence dusičnanů nejprve dramaticky narůstá (17 % při pH 2 až 67 % při pH 4) a poté při pH 6 opět klesá na hodnotu 56 % [73].

Důležité je také studování procesu zanášení membrán v průběhu vlastní separace. Xu a kol. [74] prováděli experimenty se dvěma NF membránami (NF-90 NF-4040, DOW FILMTEC, USA) a s RO membránou (TMG10, Toray America) při separaci odpadních vod s biologickým, organickým, anorganickým a koloidním znečištěním. Hydrofobní membrána s vysokou permeabilitou NF-90 vykazovala mnohem výraznější počáteční pokles průtoku permeátu; naopak hydrofilní membrána NF-4040 dosahovala vysokých hodnot průtoku permeátu při kontrolovaném průběhu bio-zanášení [74].

Vzhledem k stále se zpříšňujícím se limitům koncentrací kovů při vypouštění OV a také zvyšujícím se nárokům na technologie, hraje nezastupitelnou roli výzkum a vývoj nových NF materiálů.

Thong a kol. [75] experimentálně testovali kompozitní NF membránu s molekulární selektivní vrstvou kopolymeru určenou speciálně pro odstraňování iontů těžkých kovů. Vyvinutá NF membrána má efektivní průměr pórů 0,50 nm a dělicí schopnost (MWCO) 255 Da. Tato NF membrána může účinně odstraňovat kationty těžkých kovů –  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  – s rejekcí vyšší než 98 % [75]. Porovnání dalších NF membrán spolu s podmínkami experimentů a dosažených rejekcí je uvedeno v Tab. 4.

**Tabulka 4** Odstraňování vybraných kovů pomocí různých typů membrán [75]

Typ membrány	Těžký kov	Podmínky experimentu	Rejekce [%]
Polybenzimidazol/polyethersulfon, dvouvrstvé duté vlákno	Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cr(VI)	c = 100–200 ppm; pH 2,2–12; P = 1 bar	93–98,9
PEI-cross-linked P84 duté vlákno	Pb <sup>2+</sup>	c = 1000 ppm; P = 13 bar	91,05
Polybenzimidazol, duté vlákno	Cr(VI)	c = 520 ppm; pH 12; P = 20 bar	95,7
NFI TF kompozitní spirálně vinuté polyamidové vlákno	Cr(VI)	c = 1000 ppm; pH 2–11; P = 5 bar	94–99
NFII kompozitní spirálně vinuté polyamidové vlákno	Cr(VI)	c = 1000 ppm; pH 2–11; P = 8 bar	52–88
PCI membrane system AFC 80 tubulární polyamidová membrána	Pb <sup>2+</sup>	c = 250 ppm; pH 5,8; P = 10 bar	≈98
Dow NF90 flat sheet	Pb <sup>2+</sup>	c = 20 ppm; pH 5–6; P = 4,136 bar	91–94
PCI membrane system AFC 30 tubulární polyamidová membrána	Pb <sup>2+</sup>	c = 100 ppm; pH 5,0; P = 5–35 bar	≈70
Dow NF270 flat sheet	Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>	c = 1000 ppm; pH 5; P = 4 bar	≈60–68

Wang a kol. [76] zkoumali účinnost NF v pilotním měřítku pro účely regenerace odpadní vody z úpraven kovů. Při podmínkách nízkého tlakového rozdílu spolu s vysokým průtokem permeátu bylo dosaženo rejekce vyšší než 90 % pro dvojmocné ionty SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> a Zn<sup>2+</sup> [76].

Výhodou NF membránové separace není jen odstraňování kovů, ale také může docházet k snížení hodnot celkového organického uhlíku (TOC) v roztocích. Při testování dvou komerčních NF membrán při odstraňování kovů z kyselých roztoků bylo dosaženo vysokých hodnot rejekcí a zároveň došlo ke snížení TOC o 70–89 % [77].

Další aplikace NF a RO pro odstraňování vybraných kovů jsou shrnuty v Tab. 5.

**Tabulka 5** Odstraňování vybraných kovů pomocí RO, NF a kombinace RO s NF [77]

Membránový proces	Těžký kov	Účinnost odstranění [%]
RO	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$	99,5
RO	$\text{Cu}^{2+}$	70–95
RO	As	As(III) 20–55 As(V) 91–99
RO	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$ 98,9 $\text{Ni}^{2+}$ 99,3
NF	$\text{Cu}^{2+}$	47–66
NF	Cr(VI)	99,5
NF	$\text{Cu}^{2+}$	96-98
RO + NF	$\text{Cu}^{2+}$	> 95
RO + NF	$\text{Cu}^{2+}$	95–99

## 2.4 Statistické plánování pokusů

### 2.4.1 Plánování a vyhodnocování experimentů

Statistické plánování experimentů patří mezi nástroje přípravné etapy před zahájením samotných experimentů, nových výrobních postupů apod. Jedná se o velmi účinný matematický nástroj, který pomáhá nalézt faktory, které nejvíce ovlivňují celý proces včetně jeho výstupů a stanovit tak optimální podmínky [78].

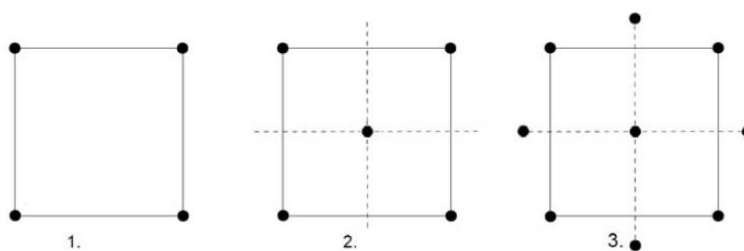
Podstatou statistického plánování pokusů je provedení experimentů přesně podle schématu, které je založeno na matematicko-statistických úvahách. Experimenty se tudíž nikdy neprovádějí náhodně či libovolně. Tento proces je poté výhodný z mnoha pohledů:

- dosažené výsledky mají maximální vypovídající schopnost,
- minimalizace počtu experimentálních nákladů,
- zjednodušení výpočtů,
- spolehlivost a průkaznost výsledků [79].

Při DOE (z angl. Design of Experiments) je nutné vybrat proměnné, které jsou v experimentech důležité. Můžeme rozlišit kvantitativní, kvalitativní, nebo binární proměnné. Nejvíce se v DOE vyskytuje kvantitativní odezva, se kterou se poté při statistické analýze pracuje také nejlépe. Hlavním úkolem je identifikace vhodných proměnných, např. na základě předchozích zkušeností. Experimentální proměnné kontrolované výzkumníkem jsou nazývány faktory [80].

Pro účely této práce byla zvolena metoda odezvových ploch (z angl. Response Surface Design), konkrétně metoda centrálně kompozitního návrhu. Tato metoda se často využívá při plánování a analýze v různých chemických oblastech [81-83].

V průběhu sestavování centrálně kompozitního návrhu se postupuje ve třech hlavních krocích. Nejprve se určí jádro návrhu, následně centrální bod, který leží uprostřed experimentálního prostoru, a nakonec se přidají tzv. axiální (hvězdicové) body. Celý postup centrálně kompozitního návrhu je naznačen na Obr. 16.



**Obr. 16** Přidávání jednotlivých bodů do centrálně kompozitního návrhu

Jádro návrhu, které vychází z faktorových návrhů, slouží k odhadům lineárních efektů a interakcí. Centrální bod určuje, zda je zakřivení odezvové plochy statisticky významné a pomocí axiálních bodů se ověří kvadratické podmínky [84].

K plánování a především k vyhodnocování experimentů je nezbytně nutné softwarové vybavení. Pro tuto práci byl používán program STATISTICA 12, StatSoft, USA. Získané hodnoty byly následně překresleny pomocí softwaru Origin 9.0, OriginLab, USA.

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Použité přístroje a pomůcky

AFM Dimension Iconod	Bruker, USA
Automatická pipeta Elite 0,5–5 ml	FISHERBRAND, USA
Automatické pipety Proline	BIOHIT, Finsko
Digitální analytické váhy ME204	Mettler Toledo, Švýcarsko
Digitální váhy KB 2400-2N	KERN, Německo
Fotoaparát EOS 60 D	Canon, Japonsko
Chladicí zařízení TAE evo,	Armfield Velká Británie
ICP-OES Integra XL 2	GBC, Austrálie
Komerčně dostupná membrána AFC 40	PCI Membranes, Polsko
Konduktometry Cond 340i a Cond 3210	WTW, Německo
Konduktometr inoLab Cond 730 VWR	VWR International, USA
Kyvetové testy LCK 414, LCK 514, Standardní roztok	Hach Lange, Německo
Magnetická míchadla s ohřevem MR Hei-Standard	Heidolph, Německo
Multimetr DT-9929	CEM, Čínská lidová rep.
Naprašovací zařízení Bio-Rad	Polaron, Velká Británie
NF aparatura FT 18	Armfield, Velká Británie
pH metr Accumet AB15 Basic	Fisher Scientific, USA
Programovatelný laboratorní lineární spínaný zdroj SDP 2210	MANSON, Hong Kong
Přenosný spektrofotometr DR 3900	Hach Lange, Německo
SEM JSM-5500LV	JEOL, USA
Termoreaktor	Hach Lange, Německo
Termostat chlazený EH	Julabo, Německo
TOC/TN Formacs <sup>HT/TN</sup>	Skalar, Nizozemí
Univerzální vědecký mikroskop Jena NU II	Carl Zeiss AG, Německo
Kádinky, odměrné válce, odměrné baňky, vialky	

### 3.2 Použité elektrody

Pro experimenty elektrochemické depozice byly používány následující elektrody:

- katoda (Cr-Ni) Ocel 17 240 Cr-Ni s aktivní plochou  $S = 37\text{cm}^2$ ,
- katoda (Ti) titanová s aktivní plochou  $S = 37\text{cm}^2$ ,
- katoda (Cu) měděná s aktivní plochou  $S = 37\text{cm}^2$ ,
- katoda (Zn-Fe) pozinkovaná železná s aktivní plochou  $S = 37\text{cm}^2$ ,
- katoda (C) grafitová s aktivní plochou  $S = 44\text{cm}^2$ ,
- anoda (Pt) platinová s aktivní plochou  $S = 20\text{cm}^2$ ,
- anoda (Pt-Ti) titanová s napařenou vrstvou platiny o tloušťce  $0,1\text{--}0,15\mu\text{m}$  s aktivní plochou  $S = 37\text{cm}^2$ ,
- anoda (Au-Ti) titanová s napařenou vrstvou zlata o tloušťce  $0,1\text{--}0,15\mu\text{m}$  s aktivní plochou  $S = 37\text{cm}^2$ ,
- anoda (Pd-Ti) titanová s napařenou vrstvou palladia o tloušťce  $0,1\text{--}0,15\mu\text{m}$  s aktivní plochou  $S = 37\text{cm}^2$ .

### 3.3 Použitá membrána

Pro separační experimenty s využitím nanofiltrace byla používána komerčně dostupná membrána AFC 40. Charakteristické parametry použité membrány jsou shrnuty v Tab. 6.

**Tabulka 6** Charakteristické vlastnosti použité membrány AFC 40

<b>Strukturní parametry</b>	
Materiál	Polyamidový film
Maximální rozsah pH	1,5–9,5
Maximální tlak [bar]	60
Maximální teplota [°C]	60
Retence $\text{CaCl}_2$ [%]	≈ 60
Náboj na povrchu membrány (pH=7)	Negativní
Efektivní plocha membrány [ $\text{cm}^2$ ]	240
Délka jedné trubky [cm]	30
Vnitřní průměr [cm]	1,25



### 3.4 Použité chemikálie

Síran zinečnatý heptahydrát p.a.	Lach-Ner, s.r.o., Česká republika
Kyselina sírová 96% p.a.	Lach-Ner, s.r.o., Česká republika
Síran sodný bezvodý p.a.	Lach-Ner, s.r.o., Česká republika
Ethylalkohol 96% p.a.	Lach-Ner, s.r.o., Česká republika
Demineralizovaná voda (vodivost $<1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	DEMIWA 5 RO, WATEK, s.r.o., Česká republika

### 3.5 Použité pracovní postupy

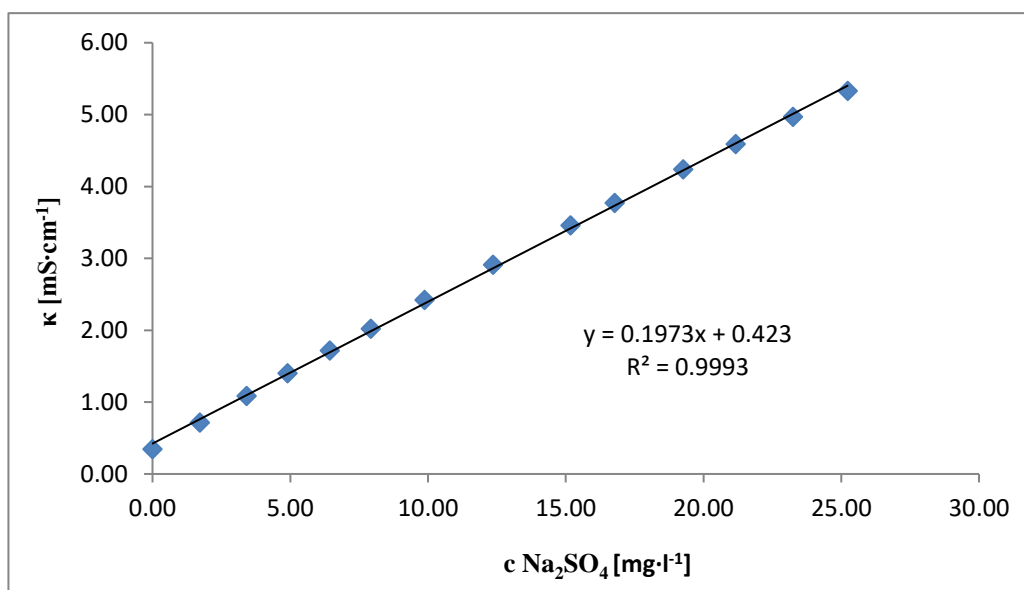
#### 3.5.1 Elektrochemická separace - elektrodepozice

Elektrochemická depozice byla prováděna v galvanostickém režimu v roztoku síranu zinečnatého, vodivost roztoku byla upravována pomocí bezvodého síranu sodného. Před začátkem experimentů ani v jejich průběhu nebylo uměle upravováno pH roztoku. Po ukončení experimentů byla vždy katoda, na které probíhala depozice zinku pomocí redukce zinečnatých iontů, ponořena do 0,5M roztoku kyseliny sírové, aby došlo k rozpuštění zinku zpět do roztoku síranu zinečnatého. Tento proces byl simulací separace a následné regenerace zinku pro výrobu viskózních vláken, která je nadměrně zatížena produkcí oplachových vod s vysokým obsahem zinečnatých iontů.

Počáteční koncentrace zinku v roztoku byla vždy  $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a aplikovaná proudová hustota byla v rozmezí  $1\text{--}50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Doba trvání experimentů byla vždy min. 5 hodin. Teplota byla udržována pomocí termostatu na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . V průběhu všech experimentů byla měřena vodivost a pH roztoků. Vodivost byla upravována v rozsahu  $0,5\text{--}5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  pomocí bezvodého síranu sodného. Příklad změn vodivosti vzorku oplachové vody přidavky síranu sodného znázorňuje Tab. 7 a jí odpovídající Obr. 17.

**Tabulka 7** Pomocná tabulka pro úpravu vodivosti oplachové vody

$\kappa$ [ $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	m $\text{Na}_2\text{SO}_4$ [g]	c $\text{Na}_2\text{SO}_4$ [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
0,344	0,0000	0,0000
0,717	0,0609	1,7150
1,085	0,1214	3,4188
1,401	0,1742	4,9057
1,717	0,2285	6,4348
2,020	0,2812	7,9189
2,420	0,3506	9,8733
2,910	0,4387	12,3543
3,460	0,5389	15,1760
3,770	0,5958	16,7784
4,240	0,6841	19,2650
4,590	0,7518	21,1715
4,970	0,8254	23,2442
5,330	0,8959	25,2295



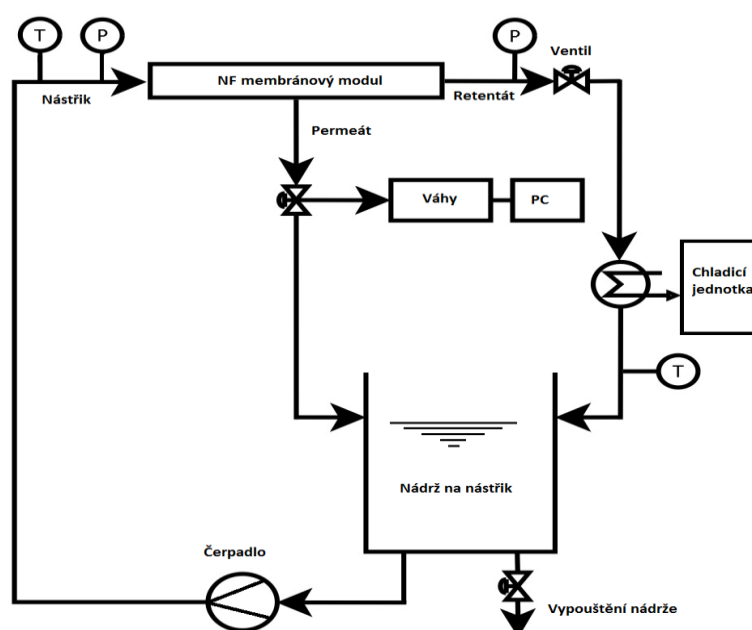
**Obr. 17** Závislost vodivosti roztoku  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  v oplachové vodě

V určených časových intervalech byla anoda i katoda zvážena na analytických vahách. Kontrola přírůstků hmotnosti zinku na katodě pomocí gravimetrie je rychlá, levná a operativní metoda pro relativně přesné zjištění účinnosti procesu elektrochemické depozice. Stejně tak se gravimetricky potvrdí, že v důsledku parazitních dějů v elektrolytu nedochází k depozici nežádoucích produktů na katodě či jejímu narušování.

### 3.5.2 Membránová separace – nanofiltrace

Stejně jako v případě elektrochemické depozice byly používány modelové roztoky síranu zinečnatého. Koncentrace zinku byly v rozsahu  $25\text{--}150\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Toto rozmezí koncentrací bylo zvoleno s ohledem na koncentrace zinku v reálných vzorcích odpadní vody. Dále byly testovány 3 hodnoty pH – 3; 5 a 6,5 při objemovém průtoku nástríku 9; 6; a  $3\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  pro tlakový rozdíl 5–30 bar. V průběhu experimentů bylo pH nástríku upravováno na požadovanou hodnotu pomocí kyseliny sírové. Teplota byla udržována konstantní na hodnotě  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  pomocí chladicího zařízení.

Vlastní měření spočívalo v nastavení pracovních podmínek (tlakový rozdíl, teplota, průtok nástríku a pH) a v kontinuálním vážení permeátu pomocí vah spojených s PC. Na základě těchto dat byla vyhodnocena intenzita toku permeátu. Po získání přibližně 200 ml permeátu byla tato část permeátu vrácena zpět do nástríku. Díky tomuto postupu byla udržována konstantní koncentrace zinku v nástríku. Schéma nanofiltrační aparatury je uvedeno na Obr. 18.



Obr. 18 Nanofiltrační aparatura FT 18

Vzorky permeátu pro analytická stanovení přesných koncentrací zinku byly odebírány vždy po ustálení hodnoty vodivosti (3 stejné po sobě jdoucí hodnoty).

K stanovení hodnot CHSK a TOC byly využity stejné analytické metody a postupy jako v případě elektrochemické depozice (viz podkapitola 3.5.1 Elektrochemická separace-elektrodepozice).

## **3.6 Využití analytické techniky**

### **3.6.1 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)**

Při experimentech elektrochemické depozice byly přesné koncentrace zinku v zásobních a regeneračních roztocích, v průběhu experimentů a také na jejich konci zjišťovány pomocí analytické techniky Optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Technika ICP-OES byla využívána rovněž pro stanovení zbytkové koncentrace kovů v roztocích, ve kterých docházelo k uvolňování kovových iontů do roztoku v závislosti na používaných materiálech elektrod, a pro stanovení koncentrací kovů v reálných vzorcích odpadní prací vody. V případě separačních experimentů s využitím nanofiltrace byly pomocí analytické techniky ICP-OES určovány koncentrace zinku ve vzorcích nástřiku a permeátu.

ICP-OES je metodou prvkové analýzy, která je běžně používána v oblasti životního prostředí s nízkou mezí detekce  $0,1\text{--}10\text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Pro zjištění koncentrace kovů v reálných vzorcích je metoda ICP-OES nezastupitelná. Je to metoda založená na stanovení intenzity emise elektromagnetického záření, které je produkováno atomy a ionty prvku. Vzorek je peristaltickou pumpou nasáván do zmlžovače, kde je vytvářen aerosol. Po vstupu aerosolu do mlžné komory jsou odloučeny větší kapky a zbývající podíl je pak v toku argonu vnášen do plazmové hlavice. V indukčně vázaném plazmatu dochází k desolvataci aerosolu, tepelné destrukci vzorku, která vede k jeho atomizaci, ionizaci a excitaci valenčních elektronů. Při přechodu elektronů z excitovaného energeticky vyššího do základního energeticky nižšího stavu dochází k emisi záření, které je charakteristické pro daný prvek. Podle polohy emisních linií lze posoudit kvalitativní složení vzorku. Intenzita emise je veličina úměrná sledovanému prvku ve vzorku [85].

Přístroj ICP-OES Integra XL 2 GBC, Austrálie, je vybaven koncentrickým zmlžovačem a skleněnou cyklonovou mlžnou komorou (obojí od Glass Expansion, Austrálie). Analýza probíhala za následujících pracovních podmínek – rychlost průtoku vzorku  $1,5\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , výkon plazmy 1000 W, rychlost průtoku plynu 10; 0,6 a  $0,65\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ , fotonásobič s napětím 600 V, výška výhledu 6,5 mm, tři opakovaná načítání „on-peak“ 1 s a korekce pozadí s pevným

bodem. K přípravě řady kalibračních standardů pro stanovení Zn je používán standardní roztok  $1,000 \pm 0,002 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  (SCP Science, Kanada) a využívaná voda je upravena přístrojem pro přípravu demineralizované vody Ultra Clear (SG, Německo). Pro instrumentální kalibraci byly použity kalibrační standardy pro Cr 1–0,5–0,1–0,05–0,01  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Ni 1–0,5–0,1–0,05–0,01  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Zn 100–50–10–5–1  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a 1–0,5–0,1–0,05–0,01  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Fe 10–5–1–0,5–0,1 a 1–0,5–0,1–0,05–0,01  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Cu 1–0,5–0,1–0,05–0,01, Ti 1–0,5–0,1–0,05–0,01, Pt 1–0,5–0,1–0,05–0,01, Pd 1–0,5–0,1–0,05–0,01 a Au 1–0,5–0,1–0,05–0,01. Stanovení zinku lze pomocí ICP-OES provést na spektrální linii 213,856 nm (případně na dalších – 202,548 nm atd.) s velmi dobrou citlivostí ( $2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  pro pitné vody, pro odpadní vody může být detekční limit nepatrně vyšší vlivem přítomné matrice). Pro stanovení železa lze využít spektrální linii 259,940 nm, pro stanovení chromu spektrální linii 267,716 nm, pro stanovení niklu spektrální linii 231,604 nm, pro stanovení mědi spektrální linii 324,754 nm, pro stanovení platiny spektrální linii 214,423 nm, pro stanovení palladia spektrální linii 340,458 nm, pro stanovení titanu spektrální linii 334,241 nm a pro stanovení zlata spektrální linii 267,595 nm. Mez detekce (LOD), (z angl. limit of detection), je koncentrace, které odpovídá trojnásobek standardní odchylky v místě korekce pozadí. Hodnoty LOD byly pro Zn, Cr, Ni, Cu, Pt, Pd, Au, Ti 2-3  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  a 5  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  pro Fe. Metoda poskytuje dobrou přesnost (pro koncentrace 10–100  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  je RSD < 5 % a pro koncentrace nižší než 10  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  je RSD < 10 %).

### 3.6.2 Stanovení celkového organického uhlíku (TOC)

Ukazatel TOC byl v reálných vzorcích stanovován pomocí analyzátoru TOC/TN Formacs<sup>HT/TN</sup>. Určení celkového obsahu uhlíku TC, TIC a TN bylo provedeno dle ČSN EN 1484 [86]. Analyzátor je vybaven dvěma detektory: NDIR detektorem pro stanovení oxidu uhličitého a chemiluminiscenčním detektorem ND 25 pro stanovení dusíku. Analyzátor je plně funkční pomocí příslušného softwaru. Standardní roztoky pro kalibraci analyzátoru TOC/TN byly připraveny podle předpisu v metodách EPA 415.1 [87] a EPA 9060A [88]. Podle těchto standardů se základní roztok (obsahující 1000  $\text{mg C}\cdot\text{l}^{-1}$ ) pro stanovení TC připraví z bezvodého hydrogenftalanu draselného. Zásobní roztok pro stanovení IC, který obsahuje 1000  $\text{mg C}\cdot\text{l}^{-1}$ , se připraví z bezvodého hydrogenuhlíčitanu sodného. Standard dusíku, který obsahuje 1000  $\text{mg N}\cdot\text{l}^{-1}$ , je připraven ze síranu amonného a dusičnanu draselného. Ukazatel TOC byl v reálných vzorcích stanovován pomocí analyzátoru TOC/TN Formacs<sup>HT/TN</sup>. Určení celkového obsahu uhlíku TC, TIC a TN bylo provedeno dle ČSN EN 1484 [86]. Analyzátor je vybaven dvěma detektory: NDIR detektorem pro stanovení oxidu uhličitého a chemiluminiscenčním

detektorem ND 25 pro stanovení dusíku. Analyzátor je plně funkční pomocí příslušného softwaru. Standardní roztoky pro kalibraci analyzátoru TOC/TN byly připraveny podle předpisu v metodách EPA 415.1 [87] a EPA 9060A [88]. Podle těchto standardů se základní roztok (obsahující  $1000 \text{ mg C}\cdot\text{l}^{-1}$ ) pro stanovení TC připraví z bezvodého hydrogenftalanu draselného. Zásobní roztok pro stanovení IC, který obsahuje  $1000 \text{ mg C}\cdot\text{l}^{-1}$ , se připraví z bezvodého hydrogenuhlčitanu sodného. Standard dusíku, který obsahuje  $1000 \text{ mg N}\cdot\text{l}^{-1}$ , je připraven ze síranu amonného a dusičnanu draselného.

### **3.6.3 Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK)**

Ukazatel CHSK byl automaticky měřen pomocí stolního jednopaprskového VIS spektrofotometru DR 3900, který je vybaven RFID technologií a měří v rozsahu vlnových délek 320-1100 nm. Přístroj má integrovaný systém pro čtení čárových kódů. Stanovení CHSK spočívá v přidání 2 ml vzorku do kyvety, která se poté zahřívá v termoreaktoru po dobu 2 hodin při teplotě  $148 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Po ochlazení se kyveta vloží do spektrofotometru a změří se hodnota CHSK. V závislosti na koncentraci byly používány kyvetové testy LCK 414 ( $0$  až  $60 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) a LCK 514 ( $100$  až  $2000 \text{ mg O}_2\cdot\text{l}^{-1}$ ).

## 4 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 4.1 Příprava elektrodových materiálů

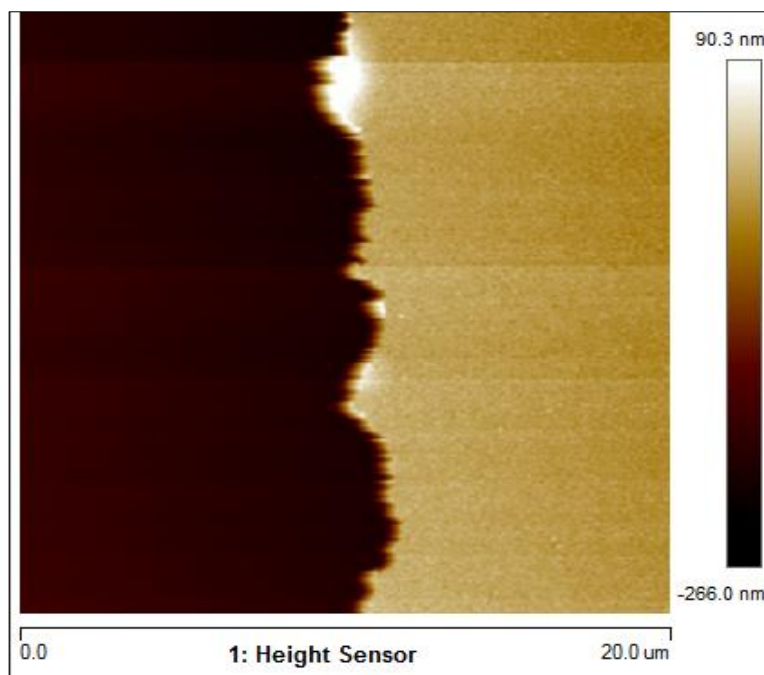
#### 4.1.1 Pt-Ti, Pd-Ti a Au-Ti

Na povrch titanových elektrod byla vakuově naprašena vrstva Pt, Pd a Au. Tenké vrstvy kovů byly připraveny metodou naprašování pomocí magnetronového naprašovacího zařízení Bio-Rad Polaron Division. Jako targety byly použity již zmiňované kovy – zlato, platina a palladium. Doba naprašování byla 20 min s tím, že proces byl vždy po 1 min přerušen, aby nedošlo k přehřívání substrátu. Podmínky naprašování byly následující – tlak argonu cca 10 Pa, proud 20 mA a vzdálenost mezi targetem a substrátem byla 3 cm.

Tloušťka kovového filmu byla stanovena metodou "scratch" jako topologický rozdíl mezi povrchem kovové fólie a nosičem po proškrábnutí kovového filmu ve formě průměrné ( $d_{avg}$ ) a standardní chyby (SEd) [89]. Topologie byla určena pomocí mikroskopu atomárních sil (AFM) Dimension Iconod společnosti Bruker, USA v režimu Scan-asyst. Drsnost byla určena z plochy  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  dle efektivní hodnoty RMS (z angl. Root Mean Square), viz následující vztah č. 41.

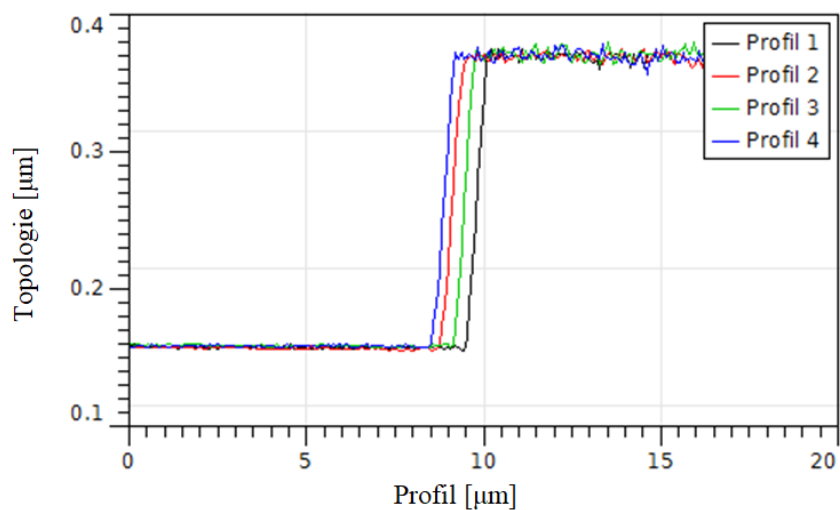
$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum r_j^2} \quad (41)$$

kde  $N$  je počet bodů ( $256^2$ ),  $r_j$  je svislá vzdálenost od středního povrchu k  $j^{\text{th}}$  experimentálnímu topologickému datovému bodu [90]. Stanovení tloušťky Au filmu, který byl nanesen na elektrodu znázorňuje Obr. 19, odpovídající přechodu mezi Au vrstvou (světlá, vyvýšená místa) a substrátem.



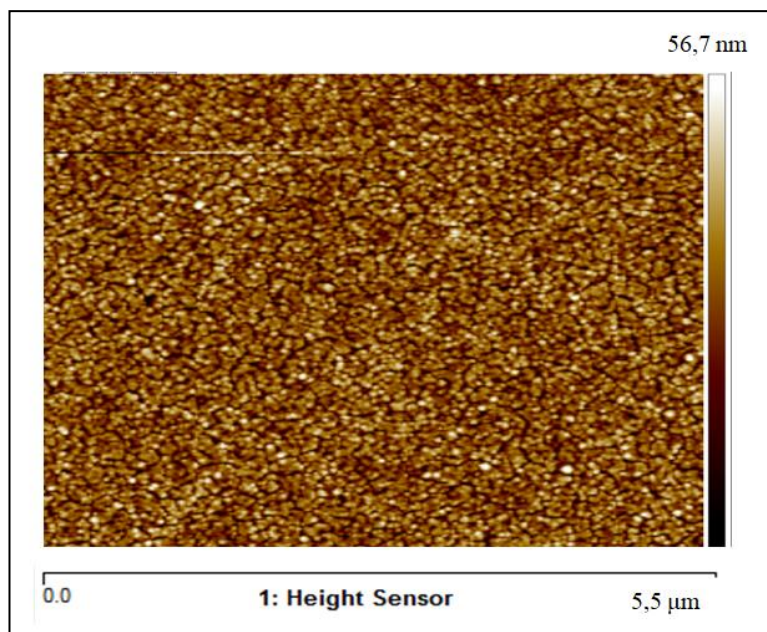
**Obr. 19** Topologie povrchu pomocí metody proškrábnutého filmu zobrazená AFM

Na Obr. 19 navazují odpovídající topologické profily kolmé ke škrábnutí (viz Obr. 20) a sken povrchu Au elektrody před použitím (viz Obr. 21).



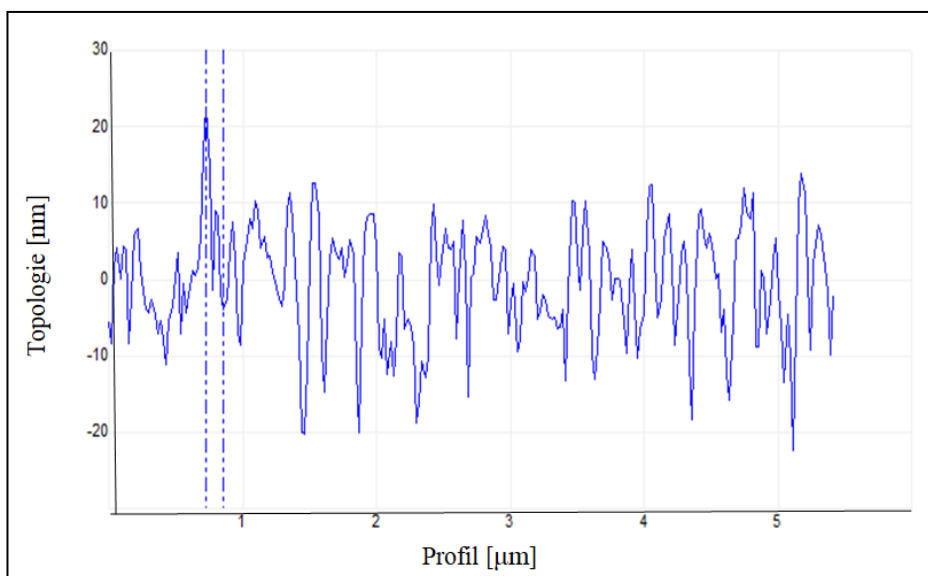
**Obr. 20** Topologické profily proškrábnutého filmu





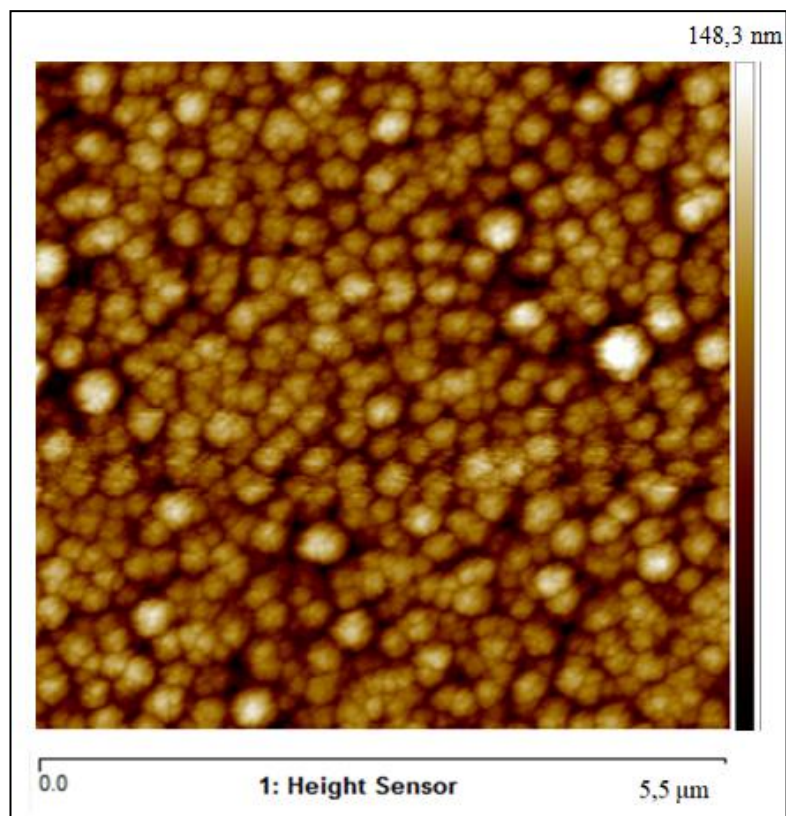
**Obr. 21** Sken povrchu Au elektrody před použitím

Obr. 22 znázorňuje topologii pro Au, které odpovídá RMS 7,9 nm.



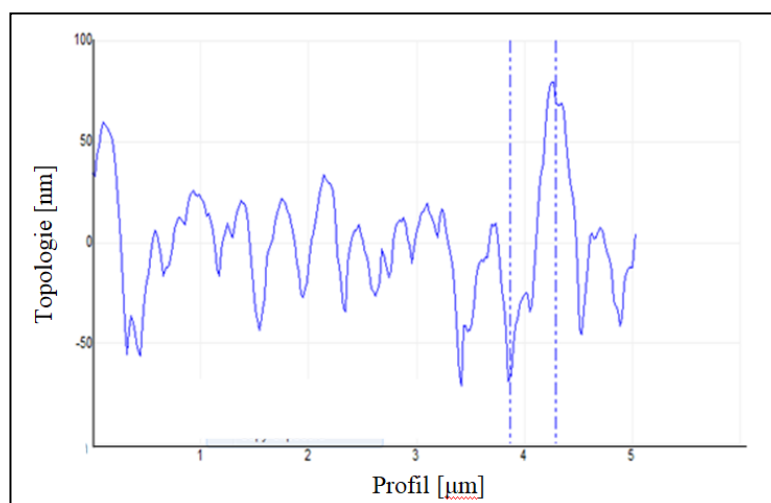
**Obr. 22** Topologie Au dle AFM

Pro porovnání je zobrazena také topologie Pt (viz Obr. 23 a Obr. 24).



**Obr. 23** Sken povrchu Pt elektrody

Obr. 24 znázorňuje topologii pro Pt, které odpovídá RMS 37 nm.



**Obr. 24** Topologie Pt dle AFM

V Tab. 8 jsou shrnuty údaje pro všechny naprášené kovy na elektrody.

**Tabulka 8** Porovnání vrstev naprášených kovů na povrch elektrod po naprášení pro různá místa povrchu vzhledem k targetu

Kov - pod targetem	$d_{\text{avg}}$ [nm]	SE <sub>d</sub> [nm]	RMS [nm]
Au	315	1	9,4
Pd	576	4	9,31
Pt	1182	39	36,8

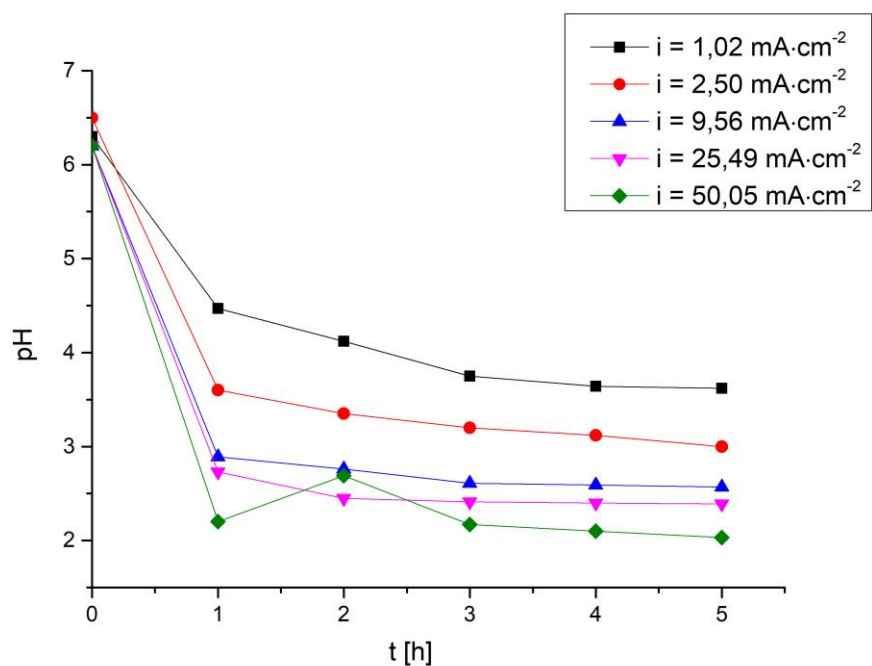
#### 4.2 Elektrodepozice s kombinací elektrod Ti (katoda) vs. Pt (anoda)

Pro experimenty byla použita titanová katoda a čistě platinová anoda. Tab. 9 shrnuje podmínky pro experimenty s kombinací elektrod Ti vs. Pt.

**Tabulka 9** Shrnutí podmínek a dosažených účinností pro dvojici elektrod Ti (katoda) vs. Pt (anoda)

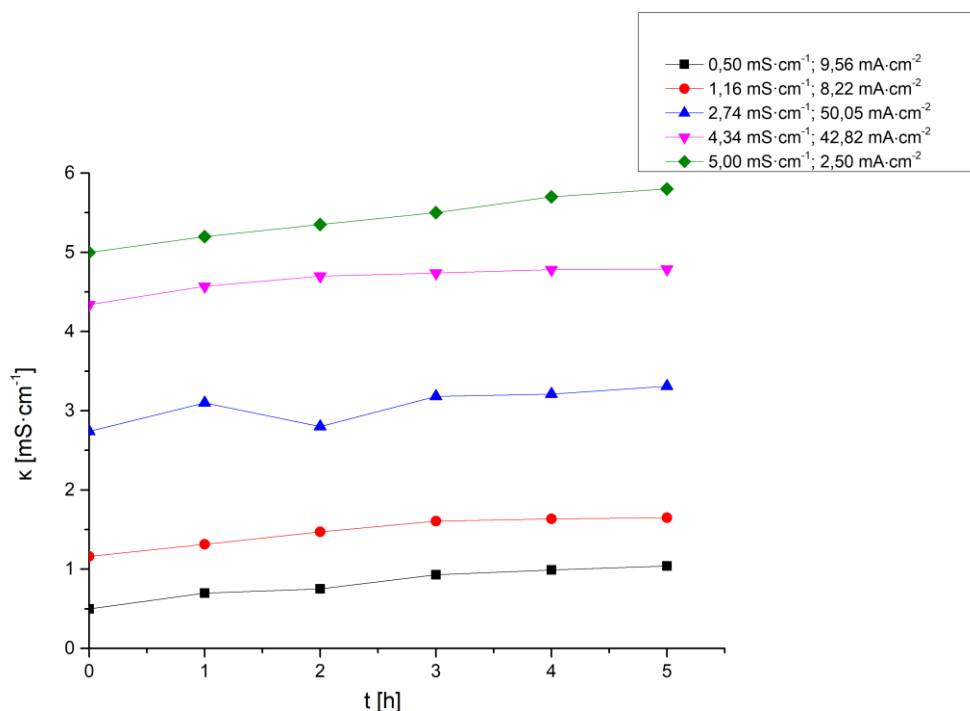
Č.	$\kappa_{\text{to}}$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	$i_{\text{prům.}}$ [mA·cm <sup>-2</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> ICP 2 hod [mg·l <sup>-1</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> ICP 5 hod [mg·l <sup>-1</sup> ]	odstraň. Zn <sup>2+</sup> 2 hod [%]	odstraň. Zn <sup>2+</sup> 5 hod [%]	E <sub>e</sub> 2 hod [kWh·m <sup>-3</sup> ]	E <sub>e</sub> 5 hod [kWh·m <sup>-3</sup> ]
1.	2,75	1,02	78,88	70,01	21,12	29,99	0,81	2,13
2.	2,74	25,48	18,85	8,25	81,15	91,75	110,12	264,97
3.	2,75	25,49	12,30	10,24	87,70	89,76	162,46	420,93
4.	2,74	50,05	8,56	19,19	91,44	80,81	336,53	703,00
5.	0,50	9,56	70,62	39,97	29,38	60,03	86,18	237,75
6.	1,16	8,22	49,14	47,01	50,86	52,99	48,84	118,54
7.	4,34	8,17	46,23	6,55	53,77	93,45	21,36	55,74
8.	1,17	18,05	40,24	23,80	59,76	76,20	181,06	454,15
9.	4,34	42,82	19,44	11,37	80,56	88,63	323,77	693,19
10.	5,00	25,48	29,06	13,48	70,94	86,52	106,44	267,78
11.	2,00	42,82	9,83	4,34	90,17	95,66	332,33	822,75
12.	5,00	2,50	33,83	8,20	66,17	91,80	3,32	8,65
13.	5,10	1,41	48,30	14,70	51,70	85,30	1,73	4,38
14.	5,06	0,71	56,90	25,39	43,10	74,61	0,74	1,93

V průměru bylo odstraněno po 2 hodinách 62,70 % a po 5 hodinách 78,39 % Zn. Při reálné aplikaci, by z toho bylo průměrně zregenerováno 83,69 % Zn. Zbytkové koncentrace Pt byly stejné <0,05 mg·l<sup>-1</sup> jak v konečném elektrolytu, tak v oplachu elektrod. Obr. 25 znázorňuje vývoj pH v průběhu experimentů pro proudové hustoty  $i = 1,02\text{--}50,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



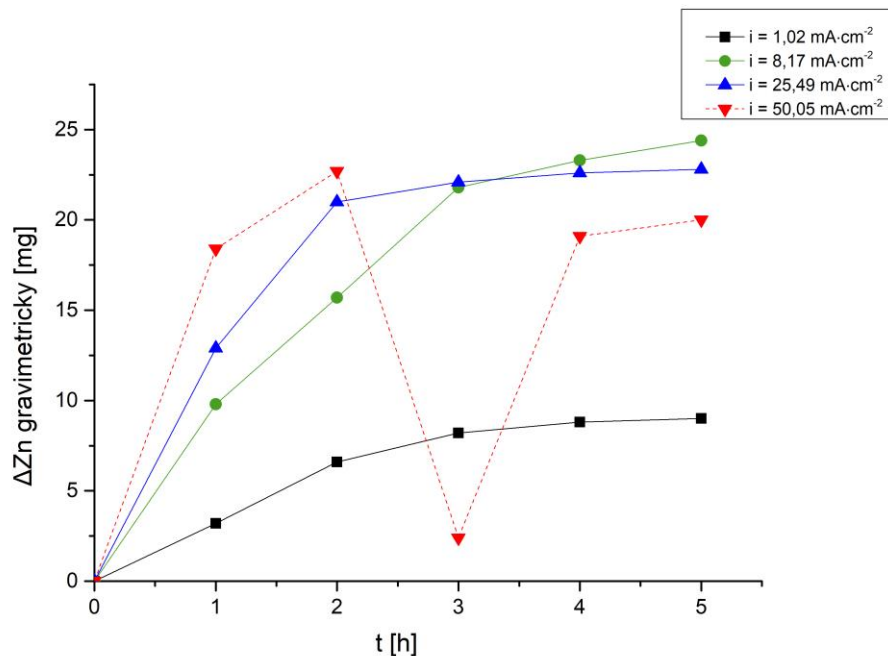
**Obr. 25** Vývoj pH v průběhu experimentů s elektrodami Ti (katoda) vs. Pt (anoda),  $t = 0-5$  hod,  $i = 1,02-50,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 0,50-2,75 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Obr. 26 znázorňuje vývoj vodivosti v průběhu experimentů pro proudové hustoty  $i = 2,50-50,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a vodivosti  $\kappa = 0,50-5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

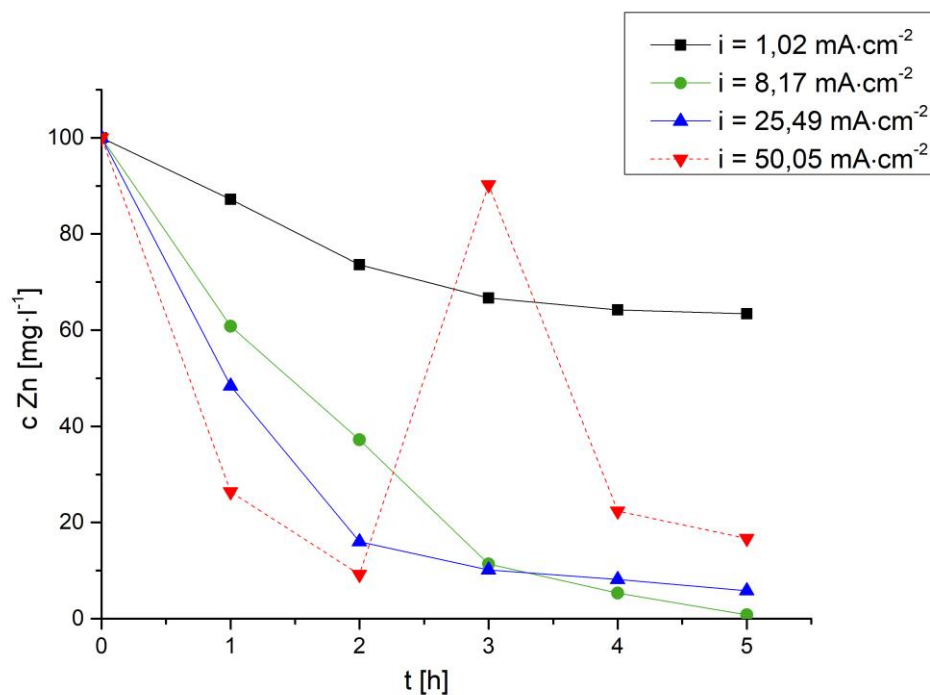


**Obr. 26** Vývoj vodivosti v průběhu experimentů s elektrodami Ti (anoda) vs. P (katoda),  $t = 0-5$  hod,  $i = 2,50-50,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 0,50-5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Obr. 27 a 28 znázorňuje vývoj hmotností a koncentrací  $Zn^{2+}$  v průběhu experimentů (tj. elektrodepozice Zn na Ti-katodě) pro proudové hustoty  $i = 1,02\text{--}50,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Nejednoznačný průběh závislostí  $\Delta Zn$  vs.  $t$  a  $c$  vs.  $t$  pro  $t > 2$  hodiny byl způsoben mechanickou nestabilitou povlaku Zn.



**Obr. 27** Růst hmotnosti Zn vyloučeného na Ti-katodě v průběhu experimentů s elektrodami Ti vs. Pt,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 1,02\text{--}50,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 2,74\text{--}4,34 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



**Obr. 28** Pokles koncentrace iontů  $Zn^{2+}$  v průběhu jejich depolarizace na katodě Ti vs. Pt,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 1,02\text{--}50,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 2,74\text{--}4,34 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

### 4.3 Elektrodepozice s kombinací elektrod Ti (katoda) vs. Pt-Ti (Pt-anoda)

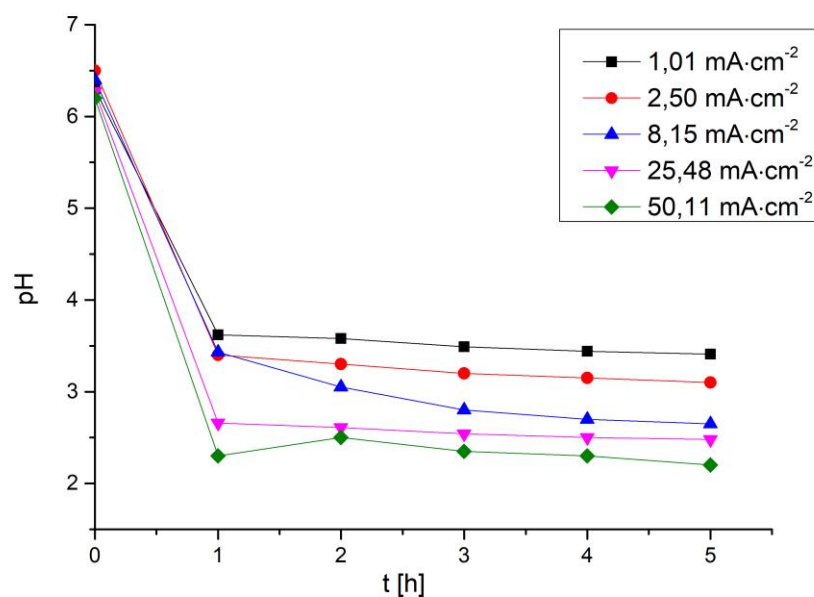
Pro experimenty byla opět použita titanová katoda a Pt-filmem modifikovaná titanová anoda. Tab. 10 shrnuje podmínky pro experimenty s touto kombinací elektrod Ti vs. Pt-Ti.

**Tabulka 10** Shrnutí podmínek a dosažených účinností pro kombinaci elektrod Ti vs. Pt-Ti

Č.	$\kappa_{to}$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	$i_{prům.}$ [mA·cm <sup>-2</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> ICP 2 hod [mg·l <sup>-1</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> ICP 5 hod [mg·l <sup>-1</sup> ]	odstraň. Zn <sup>2+</sup> 2 hod [%]	odstraň. Zn <sup>2+</sup> 5 hod [%]	E <sub>e</sub> 2 hod [kWh·m <sup>-3</sup> ]	E <sub>e</sub> 5 hod [kWh·m <sup>-3</sup> ]
1.	2,75	1,01	77,73	69,16	22,27	30,84	0,99	2,26
2.	2,75	25,46	17,82	8,58	82,18	91,42	90,22	231,65
3.	2,74	25,48	16,19	7,10	83,81	92,90	106,18	274,10
4.	2,74	50,11	5,67	10,63	94,33	89,37	296,34	676,29
5.	0,50	21,32	28,43	22,77	71,57	77,23	211,30	555,04
6.	1,16	8,21	49,56	41,01	50,44	58,99	31,56	73,42
7.	4,34	8,15	57,87	7,30	42,13	92,70	19,71	53,66
8.	1,17	11,49	42,48	20,77	57,52	79,23	95,51	260,44
9.	4,34	35,55	17,91	14,46	82,09	85,54	359,48	905,48
10.	5,00	25,49	18,37	4,71	81,63	95,29	127,19	249,19
11.	5,07	2,50	55,20	15,30	44,80	84,70	3,63	9,00

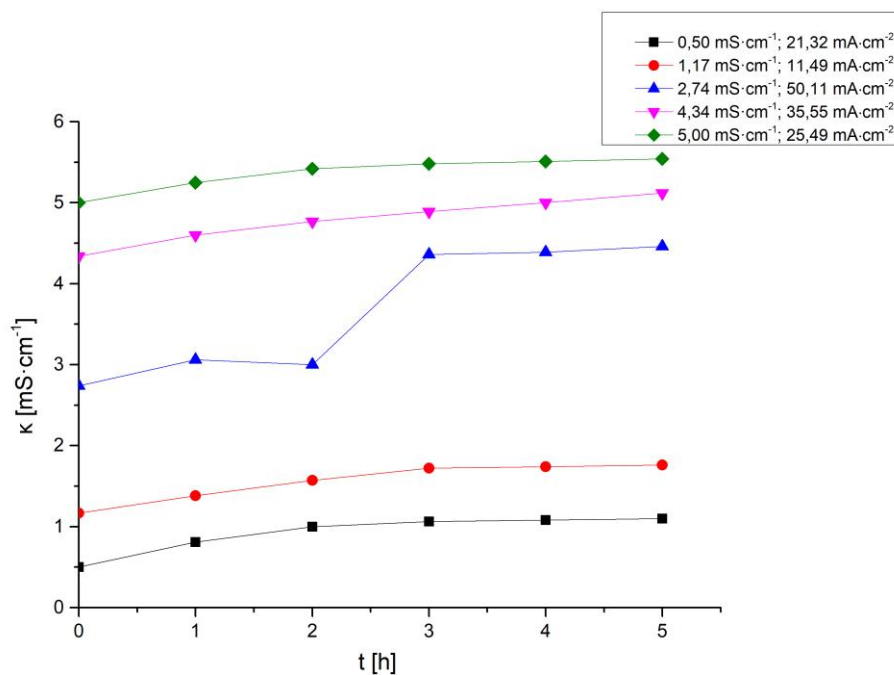
V průměru bylo odstraněno po 2 hodinách 64,80 % a po 5 hodinách 79,84 % Zn. Zbytkové koncentrace Pt byly stejné <0,05 mg·l<sup>-1</sup> jak v konečném elektrolytu, tak v oplachu elektrod. Při reálné aplikaci, by z toho bylo průměrně zregenerováno 84,00 % Zn.

Obr. 29 znázorňuje časové změny pH v průběhu experimentů pro proudové hustoty  $i = 1,01$ – $50,11$  mA·cm<sup>-2</sup>.



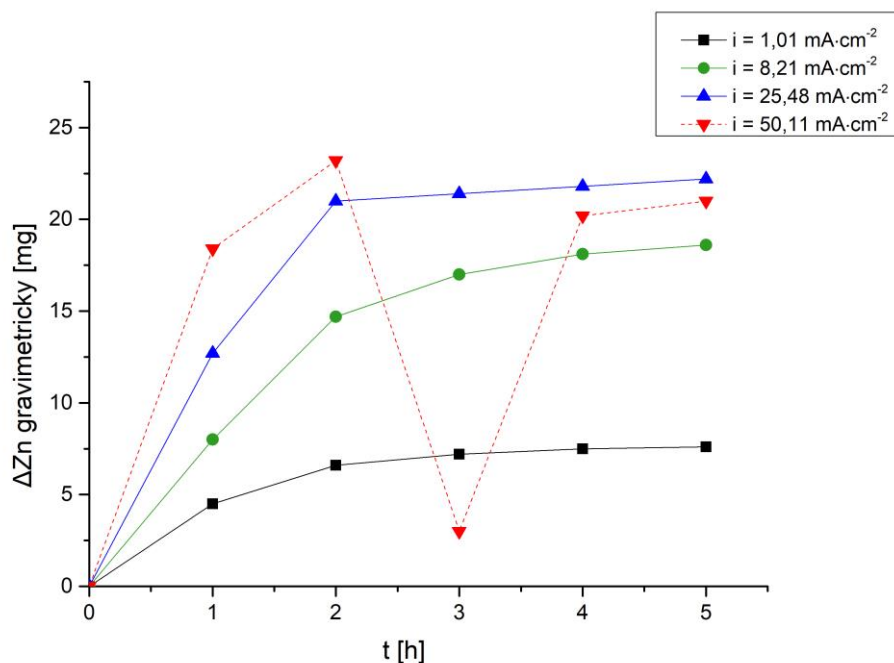
**Obr. 29** Změny pH v průběhu experimentů s elektrodami Ti (katoda) vs. Pt-Ti (Pt-anoda),  $t = 0-5$  hod,  $i = 1,01-50,11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 2,74-5,07 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Obr. 30 znázorňuje vývoj vodivostí v průběhu experimentů pro proudové hustoty  $i = 11,49-50,11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a vodivosti  $\kappa = 0,50-5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

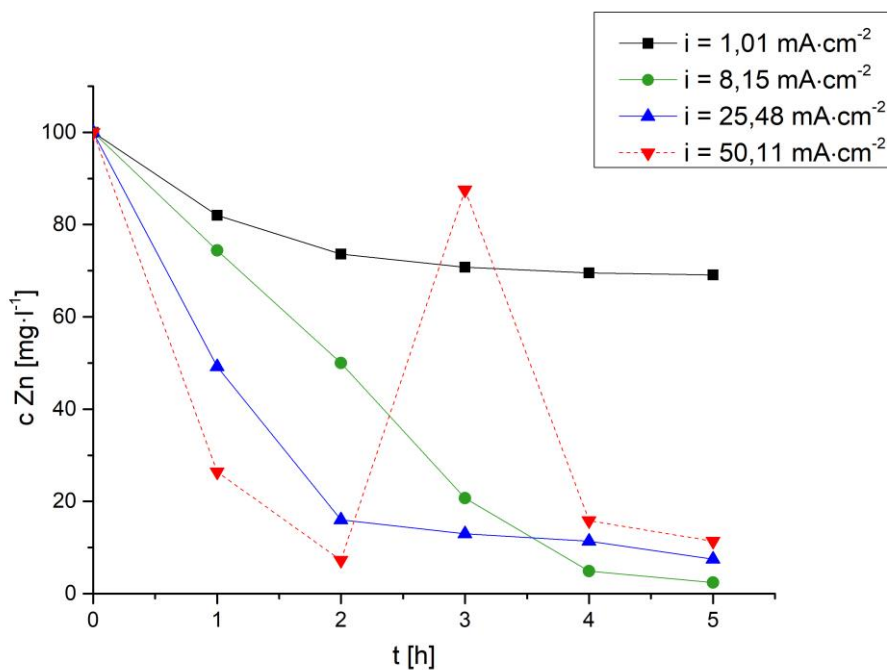


**Obr. 30** Změny vodivosti v průběhu experimentů s elektrodami Ti (katoda) vs. Pt-Ti (Pt-anoda),  $t = 0-5$  hod,  $i = 11,49-50,11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 0,50-5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Následující Obr. 31 a Obr. 32 znázorňují změny hmotnosti na Ti-katodě vylučovaného Zn a souběžně změny koncentrace  $Zn^{2+}$  v průběhu experimentů pro proudové hustoty  $i = 1,01$ – $50,11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



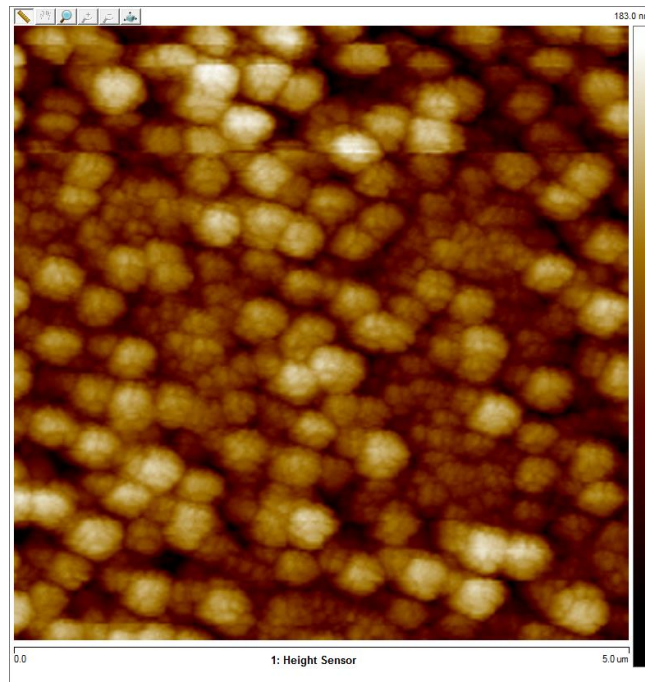
**Obr. 31** Změny hmotnosti vyloučeného Zn v průběhu experimentů s elektrodami Ti (katoda) vs. Pt-Ti (Pt-anoda),  $t = 0$ – $5$  hod,  $i = 1,01$ – $50,11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 1,16$ – $2,75 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



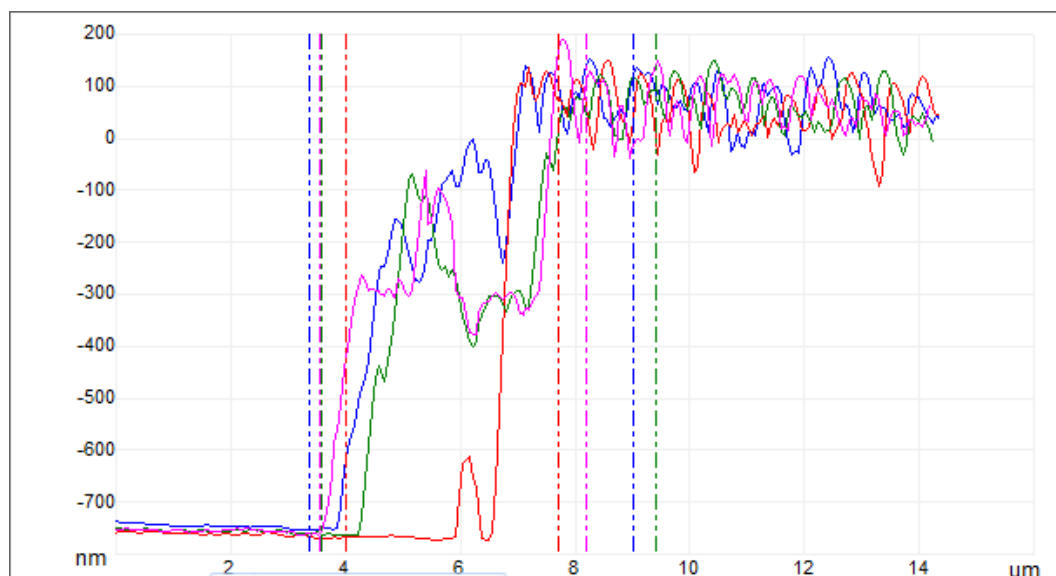
**Obr. 32** Vývoj koncentrace  $Zn^{2+}$  v průběhu experimentů s elektrodami Ti (katoda) vs. Pt-Ti (Pt-anoda),  $t = 0$ – $5$  hod,  $i = 1,01$ – $50,11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 1,16$ – $2,75 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



Po provedení experimentů elektrodepozice Zn bylo opět změřeno  $RMS = 27,6 \text{ nm}$  a  $d_{avg} = 860 \text{ nm}$  pro Pt-film vytvořený na Ti-substrátu. Topologii Pt povrchu elektrody znázorňuje Obr. 33. Tloušťka povrchu byla změřena na stejném místě jako před provedenými experimenty elektrodepozice Zn (viz Obr. 34).



**Obr. 33** Sken povrchu Pt filmem pokrytého Ti tj. Pt-Ti anody po provedených experimentech



**Obr. 34** Ukázka stanovení tloušťky Pt-filmu na jednom místě Pt-Ti (po elektrolýze)

Dle porovnání skenů povrchů Pt elektrody před a po experimentech a také dle RMS a  $d_{avg}$  je zřejmé, že došlo ke změně struktury a tloušťky Pt vrstvy. Došlo přitom k nárůstu velikosti zrn, tzv. „cauliflower structure“. Změna textury je nepatrná. Lze tedy konstatovat, že tato změna není nijak významná a samotný proces elektrodepozice tím není prakticky ovlivněn.

#### 4.4 Elektrodepozice s kombinací elektrod Cu (katoda) vs. Pt (anoda)

Pro experimenty byla použita měděná katoda a platinová anoda. Tab. 11 shrnuje podmínky pro experimenty s kombinací elektrod Cu-katoda vs. Pt-anoda.

**Tabulka 11** Shrnutí podmínek a dosažených účinností pro dvojici elektrod Cu (katoda) vs. Pt (anoda)

Č.	$\kappa_{to}$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	$i_{prům.}$ [mA·cm <sup>-2</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> ICP 2 hod [mg·l <sup>-1</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> ICP 5 hod [mg·l <sup>-1</sup> ]	odstraň. Zn <sup>2+</sup> 2 hod [%]	odstraň. Zn <sup>2+</sup> 5 hod [%]	E <sub>e</sub> 2 hod [kWh·m <sup>-3</sup> ]	E <sub>e</sub> 5 hod [kWh·m <sup>-3</sup> ]
1.	1,16	7,52	44,94	22,01	55,06	77,99	69,68	177,18
2.	1,16	18,86	40,20	16,01	59,80	83,99	178,92	465,11
3.	4,34	8,19	59,37	17,54	40,63	82,46	35,38	88,97
4.	4,34	42,83	8,18	5,06	91,82	94,94	259,88	625,55
5.	0,50	8,39	76,50	22,40	23,50	77,60	62,37	214,05
6.	5,00	25,50	33,42	3,74	66,58	96,26	118,88	300,42
7.	2,75	0,98	64,89	26,47	35,11	73,53	1,46	3,65
8.	2,75	44,90	13,10	12,49	86,90	87,51	428,17	1093,91
9.	2,75	25,50	23,95	13,78	76,05	86,22	165,72	424,33
10.	2,75	25,48	16,34	4,98	83,66	95,02	149,70	401,65
11.	2,00	35,05	11,90	8,68	88,10	91,32	298,65	743,30

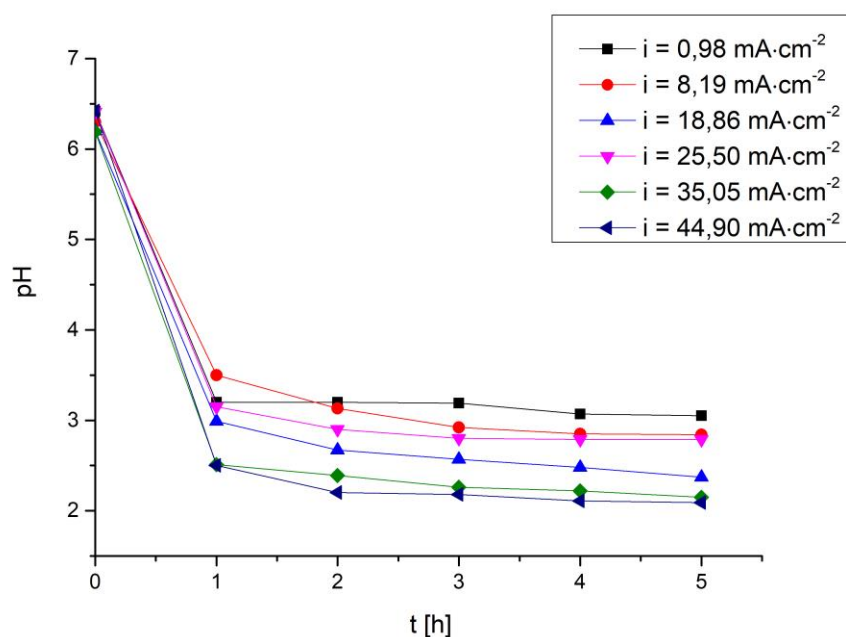
V průměru bylo odstraněno po 2 hodinách 64,29 % a po 5 hodinách 86,08 % Zn<sup>2+</sup>. Zbytkové koncentrace Pt byly stejné <0,05 mg·l<sup>-1</sup> jak v konečném elektrolytu, tak v oplachu elektrod. Při reálné aplikaci, by z toho bylo průměrně zregenerováno 80,03 % Zn. Zbytkové koncentrace Cu jsou shrnuty v Tab. 12.

**Tabulka 12** Zbytkové koncentrace Cu v elektrolyzovaném roztoku

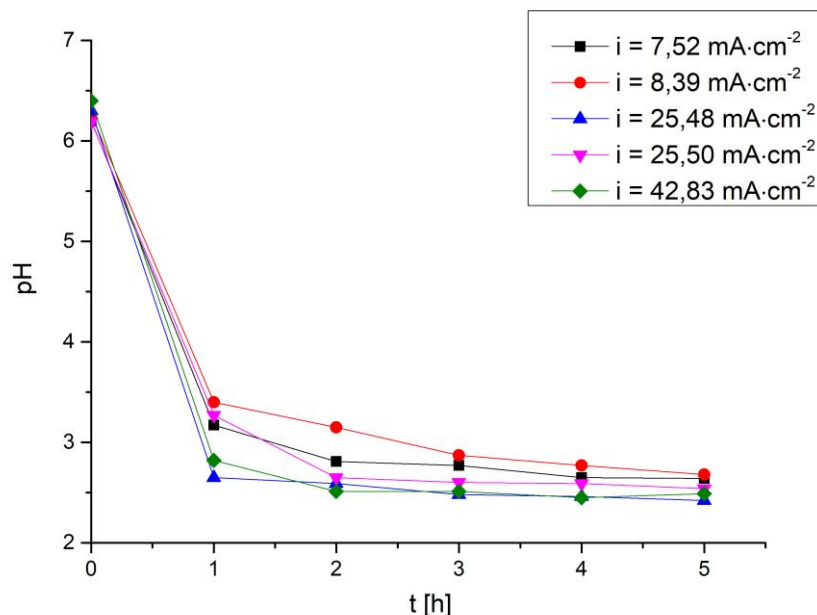
Č.	c ICP Cu $t_0$ [mg·l <sup>-1</sup> ]	c ICP Cu $t_2$ [mg·l <sup>-1</sup> ]	c ICP Cu $t_5$ [mg·l <sup>-1</sup> ]	c Cu po vyloužení v 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mg·l <sup>-1</sup> ]
1.	<0,01	0,03	<0,01	0,03
2.	<0,01	0,02	<0,01	0,04
3.	<0,01	0,04	<0,01	0,11
4.	<0,01	<0,05	<0,05	0,07
5.	<0,01	<0,01	<0,01	0,04
6.	<0,01	0,02	<0,01	0,03
7.	<0,01	0,06	<0,01	0,03
8.	<0,01	0,04	0,16	0,15
9.	<0,01	<0,01	<0,01	0,05
10.	<0,01	<0,01	<0,01	0,06
11.	<0,01	<0,01	<0,01	0,11

Limit dle legislativy pro Cu je 0,1–1 mg·l<sup>-1</sup> pro odpadní vody z průmyslu. Pro povrchové vody je limit 14 µg·l<sup>-1</sup>, norma environmentální kvality vyjádřená jako celoroční průměrná hodnota (NEK-RP) [10].

Obr. 35 a 36 znázorňují vývoj pH v průběhu experimentů pro proudové hustoty  $i = 0,98$ – $44,90$  mA·cm<sup>-2</sup> a  $7,52$ – $42,83$  mA·cm<sup>-2</sup>.

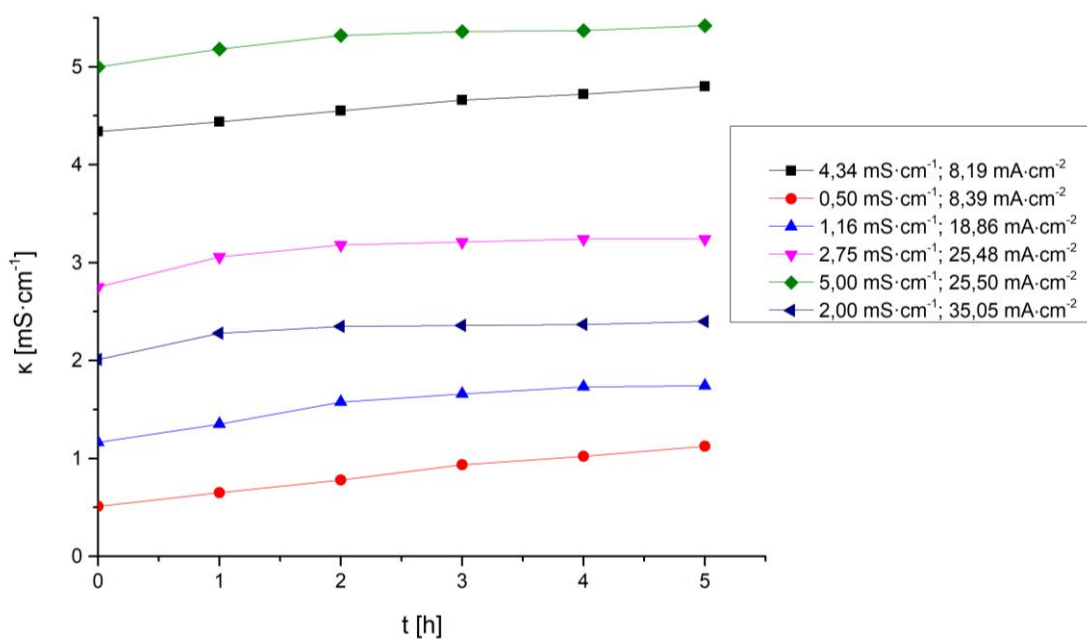


**Obr. 35** Vývoj pH v průběhu experimentů s Cu-katodou vs. Pt-anodou,  $t = 0$ – $5$  hod,  $i = 0,98$ – $44,90$  mA·cm<sup>-2</sup>,  $\kappa = 1,16$ – $5,00$  mS·cm<sup>-1</sup>,  $T = 25$  °C



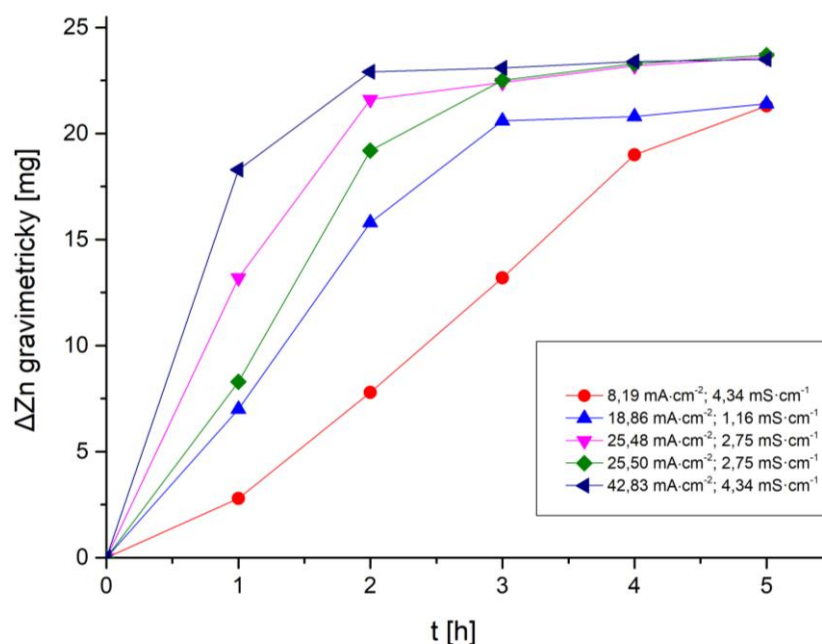
**Obr. 36** Vývoj pH v průběhu experimentů s elektrodami Cu vs. Pt,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 7,52\text{--}42,83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 0,50\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Obr. 37 znázorňuje časový průběh vodivostí během experimentů pro proudové hustoty  $i = 8,19\text{--}35,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a vodivosti  $\kappa = 0,50\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

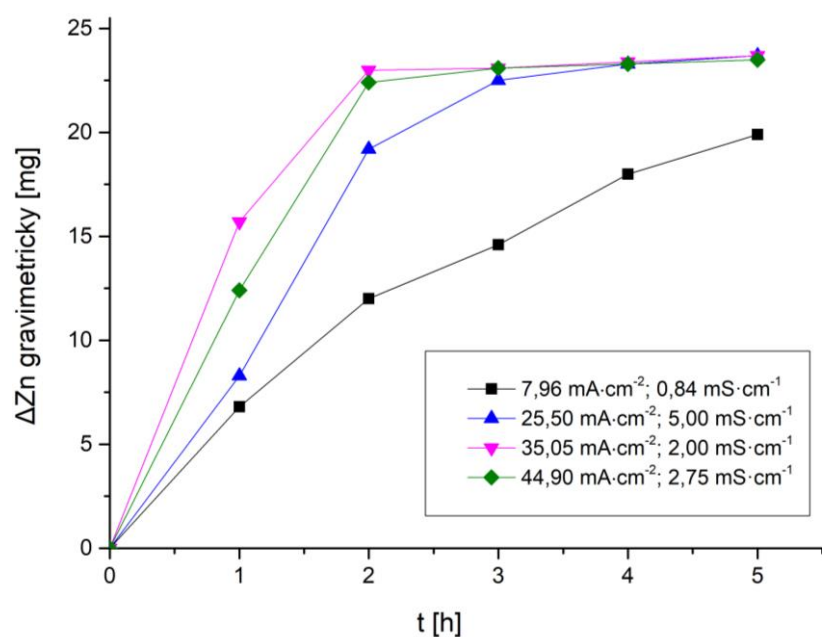


**Obr. 37** Časové průběhy vodivostí během elektrolýzy Zn s Cu-elektrodou vs. Pt,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 8,19\text{--}35,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 0,50\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Na Obr. 38 a 39 lze sledovat růst množství vyloučeného Zn v průběhu experimentů pro proudové hustoty  $i = 0,98\text{--}42,83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $i = 7,52\text{--}44,90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

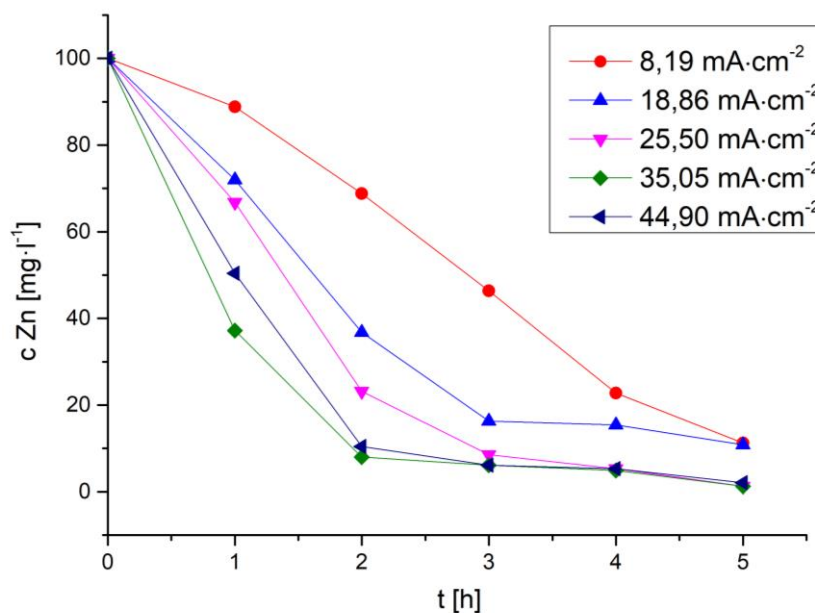


**Obr. 38** Časový průběh hmotnosti Zn vyloučeného během elektrolýzy s elektrodami Cu vs. Pt,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 8,19\text{--}42,83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 0,51\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

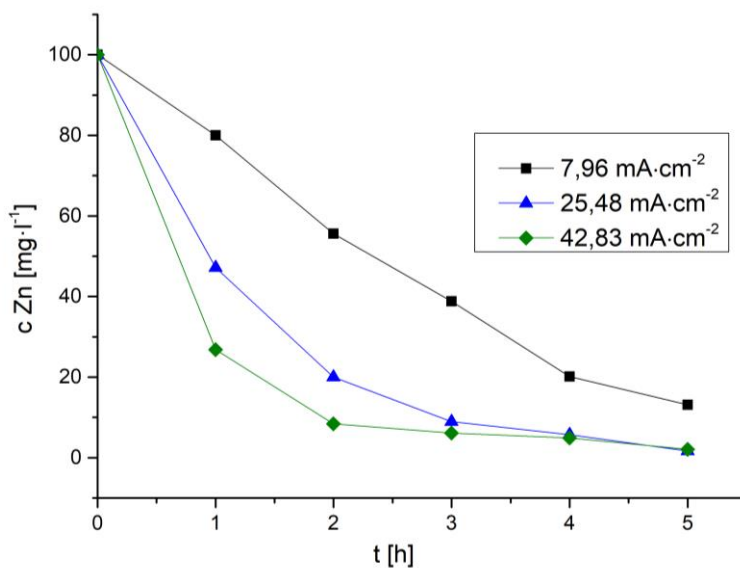


**Obr. 39** Vývoj hmotností Zn v průběhu elektrolýzy s elektrodami Cu vs. Pt,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 7,96\text{--}44,90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 0,51\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Proti tomu Obr. 40 a Obr. 41 znázorňují vývoj koncentrací  $Zn^{2+}$  v průběhu experimentů pro proudové hustoty  $i = 0,98\text{--}44,90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $i = 7,52\text{--}42,83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



**Obr. 40** Snížení koncentrací  $Zn^{2+}$  v průběhu experimentů s elektrodami Cu vs. Pt,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 8,19\text{--}44,90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 1,16\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



**Obr. 41** Snížení koncentrací  $Zn^{2+}$  v průběhu experimentů s elektrodami Cu vs. Pt,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 7,96\text{--}42,83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 1,16\text{--}4,34 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

#### 4.5 Elektrodepozice s kombinací elektrod Cr-Ni (katoda) vs. Pt (anoda)

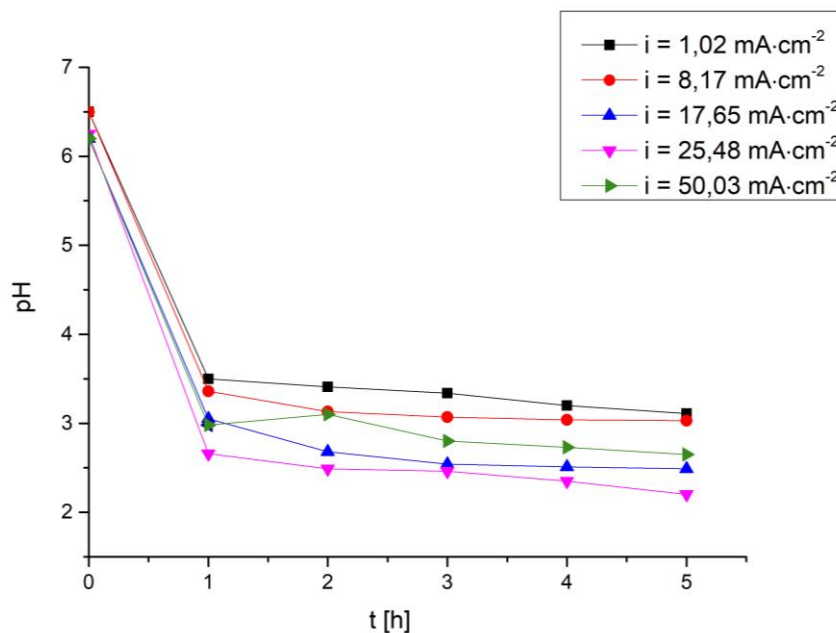
Pro experimenty byla použita chrom-niklová (Cr-Ni) ocelová katoda a platinová anoda. Tab. 13 shrnuje podmínky pro experimenty a jejich účinnost při kombinaci elektrod Cr-Ni vs. Pt.

**Tabulka 13** Shrnutí podmínek a dosažených účinností pro Cr-Ni vs. Pt

Č.	$\kappa_{to}$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	$i_{prům.}$ [mA·cm <sup>-2</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> ICP 2 hod [mg·l <sup>-1</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> ICP 5 hod [mg·l <sup>-1</sup> ]	odstraň. Zn <sup>2+</sup> 2 hod [%]	odstraň. Zn <sup>2+</sup> 5 hod [%]	E <sub>e</sub> 2 hod [kWh·m <sup>-3</sup> ]	E <sub>e</sub> 5 hod [kWh·m <sup>-3</sup> ]
1.	1,16	7,18	69,39	24,95	30,61	75,05	65,52	173,58
2.	1,16	17,85	50,16	10,75	49,84	89,25	164,30	455,69
3.	4,34	8,17	53,21	52,56	46,79	47,44	14,71	37,45
4.	4,34	42,48	15,39	13,09	84,61	86,91	240,58	691,31
5.	0,5	9,12	81,45	45,40	18,55	54,60	75,85	231,26
6.	5,00	25,51	30,48	18,43	69,52	81,57	81,75	218,91
7.	2,75	1,02	83,88	65,73	16,12	34,27	1,20	2,96
8.	2,75	50,03	13,40	15,43	86,60	84,57	363,88	957,22
9.	2,75	17,65	46,83	13,38	53,17	86,62	166,70	437,05
10.	2,75	25,48	31,44	17,41	68,56	82,59	112,94	284,33
11.	2,75	25,51	37,80	17,95	62,20	82,05	147,69	368,81
12.	2,00	35,99	23,93	19,90	76,07	80,10	353,31	917,65
13.	1,16	7,18	69,39	24,95	30,61	75,05	65,52	173,58

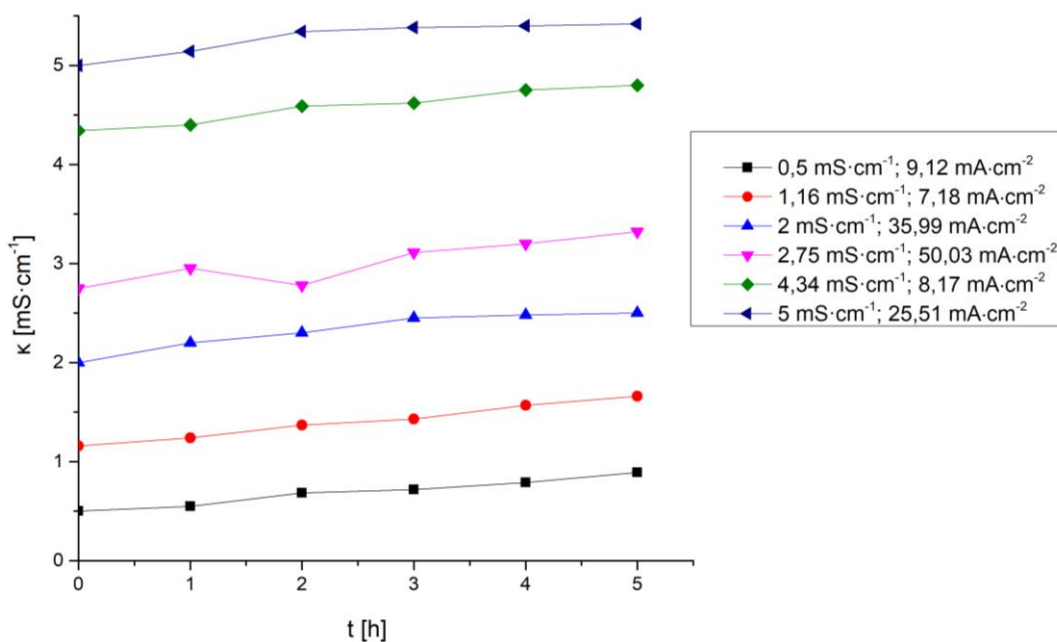
V průměru bylo odstraněno po 2 hodinách 55,22 % a po 5 hodinách 73,75 % Zn. Při reálné aplikaci, by z toho bylo průměrně zregenerováno 79,26 % Zn. Zbytkové koncentrace Pt byly stejné <0,05 mg·l<sup>-1</sup> jak v pracovních roztocích, tak v oplachu elektrod. Zbytkové koncentrace Cr a Ni se pohybovaly po 2 hodinách v rozsahu <0,01–0,5 mg·l<sup>-1</sup>; po 5 hodinách <0,01–0,5 mg·l<sup>-1</sup> a po vyloužení v 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> byl koncentrační rozsah 0,02–0,14 mg·l<sup>-1</sup>. Limity pro Cr dle platné legislativy jsou 0,3–1 mg·l<sup>-1</sup> pro průmyslové odpadní vody a pro povrchové vody dány jako NEK–RP 18 µg·l<sup>-1</sup>. Limity Ni jsou 0,1–0,8 mg·l<sup>-1</sup> pro průmyslové odpadní vody, pro povrchové vody jsou vyjádřeny jako NEK–RP 4 µg·l<sup>-1</sup> a (NEK–NPK) norma environmentální kvality vyjádřená jako nejvyšší přípustná koncentrace je 34 µg·l<sup>-1</sup> [10]. V průměru bylo odstraněno po 2 hodinách 64,29 % a po 5 hodinách 86,08 % Zn.

Následující Obr. 42 znázorňuje vývoj pH v průběhu experimentů pro proudové hustoty  $i = 1,02–50,03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



**Obr. 42** Vývoj pH v průběhu experimentů s ocelovou katodou Cr-Ni vs. Pt,  $t = 0-5$  hod,  $i = 1,02-50,03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 1,16-4,34 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

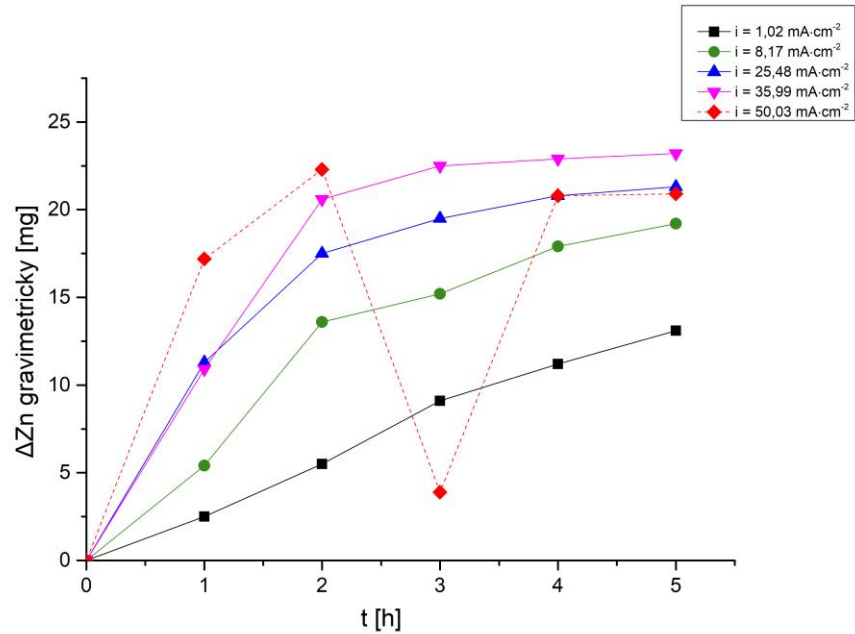
Obr. 43 ukazuje odpovídající závislost vodivostí pro proudové hustoty  $i = 7,18-50,03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a vodivosti  $\kappa = 0,50-5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .



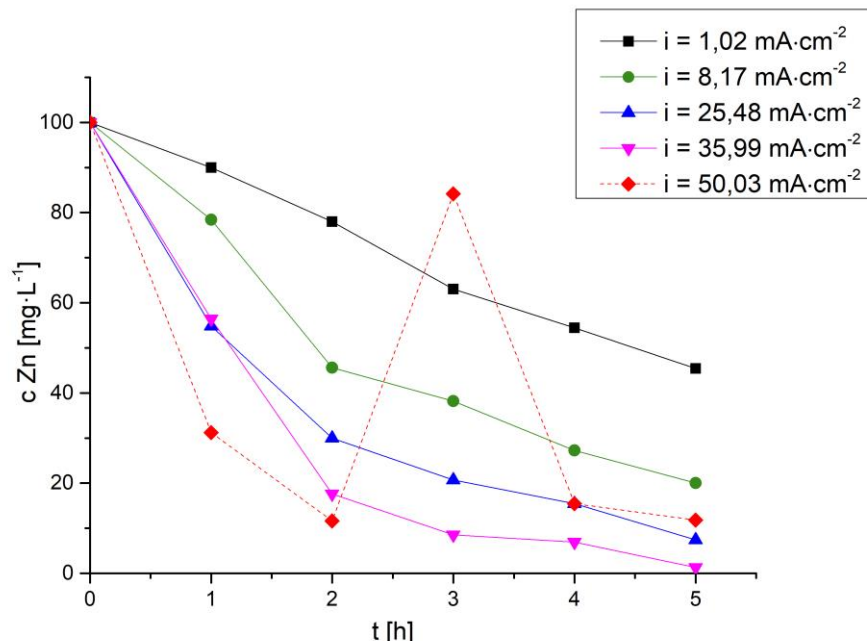
**Obr. 43** Závislost vodivostí v průběhu experimentů s elektrodami Cr-Ni vs. Pt,  $t = 0-5$  hod,  $i = 7,18-50,03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 0,50-5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



Související Obr. 44 a Obr. 45 zobrazují změny hmotností a koncentrací Zn v průběhu experimentů pro proudové hustoty  $i = 1,02\text{--}50,03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



**Obr. 44** Změny hmotností Zn v průběhu experimentů s elektrodami Cr-Ni vs. Pt,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 1,02\text{--}50,03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 2,00\text{--}4,34 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



**Obr. 45** Změny koncentrací Zn během experimentů s elektrodami Cr-Ni vs. Pt,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 1,02\text{--}50,03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 2,00\text{--}4,34 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Získaná data  $c$  vs.  $t$  při konstantní proudové hustotě  $i$  bylo možno nejen v tomto případě proložit přibližně lineárními závislostmi z  $\log c$  vs.  $t$  podle rovnice (42) [91-93].

$$\log c = (k \pm \Delta k)t + (q \pm \Delta q) \quad (42)$$

Tuto možnost ilustruje Tab. 14, kde koeficienty  $k$  a  $q$  mají charakter průměrných hodnot zmíněného proložení.

**Tab. 14** Linearizace závislostí  $\log c$  vs. pro kombinaci elektrod Cr-Ni vs. Pt

$i_{\text{prům.}} [\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}]$	$q$	$\Delta q$	$k$	$\Delta k$	$R^2$
1,02	2,016	0,010	-0,071	0,003	0,9917
8,17	1,998	0,024	-0,141	0,008	0,9870
25,48	1,966	0,034	-0,215	0,011	0,9894
35,99	2,013	0,067	-0,338	0,022	0,9833

Průměrné hodnoty parametrů rovnice (42) vztahující se k datům zobrazeným v Obr. 45 shrnuje Tab. 14.

#### 4.6 Elektrodepozice s kombinací elektrod Zn-Fe (katoda) vs. Pt (anoda)

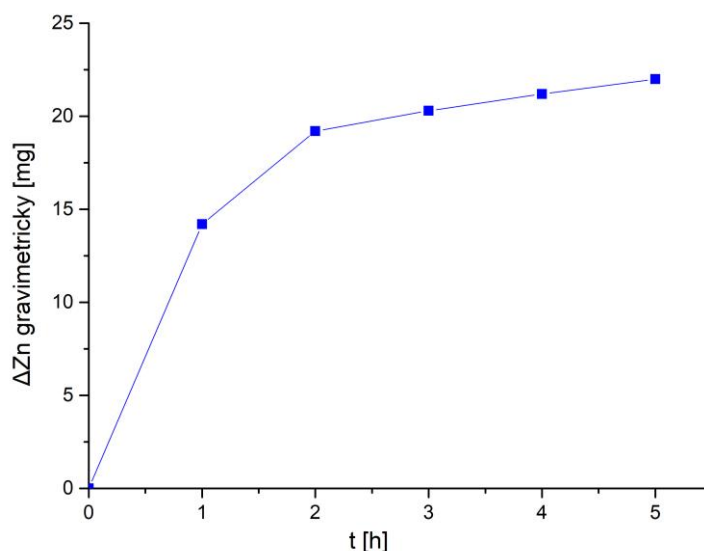
Pro experimenty byla použita pozinkovaná železná Zn-Fe-katoda a Pt anoda. Tab. 15 shrnuje podmínky pro experimenty s kombinací elektrod Zn-Fe vs. Pt.

**Tabulka 15** Shrnutí podmínek a dosažených účinností pro Zn-Fe (katoda) vs. Pt (anoda)

$\kappa_{\text{to}}$ [ $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	$i_{\text{prům.}}$ [ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]	$c \text{ Zn}^{2+}$	$c \text{ Zn}^{2+}$	odstraň.	odstraň.	$E_e$	$E_e$
		ICP 2 hod [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	ICP 5 hod [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	$\text{Zn}^{2+}$ 2 hod [%]	$\text{Zn}^{2+}$ 5 hod [%]	2 hod [ $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	5 hod [ $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
2,75	25,49	22,75	9,63	77,25	90,37	162,09	408,88

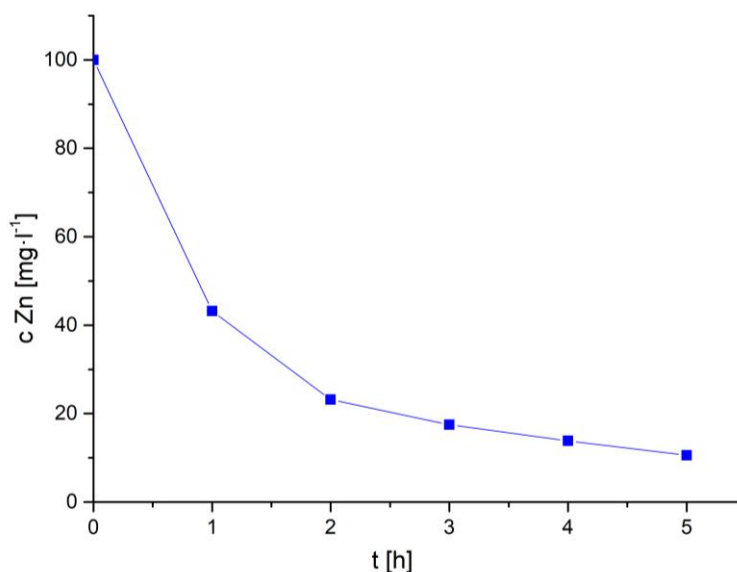
Zbytkové koncentrace Pt byly stejné  $<0,05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  jak v roztoku po elektrolýze, tak v oplachu elektrod. Koncentrace Fe v čase  $t = 2$  hod byla  $<0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Koncentrace Fe v čase  $t = 5$  hod byla také  $<0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Ale po regeneraci Zn z roztoku došlo také k uvolnění Fe z katody a výsledná koncentrace Fe v regenerovaném roztoku byla  $0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Uvolňování Fe je samozřejmě nežádoucí proces, jak v možné reálné aplikaci této metody (při zpracování

viskózných vláken), tak v ochraně životního prostředí (při zpracování odpadních vod) – limit dle legislativy pro Fe je  $1\text{--}8\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  [10]. Při testování Zn-Fe elektrody však docházelo ke vzniku rovnoměrného povlaku na elektrodě, který postupem času neubýval ani se neodlupoval a následně nerozpouštěl do roztoku, což je při procesu elektroděpozice velice žádoucí. Narůstající hmotnost Zn na povrchu katody v průběhu experimentu znázorňuje Obr. 46.



**Obr. 46** Nárůst hmotnosti Zn v průběhu experimentu s katodou Zn-Fe vs. Pt,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 25,49\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 2,75\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$

Pokles koncentrace Zn v oblasti katody v průběhu experimentu znázorňuje Obr. 47.



**Obr. 47** Pokles koncentrace Zn v průběhu experimentu s Zn-Fe vs. Pt,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 25,49\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 2,75\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$

#### 4.7 Elektrodepozice s kombinací elektrod (C) grafit (katoda) vs. Pt (anoda)

Pro experimenty byla použita grafitová katoda a platinová anoda. Tab. 16 shrnuje podmínky pro experimenty s kombinací elektrod (C) grafit vs. Pt.

**Tabulka 16** Shrnutí podmínek a dosažených účinností pro C (katoda) vs. Pt (anoda)

$\kappa_{to}$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	$i_{prům.}$ [mA·cm <sup>-2</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> ICP 2 hod [mg·l <sup>-1</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> ICP 5 hod [mg·l <sup>-1</sup> ]	odstraň. Zn <sup>2+</sup> 2 hod [%]	odstraň. Zn <sup>2+</sup> 5 hod [%]	E <sub>e</sub> 2 hod [kWh·m <sup>-3</sup> ]	E <sub>e</sub> 5 hod [kWh·m <sup>-3</sup> ]
2,74	21,06	35,07	53,06	64,93	46,94	135,07	273,29

Při reálné aplikaci, by z toho bylo zregenerováno 92,42 % Zn. Zbytkové koncentrace Pt byly stejné <0,05 mg·l<sup>-1</sup> jak v konečném elektrolytu, tak v oplachu elektrod. Při použití grafitové elektrody sice dosahoval proces elektrodepozice 47–65 % odstranění zinku z roztoku, ale katoda se nedala vysušit a následně zkontrolovat pomocí gravimetrie a také docházelo k uvolňování grafitu do roztoku. A proto musel být konečný elektrolyt navíc ještě filtrován. Použití grafitové katody je pro tento proces zcela nevhodné.

#### 4.8 Elektrodepozice s kombinací elektrod Ti (katoda) vs. Pd-Ti (Pd-anoda)

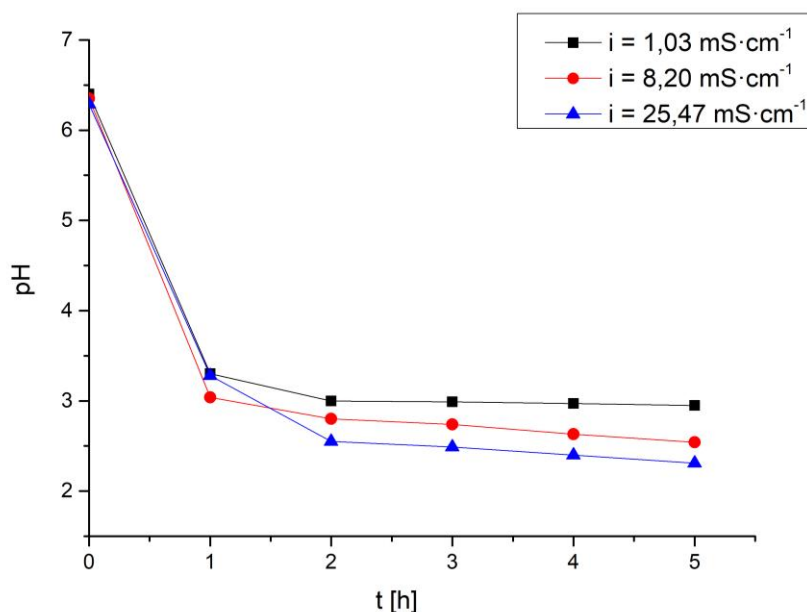
Pro experimenty byla použita titanová katoda a modifikovaná palladium-titanová anoda. Tab. 17 uvádí podmínky pro experimenty s kombinací elektrod Ti vs. Pd-Ti.

**Tabulka 17** Shrnutí podmínek a dosažených účinností pro Ti (katoda) vs. Pd-Ti (Pd-anoda)

Č.	$\kappa_{to}$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	$i_{prům.}$ [mA·cm <sup>-2</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> ICP 2 hod [mg·l <sup>-1</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> ICP 5 hod [mg·l <sup>-1</sup> ]	odstraň. Zn <sup>2+</sup> 2 hod [%]	odstraň. Zn <sup>2+</sup> 5 hod [%]	E <sub>e</sub> 2 hod [kWh·m <sup>-3</sup> ]	E <sub>e</sub> 5 hod [kWh·m <sup>-3</sup> ]
1.	1,16	8,20	58,02	19,95	41,98	80,05	33,09	78,38
2.	4,34	8,18	53,97	15,13	46,03	84,87	17,58	44,96
3.	5,00	25,47	16,58	10,09	83,42	89,91	148,71	460,01
4.	2,75	1,03	67,98	47,62	32,02	52,38	1,14	2,87
5.	2,75	25,48	29,09	8,38	70,91	91,62	96,10	242,07

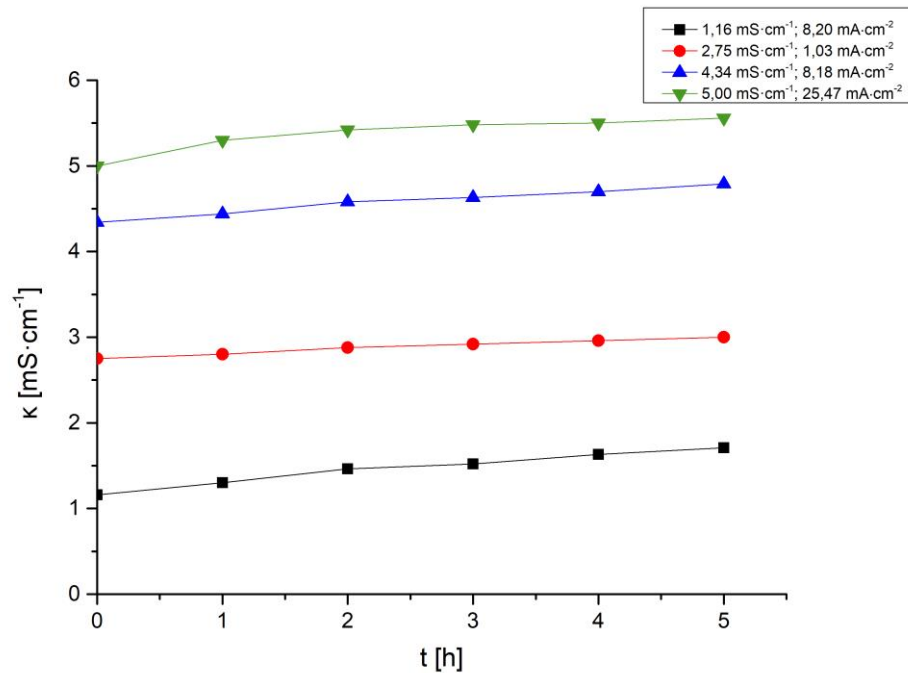
V průběhu experimentů bylo odstraněno po 2 hodinách 54,87 % a po 5 hodinách 79,77 % Zn. Při reálné aplikaci, by z toho bylo průměrně zregenerováno 78,72 % Zn. Zbytkové koncentrace Pt byly stejné  $<0,05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  jak v konečném elektrolytu, tak v oplachu elektrod.

Následující Obr. 48 demonstruje průběh změn pH v závislosti na čase pro proudové hustoty  $i = 1,03\text{--}25,47 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



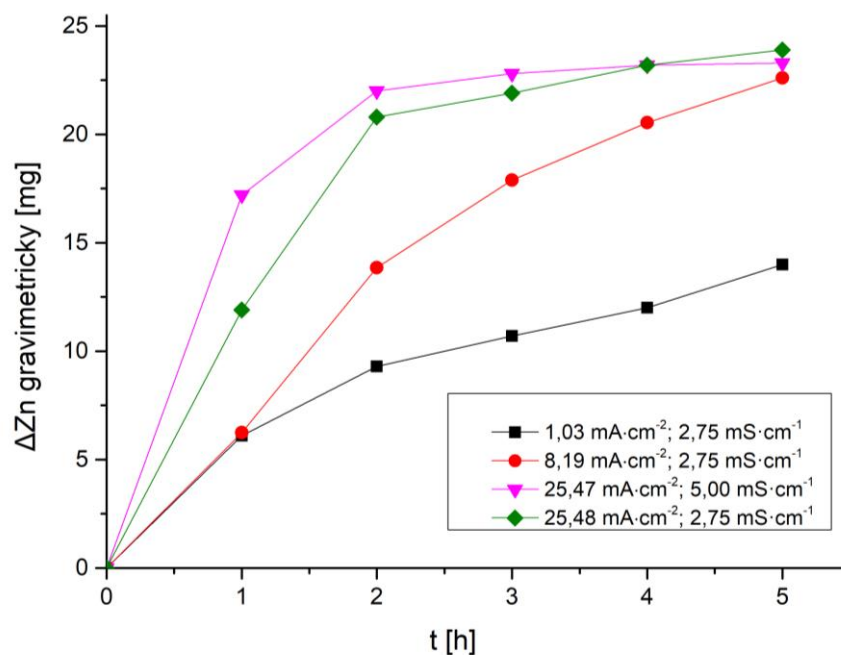
**Obr. 48** Závislost pH na čase během experimentů s Ti (katoda) vs. Pd-Ti (Pd-anoda),  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 1,03\text{--}25,47 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 1,16\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Následující Obr. 49 znázorňuje odpovídající vývoj vodivostí s časem pro proudové hustoty  $i = 1,03\text{--}25,47 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a vodivosti  $\kappa = 1,16\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

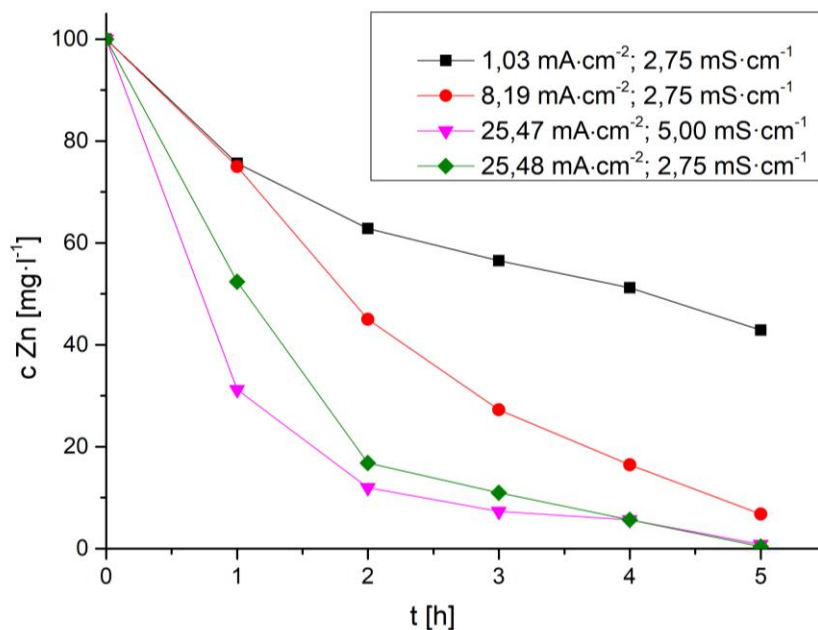


**Obr. 49** Vývoj vodivosti s časem v průběhu experimentů s Ti (katoda) vs. Pd-Ti (Pd-anoda),  $t = 0-5$  hod,  $i = 1,03-25,47 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 1,16-5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Následující Obr. 50 a Obr. 51 znázorňují vývoj hmotností a koncentrací Zn v průběhu experimentů pro proudové hustoty  $i = 1,03-25,48 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



**Obr. 50** Růst hmotností Zn v průběhu experimentů s Ti-Pd/Ti,  $t = 0-5$  hod,  $i = 1,03-25,48 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 1,16-5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

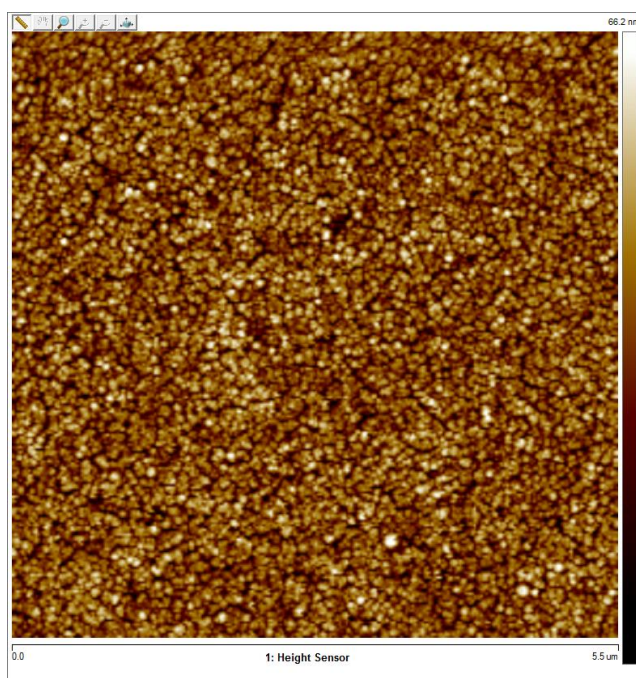


**Obr. 51** Pokles koncentrací Zn během experimentů s Ti-Pd/Ti,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 1,03\text{--}25,48 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 1,16\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

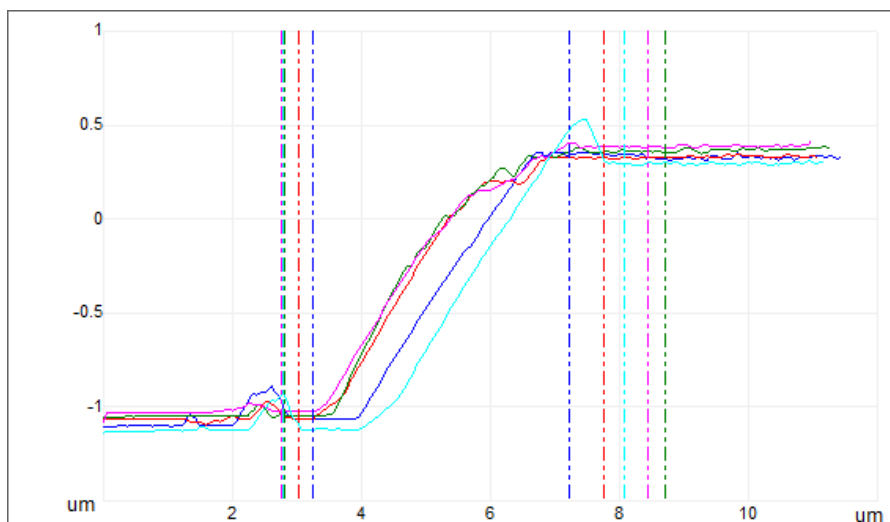
Použití Pd-Ti anody (s aktivním povrchem Pd) se zpočátku jeví jako velmi efektivní náhrada drahé Pt. V průběhu série měření stále ale více docházelo vlivem provozních podmínek k narušování anody a uvolňování Pd do roztoku.

Z analýzy pomocí ICP-OES je zřejmé, že došlo k uvolnění Pd do roztoku v průběhu experimentů, koncentrace Pd v čase  $t_5$  byla  $<0,05 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a po vyloužení elektrod v  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  byly koncentrace Pd  $0,01\text{--}0,17 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Tato analýza prokázala, že Pd z elektrody se uvolňovalo přímo do roztoku a z něj poté i na katodu. Také byl změřen odpor na povrchu Pd-Ti anody. Nenarušená část povrchu elektrody měla odpor  $0 \text{ } \Omega$ , viditelně narušená  $0,2\text{--}0,3 \text{ } \Omega$  a boční část elektrody měla odpor  $1\text{--}2 \text{ } \Omega$ .

Po experimentech elektrochemické depozice byla provedena analýza povrchu. Tloušťka povrchu byla změřena na stejném místě jako před experimenty elektrodepozice. Na základě následujícího obrázku a také dle změřeného  $\text{RMS} = 7,3 \text{ nm}$  a  $d_{\text{avg}} = 1390 \text{ nm}$  je zřejmé, že došlo k remodelaci materiálu elektrody – změna struktury a tloušťky Pd vrstvy (viz Obr. 52 a Obr. 53). Tato změna je významnějšího charakteru než v případě Pt elektrody, protože s ní také souvisí i nárůst odporu na povrchu elektrody v průběhu samotného procesu elektrochemické depozice. Z těchto zjištěných skutečností lze konstatovat, že změna Pd materiálu může negativně ovlivnit účinnost procesu elektrochemické depozice.



**Obr. 52** Sken Pd povrchu Pd-Ti elektrody



**Obr. 53** Ukázka určení tloušťky Pd-vrstvy v daném místě (po elektrolýze)



## 4.9 Elektrodepozice s kombinací elektrod Ti (katoda) vs. Au-Ti (Au-anoda)

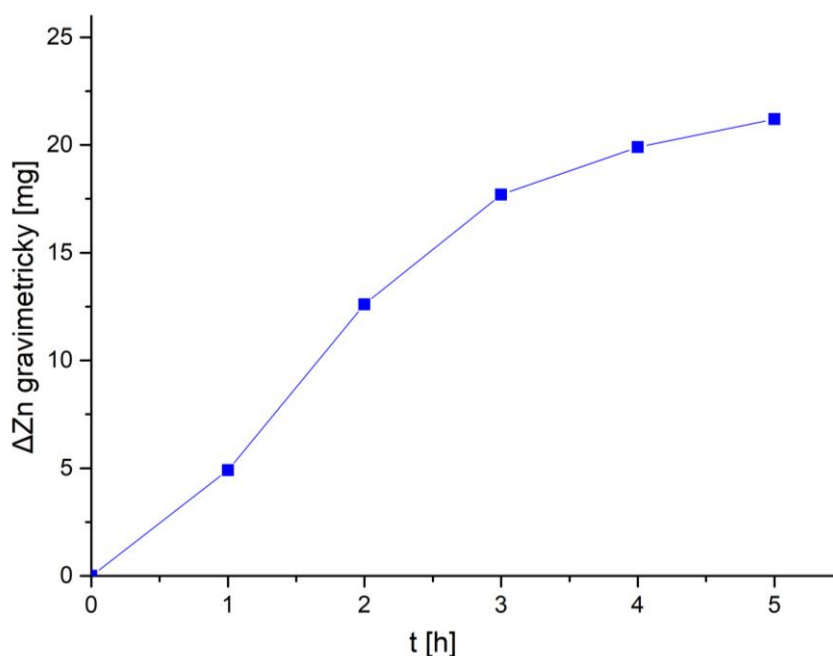
Pro experimenty byla použita titanová katoda a modifikovaná zlato-titanová anoda. Tabulka č. 18 shrnuje podmínky pro experimenty s kombinací elektrod Ti vs. Au-Ti.

**Tab. 18** Shrnutí podmínek a dosažených účinností pro Ti (katoda) vs. Au-Ti (Au-anoda)

$\kappa_{to}$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	$i_{prům.}$ [mA·cm <sup>-2</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> ICP 2 hod [mg·l <sup>-1</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> ICP 5 hod [mg·l <sup>-1</sup> ]	odstraň. Zn <sup>2+</sup> 2 hod [%]	odstraň. Zn <sup>2+</sup> 5 hod [%]	E <sub>e</sub> 2 hod [kWh·m <sup>-3</sup> ]	E <sub>e</sub> 5 hod [kWh·m <sup>-3</sup> ]
5,00	2,45	48,41	15,73	51,59	84,27	3,55	13,75

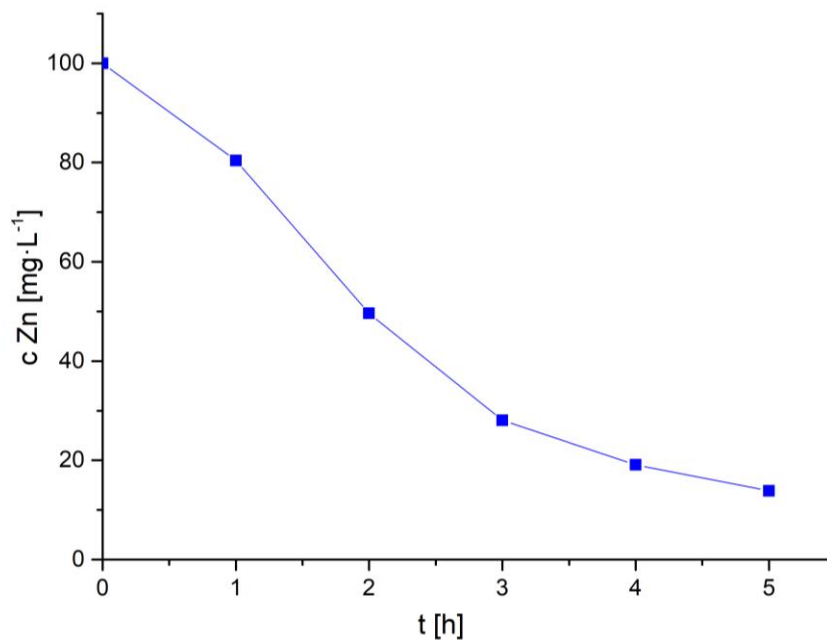
V průběhu experimentů bylo odstraněno po 2 hodinách 51,59 % a po 5 hodinách 84,27 % Zn. Při reálné aplikaci, by z toho bylo průměrně zregenerováno 86,74 % Zn. Zbytkové koncentrace Pt byly stejné <0,05 mg·l<sup>-1</sup> jak v konečném elektrolytu, tak v oplachu elektrod.

Následující Obr. 54 a znázorňuje nárůst hmotnosti Zn na povrchu katody v průběhu experimentu při proudové hustotě  $i_{prům} = 2,45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .



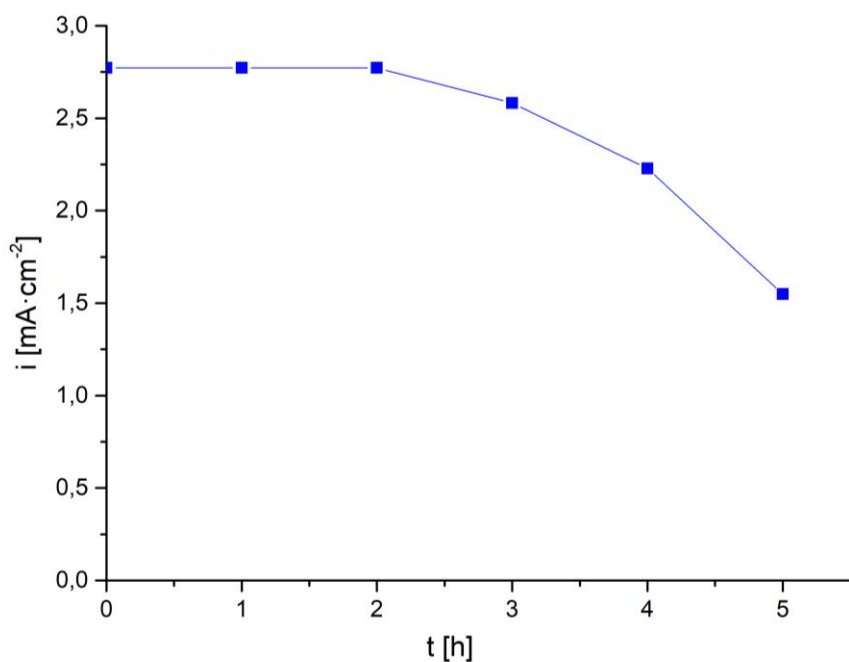
**Obr. 54** Nárůst hmotnosti Zn v průběhu experimentů s Ti (katoda) vs. Au-Ti (Au-anoda), t = 0–5 hod,  $i = 2,45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 5,00 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Obr. 55 znázorňuje pokles koncentrace  $Zn^{2+}$  s časem při proudové hustotě  $i_{prům} = 2,45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



**Obr. 55** Pokles koncentrace  $Zn^{2+}$  s časem během experimentů s Ti (katoda) vs. Au-Ti (Au-anoda),  $t = 0-5$  hod,  $i = 2,45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$

Obr. 56 zobrazuje pokles proudové hustoty z  $2,77 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  na  $1,55 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  v průběhu experimentů.



**Obr. 56** Pokles proudové hustoty v průběhu experimentů s Ti (katoda) vs. Au-Ti (Au-anoda),  $t = 0-5$  hod,  $i = 2,77-1,55 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$

V případě Au anody byl změřen odpor Au-filmu na povrchu elektrody. Nenarušená část povrchu filmu elektrody vykazovala odpor 0  $\Omega$ , viditelně narušená část 0,2–0,4  $\Omega$  a okraje odpor 5–7  $\Omega$ .

## 4.10 Testování elektrodepozice s reálnými vzorky odpadní průmyslové vody

Průmyslová odpadní voda byla prací voda z produkce viskózních vláken. Před začátkem experimentálního testování vzorků odpadní průmyslové prací vody byly provedeny vstupní analýzy těchto převzatých vzorků. Obsah Zn v prací vodě byl 91,97 mg·l<sup>-1</sup>. Také byl stanoven obsah dalších kovů – Cr <0,01mg·l<sup>-1</sup>, Ni <0,01mg·l<sup>-1</sup>, Fe 0,0789 mg·l<sup>-1</sup>, Cu <0,01mg·l<sup>-1</sup>, Ti <0,01mg·l<sup>-1</sup>, Pt <0,05 mg·l<sup>-1</sup> a Pd <0,2mg·l<sup>-1</sup>. Následně byly změřeny parametry TOC 86,42 mg·l<sup>-1</sup>, CHSK 326 mg·l<sup>-1</sup>, BSK 96,37 mg·l<sup>-1</sup> a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 96,52 mg·l<sup>-1</sup>. Počáteční vodivost vzorků činila 3,81 mS·cm<sup>-1</sup> a pH 2,303.

### 4.10.1 Elektrodepozice s reálnými vzorky odpadní průmyslové vody (OV) s kombinací elektrod Ti vs. Pt.

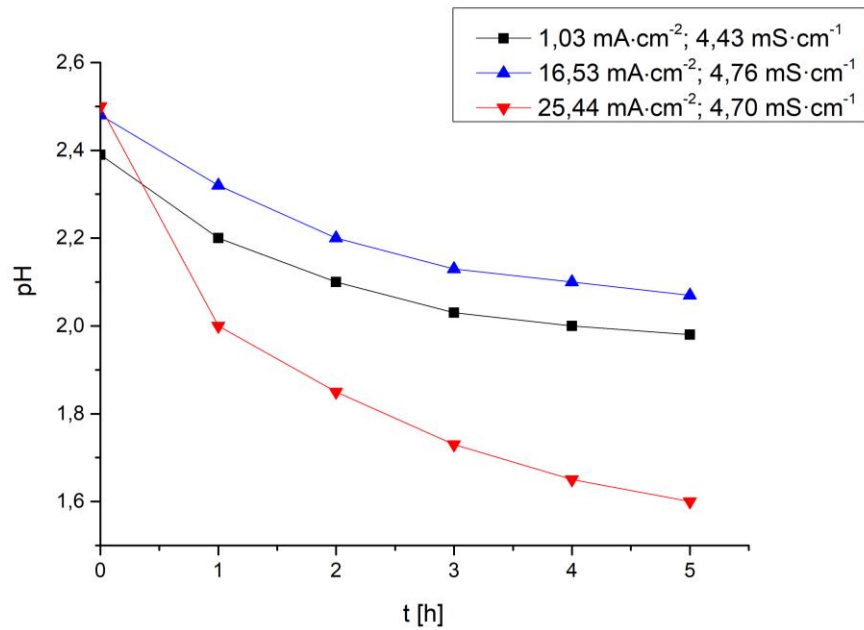
Pro experimenty s reálnými vzorky odpadní vody byla použita titanová katoda a platinová anoda. Tab. 19 shrnuje podmínky pro experimenty s kombinací elektrod Ti vs. Pt.

**Tabulka 19** Shrnutí podmínek a dosažených účinností pro Ti (katoda) vs. Pt (anoda) – reálná odpadní voda

Č.	$\kappa_{to}$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	$i_{prům.}$ [mA·cm <sup>-2</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> ICP 2 hod [mg·l <sup>-1</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> ICP 5 hod [mg·l <sup>-1</sup> ]	odstraň. Zn <sup>2+</sup> 2 hod [%]	odstraň. Zn <sup>2+</sup> 5 hod [%]	E <sub>e</sub> 2 hod [kWh·m <sup>-3</sup> ]	E <sub>e</sub> 5 hod [kWh·m <sup>-3</sup> ]
1.	4,70	25,44	51,57	43,79	43,93	52,39	119,00	339,05
2.	4,43	1,03	90,63	83,29	1,46	9,44	1,11	2,78
3.	4,78	8,17	64,47	50,65	29,90	44,93	26,61	64,03
4.	4,76	16,53	51,78	35,45	43,70	61,45	69,13	162,37

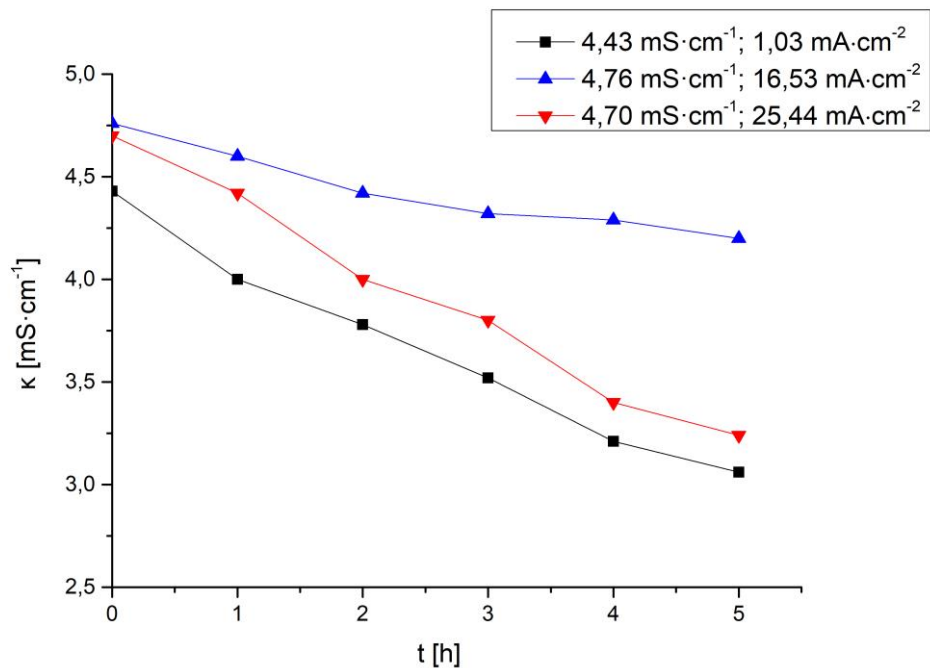
V průměru bylo odstraněno po 2 hodinách 29,75 % a po 5 hodinách 42,05 % Zn. Nejvíce Zn bylo odstraněno při použití průměrné proudové hustoty 16,53 mA·cm<sup>-2</sup>, kdy po 5 hodinách experimentu bylo odstraněno 61,45 % Zn. Při reálné aplikaci, by z toho bylo průměrně zregenerováno 91,28 % Zn. Zbytkové koncentrace Pt byly stejné <0,05 mg·l<sup>-1</sup> jak v konečném elektrolytu, tak v oplachu elektrod.

Následující Obr. 57 znázorňuje vývoj pH v průběhu experimentů pro proudové hustoty  $i = 1,03\text{--}25,44 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



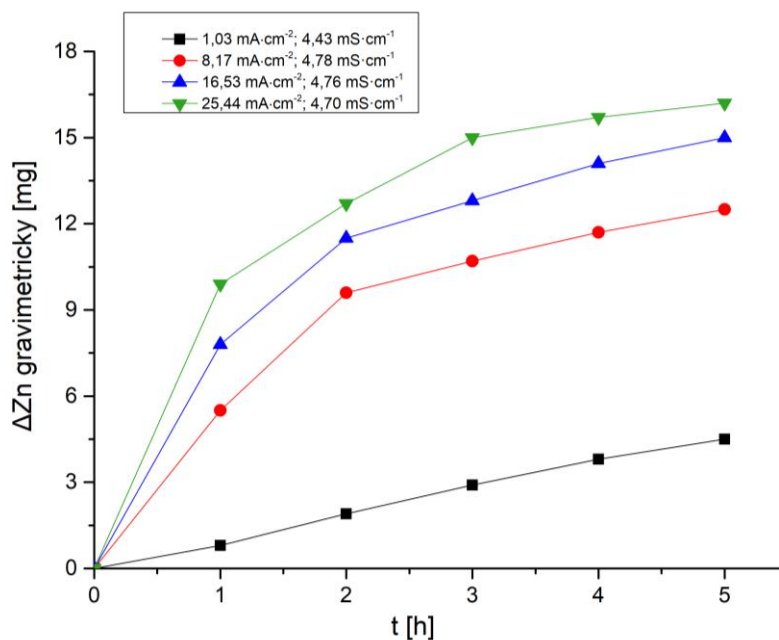
**Obr. 57** Vývoj pH v průběhu experimentů-reálná OV s Ti-katodou vs. Pt,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 1,03\text{--}25,44 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 4,43\text{--}4,70 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Obr. 58 znázorňuje vývoj vodivosti v průběhu experimentů pro proudové hustoty  $i = 1,03\text{--}25,44 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a vodivosti  $\kappa = 4,43\text{--}4,70 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

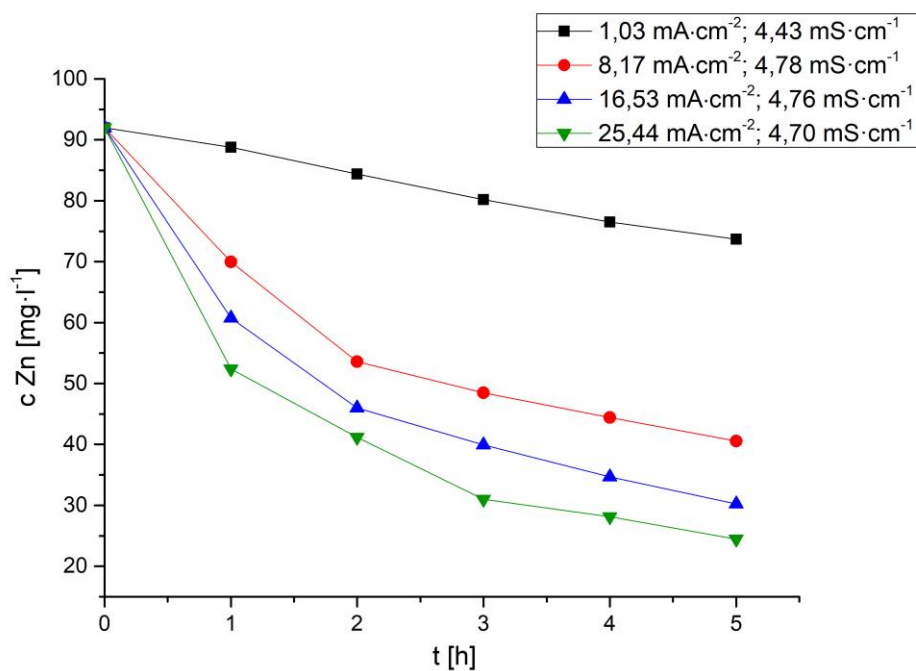


**Obr. 58** Vývoj vodivosti v průběhu experimentů - reálná OV s Ti vs. Pt,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 1,03\text{--}25,44 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 4,43\text{--}4,70 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Obr. 59 znázorňuje vývoj hmotností a Obr. 60 vývoj koncentrací  $\text{Zn}^{2+}$  v průběhu experimentů pro proudové hustoty  $i = 1,03\text{--}25,44 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



**Obr. 59** Vývoj hmotností Zn v průběhu experimentů – reálná OV s Ti vs. Pt,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 1,03\text{--}25,44 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 4,43\text{--}4,70 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



**Obr. 60** Vývoj koncentrací  $\text{Zn}^{2+}$  v průběhu experimentů – reálná OV s Ti vs. Pt,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 1,03\text{--}25,44 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 4,43\text{--}4,70 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

#### 4.10.2 Elektrodepozice s reálnými vzorky odpadní průmyslové vody s kombinací elektrod Cu vs. Pt.

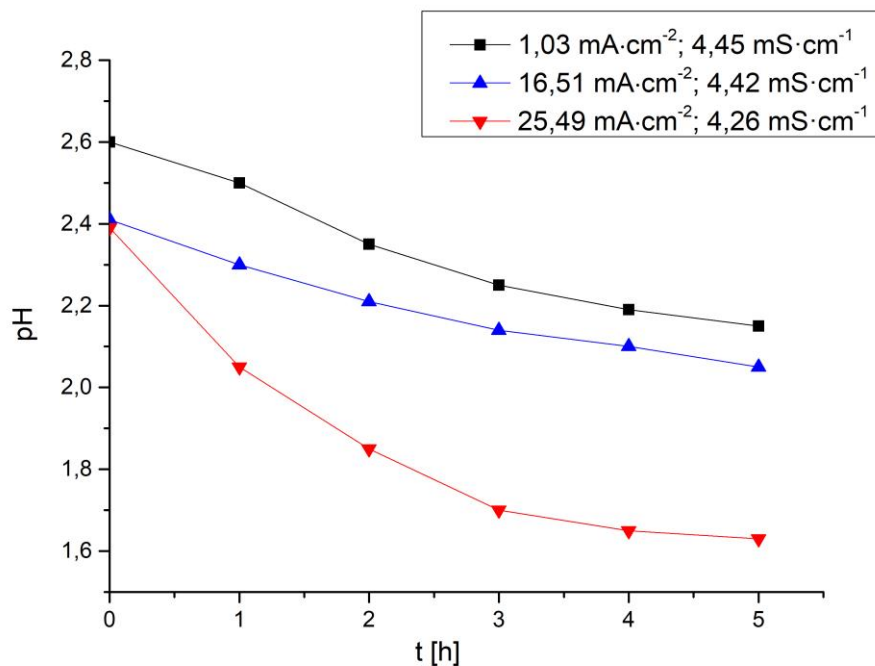
Pro experimenty s reálnými vzorky odpadní vody byla použita platinová anoda a měděná katoda. Tab. 20 shrnuje podmínky pro experimenty s kombinací elektrod Cu vs. Pt.

**Tabulka 20** Shrnutí podmínek a dosažených účinností pro Cu vs. Pt – reálná odpadní voda

Č.	$\kappa_{to}$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	$i_{prům.}$ [mA·cm <sup>-2</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> ICP 2 hod [mg·l <sup>-1</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> ICP 5 hod [mg·l <sup>-1</sup> ]	odstraň. Zn <sup>2+</sup> 2 hod [%]	odstraň. Zn <sup>2+</sup> 5 hod [%]	E <sub>e</sub> 2 hod [kWh·m <sup>-3</sup> ]	E <sub>e</sub> 5 hod [kWh·m <sup>-3</sup> ]
1.	4,26	25,49	30,99	22,01	66,30	76,07	144,23	369,75
2.	4,41	8,20	61,35	42,05	33,29	54,28	25,25	61,92
3.	4,45	1,03	89,13	84,52	3,09	8,10	1,13	2,76
4.	4,42	16,51	56,70	40,45	38,35	56,02	72,24	167,17

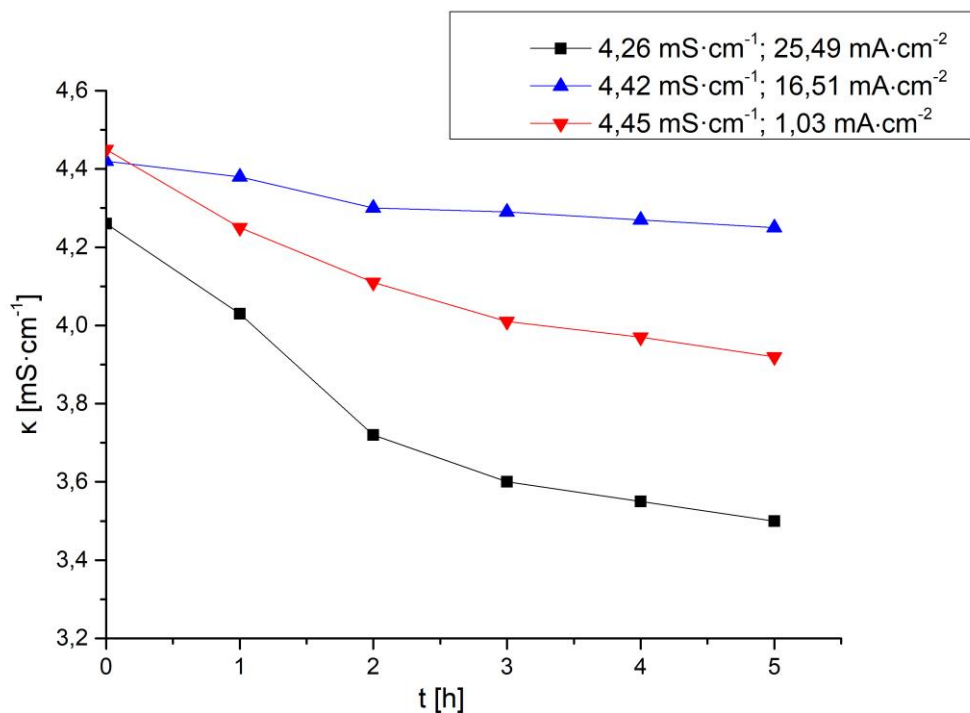
V průměru bylo odstraněno po 2 hodinách 35,26 % a po 5 hodinách 48,62 % Zn. Nejvíce Zn bylo odstraněno při použití průměrné proudové hustoty 25,49 mA·cm<sup>-2</sup>, kdy po 5 hodinách experimentu bylo odstraněno 76,07 % Zn. Při reálné aplikaci, by z toho bylo průměrně zregenerováno 88,44 % Zn. Zbytkové koncentrace Pt byly stejné <0,05 mg·l<sup>-1</sup> jak v konečném elektrolytu, tak v oplachu elektrod. Zbytkové koncentrace Cu se pohybovaly po 2 hodinách v rozsahu <0,03–0,345 mg·l<sup>-1</sup>; po 5 hodinách <0,01–0,221 mg·l<sup>-1</sup> a po vyloužení v 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> byl koncentrační rozsah 0,29–0,34 mg·l<sup>-1</sup>.

Následující Obr. 61 znázorňuje změny pH v průběhu experimentů pro proudové hustoty  $i = 1,03–25,49 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



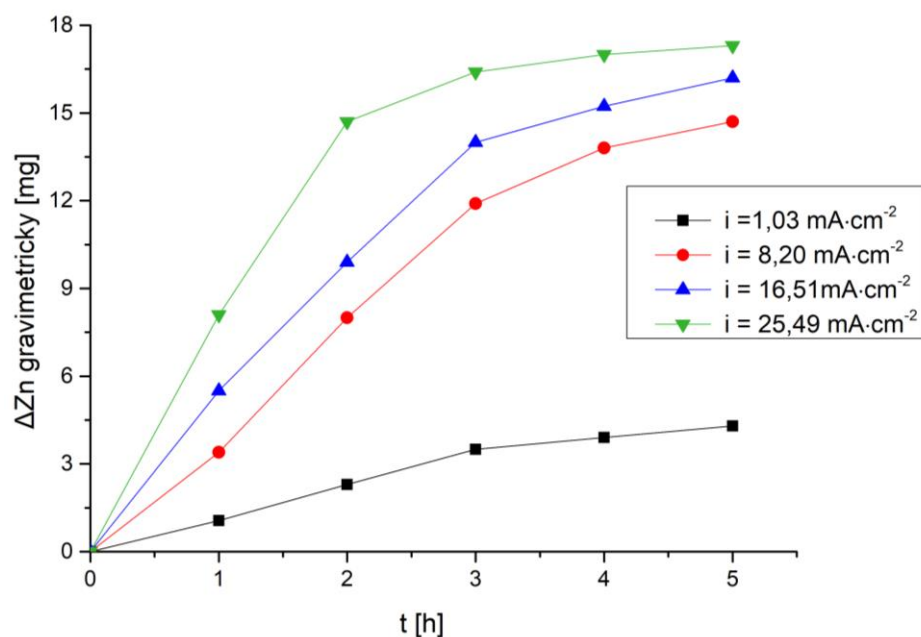
**Obr. 61** Vývoj pH v průběhu experimentů – reálná OV s Cu vs. Pt,  $t = 0-5$  hod,  $i = 1,03-25,49 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 4,26-4,45 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Obr. 62 ukazuje vývoj vodivosti během experimentů pro proudové hustoty  $i = 1,03-25,49 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a vodivosti  $\kappa = 4,26-4,42 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

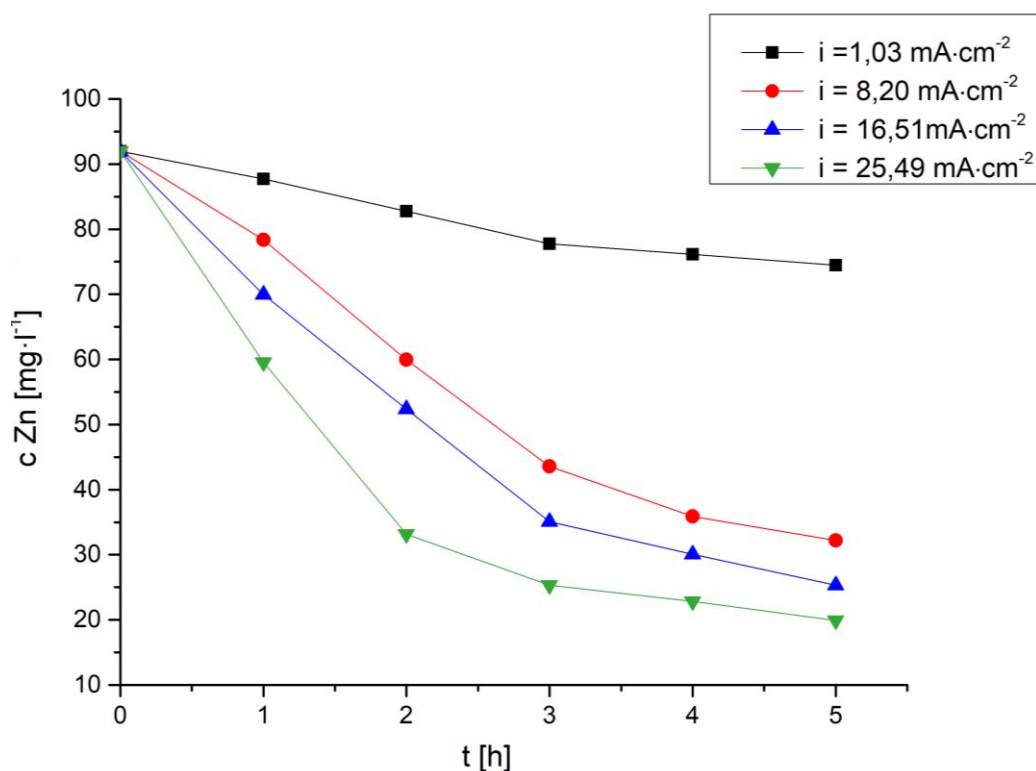


**Obr. 62** Změny vodivosti v průběhu experimentů – reálná OV s Cu vs. Pt,  $t = 0-5$  hod,  $i = 1,03-25,49 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 4,26-4,45 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Následující Obr. 63 a Obr. 64 znázorňují vývoj hmotnosti Zn a koncentrace  $Zn^{2+}$  v průběhu experimentů pro proudové hustoty  $i = 1,03\text{--}25,49 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



**Obr. 63** Růst hmotností Zn v průběhu experimentů – reálná OV s Cu vs. Pt,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 1,03\text{--}25,49 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 4,26\text{--}4,45 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



**Obr. 64** Pokles koncentrací  $Zn^{2+}$  v průběhu experimentů – reálná OV s Cu vs. Pt,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 1,03\text{--}25,49 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 4,26\text{--}4,45 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



### 4.10.3 Elektrodepozice s reálnými vzorky odpadní průmyslové vody s kombinací elektrod Cr-Ni vs. Pt

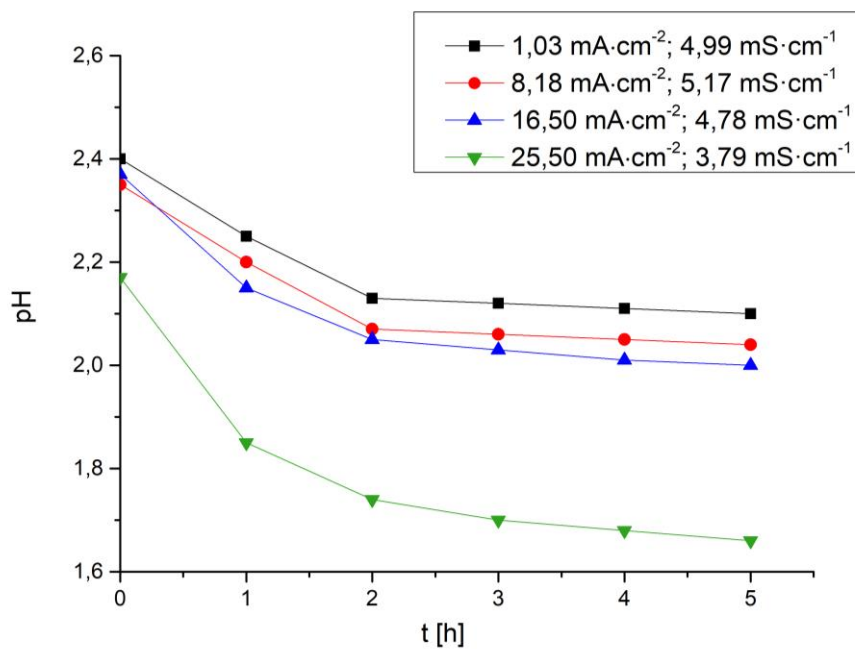
Pro experimenty s reálnými vzorky odpadní vody byla použita platinová anoda a chrom-niklová katoda s aktivním Cr-povrchem. Tab. 21 shrnuje podmínky pro experimenty s kombinací elektrod Cr-Ni vs. Pt.

**Tabulka 21** Shrnutí podmínek a dosažených účinností pro Cr-Ni vs. Pt – reálná odpadní voda

Č.	$\kappa_{to}$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	$i_{prům.}$ [mA·cm <sup>-2</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> ICP 2 hod [mg·l <sup>-1</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> ICP 5 hod [mg·l <sup>-1</sup> ]	odstraň. Zn <sup>2+</sup> 2 hod [%]	odstraň. Zn <sup>2+</sup> 5 hod [%]	E <sub>e</sub> 2 hod [kWh·m <sup>-3</sup> ]	E <sub>e</sub> 5 hod [kWh·m <sup>-3</sup> ]
1.	3,79	25,50	73,75	39,25	19,81	57,32	164,32	377,30
2.	4,99	1,03	90,46	89,27	1,64	2,94	1,01	2,58
3.	5,17	8,18	80,10	59,43	12,91	35,38	22,12	58,10
4.	4,78	16,50	70,10	48,30	23,78	47,48	72,41	175,97

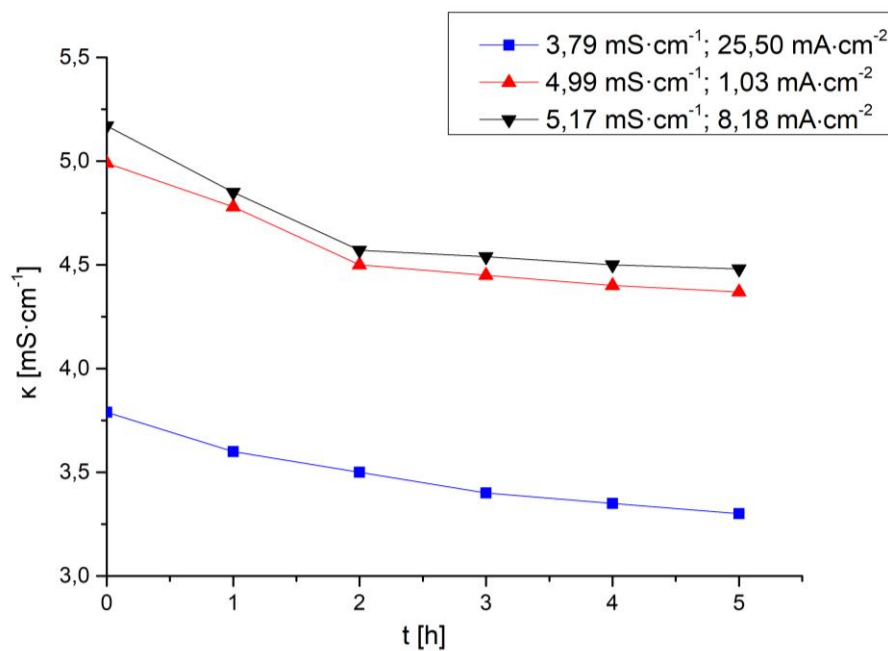
V průměru bylo odstraněno po 2 hodinách 35,26 % a po 5 hodinách 48,62 % Zn<sup>2+</sup>. Nejvíce Zn<sup>2+</sup> bylo odstraněno při použití průměrné proudové hustoty 25,49 mA·cm<sup>-2</sup>, kdy po 5 hodinách experimentu bylo odstraněno 76,07 % Zn<sup>2+</sup>. Při reálné aplikaci, by z toho bylo průměrně zregenerováno 90,45 % Zn<sup>2+</sup>. Zbytkové koncentrace Cr a Ni se pohybovaly po 2 hodinách v rozsahu <0,01–0,021 mg·l<sup>-1</sup>; po 5 hodinách 0,059–0,670 mg·l<sup>-1</sup> a po vyloužení v 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> byl koncentrační rozsah 0,07–0,23 mg·l<sup>-1</sup>. Zbytkové koncentrace Pt byly stejné <0,05 mg·l<sup>-1</sup> jak v konečném elektrolytu, tak v oplachu elektrod.

Následující Obr. 65 znázorňuje vývoj pH v průběhu experimentů pro proudové hustoty  $i = 1,03\text{--}25,50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



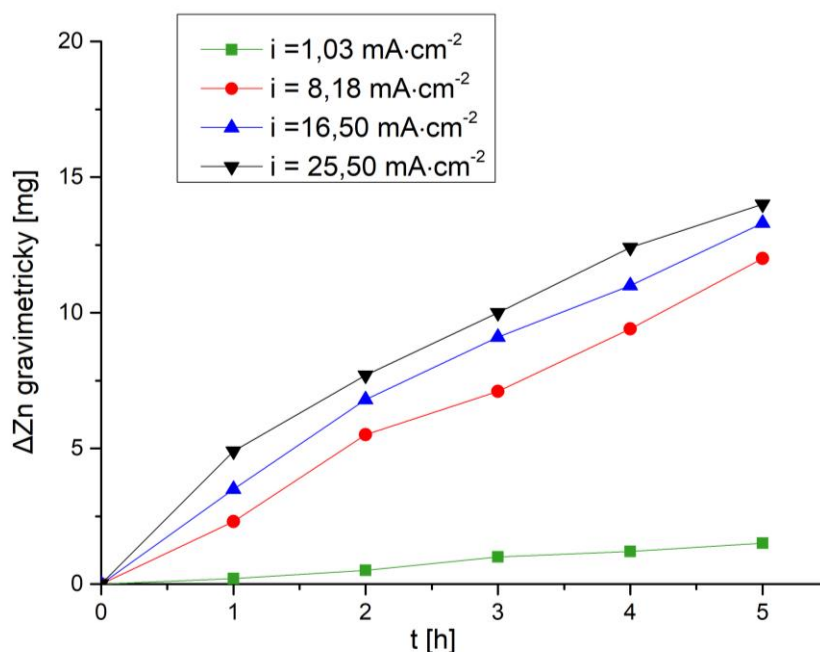
**Obr. 65** Vývoj pH v průběhu experimentů–reálná OV s Cr-Ni vs. Pt,  $t = 0-5$  hod,  $i = 1,03-25,50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 3,79-5,17 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Následující Obr. 66 ukazuje odpovídající vývoj vodivosti pro proudové hustoty  $i = 1,03-25,50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a vodivosti  $\kappa = 3,79-5,17 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

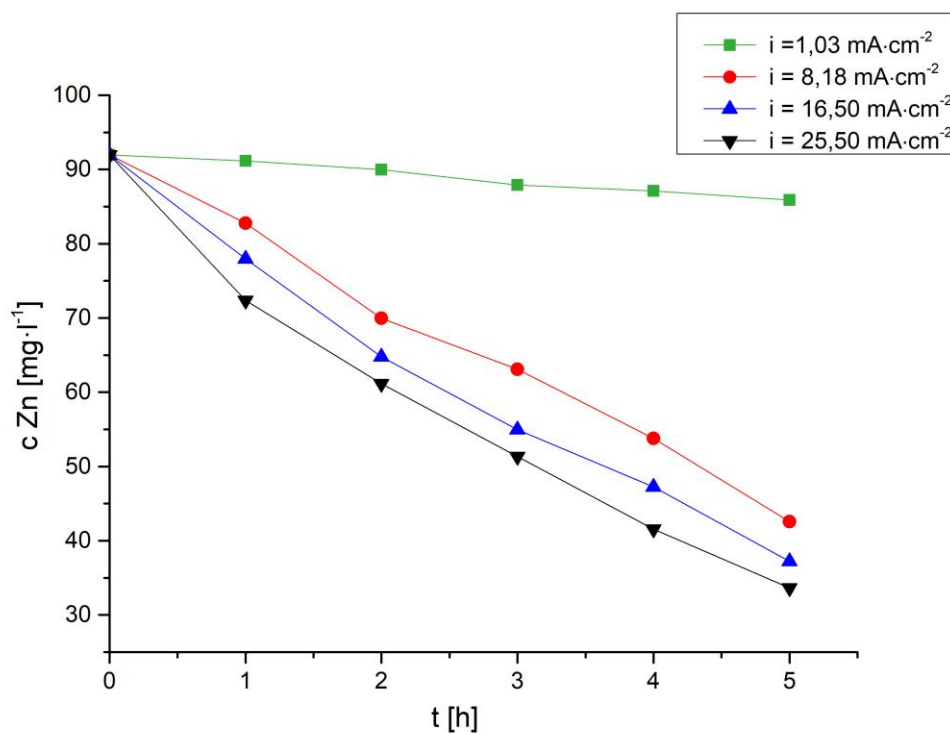


**Obr. 66** Vývoj vodivosti v průběhu experimentů–reálná OV s Cr-Ni vs. Pt,  $t = 0-5$  hod,  $i = 1,03-25,50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 3,79-5,17 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Podobně Obr. 67 znázorňuje vývoj hmotnosti vyloučeného Zn a Obr. 68 koncentrace  $Zn^{2+}$  v průběhu experimentů pro proudové hustoty  $i = 1,03\text{--}25,50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



**Obr. 67** Vývoj hmotnosti vyloučeného Zn v průběhu experimentů—reálná OV s Cr-Ni vs. Pt,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 1,03\text{--}25,50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 3,79\text{--}5,17 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



**Obr. 68** Změny koncentrací  $Zn^{2+}$  v průběhu experimentů—reálná OV s Cr-Ni vs. Pt,  $t = 0\text{--}5$  hod,  $i = 1,03\text{--}25,50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 3,79\text{--}5,17 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

## 4.11 Nanofiltrace

Pro experimenty byla použita komerčně dostupná polymerní nanofiltrační membrána AFC 40. Jedná se o kompozitní membránu, jejíž aktivní vrstva je vyrobena z polyamidu. Tato membrána byla vybrána na základě předchozích měření, protože vykazovala vysoké hodnoty rejekce pro ionty  $\text{Co}^{2+}$  při zachování vysoké hodnoty intenzity toku permeátu [45].

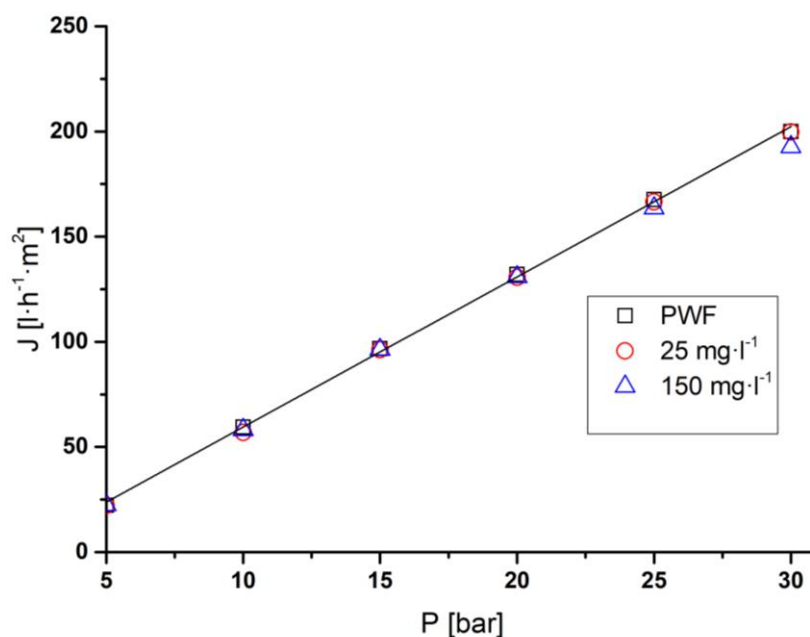
Do samotného membránového modulu byly vkládány 2 kusy trubkových membrán. Každá membrána ve formě trubky měla délku 30 cm a vnitřní průměr 1,25 cm (viz Tab. 6).

### 4.11.1 Tok demineralizované vody

Před začátkem experimentů s modelovými či reálnými vzorky byl určován tok demineralizované vody membránou v závislosti na tlakovém rozdílu (PWF – Pure water flux). Po vyhodnocení výsledků byla získána přímka, jejíž směrnice představuje tzv. permeabilitu membrány (viz Obr. 41). Pro testovanou membránu AFC 40 byla získána hodnota permeability pro čistou vodu  $7,14 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ .

### 4.11.2 Závislost pozorované rejekce na koncentraci $\text{Zn}^{2+}$ iontů

Pro stanovení vlivu koncentrace  $\text{Zn}^{2+}$  v nástríku na pozorovanou rejekci byly zvoleny koncentrace 25; 50; 100 a 150  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  zinku v nástríku. Intenzita toku permeátu byla měřena pro každou koncentraci nástríku při tlakovém rozdílu 5; 10; 15; 20; 25 a 30 bar. V průběhu těchto experimentů nebyla upravována hodnota pH (hodnota se pohybovala v rozmezí 6,2–6,5). Byl zvolen maximální možný průtok nástríku  $9 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ , aby se minimalizoval vliv koncentrační polarizace na vlastní separaci. Shrnutí získaných hodnot intenzity toku permeátu při všech měřených tlakových rozdílech je uvedeno na Obr. 69.



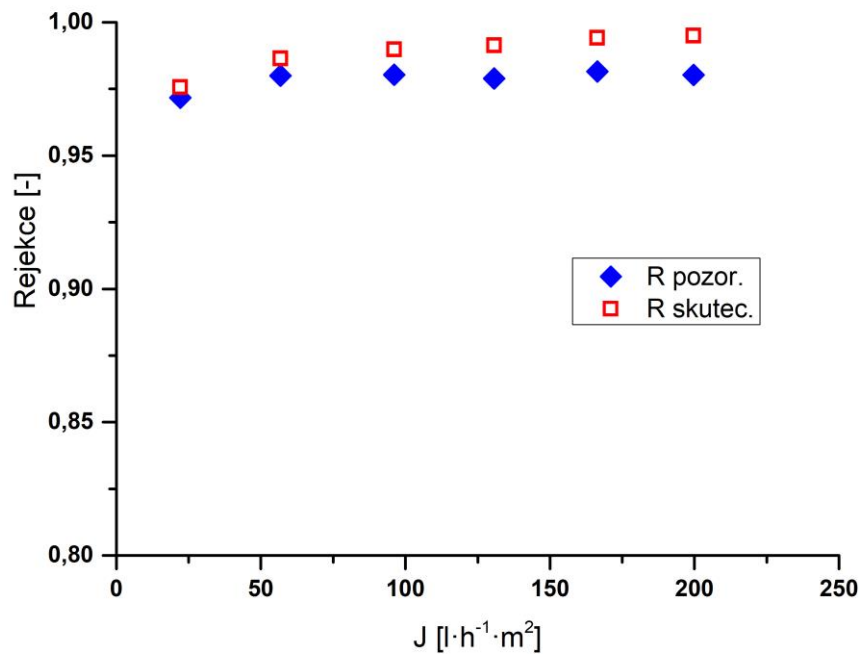
**Obr. 69** Porovnání intenzit toku demineralizované vody a permeátu pro koncentrace  $\text{Zn}^{2+}$  25 a  $150 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , membrána AFC 40, objemový průtok nástřiku  $9 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH 6,5

Celkové shrnutí všech měřených koncentrací a jim příslušných pozorovaných rejekcí je uvedeno v Tab. 22.

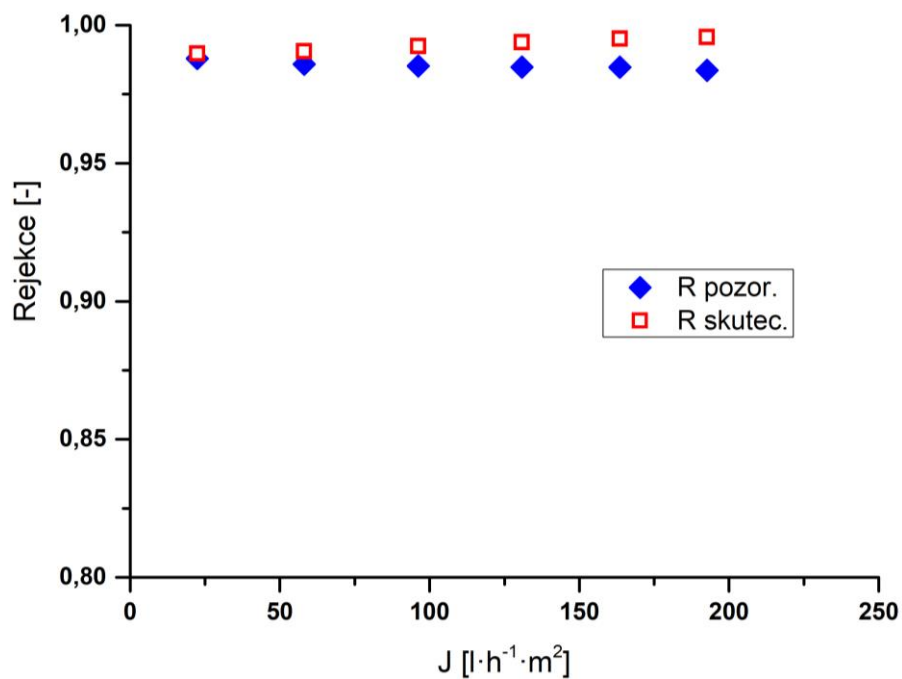
**Tabulka 22** Pozorované rejekce pro měřený rozsah koncentrací  $\text{Zn}^{2+}$

Tlakový rozdíl [bar]	Rejekce [%]			
	Koncentrace $\text{Zn}^{2+}$ v nástřiku [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]			
	25	50	100	150
5	97,50	98,10	98,60	98,50
10	98,10	98,40	98,60	98,60
15	98,40	98,60	98,60	98,50
20	98,00	98,50	98,60	98,50
25	98,00	98,60	98,60	98,50
30	98,00	98,40	98,40	98,40

Na Obr. 70 a Obr. 71 jsou znázorněny výsledky závislosti pozorované a skutečné rejekce na intenzitě toku permeátu pro koncentrace  $\text{Zn}^{2+}$  v nástřiku 25 a  $150 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ .



**Obr. 70** Závislost rejckce na intenzitě toku permeátu pro koncentraci  $Zn^{2+}$  v nášťřiku  $25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , membrána AFC 40, objemový průtok nášťřiku  $9 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $P = 5\text{--}30 \text{ bar}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH 6,5



**Obr. 71** Závislost rejckce na intenzitě toku permeátu pro koncentraci  $Zn^{2+}$  v nášťřiku  $150 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , membrána AFC 40, objemový průtok nášťřiku  $9 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $P = 5\text{--}30 \text{ bar}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH 6,5

#### 4.11.3 Závislost pozorované rejeckce na objemovém průtoku nástríku

Dalším důležitým testovaným parametrem separace bylo sledování vlivu objemového průtoku nástríku na rejeckci  $Zn^{2+}$  iontů. Se vzrůstajícím objemovým průtokem nástríku by zároveň mělo docházet k snižování vlivu koncentrační polarizace. Ostatní parametry procesu byly během těchto experimentů konstantní (koncentrace  $Zn^{2+}$   $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , pH 6,5 a teplota  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Byly zvoleny 3 hodnoty průtoku nástríku 9; 6 a  $3 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ . Vliv závislosti pozorované rejeckce na objemovém průtoku nástríku byl sledován při tlakovém rozdílu 10 a 20 bar. Zjištěné hodnoty pozorovaných rejeckcí (vzhledem k jednotlivým koncentracím  $Zn^{2+}$  a použitým tlakovým rozdílům) jsou shrnuty v Tab. 23 a Tab. 24.

**Tabulka 23** Pozorovaná rejeckce pro různé objemové průtoky nástríku při tlakovém rozdílu 10 bar, membrána AFC 40,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH 6,5

Koncentrace $Zn^{2+}$ [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	Objemový průtok nástríku [ $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ ]		
	9	6	3
Nástrík	99,49	98,95	100,60
Permeát	1,33	1,48	2,10
<b>Rejeckce [%]</b>	98,66	98,51	97,92

**Tabulka 24** Pozorovaná rejeckce pro různé objemové průtoky nástríku při tlakovém rozdílu 20 bar, membrána AFC 40,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH 6,5

Koncentrace $Zn^{2+}$ [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	Objemový průtok nástríku [ $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ ]		
	9	6	3
Nástrík	100,00	100,00	105,90
Permeát	1,52	1,98	3,83
<b>Rejeckce [%]</b>	98,48	98,03	96,39

#### 4.11.4 Závislost pozorované rejeckce na pH

Testovaná membrána AFC 40 může být podle dodavatele používána v rozsahu hodnot pH 1,5–9,5. Jelikož odpadní voda s obsahem  $Zn^{2+}$  bývá většinou kyselější povahy, byly zvoleny pro sledování závislosti pozorované rejeckce hodnoty pH 3; 5 a 6,5. Podmínky experimentů byly následující: koncentrace  $Zn^{2+}$  v nástríku  $100\text{--}120 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , tlakový rozdíl 10 bar, objemový průtok nástríku  $9 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  a teplota  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Shrnutí naměřených hodnot pro jednotlivé hodnoty pH jsou uvedeny v Tab. 25.

**Tabulka 25** Pozorovaná rejekce pro různé hodnoty pH, membrána AFC 40, koncentrace  $Zn^{2+} = 100\text{--}120 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $P = 10 \text{ bar}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Koncentrace $Zn^{2+}$ [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	pH		
	3	5	6,5
Nástřík	120,00	100,00	101,10
Permeát	0,85	1,80	1,40
<b>Rejekce [%]</b>	99,29	98,20	98,62

#### 4.11.5 Reálný vzorek odpadní průmyslové vody

Po testování předchozích parametrů s modelovými vzorky byly následující experimenty prováděny s reálným vzorkem odpadní vody, tj. s prací vodou z produkce viskózních vláken. Aby byly odstraněny nežádoucí zbytky viskózy, byl vzorek nejprve upraven přefiltrováním přes mikrofiltr o velikosti pórů  $0,7 \text{ }\mu\text{m}$ . Poté byl tento vzorek použit jako nástřík pro nanofiltrační experimenty.

Počáteční koncentrace  $Zn^{2+}$  v surové odpadní vodě byla  $64,90 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a po předúpravě  $61,88 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Pokles koncentrace  $Zn^{2+}$  byl způsoben adsorpcí iontů  $Zn^{2+}$  na zbytcích viskózy, které byly následně odstraněny při předúpravě vzorku. V reálném vzorku odpadní vody byly detekovány koncentrace dalších kovů – Ni  $0,027 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Fe  $0,54 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a Cr  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Vodivost roztoku se pohybovala v rozmezí  $4,05 \pm 2,02 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Ostatní stanovované parametry, jež charakterizují odpadní vodu, byly: CHSK  $93,7 \pm 6,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ; BSK  $27,7 \pm 3,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$   $95,35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Pro tento typ experimentů byly použity dva vzorky nových membrán AFC 40; pH nástříku nebylo v průběhu separace upravováno. Podmínky experimentů byly následující: objem nástříku  $8,5 \text{ l}$ , tlakový rozdíl  $10; 15 \text{ a } 20 \text{ bar}$ , objemový průtok nástříku  $9 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ , pH  $4,5$  a konstantní teplota  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Celý experiment trval 2 pracovní týdny v rozsahu minimálně  $6 \text{ h/den}$ . Celkový čas experimentu byl  $55 \text{ hodin}$ .

Vzorky pro stanovení koncentrace  $Zn^{2+}$  (a následně pro výpočet hodnot pozorované rejekce) byly odebírány vždy po ustálení vodivosti permeátu (4 po sobě stejné hodnoty vodivosti). Zjištěné koncentrace  $Zn^{2+}$  při použitých tlakových rozdílech včetně příslušných hodnot rejekce jsou shrnuty v Tab. 26.



**Tabulka 26** Koncentrace a pozorované rejekce  $Zn^{2+}$  pro reálný vzorek odpadní průmyslové vody, membrána AFC 40,  $P = 10; 15; 20$  bar, objemový průtok nástřiku  $9 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , pH 4,5

Tlakový rozdíl [bar]	Koncentrace $Zn^{2+}$ [ $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ]		Rejekce [%]
	Nástřik	Permeát	
10	99,10	1,24	98,75
15	92,84	1,12	98,79
20	91,82	1,14	98,76

Po ukončení experimentu s reálným vzorkem odpadní průmyslové vody byla změřena intenzita toku permeátu pro demineralizovanou vodu při zvolených tlakových rozdílech. Porovnání intenzity toku permeátu pro demineralizovanou vodu a pro odpadní vodu je uvedeno v Tab. 27.

**Tabulka 27** Intenzita toku demineralizované vody a intenzita toku permeátu reálného vzorku, membrána AFC 40,  $P = 10; 15; 20$  bar, objemový průtok nástřiku  $9 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

Intenzita toku permeátu [ $\text{l} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ]	Tlak [bar]		
	10	15	20
Demineralizovaná voda	66,20	104,50	141,40
Odpadní voda	54,50	85,90	120,50
<b>Pokles [%]</b>	17,70	17,80	14,80

Z Tab. 27 je zřejmé, že docházelo k postupnému zanášení membrány (tzv. fouling). Pokles intenzity toku permeátu se pohyboval v rozmezí 14,80–17,80 %.

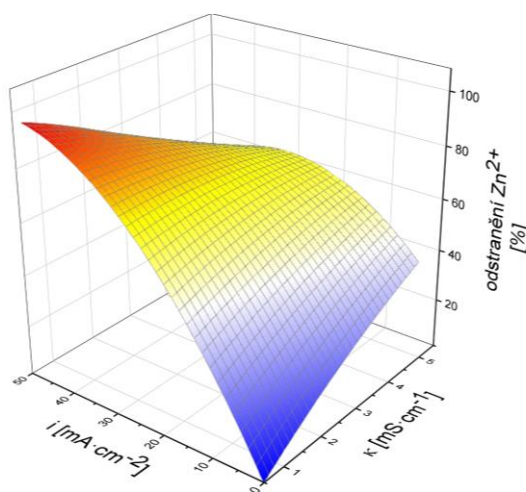
## 5 SHRNU TÍ VÝSLEDKŮ

### 5.1 Shrnutí výsledků elektrochemické depozice

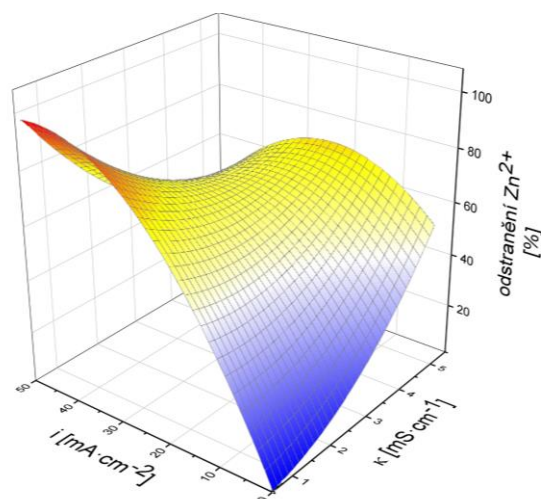
Cílem experimentů bylo též zjistit účinnost odstranění  $Zn^{2+}$  z vodných roztoků metodou elektrochemické depozice Zn s využitím popsaných kombinovaných elektrod. V návaznosti na předchozí tabelované a graficky znázornované experimentální podmínky a výsledky elektrochemické depozice byly v následujících odstavcích doplněny o 3D počítačové simulace proložení v předchozích kapitolách shrnutých experimentálních dat. Tyto simulace se týkají závislosti % (účinnosti) odstranění  $Zn^{2+}$  z roztoků na použité proudové hustotě  $i$  a vodivosti  $\kappa$ .

#### 5.1.1 Elektrochemická depozice pro kombinaci elektrod Ti vs. Pt

Obr. 72 a Obr. 73 shrnují účinnost (%) odstranění  $Zn^{2+}$  po 2 a 5 hodinách experimentů s modelovými vzorky odpadní vody pro kombinaci elektrod Pt vs. Ti.



**Obr. 72** Procenta odstranění  $Zn^{2+}$ , elektroda Ti vs. Pt,  $t = 2$  hod,  $i = 0,71\text{--}50,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 0,50\text{--}5,10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

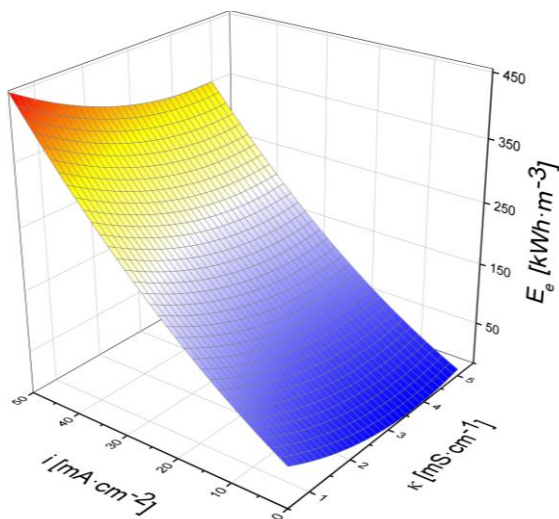


**Obr. 73** Procenta odstranění  $Zn^{2+}$ , elektroda Ti vs. Pt,  $t = 5$  hod,  $i = 0,71\text{--}50,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 0,50\text{--}5,10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

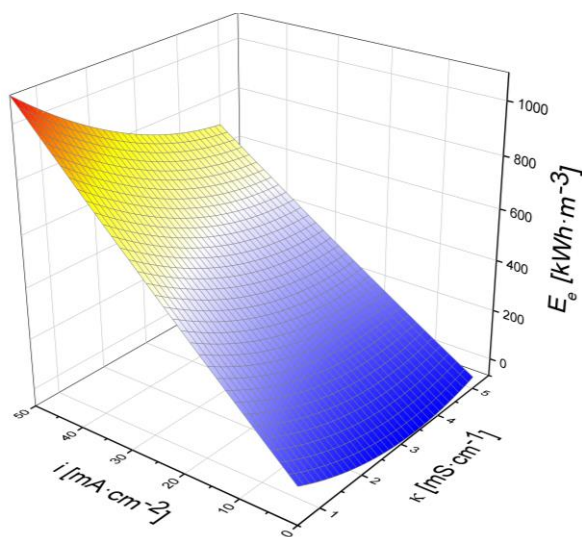
K dosaženým účinnostem nutno podotknout, že při nejvyšší proudové hustotě  $i = 50,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  bylo po 2 hodinách odstraněno 91,44 %  $Zn^{2+}$ , naopak po 5 hodinách při stejné proudové hustotě bylo odstraněno 80,81 %  $Zn^{2+}$  (přepočteno dle výsledků z analýzy ICP-OES). Tomuto jevu odpovídá i průběh druhého grafu pro 5 hodin. Při vysokých proudových hustotách nejprve dochází k depozici  $Zn^{2+}$  na povrch katody a poté vlivem vnějších podmínek (parazitní

jevy, přehřívání elektrolytu atd.) k následnému uvolňování a rozpouštění  $Zn^{2+}$  zpět do roztoku. Tento jev je sledován při proudových hustotách  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a vyšších.

Obr. 74 a Obr. 75 shrnují specifickou spotřebu elektrické energie po 2 a 5 hodinách experimentů s modelovými vzorky odpadní vody pro kombinaci elektrod Pt vs. Ti.



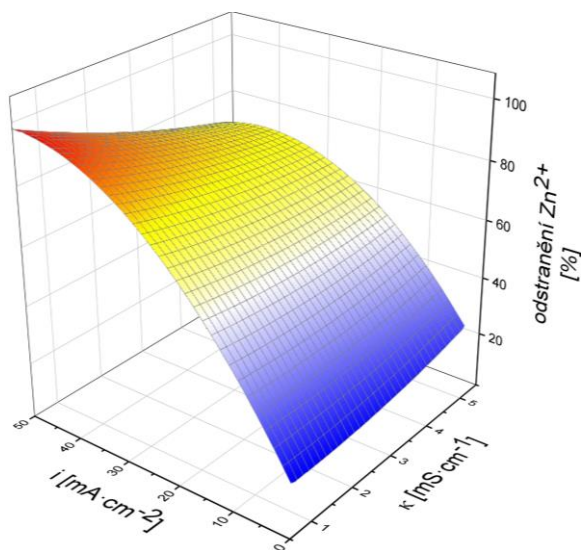
**Obr. 74** Specifická spotřeba elektrické energie, elektroda Ti vs. Pt,  $t = 2$  hod,  
 $i = 0,71\text{--}50,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  
 $\kappa = 0,50\text{--}5,10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



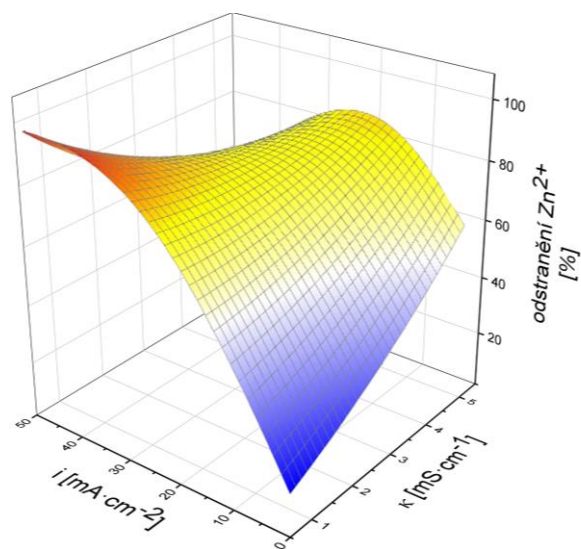
**Obr.75** Specifická spotřeba elektrické energie, elektroda Ti vs. Pt,  $t = 5$  hod,  
 $i = 0,71\text{--}50,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  
 $\kappa = 0,50\text{--}5,10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

### 5.1.2 Elektrochemická depozice pro kombinaci elektrod Ti vs. Pt-Ti

Obr. 76 a Obr. 77 ilustrují procenta odstranění  $Zn^{2+}$  po 2 a 5 hodinách experimentů s modelovými vzorky odpadní vody pro kombinaci elektrod Ti vs. Pt-Ti.



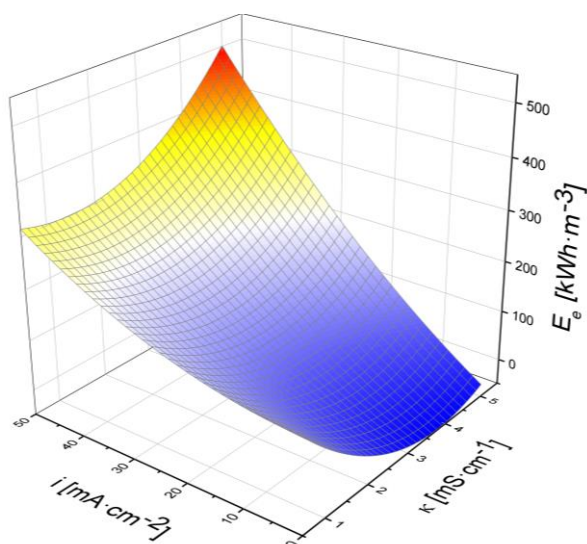
**Obr. 76** Procenta odstranění  $Zn^{2+}$ , elektroda Ti vs. Pt-Ti,  $t = 2$  hod,  $i = 1,01\text{--}50,11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 0,50\text{--}5,07 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



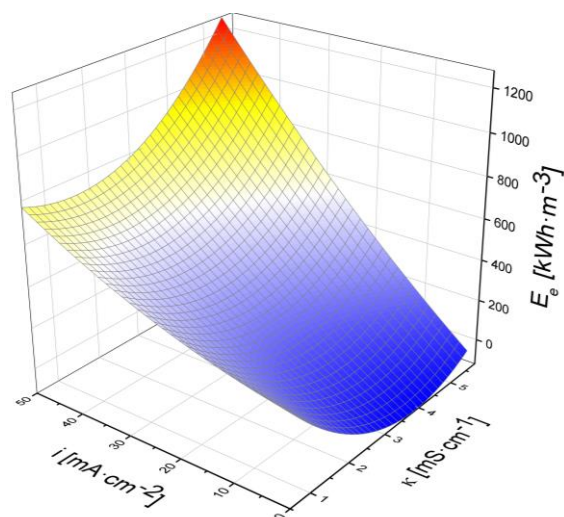
**Obr. 77** Procenta odstranění  $Zn^{2+}$ , elektroda Ti vs. Pt-Ti,  $t = 5$  hod,  $i = 1,01\text{--}50,11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 0,50\text{--}5,07 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Stejně jako tomu bylo při testování elektrod Ti vs. Pt, tak byly i u Ti vs. Pt-Ti získány výsledky analogické. Při nejvyšší proudové hustotě  $i = 50,11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  bylo po 2 hodinách odstraněno 94,33 %  $Zn^{2+}$ , naopak po 5 hodinách při stejné proudové hustotě bylo odstraněno 89,37 %  $Zn^{2+}$  (přepočteno dle výsledků z analýzy ICP-OES). Tomuto jevu odpovídá i průběh druhého grafu pro 5 hodin. Při vysokých proudových hustotách nejprve dochází k depozici  $Zn^{2+}$  na povrch katody a poté vlivem vnějších podmínek (parazitní jevy, přehřívání elektrolytu atd.) k následnému uvolňování a rozpouštění  $Zn^{2+}$  zpět do roztoku. K tomuto jevu dochází při proudových hustotách  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a vyšších.

Obr. 78 a Obr. 79 ilustrují specifickou spotřebu elektrické energie po 2 a 5 hodinách experimentů s modelovými vzorky odpadní vody pro kombinaci elektrod Ti vs. Pt-Ti.



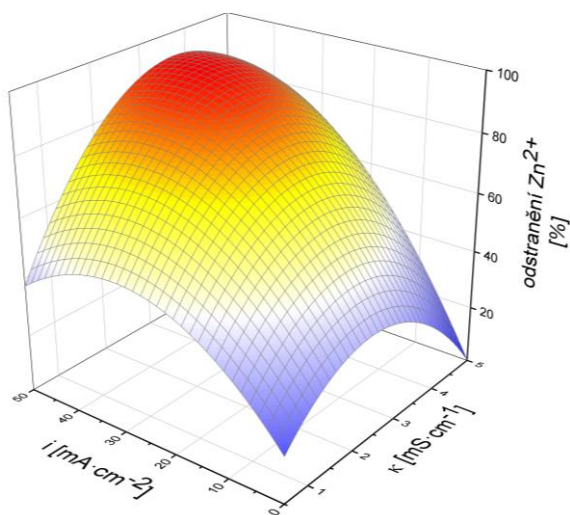
**Obr. 78** Specifická spotřeba elektrické energie, elektroda Ti vs. Pt,  $t = 2$  hod,  
 $i = 1,01\text{--}50,11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  
 $\kappa = 0,50\text{--}5,07 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



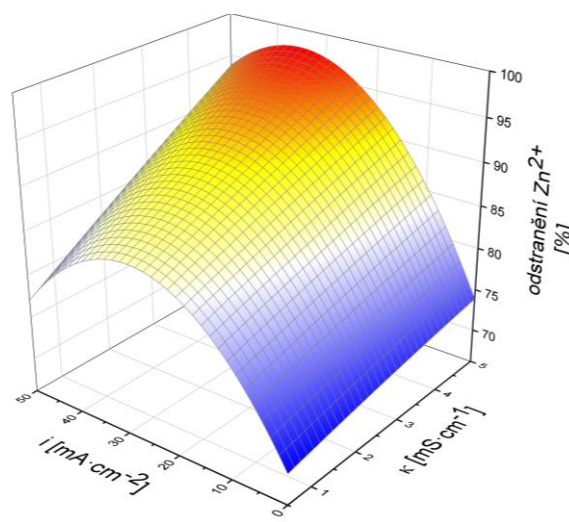
**Obr. 79** Specifická spotřeba elektrické energie, elektroda Ti vs. Pt,  $t = 5$  hod,  
 $i = 1,01\text{--}50,11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  
 $\kappa = 0,50\text{--}5,07 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

### 5.1.3 Elektrochemická depozice pro kombinaci elektrod Cu vs. Pt

Obr. 80 a Obr. 81 shrnují % odstranění  $\text{Zn}^{2+}$  po 2 a 5 hodinách experimentů s modelovými vzorky odpadní vody pro kombinaci elektrod Cu vs. Pt.



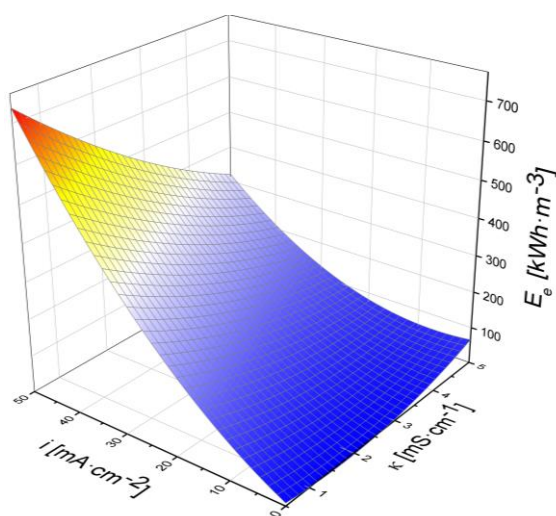
**Obr. 80** Procenta odstranění  $\text{Zn}^{2+}$ , elektroda Cu vs. Pt,  
 $t = 2$  hod,  $i = 0,98\text{--}44,90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  
 $\kappa = 0,50\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



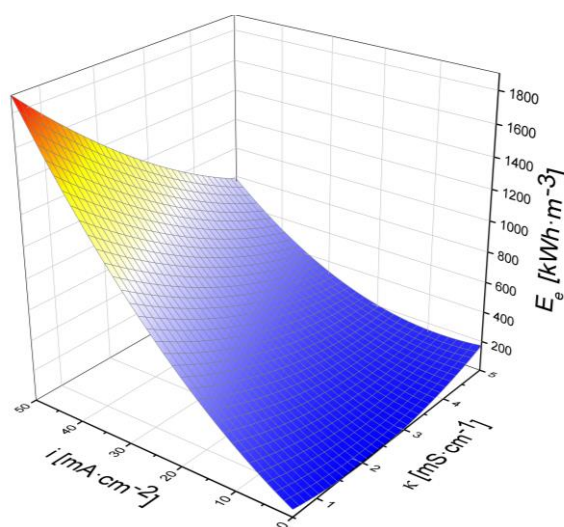
**Obr. 81** Procenta odstranění  $\text{Zn}^{2+}$ , elektroda Cu vs. Pt,  
 $t = 5$  hod,  $i = 0,98\text{--}44,90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  
 $\kappa = 0,50\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Nejvíce  $Zn^{2+}$  (91,28 %) bylo po 2 hodinách experimentu odstraněno při  $i = 42,83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $\kappa = 4,34 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a po 5 hodinách experimentu odstraněno 94,94 %  $Zn^{2+}$ . Cu katoda byla jediným materiálem z testovaných elektrod, u kterého nebyl pozorován negativní vliv parazitních jevů a při všech testovaných kombinacích experimentálních podmínek vždy vznikl na povrchu katody souvislý nenarušený  $Zn^{2+}$  film, který se nerozpouštěl zpět do roztoku.

Obr. 82 a Obr. 83 shrnují specifickou spotřebu elektrické energie po 2 a 5 hodinách experimentů s modelovými vzorky odpadní vody pro kombinaci elektrod Cu vs. Pt.



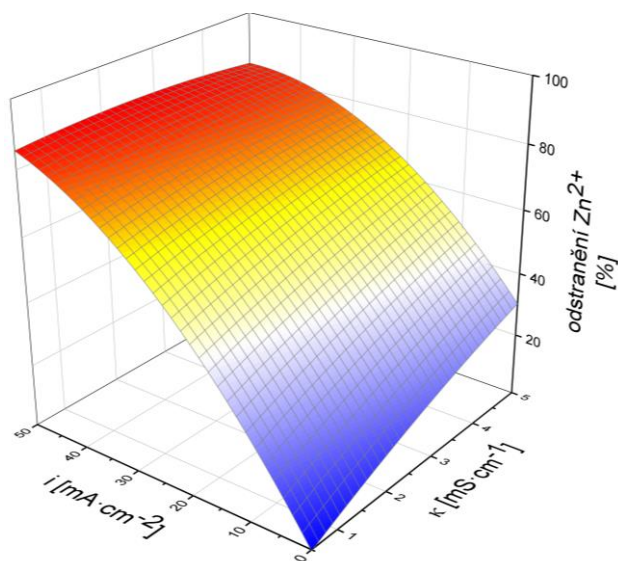
**Obr. 82** Specifická spotřeba elektrické energie, elektroda Cu vs. Pt,  $t = 2$  hod,  
 $i = 0,98\text{--}44,90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  
 $\kappa = 0,50\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



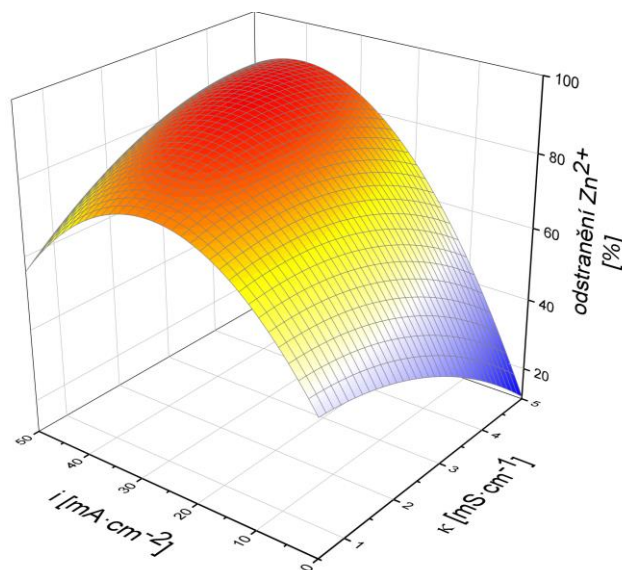
**Obr. 83** Specifická spotřeba elektrické energie, elektroda Cu vs. Pt,  $t = 5$  hod,  
 $i = 0,98\text{--}44,90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  
 $\kappa = 0,50\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

#### 5.1.4 Elektrochemická depozice pro kombinaci elektrod Cr-Ni vs. Pt

Obr. 84 a Obr. 85 shrnují účinnost (%) odstranění  $Zn^{2+}$  po 2 a 5 hodinách experimentů s modelovými vzorky odpadní vody pro kombinaci elektrod Cr-Ni vs. Pt.



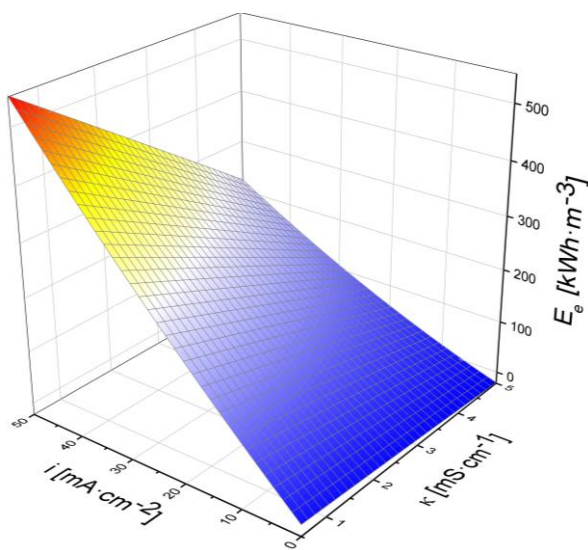
**Obr. 84** Procenta odstranění  $Zn^{2+}$ , elektroda Cr-Ni vs. Pt,  $t = 2$  hod,  $i = 1,02\text{--}50,03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 0,50\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



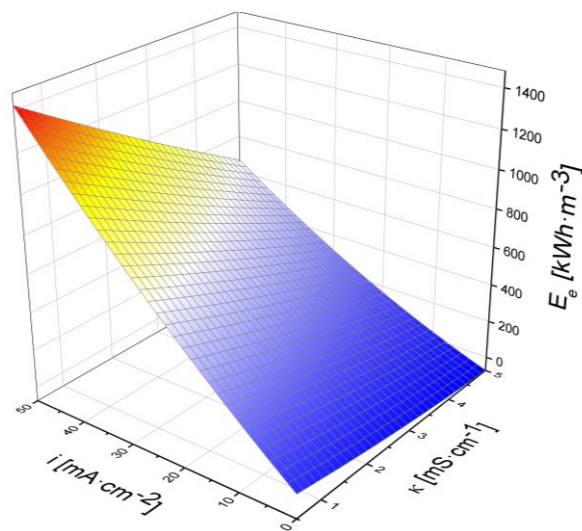
**Obr. 85** Procenta odstranění  $Zn^{2+}$ , elektroda Cr-Ni vs. Pt,  $t = 5$  hod,  $i = 1,02\text{--}50,03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 0,50\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Stejně jako tomu bylo při testování elektrod Ti vs. Pt a Ti vs. Pt-Ti, tak i u Cr-Ni vs. Pt byly pozorovány analogické výsledky. Při nejvyšší proudové hustotě  $i = 50,03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  bylo po 2 hodinách odstraněno 86,60 %  $Zn^{2+}$ , naopak po 5 hodinách při stejné proudové hustotě bylo odstraněno 84,57 %  $Zn^{2+}$  (přepočítáno dle výsledků z analýzy ICP-OES). Tomuto jevu odpovídá i průběh druhého grafu pro 5 hodin. Při vysokých proudových hustotách nejprve dochází k depozici  $Zn^{2+}$  na povrch katody a poté vlivem vnějších podmínek (parazitní jevy, přehřívání elektrolytu atd.) k následnému uvolňování a rozpouštění  $Zn^{2+}$  zpět do roztoku. Tento jev je sledován při proudových hustotách  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a vyšších.

Obr. 86 a Obr. 87 shrnují specifickou spotřebu elektrické energie po 2 a 5 hodinách experimentů s modelovými vzorky odpadní vody pro kombinaci elektrod Cr-Ni vs. Pt.



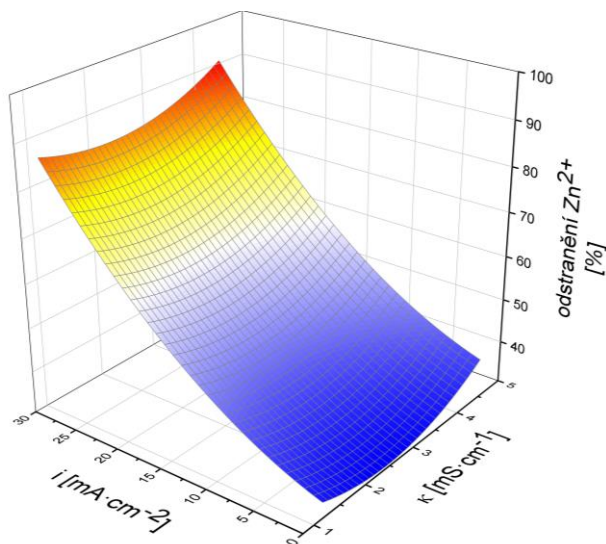
**Obr. 86** Specifická spotřeba elektrické energie, elektroda Cr-Ni vs. Pt,  $t = 2$  hod,  $i = 1,02\text{--}50,03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 0,50\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



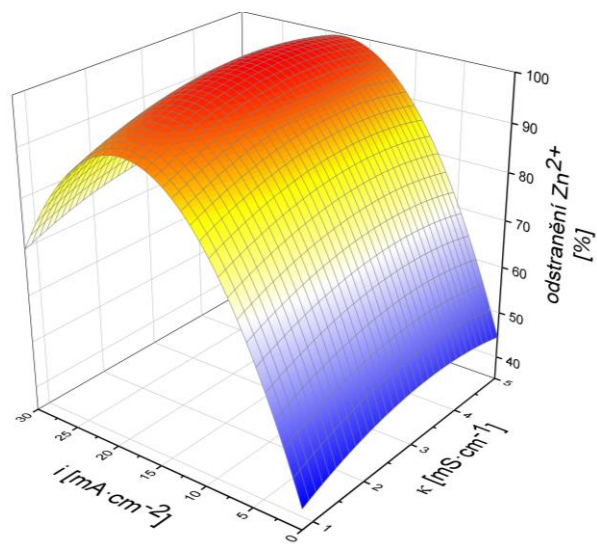
**Obr. 87** Specifická spotřeba elektrické energie, elektroda Cr-Ni vs. Pt,  $t = 5$  hod,  $i = 1,02\text{--}50,03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 0,50\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

### 5.1.5 Elektrochemická depozice pro kombinaci elektrod Ti vs. Pd-Ti

Obr. 88 a a Obr. 89 shrnují účinnost (%) odstranění  $\text{Zn}^{2+}$  po 2 a 5 hodinách experimentů s modelovými vzorky odpadní vody pro kombinaci elektrod Ti vs. Pd-Ti.



**Obr. 88** Procenta odstranění  $\text{Zn}^{2+}$ , elektroda Ti vs. Pd-Ti,  $t = 2$  hod,  $i = 1,03\text{--}25,48 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 1,16\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

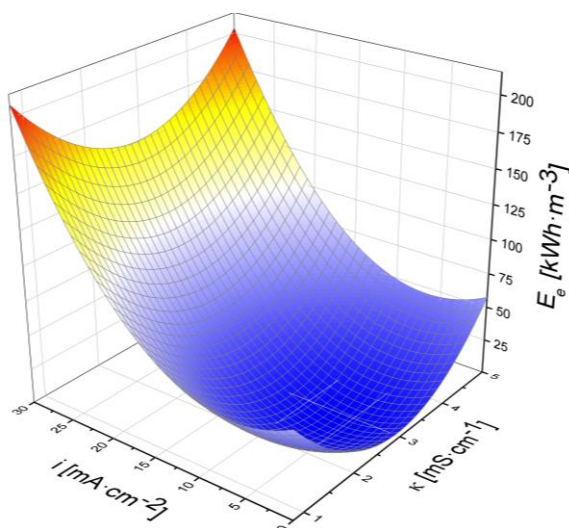


**Obr. 89** Procenta odstranění  $\text{Zn}^{2+}$ , elektroda Ti vs. Pd-Ti,  $t = 5$  hod,  $i = 1,03\text{--}25,48 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 1,16\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

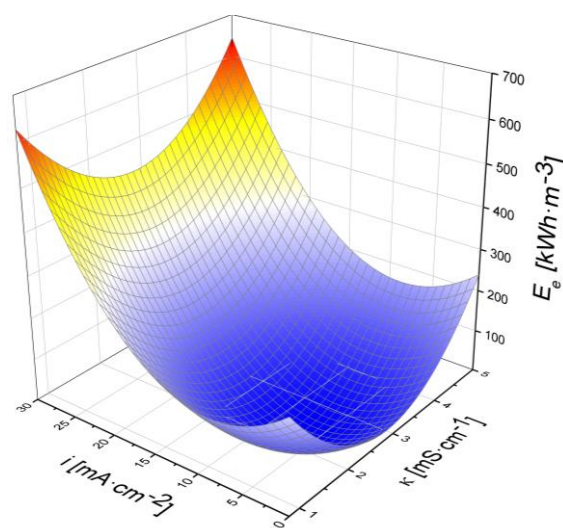


Nejvíce  $\text{Zn}^{2+}$  (83,42 %) bylo po 2 hodinách experimentu odstraněno při  $i = 25,47$  a  $\kappa = 5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  a po 5 hodinách experimentu by při  $i = 25,48$  a  $\kappa = 2,75 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  odstraněno 91,62 %  $\text{Zn}^{2+}$ .

Obr. 90 a Obr. 91 shrnují specifickou spotřebu elektrické energie po 2 a 5 hodinách experimentů s modelovými vzorky odpadní vody pro kombinaci elektrod Ti vs. Pd-Ti.



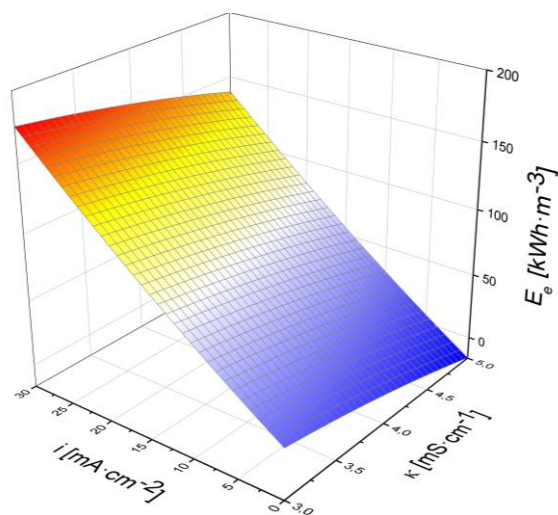
**Obr. 90** Specifická spotřeba elektrické energie, elektroda Ti vs. Pd-Ti,  $t = 2$  hod,  
 $i = 1,03\text{--}25,48 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  
 $\kappa = 1,16\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



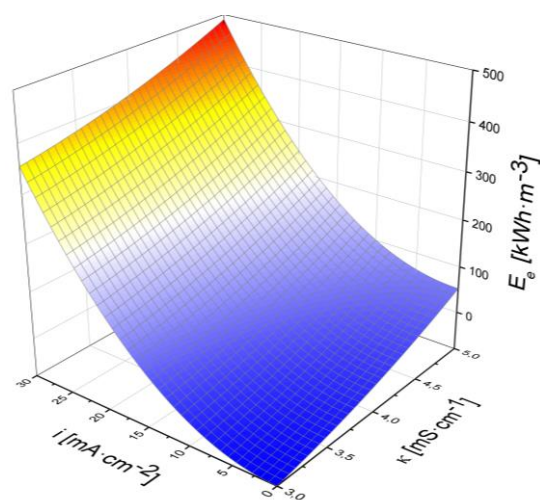
**Obr. 91** Specifická spotřeba elektrické energie, elektroda Ti vs. Pd-Ti,  $t = 5$  hod,  
 $i = 1,03\text{--}25,48 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  
 $\kappa = 1,16\text{--}5,00 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

### 5.1.6 Elektrochemická depozice s reálnými vzorky odpadní vody pro kombinaci elektrod Ti vs. Pt

Obr. 92 a Obr. 93 shrnují specifickou spotřebu elektrické energie po 2 a 5 hodinách experimentů s reálnými vzorky odpadní vody pro kombinaci elektrod Ti vs. Pt.



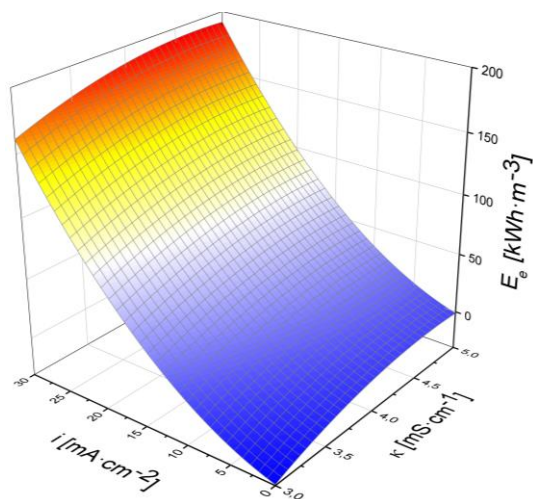
**Obr. 92** Specifická spotřeba elektrické energie-  
reálná OV, elektroda Ti vs. Pt,  $t = 2$  hod,  
 $i = 1,03\text{--}25,44 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  
 $\kappa = 4,43\text{--}4,78 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



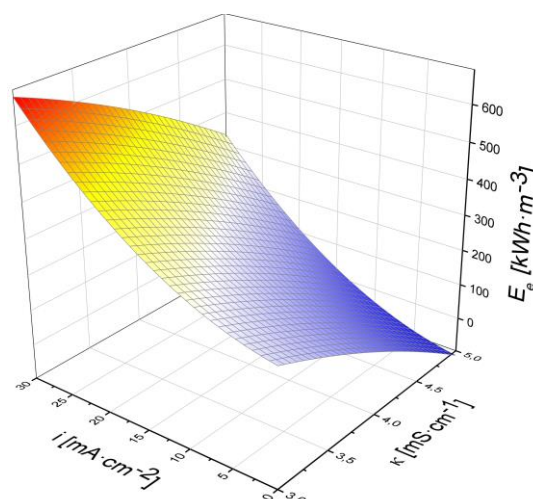
**Obr. 93** Specifická spotřeba elektrické energie-  
reálná OV, elektroda Ti vs. Pt,  $t = 5$  hod,  
 $i = 1,03\text{--}25,44 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  
 $\kappa = 4,43\text{--}4,78 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

### 5.1.7 Elektrochemická depozice s reálnými vzorky odpadní vody pro kombinaci elektrod Cu vs. Pt.

Obr. 94 a Obr. 95 shrnují specifickou spotřebu elektrické energie po 2 a 5 hodinách experimentů s reálnými vzorky odpadní vody pro kombinaci elektrod Cu vs. Pt.



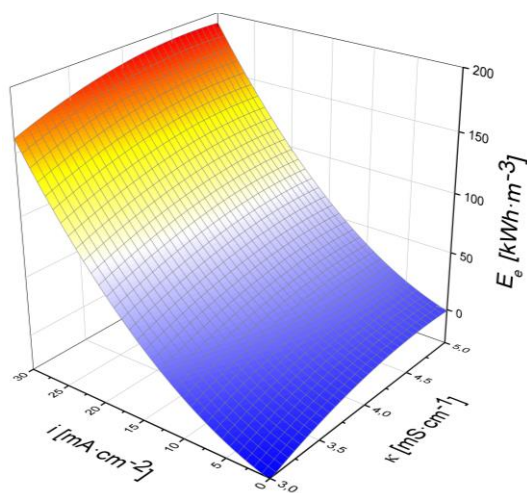
**Obr. 94** Specifická spotřeba elektrické energie-  
reálná OV, elektroda Cu vs. Pt,  $t = 2$  hod,  
 $i = 1,03\text{--}25,49 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  
 $\kappa = 4,26\text{--}4,45 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



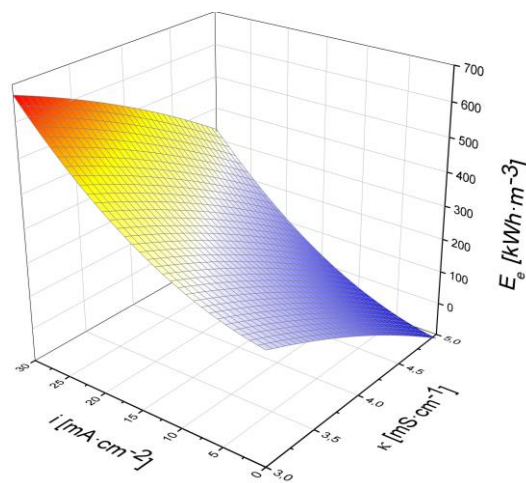
**Obr. 95** Specifická spotřeba elektrické energie-  
reálná OV, elektroda Cu vs. Pt,  $t = 5$  hod,  
 $i = 1,03\text{--}25,49 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  
 $\kappa = 4,26\text{--}4,45 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

### 5.1.8 Elektrochemická depozice s reálnými vzorky odpadní vody pro kombinaci elektrod Cr-Ni vs. Pt.

Obr. 96 a Obr. 97 shrnují specifickou spotřebu elektrické energie po 2 a 5 hodinách experimentů s reálnými vzorky odpadní vody pro kombinaci elektrod Cr-Ni vs. Pt.



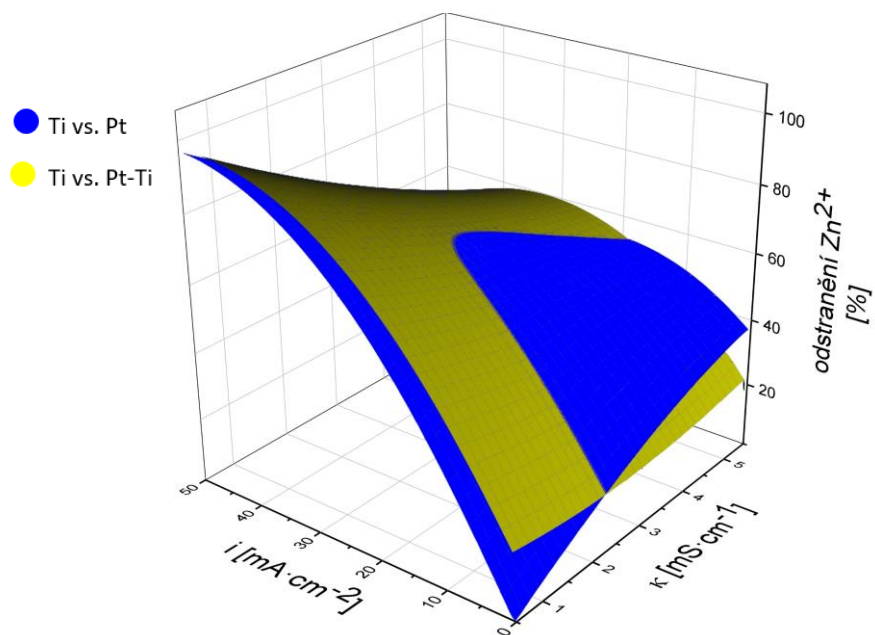
**Obr. 96** Specifická spotřeba elektrické energie-reálná OV, elektroda Cr-Ni vs. Pt,  $t = 2$  hod,  $i = 1,03\text{--}25,50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 3,79\text{--}5,17 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



**Obr. 97** Specifická spotřeba elektrické energie-reálná OV, elektroda Cr-Ni vs. Pt,  $t = 5$  hod,  $i = 1,03\text{--}25,50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 3,79\text{--}5,17 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

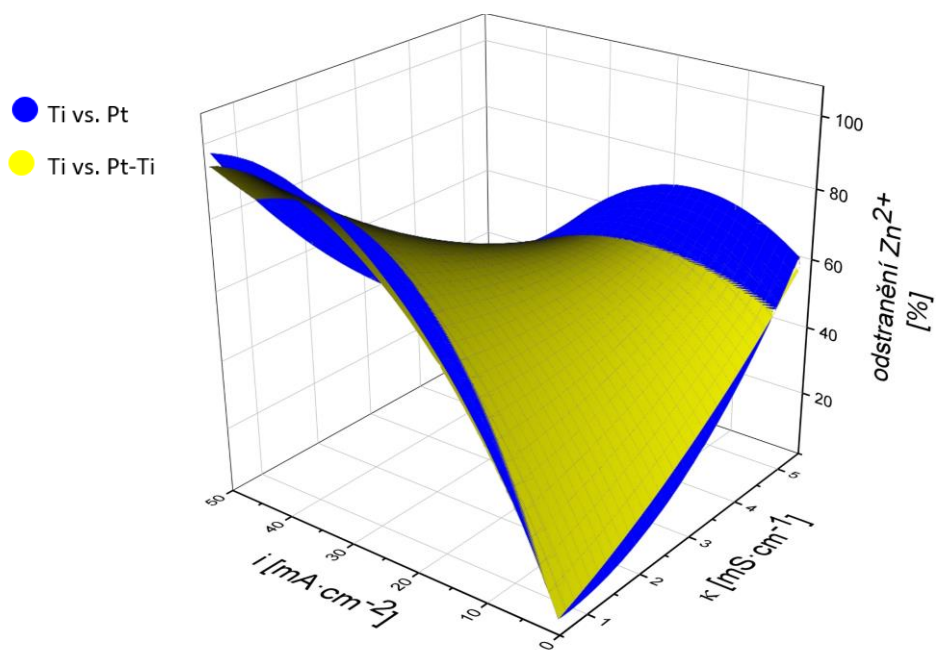
### 5.1.9 Porovnání testování Ti vs. Pt a modifikované Ti vs. Pt-Ti anody pro elektrochemickou depozici s modelovými vzorky odpadní vody

Obr. 98 znázorňuje porovnání Ti vs. Pt a modifikované Ti vs. Pt-Ti anody po 2 hodinách experimentu.



**Obr. 98** Procenta odstranění Zn<sup>2+</sup>, porovnání elektrod Ti vs. Pt a Ti vs. Pt-Ti, t = 2 hod, i = 0,71–50,11 mA·cm<sup>-2</sup>, κ = 0,50–5,10 mS·cm<sup>-1</sup>, T = 25 °C

Obr. 99 znázorňuje porovnání Ti vs. Pt a modifikované Ti vs. Pt-Ti anody po 5 hodinách experimentu.

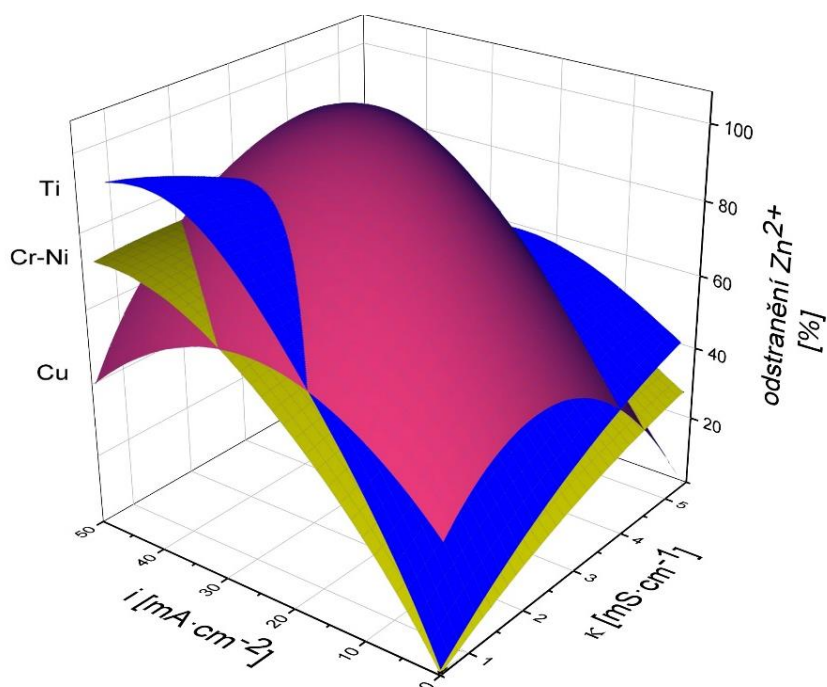


**Obr. 99** Procenta odstranění Zn<sup>2+</sup>, porovnání elektrod Ti vs. Pt a Ti vs. Pt-Ti, t = 5 hod, i = 0,71–50,11 mA·cm<sup>-2</sup>, κ = 0,50–5,10 mS·cm<sup>-1</sup>, T = 25 °C

Z grafu č. 70 a č. 71 vyplývá, že oba dva materiály elektrod dosahují téměř totožných výsledků a lze usoudit, že drahou Pt anodu lze nahradit aplikací mnohem méně finančně náročné modifikované Pt-Ti anody.

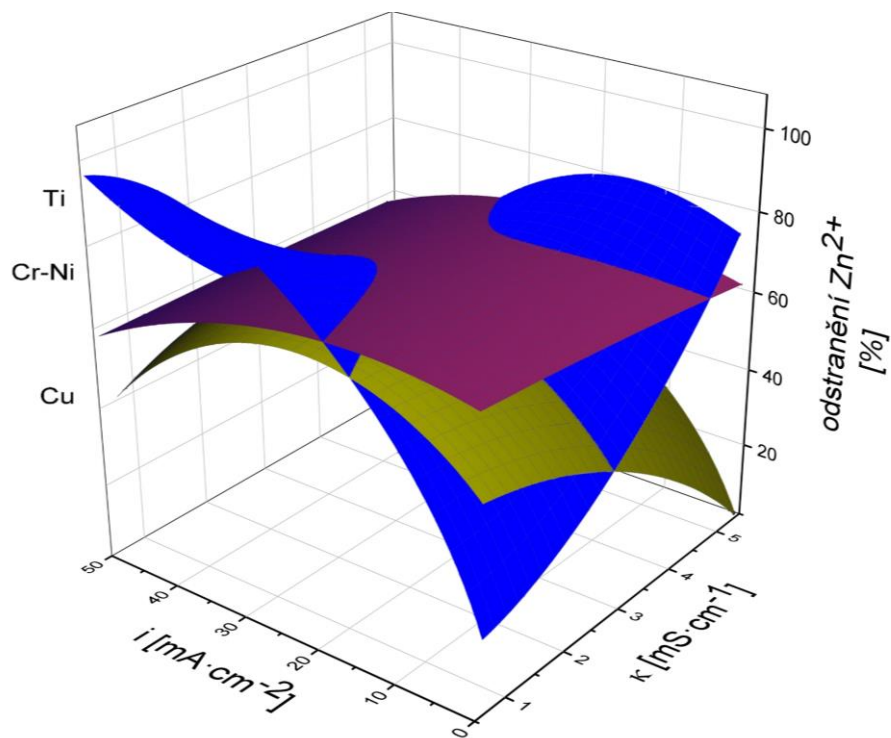
### 5.1.10 Porovnání testování Ti, Cr-Ni a Cu katody pro elektrochemickou depozici s modelovými vzorky odpadní vody

Obr. 100 znázorňuje porovnání Ti, Cr-Ni a Cu katody po 2 hodinách experimentu.



**Obr. 100** Procenta odstranění Zn<sup>2+</sup>, porovnání elektrod Ti, Cr-Ni a Cu, t = 2 hod, i = 0,71–50,05 mA·cm<sup>-2</sup>, κ = 0,50–5,10 mS·cm<sup>-1</sup>, T = 25 °C

Obr. 101 znázorňuje porovnání Ti, Cr-Ni a Cu katody po 5 hodinách experimentu.



**Obr. 101** Procenta odstranění  $Zn^{2+}$ , porovnání elektrod Ti, Cr-Ni a Cu,  $t = 5$  hod,  $i = 0,71-50,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\kappa = 0,50-5,10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

## 5.2 Shrnutí výsledků nanofiltrace

Cílem NF experimentů bylo prověřit schopnost membrán separovat  $Zn^{2+}$  ionty nejprve z modelových roztoků  $ZnSO_4$  a následně testovat i separaci v případě reálných vzorků odpadní průmyslové vody. Nejprve byl sledován vliv zvolených provozních podmínek (koncentrace  $Zn^{2+}$  iontů v nástríku, objemový průtok nástríku, tlakový rozdíl nad a pod membránou a pH) na efektivitu odstranění  $Zn^{2+}$  iontů NF membránou.

Prvním sledovaným parametrem byl vliv koncentrace  $Zn^{2+}$  iontů v nástríku na pozorovanou rejekci. Intenzita toku permeátu odpovídala hodnotám získaným při měření s demineralizovanou vodou. Nepatrný pokles byl zaznamenán pouze při nejvyšší testované koncentraci  $Zn^{2+}$  iontů (viz Obr. 69). Z Tab. 22 vyplývá, že rejekce vyšší než 98 % bylo dosaženo při všech provedených experimentech s výjimkou experimentu s nejnižší koncentrací

$Zn^{2+}$  ( $25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) a nejnižším tlakovým rozdílem (5 bar). Pozorovaná rejekce se zvyšovala se zvyšující se koncentrací  $Zn^{2+}$  iontů v roztoku a rovněž i s rostoucím tlakovým rozdílem. Díky vysoké rejekci a relativně vysokým hodnotám intenzity toku permeátu se při vyšších tlakových rozdílech projevuje více vliv koncentrační polarizace a hodnoty pozorované rejekce začínají s rostoucím tlakovým rozdílem klesat. Nejvyšší hodnoty rejekce (při neupravované hodnotě pH) 98,60 % bylo dosaženo při experimentu s koncentrací  $Zn^{2+}$  iontů  $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ .

Dalším sledovaným důležitým parametrem bylo stanovení závislosti pozorované rejekce na objemovém průtoku nástríku. Z Tab. 23 a 24 vyplývá, že výraznější pokles rejekce je možné zaznamenat až při snížení průtoku nástríku z 6 na  $3 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ . Velmi nízký pokles rejekce byl dosažen při snížení objemového průtoku nástríku z 9 na  $6 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ . S rostoucím tlakovým rozdílem z 10 na 20 bar se však začíná projevovat vliv koncentrační polarizace a změny objemového průtoku nástríku na pozorovanou rejekci jsou výraznější.

Posledním sledovaným parametrem, který byl zvolen při experimentech s modelovými roztoky  $ZnSO_4$ , bylo určení závislosti pozorované rejekce na hodnotě pH. Tab. 25 shrnuje dosažené hodnoty rejekcí pro všechny zvolené hodnoty pH. Nejvyšší rejekce (99,29 %) bylo dosaženo při pH 3 a naopak nejnižší hodnota rejekce (98,20 %) byla stanovena při hodnotě pH 5. Přesto se i v tomto případě jednalo o velmi vysokou hodnotu rejekce, tj. ionty  $Zn^{2+}$  je možné efektivně separovat pomocí NF membrány. Pokles rejekce při vyšší hodnotě pH byl způsoben tím, že uváděná hodnota pH je již blízko k isoelektrickému bodu membrány (testovaná membrána vykazuje svůj isoelektrický bod při pH 4,1 [45]). Pod touto hodnotou (experiment při pH 3) je membrána kladně nabitá a vyšší hodnoty rejekce je dosahováno v důsledku elektrostatických odpuzivých sil. Při nižším pH byla rovněž určena vyšší koncentrace  $Zn^{2+}$  iontů v nástríku, která byla způsobena odpařováním nástríku v průběhu dlouhé doby trvání experimentu, a proto docházelo k jeho postupnému zkoncentrování. Tento jev mohl také částečně zapříčinit vyšší hodnoty rejekcí (viz kapitola 4.11.2), i když se předpokládá, že tento vliv není významný. Naopak při hodnotě pH 6,5 nese membrána záporný náboj a rejekce se může také zvyšovat vlivem elektrického náboje aniontu  $SO_4^{2-}$ . Toto je zřejmé z porovnání výsledků získaných pro hodnoty pH 5 a 6,5.

Z Tab. 26 vyplývá vysoká schopnost testované membrány AFC 40 účinně separovat  $Zn^{2+}$  i z reálného vzorku odpadní průmyslové vody. Při všech provedených experimentech (při aplikování různých tlakových rozdílů), byly hodnoty rejekce vyšší než 98 %. Z uvedeného rozdílu koncentrací  $Zn^{2+}$  iontů v nástríku (viz Tab. 26) je patrné, že docházelo k jeho odparu a zkoncentrování, což bylo opět zapříčiněno dlouhou dobou trvání experimentů.

V závěrečné fázi uvedených membránových experimentů byly určeny intenzity toku demineralizované vody, které byly následně porovnávány s intenzitami toku při separaci reálného vzorku. Ze získaných hodnot (viz Tab. 27) je zřejmé, že docházelo k postupnému zanášení membrány (předmětem tohoto výzkumu však již nebylo další testování membrán za účelem zjištění, zda se jedná o zanášení reverzibilní, resp. ireverzibilní). Pro reálné aplikace by bylo určitě vhodné zvolit vhodnější způsob předúpravy reálného vzorku (např. použití MF membrány s velikostí pórů 0,1  $\mu\text{m}$  místo 0,7  $\mu\text{m}$ ) a také účinnou a jednoduchou metodu následného čištění membrán.

Celkově je však možné konstatovat, že testovaná nanofiltrační membrána AFC 40 je vhodná pro separaci  $\text{Zn}^{2+}$  iontů z vodných roztoků. Membrána dosahuje vysokých hodnot jak intenzity toku permeátu, tak i rejekcí, při zvolených provozních podmínkách. V průběhu všech experimentů byla určena rejekce vyšší než 98 % (kromě experimentu s nejnižší koncentrací  $\text{Zn}^{2+}$  a hodnotou tlakového rozdílu). Rejekce se rovněž snižuje spolu s klesající koncentrací iontů  $\text{Zn}^{2+}$  v nástríku. Pozorovaná rejekce závisí rovněž na objemovém průtoku nástríku. Při nejvyšším objemovém průtoku nástríku ( $9 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ ) a tlakovém rozdílu 10 bar bylo dosaženo nejvyšší rejekce 98,66 %. Celkově nejvyšší hodnota rejekce 99,29 % byla určena při hodnotě pH 3. Experiment s reálným vzorkem odpadní průmyslové vody potvrdil fakt, že zvolená membrána AFC 40 je vhodná pro separaci  $\text{Zn}^{2+}$  z odpadních vod (hodnoty rejekcí dosahují hodnot vyšších než 98 %).



## 6 ZÁVĚR

V souladu se zaměřením a cíli předložené disertace byly v předchozích kapitolách prezentovány a shrnuty výsledky jak galvanostatické, tak nanofiltrací separace zinku ze sledovaných roztoků  $\text{ZnSO}_4$ . V případě elektrochemie se získané poznatky opíraly o přerušování elektrolýzy a sběr dat v pravidelných (hodinových) intervalech po dobu 5 hodin, jejich tabelování a vyhodnocení. Experimentální uspořádání zahrnovalo postupně především následující zvolené kombinace elektrod, označované vždy v pořadí katoda vs. anoda: Ti vs. Pt; Ti vs. Pt-Ti (tj. Pt-film na Ti); Cu vs. Pt; Cr-Ni (ocel) vs. Pt a dále informativně a v omezeném rozsahu též kombinace Zn-Fe vs. Pt; C (grafit) vs. Pt a Ti vs. Au-Ti (tj. Au-film na Ti). Základ experimentů tvořila galvanostatická měření. Při nich byly udržovány postupně se zvyšující proudové hustoty  $i$  a vždy za dané konstantní hodnoty  $i$  sledovány klesající pH, mírně rostoucí hodnoty (podle potřeby i upravené)  $\kappa$  a především výrazně klesající koncentrace  $c \text{Zn}^{2+}$ , korelující naopak s rostoucí hmotností vyloučeného Zn. Z odečtených hodnot elektrických veličin byla současně určována i elektrolytická náročnost elektrolýzy. Z vynesných 2D a posléze i 3D diagramů vyplývalo, že účinnost separace zinku za vhodných experimentálních parametrů byla mezi 65 % a 90 %, výjimečně i nad 90 %. K separaci zinku docházelo sice na všech katodách, nejlepších výsledků však bylo dosaženo na katodách Ti, Cu a Cr-Ni (ocel). Mezi určitá omezení patřilo uvolňování grafitových částic do roztoku v případě C (grafit), zvyšující se obsah rozpuštěného Cr zejména v případě Cr-Ni (ocel) použité i jako anody a dále odlupování vyloučeného Zn při proudových hustotách okolo  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a vyšších. To však principiální využitelnost elektrolýzy pro odstraňování Zn s možností jeho následné recyklace zjevně zásadně neomezuje, vzhledem k popsáním příznivým výsledkům na jiných elektrodách.

Velmi dobré výsledky separace  $\text{Zn}^{2+}$  byly dosaženy i s využitím nanofiltrace NF s membránou AFC 40. Ve většině případů byla rejekce vyšší než 98 %, s nejvyššími hodnotami dokonce nad 99 % (při pH 3). S ohledem na další praktické aspekty využití NF-membrán, na možnost jejich postupného zanášení, možnost separace pouze iontů  $\text{Zn}^{2+}$  a nikoliv přímo recyklovatelného kovového Zn apod. jeví se zde jako optimální využitelnost NF především v roli dočišťovacího procesu.

Ukázalo se, že se oba způsoby separace  $\text{Zn}^{2+}$  (např. elektrochemický a následný NF) mohou efektivně vzájemně doplňovat.

## 7 LITERATURA

- 1 ČESKÁ INFORMAČNÍ AGENTURA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. IRZ: *Vyhledávání úniků a přenosů látek* [online]. 2018 [cit. 2018-04-24]. Dostupné z: <<https://portal.cenia.cz/irz/unikyPrenosy.jsp>>
- 2 ZENKNER, Petr. S vytěžením největšího dolu vystřelily ceny zinku vzhůru. Oproti loňsku je dražší o 60 procent. *Hospodářské noviny* [online]. 15. 11. 2016 [cit. 2018-10-20]. Dostupné z: <<https://byznys.ihned.cz/c1-65519930-s-vytezenim-nejvetsiho-dolu-vystrelily-ceny-zinku-vzhuru-na-burze-se-prodava-o-60-procent-draz-nez-loni>>
- 3 W4T s.r.o. Cena zinku roste v reakci na pokračující snižování celosvětové produkce. *W4T.CZ: BYZNYS FINANCE EKONOMIKA* [online]. 27.02.2017 [cit. 2018-10-20]. Dostupné z: <<https://www.w4t.cz/cena-zinku-roste-v-reakci-na-pokracujici-snizovani-celosvetove-produkce-43888>>
- 4 Wiegel Verwaltung GmbH & Co KG. Cena zinku roste v reakci na pokračující snižování celosvětové produkce. *WIEGEL: ŽÁROVÉ ZINKOVÁNÍ PRÁŠKOVÉ LAKOVÁNÍ* [online]. září 2018 [cit. 2018-10-20]. Dostupné z: <<http://cz.wiegel.de/cena-zinku>>
- 5 PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. Vyd. 4. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999. 373 s. ISBN 80-7080-340-1.
- 6 WINAND, René. Electrodeposition of Zinc and Zinc Alloys. *Modern Electroplating*. Vyd. 5. Hoboken, NJ, USA, 2010. s. 285-307. ISBN 9780470602638.
- 7 TOMÁŠ LOUČKA a PAVEL JANOŠ. Vypovídací schopnost diagramů potenciál – pH a speciace iontů. *Chemické listy*. 2014, 108(7), 677-681.
- 8 FORMÁNEK, Jiří., J. JANDOVÁ a J. SÍS. Přehled hydrometalurgických technologií pro získávání Zn a Mn z odpadních alkalických a zinko-chloridiových Zn/MnO<sub>2</sub> baterií. *Chemické listy*. 2012, 106, 350-356.
- 9 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.
- 10 Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. Částka 24. 2015.
- 11 ČSN 75 7143: Jakost vod. Jakost vody pro závlahu. (1. 3. 1992).

- 12 ČSN 75 7221: Jakost vod – Klasifikace jakosti povrchových vod. (1. 10. 1998).
- 13 BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. 2011, 4(4), 361-377.
- 14 KOČANOVÁ, Veronika a L. DUŠEK. Tradiční a elektrochemické technologie separace Cu, Pb, Zn a Cd z odpadních vod. *Chemické listy*. 2016, 110, 554-562.
- 15 KAVÁLEK, Ondřej. *Vytváření tenkých vrstev elektrochemickými metodami*, Brno 2015. 19s. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- 16 ALEBRAHIM, F. Meshaal et al. Practical study on the electrochemical simultaneous removal of copper and zinc from simulated binary metallic industrial wastewater using a packed-bed cathode. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2017, 26(2), 225–234.
- 17 PAIDAR, Martin et al. Application of a Three-Dimensional Electrode to the Electrochemical Removal of Copper and Zinc Ions from Diluted Solutions. *Water Environment Research*. 2000, 72(5), 618-625.
- 18 BOUZEK, Karel. *Elektrochemické inženýrství*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999. 158 s. ISBN 80-7080-368-1.
- 19 AL-SHANNAG, Mohammad et al. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. *Chemical Engineering Journal*. 2015, (260), 749–756.
- 20 DUNDÁLEK, Jan et al. Zinc electrodeposition from flowing alkaline zincate solutions: Role of hydrogen evolution reaction. *Journal of Power Sources*. 2017, (372), 221-226.
- 21 ÚSTAV CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ, VŠCHT PRAHA. *Laboratoře z chemického inženýrství: Elektrodialýza* [online]. 2018 [cit. 2018-11-25]. Dostupné z: <<http://uchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/labchi/E.pdf>>
- 22 ANNÉ, G., B. NEIRINCK, K. VANMEENSEL, O. VAN DER BIEST a J. VLEUGELS. Origin of the Potential Drop Over the Deposit During Electrophoretic Deposition. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006, 89(3), 823–828.
- 23 KANANI, Nasser. Chapter 3 - Electrolytes for the Deposition of Metal Coatings. *Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice*. Vyd. 1. Elsevier, Oxford, UK, 2004. s. 55-85. ISBN 978-1-85617-451-0.

- 24 LOTO, Cleophas. Electrodeposition of Zinc from Acid Based Solutions: A Review and Experimental Study. *Asian Journal of Applied Sciences*. 2012, 5(6), 314-326.
- 25 NOVOTNÝ, Ladislav, Obecná aplikovaná elektrochemie. *Výukové materiály*. Univerzita Pardubice, 2018.
- 26 KORYTA, Jiří a J. Dvořák. *Principles of electrochemistry*. 1. Vyd. John Wiley and Sons, New York, USA, 1987. s. 447. ISBN 0471912115.
- 27 ISSABAYEVA, Gulnaziya, M. K. AROUA a N. M. SULAIMAN. Electrodeposition of copper and lead on palm shell activated carbon in a flow-through electrolytic cell. *Desalination*. 2006, 194(1-3), 192-201.
- 28 VOGLAR, David a D. LESTAN. Electrochemical treatment of spent solution after EDTA-based soil washing. *Water Research*. 2012, 46(6), 1999-2008.
- 29 CHIN, Der-Tau. Metal recovery from wastewater with an electrochemical method. *Chemical Engineering Education*. 2002, 36(2), 144-155.
- 30 KAVITHA, C. et. al. Deposition of zinc–zinc phosphate composite coatings on aluminium by cathodic electrochemical treatment. *Surface and Coatings Technology*. 2014, 258(15), 539-548.
- 31 BAHADORMANESH, Behrouz et. al. Electrodeposition of nanocrystalline Zn/Ni multilayer coatings from single bath: Influences of deposition current densities and number of layers on characteristics of deposits. *Applied Surface Science*. 2017, 404(15), 101-109.
- 32 LOUKIL, Noureddine a M. FEKI. Zn–Mn alloy coatings from acidic chloride bath: Effect of deposition conditions on the Zn–Mn electrodeposition-morphological and structural characterization. *Applied Surface Science*. 2017, 410(15), 574-584.
- 33 BERCHMANS, John L. et. al. Removal of zinc from effluents by electrodeposition. *Bulletin of Electrochemistry*. 1990, 06(04), 467-468.
- 34 STRATHMANN, H. Membrane separation processes. *Journal of Membrane Science*. 1981, 9(1-2), 121-189.
- 35 CAROLIN, C. F., P. S. KUMAR, A. SARAVANAN, G. J. JOSHIBA a M. NAUSHAD. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017, 5(3), 2782-2799.

- 36 PALATÝ, Zdeněk. (editor). *Membránové procesy*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická. 2012. 296 s. ISBN 978-80-7080-808-5.
- 37 MIKULÁŠEK, Petr a kol. *Tlakové membránové procesy*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická. 2013. 260 s. ISBN 978-80-7080-862-7.
- 38 DE HAAN, André B. a H. BOSCH. *Industrial Separation Processes: Fundamentals*. Vyd. 1. Berlín: De Gruyter. 2013. 382 s. ISBN 978-3-11-030672-9.
- 39 VOGEL, Henry C. a C. L. TODARO. (editoři). *Fermentation and Biochemical Engineering Handbook: Principles, Process Design, and Equipment*. Vyd. 2. New Jersey: Noyes Publications. 1997. 828 s. ISBN 0-8155-1407-7.
- 40 CHEREMISINOFF, Nicholas P. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*. Vyd. 2. Boston: Butterworth-Heinemann. 2002. s. 576. ISBN 0-7506-7498-9.
- 41 ČESKÁ MEMBRÁNOVÁ PLATFORMA: Membránové procesy. *Tlakové membránové procesy* [online]. 2016 [cit. 2017-08-24]. Dostupné z: <<http://www.czemp.cz/cs/membranove-procesy/tlakove-membranove-procesy>
- 42 SCHÄFER, A. I., A. G. FANE a T. D. WAITE. *Nanofiltration – Principles and Applications*. Vyd. 1. Oxford: Elsevier. 2005. s. 620. ISBN 1856174050.
- 43 VANÝSEK, Petr. Ionic Conductivity and Diffusion at Infinite Dilution *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 84th ed. D.R. Lide, Ed., CRC Press, Boca Raton, PL. 2005, 77-79.
- 44 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: National Service Center for Environmental Publications (NSCEP). *Membrane Filtration Guidance Manual November 2005* [online]. 2005 [cit. 2017-08-24]. Dostupné z: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/901V0500.txt?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=2000%20Thru%202005&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&UseQField=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A%5CZYFILES%5CINDEX%20DATA%5C00THRU05%5CTXT%5C0000012%5C901V0500.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h%7C&MaximumDocuments=1&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x150y150g16/i425&Display=hpfr&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActionS&BackDesc=Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=37>>

- 45 GHERASIM, Cristina V, K. HANCKOVÁ, J. PALARČÍK a P. MIKULÁŠEK. Investigation of cobalt (II) retention from aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane. *Journal of Membrane Science*. 2015, 490, 46–56.
- 46 MOHAMMAD, A. W., Y. H. TEOW, W. L. ANG, Y. T. CHUNG, D. L. OATLEY-RADCLIFFE a N. HILAL. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination*. 2015, 356, 226-254.
- 47 HILAL, N., H. AL-ZOUBY, N. A. DARWISH, A. W. MOHAMMA a M. ABU ARABI. A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy. *Desalination*. 2004, 170(3), 281-308.
- 48 CONLON, William J. a S. A. MC CLELLAN. Membrane Softening: A Treatment Process Comes of Age. *Journal - American Water Works Association*. 1989, 81(11), 47-51.
- 49 PŘIDAL, Jaroslav. Separační membrány a jejich průmyslové použití - dnešní trendy a vybrané moderní aplikace. *Chemické Listy*. 1999, 93, 432 – 440.
- 50 MOU, Paul a S. D. JONS. Chemistry and fabrication of polymeric nanofiltration membranes: A review. *Polymer*. 2016, 103, 417-456.
- 51 FANE, A. G., C. Y. TANG a R. WANG. 4.11 Membrane Technology for Water: Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration, and Reverse Osmosis. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, from Treatise on Water Science*. 2011, 4, 301–335.
- 52 BAKER, R. W. Membrane separation. *Encyclopedia of Separation Science*. 2000, 189-210.
- 53 WAN, Chun Feng, T. YANG, G. G. LIPSCOMB, D. J. STOOKEY a T.-S. CHUNG. Design and fabrication of hollow fiber membrane modules. *Journal of Membrane Science*. 2017, 538, 96-107.
- 54 SOARES, M. D. C. V. et al. Removal of lead, cadmium and zinc from industrial effluents using nanofiltration and reverse osmosis membranes. *In: XIII International Conference on Heavy Metals in the Environment. Rio de Janeiro, Brasil. 5.-9. June 2005*. 1-4 s. ISBN 85 7227 212 7.

- 55 GHERASIM, Cristina V. a P. MIKULÁŠEK. Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions, from aqueous solutions by nanofiltration. *Desalination*. 2014, 343, 67-74.
- 56 GHERASIM, Cristina V., J. CUHORKA a P. MIKULÁŠEK. Analysis of lead(II) retention from single salt and Binary aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane: Experimental results and modelling. *Journal of Membrane Science*. 2013, 436, 132-144.
- 57 KOČANOVÁ, Veronika, J. CUHORKA, L. DUŠEK a P. MIKULÁŠEK. Application of nanofiltration for removal of zinc from industrial wastewater. *Desalination and Water Treatment*. 2017, 75, 342-347.
- 58 FRARÉS, N. B., S. TAHA a G. DORANGE. Influence of the operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration. *Desalination*. 2005, 85(1-3), 245–253.
- 59 BELKHOUCHE, N. E., M. A. DIDI, S. TAHA a N. B. FARÉS. Zinc rejection from leachate solutions of industrial solid waste — effects of pressure and concentration on nanofiltration membrane performance. *Desalination*. 2009, 239(1-3), 58–65.
- 60 SALIH, M. H. a A. F. AL.-ALAWY. Mathematical Modelling of Zinc Removal from Wastewater by Using Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes. *International Journal of Science and Research*. 2018, 7(1), 45-52.
- 61 ALI, Sharafat et al. Efficient removal of zinc from water and wastewater effluents by hydroxylated and carboxylated carbon nanotube membranes: Behaviors and mechanisms of dynamic filtration. *Journal of Hazardous Materials*. 2019, 365 (5), 64-73.
- 62 ALI, Sharafat et al. Ar/O<sub>2</sub> plasma treatment of carbon nanotube membranes for enhanced removal of zinc from water and wastewater: A dynamic sorption-filtration process. *Science of The Total Environment*. 2019, 10(655), 1270-1278.
- 63 USMAN FARID, M. et al. Increased adsorption of aqueous zinc species by Ar/O<sub>2</sub> plasma-treated carbon nanotubes immobilized in hollow-fiber ultrafiltration membrane. *Chemical Engineering Journal*. 2017, 325(1), 239-248.
- 64 LAN, Jun et al. Combined microbial desalination and chemical-production cell with Fenton process for treatment of electroplating wastewater nanofiltration concentrate. *Chemical Engineering Journal*. 2019, 359(1), 1139-1149.

- 65 JIN, Qiang. Simple method for improving efficiency of nickel-zinc electroplating rinsing wastewater on-line resource membrane method closed system. Patentový spis CN 106215708 A 20161214. 2016.
- 66 LI, Xiaosheng et al. Concentration and separation of wastewater nanofiltration from tailings of Sexing Copper Mine. *Nonferrous Metals Science and Engineering*. 2014, 5(5), 130-134.
- 67 CHEN, Zhiming et al. A kind of lead and zinc smelting wastewater treatment method. Patentový spis CN 106007074 A 20161012. 2016.
- 68 GOLESTANI, H. A. et al. Treatment of welding electrode manufacturing plant wastewater using coagulation/flocculation-nanofiltration as a hybrid process. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2011, 28(1),73-79.
- 69 MING, Ling a M. ZHANG. NF process treating Pb and zinc industrial wastewater for reusing. *Technology of Water Treatment*. 2010, 36(1), 110-113.
- 70 ZHANG, Mingfa et al. Membrane separation process for treating wastewater from lead-zinc smelting by heavy metal precipitation, cooling, multimedia filtration and ultrafiltration as pretreatment and nanofiltration and enhanced coagulation with high reuse rate. Patentový spis CN 101492214 A 20090729. 2009.
- 71 GONZÁLEZ-MUÑOZ, M. J. et al. Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration. *Desalination*. 2006, 200, 742–744.
- 72 RAVANDI, S.A.H. et al. Optimization of the Parameters Involved in the Removal of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) Ions from Aqueous Solutions using Nanofibrous Membrane of Sulfonated Poly (Ethylene Terephthalate). *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*. 2015, 4(2), 103-112.
- 73 NAÏMA, B. F. et al. pH and temperature effect on transport parameters of Zn retention by NF membrane. *Asian Journal of Water, Environment and Pollution*. 2010, 7(3), 77-83.
- 74 XU, Pei et. al. Fouling of nanofiltration and reverse osmosis membranes during municipal wastewater reclamation: Membrane autopsy results from pilot-scale investigations. *Journal of Membrane Science*. 2010, 353(1-2), 111-121.



- 75 THONG, Zhiwei et. al. Novel Nanofiltration Membranes Consisting of a Sulfonated Pentablock Copolymer Rejection Layer for Heavy Metal Removal. *Environmental Science & Technology*. 2014, 48(23), 13880-13887.
- 76 WANG, Ling et. al. Advanced treatment of electroplating wastewater by nanofiltration membrane technology. *Applied Mechanics and Materials*. 2013, 378. 318-321.
- 77 FU, Fenglian a Q. WANG. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. 2011, 92(3), 407-418.
- 78 TOŠENOVSKÝ, Josef. *Plánování experimentů*. Vyd. 1. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2012. 230 s. ISBN 978-80-248-2592-2.
- 79 SKOPAL, František. *Formulace fyzikálně-chemických problémů*, Pardubice: Univerzita Pardubice. 2015. 143 s. ISBN 978-80-7395-904-3.
- 80 MENČÍK, Jaroslav. *Úvod do experimentální analýzy*, Pardubice, Univerzita Pardubice. 2017. 142 s. ISBN 978-80-7560-067-7.
- 81 ASFARAM, Arash et al. Magnetic nanoparticle based dispersive micro-solid-phase extraction for the determination of malachite green in water samples: optimized experimental design. *New Journal of Chemistry*. 2015, 39(12), 9813-9823.
- 82 ASFARAM, Arash et al. Ternary dye adsorption onto MnO<sub>2</sub> nanoparticle-loaded activated carbon: derivative spectrophotometry and modeling. *RSC Advances*. 2015, 5(88), 72300–72320.
- 83 GHAEDI, Mehrorang et al. A hybrid model of support vector regression with genetic algorithm for forecasting adsorption of malachite green onto multi-walled carbon nanotubes: central composite design optimization. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016, 18(19), 13310-13321.
- 84 HOLEC, Tomáš, *Plánovaný experiment*, Brno 2016. 72s. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Ing. Josef Bednář, Ph.D.
- 85 ČERNOHORSKÝ, Tomáš a Pavel JANDERA. *Atomová spektroskopie*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1997. ISBN 80-7194-114-X.
- 86 ČSN EN 1484 (757515) Jakost vod - Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) a rozpuštěného organického uhlíku (DOC). (1. 8. 1998).

- 87 POTTER, B B. a J. C. WIMSATT. METHOD 415.3 – Measurement of Total Organic Carbon, Dissolved Organic Carbon and Specific UV absorbance at 254 nm in source water and drinking water. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 2005.
- 88 METHOD 9060A – TOTAL ORGANIC CARBON, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 2004.
- 89 KNOTEK, Petr a L. TICHÝ, L. Atomic force microscopy and atomic force acoustic microscopy characterization of photo-induced changes in some Ge-As-S amorphous films. *Thin Solid Films*. 2009, 517, 1837-1840.
- 90 KNOTEK, Petr et al. Ageing of  $\text{Ge}_{24.9}\text{Sb}_{11.6}\text{S}_{63.5}$  thin films under various conditions. *Materials Chemistry and Physics*. 2017, 195, 236-246.
- 91 NOVOTNÝ, Ladislav. *Doktorská disertační práce*, Praha 1998. ÚFCH J. Heyrovského AV ČR.
- 92 NOVOTNÝ, Ladislav, J. OPRŠAL, R. PETRÁŇKOVÁ, A. KUBUTEY, M. POUZAR a P. LANGÁŠEK. Characterization of the Kinetics of Silver Nanoparticles Agglomeration and their Toxicity to Fish Embryos. *Analytical Letters*. 2016, 49(1), 152-160.
- 93 NOVOTNÝ, Ladislav, A. KUBUTEY a K. HRDÁ. Tentative assessment of the agglomeration kinetics of waste nanoparticles based on its partial similarity to the electrosorption processes. *Waste Forum*. 2018, 2, 124-131.

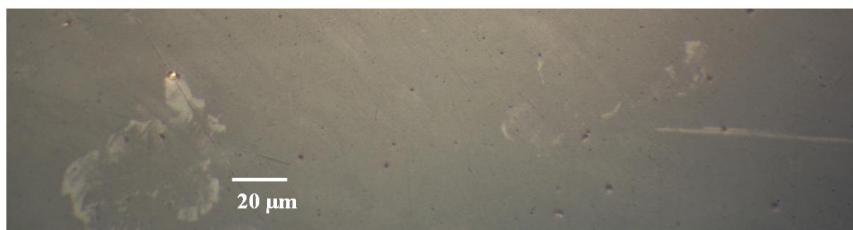
## 8 PŘÍLOHY

### Příloha A – Použité elektrody

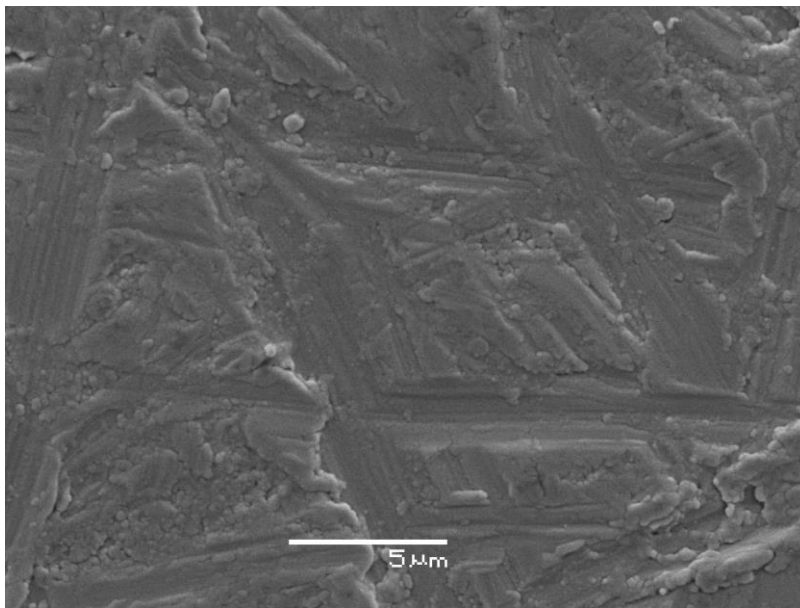
*Platinová anoda*



*Platinová anoda (4x zvětšeno)*



*Modifikovaná anoda (Pd-Ti, 5 000 krát zvětšeno) – před experimenty*



*Modifikovaná anoda (Pd-Ti) – před experimenty*



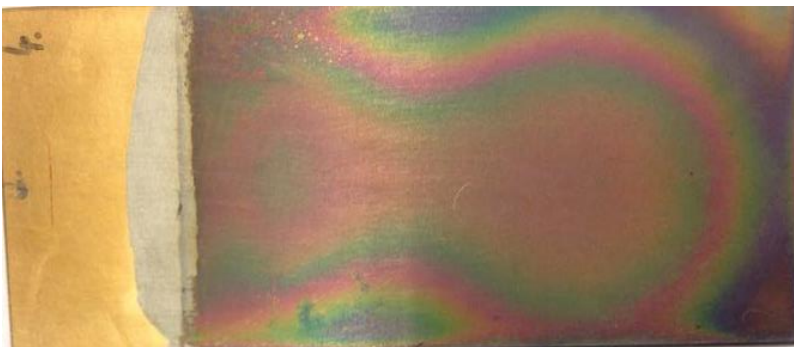
*Modifikovaná anoda (Pd-Ti) – po experimentech*



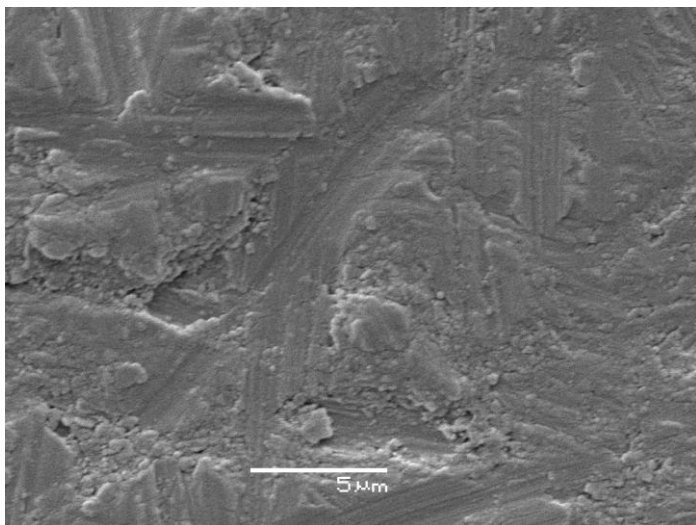
*Modifikovaná anoda (Au-Ti) – před experimenty*



*Modifikovaná anoda (Au-Ti) – po experimentech*



*Modifikovaná anoda (Pt-Ti, 5 000 krát zvětšeno) – před experimenty*



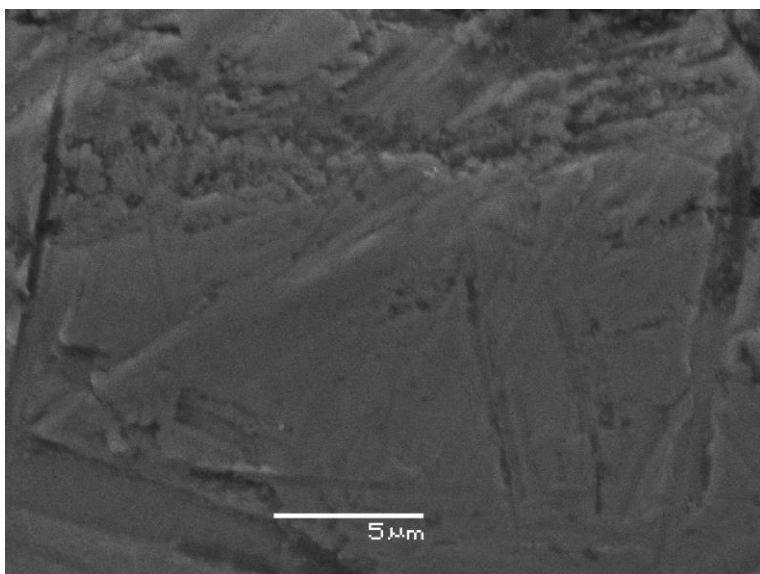
*Modifikovaná anoda (Pt-Ti) – před experimenty*



*Modifikovaná anoda (Pt-Ti) – po experimentech*



*Titanová katoda (5 000 krát zvětšeno) – před experimenty*



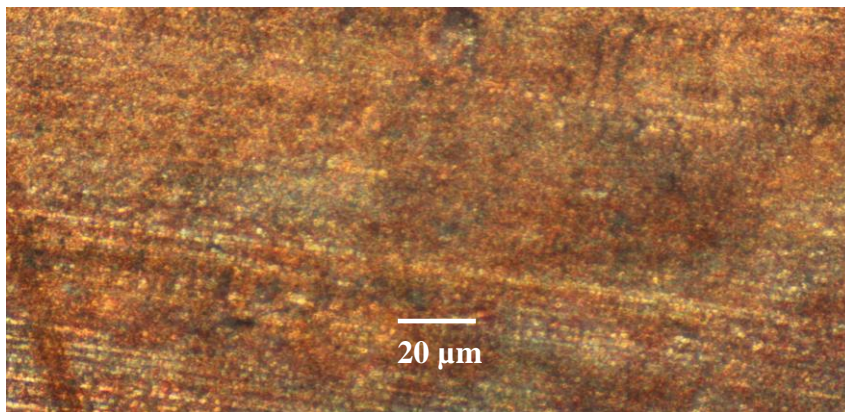
*Titanová katoda – před experimenty*



*Titanová katoda – po experimentech*



*Měděná katoda (6 krát zvětšeno) – před experimenty*



*Měděná katoda – po experimentech*



*Měděná katoda se zinkovým povlakem –  $t=5$  hod,  $K_{to}=5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $i_{prim.}=25,50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$*





*Zn-Fe katoda – před experimenty*



*Zn-Fe katoda se zinkovým povlakem –  $t=5$  hod,  $K_{to}=2,75 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $i_{prům.}=25,49 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$*







Elektrodepozice s kombinací elektrod Ti vs. Pd-Ti

t [h]	pH	$\kappa$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta t$ [h]	i [mA·cm <sup>-2</sup> ]	I [A]	U [V]	P [W]	Q [C]	E <sub>a</sub> [kWh·m <sup>-3</sup> ]	$\eta_i$ [-]	m elektroda [g]	$\Delta Zn^{2+}$ gravimetricky [mg]	$\Delta Zn^{2+}$ celkem gravimetricky [mg]	V <sub>el</sub> [ml]	c Zn <sup>2+</sup> [mg·L <sup>-1</sup> ]	c <sub>sys</sub> Zn <sup>2+</sup> [mg·L <sup>-1</sup> ]	c <sub>el</sub> Zn <sup>2+</sup> [mg·L <sup>-1</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> po vyloučení v 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mg·V <sub>massol</sub> <sup>-1</sup> ]	Regenerace Zn <sup>2+</sup> [%]
0	6,50	2,75	0,00	25,49	0,938	13,70	12,851	0,00	0,00	0,0000	18,9066	0,00	0,00	250,00	0,00	100	-	-	-
1	3,82	2,86	1,00	25,52	0,939	13,40	12,583	3378,60	50,33	0,0104	18,9185	11,90	11,90	250,00	47,60	52,40	-	-	-
2	3,11	2,90	1,00	25,49	0,938	12,20	11,444	3378,60	45,77	0,0078	18,9274	8,90	20,80	250,00	83,20	16,80	29,088	-	-
3	2,97	2,96	1,00	25,49	0,938	13,20	12,382	3376,80	50,33	0,0010	18,9285	1,10	21,90	246,00	89,02	10,98	-	-	-
4	2,51	3,10	1,00	25,43	0,936	12,50	11,700	3373,20	47,56	0,0011	18,9298	1,30	23,20	246,00	94,31	5,69	-	-	-
5	2,35	3,24	1,00	25,49	0,938	12,30	11,537	3373,20	48,07	0,0006	18,9305	0,70	23,90	240,00	99,58	0,42	8,382	21,97	76,10
0	6,35	1,16	0,00	8,21	0,302	14,80	4,470	0,00	0,00	0,0000	18,9073	0,00	0,00	250,00	0,00	100	-	-	-
1	3,04	1,30	1,00	8,13	0,299	14,70	4,395	1081,80	17,58	0,0136	18,9123	5,00	5,00	250,00	20,00	80,00	-	-	-
2	2,80	1,46	1,00	8,23	0,303	12,80	3,878	1083,60	15,51	0,0204	18,9198	7,50	12,50	250,00	50,00	50,00	58,02	-	-
3	2,74	1,52	1,00	8,21	0,302	13,60	4,107	1089,00	16,70	0,0127	18,9245	4,70	17,20	246,00	69,92	30,08	-	-	-
4	2,63	1,63	1,00	8,23	0,303	12,00	3,636	1089,00	14,78	0,0062	18,9268	2,30	19,50	246,00	79,27	20,73	-	-	-
5	2,54	1,71	1,00	8,21	0,302	11,20	3,382	1089,00	13,81	0,0057	18,9289	2,10	21,60	245,00	88,16	11,84	19,95	18,39	78,40
0	6,45	4,34	0,00	8,18	0,301	6,80	2,047	0,00	0,00	0,0000	18,9079	0,00	0,00	250,00	0,00	100	-	-	-
1	3,20	4,44	1,00	8,15	0,300	7,60	2,280	1081,80	9,12	0,0205	18,9154	7,50	7,50	250,00	30,00	70,00	-	-	-
2	3,01	4,58	1,00	8,21	0,302	7,00	2,114	1083,60	8,46	0,0210	18,9231	7,70	15,20	250,00	60,80	39,20	53,97	-	-
3	2,88	4,63	1,00	8,18	0,301	7,80	2,348	1085,40	9,54	0,0092	18,9265	3,40	18,60	246,00	75,61	24,39	-	-	-
4	2,74	4,70	1,00	8,18	0,301	7,30	2,197	1083,60	8,93	0,0082	18,9295	3,00	21,60	246,00	87,80	12,20	-	-	-
5	2,66	4,79	1,00	8,18	0,301	7,10	2,137	1083,60	8,90	0,0054	18,9315	2,00	23,60	240,00	98,33	1,67	15,13	20,74	76,40
0	6,40	2,75	0,00	1,03	0,038	3,60	0,137	0,00	0,00	0,0000	18,9080	0,00	0,00	250,00	0,00	100	96,81	-	-
1	3,30	2,80	1,00	1,01	0,037	4,00	0,148	135,00	0,59	0,1333	18,9141	6,10	6,10	250,00	24,40	75,60	-	-	-
2	3,00	2,88	1,00	1,01	0,037	3,70	0,137	133,20	0,55	0,0709	18,9173	3,20	9,30	250,00	37,20	62,80	67,98	-	-
3	2,99	2,92	1,00	1,01	0,037	3,90	0,144	133,20	0,59	0,0310	18,9187	1,40	10,70	246,00	43,50	56,50	-	-	-
4	2,97	2,96	1,00	1,09	0,040	3,60	0,144	138,60	0,59	0,0277	18,9200	1,30	12,00	246,00	48,78	51,22	-	-	-
5	2,95	3,00	1,00	1,06	0,039	3,50	0,137	142,20	0,56	0,0415	18,9220	2,00	14,00	245,00	57,14	42,86	47,62	10,76	86,00
0	6,29	5,00	0,00	25,49	0,938	14,20	13,320	0,00	0,00	0,0000	18,9077	0,00	0,00	250,00	0,00	100	96,76	-	-
1	3,28	5,30	1,00	25,46	0,937	19,50	18,272	3375,00	73,09	0,0150	18,9249	17,20	17,20	250,00	68,80	31,20	-	-	-
2	2,55	5,42	1,00	25,43	0,936	20,20	18,907	3371,40	75,63	0,0042	18,9297	4,80	22,00	250,00	88,00	12,00	16,58	-	-
3	2,49	5,48	1,00	25,46	0,937	26,40	24,737	3371,40	100,56	0,0007	18,9305	0,80	22,80	246,00	92,68	7,32	-	-	-
4	2,40	5,50	1,00	25,49	0,938	26,90	25,232	3375,00	102,57	0,0003	18,9309	0,40	23,20	246,00	94,31	5,69	-	-	-
5	2,31	5,56	1,00	25,49	0,938	27,10	25,420	3376,80	108,17	0,0001	18,9310	0,10	23,30	235,00	99,15	0,85	10,09	20,47	76,70

# Elektrodepozice s kombinací elektrod

## C vs. Pt

t [h]	pH	$\kappa$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta t$ [h]	i [mA·cm <sup>-2</sup> ]	I [A]	U [V]	P [W]	Q [C]	E <sub>e</sub> [kWh·m <sup>-3</sup> ]	$\eta_c$ [-]	m elektroda [g]	$\Delta Z_{n^{2+}}$ gravimetrycky [mg]	$\Delta Z_{n^{2+}}$ celkem gravimetrycky [mg]	V <sub>rs</sub> [ml]	c Zn <sup>2+</sup> [mg·L <sup>-1</sup> ]	c <sub>vyhled</sub> Zn <sup>2+</sup> [mg·L <sup>-1</sup> ]	c <sub>op</sub> Zn <sup>2+</sup> [mg·L <sup>-1</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> po vyložení v 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mg·V <sub>rs,so4</sub> <sup>-1</sup> ]	Regenerace Zn <sup>2+</sup> [%]
0	6,25	2,74	0,00	21,08	0,938	21,20	19,886	0,00	0,00	0,0000	65,3410	-	-	250,00	0,00	100	104,50	-	-
1	2,43	3,21	1,00	21,06	0,937	16,80	15,742	3375,00	62,97	0,3322	65,7210	-	-	250,00	1520,00	-1420,00	-	-	-
2	2,11	3,44	1,00	21,08	0,938	18,00	16,884	3375,00	67,54	0,0438	65,7711	-	-	250,00	1720,40	-1620,40	35,07	-	-
3	2,03	3,59	1,00	21,08	0,938	15,30	14,351	3376,80	58,34	0,0210	65,7951	-	-	246,00	1845,93	-1745,93	-	-	-
4	2,01	3,65	1,00	21,03	0,936	16,40	15,350	3373,20	62,40	0,0169	65,8144	-	-	246,00	1924,39	-1824,39	-	-	-
5	2,00	3,73	1,00	21,06	0,937	14,00	13,118	3371,40	54,66	0,0000	65,8144	-	-	240,00	1972,50	-1872,50	53,06	7,92	92,42

## Zn-Fe vs. Pt

t [h]	pH	$\kappa$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta t$ [h]	i [mA·cm <sup>-2</sup> ]	I [A]	U [V]	P [W]	Q [C]	E <sub>e</sub> [kWh·m <sup>-3</sup> ]	$\eta_c$ [-]	m elektroda [g]	$\Delta Z_{n^{2+}}$ gravimetrycky [mg]	$\Delta Z_{n^{2+}}$ celkem gravimetrycky [mg]	V <sub>rs</sub> [ml]	c Zn <sup>2+</sup> [mg·L <sup>-1</sup> ]	c <sub>vyhled</sub> Zn <sup>2+</sup> [mg·L <sup>-1</sup> ]	c <sub>op</sub> Zn <sup>2+</sup> [mg·L <sup>-1</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> po vyložení v 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mg·V <sub>rs,so4</sub> <sup>-1</sup> ]	Regenerace Zn <sup>2+</sup> [%] dle gravimetrie
0	6,10	2,75	0,00	25,49	0,938	29,70	27,859	0,00	0,00	0,0000	26,5972	0,00	0,00	250,00	0,00	100	96,72	-	-
1	2,50	3,00	1,00	25,49	0,938	21,20	19,886	8376,80	79,54	0,0134	26,6114	14,20	14,20	250,00	56,80	43,20	-	-	-
2	2,48	3,07	1,00	25,49	0,938	22,00	20,636	8378,80	82,54	0,0044	26,6164	5,00	19,20	250,00	76,80	23,20	-	-	-
3	2,46	3,08	1,00	25,49	0,938	20,50	19,229	8378,80	78,17	0,0030	26,6175	3,10	20,30	246,00	82,52	17,48	-	-	-
4	2,45	3,16	1,00	25,49	0,938	21,30	20,917	8376,80	85,08	0,0068	26,6184	0,90	21,20	246,00	86,18	13,82	-	-	-
5	2,42	3,22	1,00	25,52	0,938	21,90	20,564	8378,60	83,59	0,0007	26,6192	0,80	22,00	246,00	89,43	10,57	9,63	123,40	78,00

## Ti vs. Au-Ti

t [h]	pH	$\kappa$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta t$ [h]	i [mA·cm <sup>-2</sup> ]	I [A]	U [V]	P [W]	Q [C]	E <sub>e</sub> [kWh·m <sup>-3</sup> ]	$\eta_c$ [-]	m elektroda [g]	$\Delta Z_{n^{2+}}$ gravimetrycky [mg]	$\Delta Z_{n^{2+}}$ celkem gravimetrycky [mg]	V <sub>rs</sub> [ml]	c Zn <sup>2+</sup> [mg·L <sup>-1</sup> ]	c <sub>vyhled</sub> Zn <sup>2+</sup> [mg·L <sup>-1</sup> ]	c <sub>op</sub> Zn <sup>2+</sup> [mg·L <sup>-1</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> po vyložení v 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mg·V <sub>rs,so4</sub> <sup>-1</sup> ]	Regenerace Zn <sup>2+</sup> [%]
0	6,50	5,00	0,00	2,77	0,102	4,09	0,417	0,00	0,00	0,0000	18,8473	0,00	0,00	250,00	0,00	100	101,30	-	-
1	3,75	5,20	1,00	2,77	0,102	4,08	0,416	3672,00	1,66	0,0394	18,8522	4,90	4,90	250,00	19,60	80,40	-	-	-
2	3,63	5,32	1,00	2,77	0,102	4,61	0,470	3672,00	1,88	0,0619	18,8599	7,70	12,60	250,00	50,40	49,60	-	-	-
3	3,50	5,40	1,00	2,58	0,095	8,69	0,826	3546,60	3,36	0,0024	18,8550	5,10	17,70	246,00	71,95	28,05	-	-	-
4	3,42	5,50	1,00	2,23	0,082	11,39	0,934	3186,60	3,80	0,0204	18,8672	2,20	19,90	246,00	80,89	19,11	-	-	-
5	3,35	5,53	1,00	1,55	0,057	13,19	0,752	2502,00	3,06	0,0153	18,8685	1,30	21,20	246,00	86,18	15,73	13,43	-	86,74

Elektrodepozice s reálnými vzorky odpadní průmyslové vody s kombinací elektrod Ti vs. Pt

t [h]	pH	$\kappa$ [mS $\cdot$ cm $^{-1}$ ]	$\Delta t$ [h]	i [mA $\cdot$ cm $^{-2}$ ]	I [A]	U [V]	P [W]	Q [C]	E <sub>a</sub> [kWh $\cdot$ m $^{-3}$ ]	$\eta_c$ [%]	m elektroda [g]	$\Delta m$ gravimetry [mg]	$\Delta m$ gravimetry [mg]	$\Delta m$ gravimetry [mg]	V <sub>el</sub> [ml]	c Zn $^{2+}$ [mg $\cdot$ L $^{-1}$ ]	c <sub>reg</sub> Zn $^{2+}$ [mg $\cdot$ L $^{-1}$ ]	c Zn $^{2+}$ po vyloužení v 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mg $\cdot$ V <sub>massa</sub> $^{-1}$ ]	Regenerace Zn $^{2+}$ [%]
0	2,50	4,70	0,00	25,22	0,928	21,90	20,323	0,00	0,00	0,0000	18,9088	0,00	0,00	250,00	0,00	91,97	-	-	-
1	2,00	4,62	1,00	25,49	0,938	16,60	15,571	3358,80	62,28	0,0087	18,9187	9,90	9,90	250,00	39,60	52,37	-	-	-
2	1,85	3,50	1,00	25,52	0,939	15,10	14,179	3378,60	56,72	0,0024	18,9215	2,80	12,70	250,00	50,80	41,17	-	-	-
3	1,73	3,45	1,00	25,43	0,936	20,60	19,282	3375,00	78,38	0,0020	18,9238	2,30	15,00	246,00	60,98	30,99	-	-	-
4	1,65	3,40	1,00	25,57	0,941	18,50	17,409	3378,60	70,77	0,0006	18,9245	0,70	15,70	246,00	63,82	28,15	-	-	-
5	1,60	3,24	1,00	25,41	0,935	18,20	17,017	3376,80	70,90	0,0004	18,9250	0,50	16,20	240,00	67,50	24,47	-	-	87,45
0	2,39	4,43	0,00	1,03	0,038	3,50	0,133	0,00	0,00	0,0000	18,9091	0,00	0,00	250,00	0,00	91,97	-	-	-
1	2,20	4,00	1,00	1,01	0,037	3,70	0,137	135,00	0,55	0,0175	18,9099	0,80	0,80	250,00	3,20	88,77	-	-	-
2	2,15	3,90	1,00	1,06	0,039	3,60	0,140	136,80	0,56	0,0237	18,9110	1,10	1,90	250,00	7,60	84,37	-	-	-
3	2,13	3,52	1,00	1,01	0,037	3,60	0,133	136,80	0,54	0,0216	18,9120	1,00	2,90	246,00	11,79	80,18	-	-	-
4	2,10	3,21	1,00	1,03	0,038	3,60	0,137	135,00	0,56	0,0197	18,9129	0,90	3,80	246,00	15,45	76,52	-	-	-
5	2,09	3,06	1,00	1,06	0,039	3,60	0,140	136,60	0,57	0,0149	18,9136	0,70	4,50	246,00	18,29	73,68	-	-	99,98
0	2,45	4,78	0,00	8,18	0,301	12,70	3,823	0,00	0,00	0,0000	18,9091	0,00	0,00	250,00	0,00	91,97	-	-	-
1	2,23	4,66	1,00	8,18	0,301	11,70	3,522	1083,60	14,09	0,0150	18,9146	5,50	5,50	250,00	22,00	69,97	-	-	-
2	2,12	4,40	1,00	8,18	0,301	10,40	3,130	1083,60	12,52	0,0112	18,9187	4,10	9,60	250,00	38,40	53,57	-	-	-
3	2,10	4,35	1,00	8,18	0,301	11,00	3,311	1083,60	13,46	0,0030	18,9198	1,10	10,70	246,00	43,50	48,47	-	-	-
4	2,09	4,31	1,00	8,18	0,301	9,90	2,980	1083,60	12,11	0,0027	18,9208	1,00	11,70	246,00	47,56	44,41	-	-	-
5	2,08	4,25	1,00	8,15	0,300	9,60	2,880	1081,80	11,85	0,0022	18,9216	0,80	12,50	243,00	51,44	40,53	-	-	90,40
0	2,48	4,76	0,00	16,55	0,609	15,80	9,622	0,00	0,00	0,0000	18,9090	0,00	0,00	250,00	0,00	91,97	-	-	-
1	2,32	4,60	1,00	16,55	0,609	14,71	8,958	2192,40	35,83	0,0105	18,9168	7,80	7,80	250,00	31,20	60,77	-	-	-
2	2,20	4,42	1,00	16,52	0,608	13,69	8,324	2190,60	33,29	0,0050	18,9205	3,70	11,50	250,00	46,00	45,97	-	-	-
3	2,13	4,32	1,00	16,52	0,608	13,00	7,904	2188,80	32,13	0,0018	18,9218	1,30	12,80	246,00	52,03	39,94	-	-	-
4	2,10	4,29	1,00	16,49	0,607	12,60	7,648	2187,00	31,09	0,0018	18,9231	1,30	14,10	246,00	57,32	34,65	-	-	-
5	2,07	4,20	1,00	16,52	0,608	12,00	7,296	2187,00	30,02	0,0012	18,9240	0,90	15,00	243,00	61,73	30,24	-	-	87,28

Elektrodepozice s reálnými vzorky odpadní průmyslové vody s kombinací elektrod Cu vs. Pt

$t$ [h]	pH	$\kappa$ [ms $\cdot$ cm $^{-1}$ ]	$\Delta t$ [h]	$i$ [mA $\cdot$ cm $^{-2}$ ]	$I$ [A]	$U$ [V]	$P$ [W]	$Q$ [C]	$E_e$ [kW/h $\cdot$ m $^{-3}$ ]	$\eta_c$ [-]	m elektroda [g]	$\Delta Z_{n^{2+}}$ gravimetry [mg]	$\Delta Z_{n^{2+}}$ celkem gravimetry [mg]	$V_{0,5}$ [ml]	$c Zn^{2+}$ [mg $\cdot$ L $^{-1}$ ]	$C_{vykaldn} Zn^{2+}$ [mg $\cdot$ L $^{-1}$ ]	$C_{ep} Zn^{2+}$ [mg $\cdot$ L $^{-1}$ ]	$c Zn^{2+}$ po vyloužení v 0,5 M H $_2$ SO $_4$ [mg $\cdot$ V $_{H2SO4}^{-1}$ ]	Regenerace Zn $^{2+}$ [%]
0	2,39	4,26	0,00	25,49	0,938	26,70	25,045	0,00	0,00	0,0000	82,2000	0,00	0,00	250,00	0,00	91,97	91,97	-	-
1	2,10	4,00	1,00	25,52	0,939	20,00	18,780	3378,60	75,12	0,0071	82,2081	8,10	8,10	250,00	32,40	59,57	-	-	-
2	1,70	3,62	1,00	25,52	0,939	18,40	17,278	3380,40	69,11	0,0058	82,2147	6,60	14,70	250,00	58,80	33,17	30,99	-	-
3	1,68	3,59	1,00	25,43	0,936	20,70	19,375	3375,00	78,76	0,0015	82,2164	1,70	16,40	246,00	66,67	25,30	-	-	-
4	1,65	3,55	1,00	25,57	0,941	19,30	18,161	3378,60	73,83	0,0005	82,2170	0,60	17,00	246,00	69,11	22,86	-	-	-
5	1,63	3,50	1,00	25,43	0,936	18,70	17,503	3378,60	72,93	0,0003	82,2173	0,30	17,30	240,00	72,08	19,89	22,01	15,56	83,08
0	2,41	4,41	0,00	8,18	0,301	10,90	3,281	0,00	0,00	0,0000	82,1994	0,00	0,00	250,00	0,00	91,97	91,97	-	-
1	2,30	4,20	1,00	8,21	0,302	11,10	3,352	1085,40	13,41	0,0092	82,2028	3,40	3,40	250,00	13,60	78,37	-	-	-
2	2,19	4,00	1,00	8,21	0,302	9,80	2,960	1087,20	11,84	0,0125	82,2074	4,60	8,00	250,00	32,00	59,97	61,35	-	-
3	2,12	3,98	1,00	8,21	0,302	10,90	3,292	1087,20	13,38	0,0106	82,2113	3,90	11,90	246,00	48,37	43,60	-	-	-
4	2,09	3,95	1,00	8,23	0,303	9,80	2,969	1089,00	12,07	0,0051	82,2132	1,90	13,80	246,00	56,10	35,87	-	-	-
5	2,06	3,93	1,00	8,15	0,300	9,20	2,760	1085,40	11,22	0,0024	82,2141	0,90	14,70	246,00	59,76	32,21	42,05	10,67	88,40
0	2,50	4,45	0,00	1,01	0,037	3,50	0,130	0,00	0,00	0,0000	82,1979	0,00	0,00	250,00	0,00	91,97	91,97	-	-
1	2,30	4,25	1,00	1,06	0,039	3,80	0,148	136,80	0,59	0,0129	82,1985	0,60	0,60	250,00	2,40	89,57	-	-	-
2	2,20	4,11	1,00	1,01	0,037	3,60	0,133	136,80	0,53	0,0367	82,2002	1,70	2,30	250,00	9,20	82,77	89,13	-	-
3	2,18	4,01	1,00	1,06	0,039	3,50	0,137	136,80	0,55	0,0259	82,2014	1,20	3,50	246,00	14,23	77,74	-	-	-
4	2,14	3,97	1,00	1,03	0,038	3,50	0,133	138,60	0,54	0,0085	82,2018	0,40	3,90	246,00	15,85	76,12	-	-	-
5	2,11	3,92	1,00	1,03	0,038	3,50	0,133	136,80	0,54	0,0086	82,2022	0,40	4,30	246,00	17,48	74,49	84,52	0,06	99,93
0	2,41	4,42	0,00	16,49	0,607	17,80	10,805	0,00	0,00	0,0000	18,9198	0,00	0,00	250,00	0,00	91,97	91,97	-	-
1	2,30	4,38	1,00	16,55	0,609	15,70	9,561	2188,80	38,25	0,0074	18,9253	5,50	5,50	250,00	22,00	69,97	-	-	-
2	2,21	4,30	1,00	16,49	0,607	14,00	8,498	2188,80	33,99	0,0059	18,9297	4,40	9,90	250,00	39,60	52,37	56,7	-	-
3	2,14	4,29	1,00	16,52	0,608	13,20	8,026	2187,00	32,62	0,0015	18,9308	1,10	11,00	246,00	44,72	47,25	-	-	-
4	2,10	4,27	1,00	16,49	0,607	12,70	7,709	2187,00	31,34	0,0012	18,9317	0,90	11,90	246,00	48,37	43,60	-	-	-
5	2,05	4,25	1,00	16,49	0,607	12,40	7,527	2185,20	30,97	0,0035	18,9343	2,60	14,50	243,00	59,67	32,30	40,45	16,25	82,33

Elektrodepozice s reálnými vzorky odpadní průmyslové vody s kombinací elektrod Cr-Ni vs. Pt

t [h]	pH	$\kappa$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta t$ [h]	i [mA·cm <sup>-2</sup> ]	I [A]	U [V]	P [W]	Q [C]	E <sub>e</sub> [kWh·m <sup>-3</sup> ]	$\eta_c$ [-]	m elektroda [g]	$\Delta Zn^{2+}$ gravimetricky [mg]	$\Delta Zn^{2+}$ celkem gravimetricky [mg]	V <sub>e</sub> [ml]	c Zn <sup>2+</sup> [mg·L <sup>-1</sup> ]	c <sub>výstina</sub> Zn <sup>2+</sup> [mg·L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> Zn <sup>2+</sup> [mg·L <sup>-1</sup> ]	c Zn <sup>2+</sup> po vyloužení v 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mg·V <sub>viskoz</sub> <sup>-1</sup> ]	Regenerace Zn <sup>2+</sup> [%]
0	2,17	3,79	0,00	25,52	0,939	26,70	25,071	0,00	0,00	0,0000	54,4657	0,00	0,00	250,00	0,00	91,97	91,97	-	-
1	2,00	3,60	1,00	25,43	0,936	22,90	21,434	3375,00	85,74	0,0043	54,4706	4,90	4,90	250,00	19,60	72,37	-	-	-
2	1,74	3,50	1,00	25,54	0,940	20,90	19,646	3376,80	78,58	0,0024	54,4734	2,80	7,70	250,00	30,80	61,17	73,75	-	-
3	1,70	3,40	1,00	25,46	0,937	19,60	18,365	3378,60	74,66	0,0020	54,4757	2,30	10,00	246,00	40,65	51,32	-	-	-
4	1,68	3,35	1,00	25,54	0,940	18,30	17,202	3378,60	69,93	0,0021	54,4781	2,40	12,40	246,00	50,41	41,56	-	-	-
5	1,66	3,30	1,00	25,49	0,938	17,50	16,415	3380,40	68,40	0,0014	54,4797	1,60	14,00	240,00	58,33	33,64	39,25	13,39	85,44
0	2,40	4,99	0,00	1,03	0,038	3,30	0,125	0,00	0,00	0,0000	54,4640	0,00	0,00	250,00	0,00	91,97	91,97	-	-
1	2,25	4,78	1,00	1,03	0,038	3,40	0,129	136,80	0,52	0,0043	54,4642	0,20	0,20	250,00	0,80	91,17	-	-	-
2	2,13	4,50	1,00	1,01	0,037	3,30	0,122	135,00	0,49	0,0066	54,4645	0,30	0,50	250,00	2,00	89,97	90,46	-	-
3	2,12	4,45	1,00	1,03	0,038	3,50	0,133	135,00	0,54	0,0109	54,4650	0,50	1,00	246,00	4,07	87,90	-	-	-
4	2,11	4,40	1,00	1,03	0,038	3,40	0,129	136,80	0,53	0,0043	54,4652	0,20	1,20	246,00	4,88	87,09	-	-	-
5	2,10	4,37	1,00	1,03	0,038	3,30	0,125	136,80	0,51	0,0065	54,4655	0,30	1,50	246,00	6,10	85,87	89,27	1,98	97,85
0	2,35	5,17	0,00	8,21	0,302	10,10	3,050	0,00	0,00	0,0000	54,4627	0,00	0,00	250,00	0,00	91,97	91,97	-	-
1	2,20	4,85	1,00	8,15	0,300	9,50	2,850	1083,60	11,40	0,0063	54,4650	2,30	2,30	250,00	9,20	82,77	-	-	-
2	2,07	4,57	1,00	8,18	0,301	8,90	2,679	1081,80	10,72	0,0087	54,4682	3,20	5,50	250,00	22,00	69,97	80,1	-	-
3	2,06	4,54	1,00	8,18	0,301	10,60	3,191	1083,60	12,97	0,0044	54,4698	1,60	7,10	246,00	28,86	63,11	-	-	-
4	2,05	4,50	1,00	8,18	0,301	9,60	2,890	1083,60	11,75	0,0063	54,4721	2,30	9,40	246,00	38,21	53,76	-	-	-
5	2,04	4,48	1,00	8,18	0,301	9,10	2,739	1083,60	11,27	0,0071	54,4747	2,60	12,00	243,00	49,38	42,59	59,43	9,06	90,15
0	2,37	4,78	0,00	16,52	0,608	15,50	9,424	0,00	0,00	0,0000	54,4630	0,00	0,00	250,00	0,00	91,97	91,97	-	-
1	2,15	4,60	1,00	16,52	0,608	15,00	9,120	2188,80	36,48	0,0047	54,4665	3,50	3,50	250,00	14,00	77,97	-	-	-
2	2,05	4,52	1,00	16,49	0,607	14,80	8,984	2187,00	35,93	0,0045	54,4698	3,30	6,80	250,00	27,20	64,77	70,1	-	-
3	2,03	4,49	1,00	16,49	0,607	14,00	8,498	2185,20	34,54	0,0031	54,4721	2,30	9,10	246,00	36,99	54,98	-	-	-
4	2,01	4,47	1,00	16,49	0,607	14,10	8,559	2185,20	34,79	0,0026	54,4740	1,90	11,00	246,00	44,72	47,25	-	-	-
5	2,00	4,46	1,00	16,49	0,607	13,70	8,316	2185,20	34,22	0,0031	54,4763	2,30	13,30	243,00	54,73	37,24	48,3	10,70	88,37



## Příloha C – Tabulky nanofiltrace

Nanofiltrace – PWF (Pure Water Flux)

1.0000	$kg \cdot l^{-1}$	Hustota permeátu
240.00	$cm^2$	Efektivní plocha membrány
5-30	bar	Tlak

time	perm.	flux		time	perm.	flux		time	perm.	flux		time	perm.	flux
[s]	[g]	[l/sqm-h]		[s]	[g]	[l/sqm-h]		[s]	[g]	[l/sqm-h]		[s]	[g]	[l/sqm-h]
0.0	0.0	0.0		1870.0	369.1	59.3		3050.0	1059.2	44.5		3460.0	1462.5	173.7
30.0	1.0	4.9		1930.0	393.0	59.8		3090.1	1068.4	34.4		3475.6	1468.6	58.1
40.0	2.8	27.6		1990.0	421.3	70.7		3110.0	1090.7	167.7		3480.0	1468.6	1.7
50.0	5.5	40.2		2050.0	458.8	93.7		3120.0	1102.3	173.3		3490.0	1482.4	206.4
60.0	5.6	1.8		2090.0	482.6	89.5		3130.0	1113.6	169.7		3500.0	1495.5	197.0
70.0	8.4	42.4		2130.0	496.2	50.9		3140.0	1124.7	167.4		3510.0	1509.0	202.5
130.0	8.5	0.2		2170.1	506.2	37.4		3150.0	1136.3	173.8		3520.0	1522.3	198.9
190.0	16.9	20.8		2210.0	517.1	40.9		3160.0	1147.6	168.6		3530.0	1535.6	200.2
250.0	27.8	27.5		2250.0	542.9	96.9		3170.0	1158.7	167.1		3540.0	1548.7	197.3
310.0	36.3	21.2		2290.0	568.7	96.7		3180.0	1170.3	174.0		3550.0	1562.1	200.0
370.0	44.8	21.1		2330.1	594.3	96.0		3190.0	1181.5	168.0		3560.1	1575.3	198.1
430.0	53.2	21.1		2370.0	620.2	97.0		3200.0	1192.7	168.0		3570.0	1588.9	203.2
490.0	61.7	21.1		2410.0	646.2	97.6		3210.0	1203.9	167.8		3580.0	1602.3	201.6
550.0	72.0	26.0		2450.0	672.2	97.4		3220.0	1215.1	168.6		3590.0	1615.6	200.1
610.0	81.3	23.1		2490.0	698.2	97.7		3230.0	1226.0	162.9		3600.0	1629.2	204.1
670.0	89.7	21.0		2530.0	723.6	95.2		3240.0	1237.1	166.7		3610.0	1642.6	200.2
730.0	98.0	20.9		2570.0	749.4	96.7		3250.1	1247.5	155.7		3620.0	1656.1	202.8
790.0	106.5	21.2		2610.0	777.4	105.4		3260.0	1258.4	163.4		3630.0	1669.4	198.9
850.0	116.7	25.6		2650.0	792.1	54.8		3270.0	1269.0	159.2		3640.0	1681.9	188.4
910.0	126.2	23.6		2690.0	806.5	54.2		3290.0	1269.5	3.4		3670.0	1685.6	18.3
970.0	134.6	21.1		2730.0	842.3	134.1		3300.0	1280.5	166.3		3680.0	1698.8	198.9
1030.0	143.1	21.0		2770.0	877.5	132.0		3310.0	1291.6	165.8		3690.0	1712.3	202.0
1090.1	154.6	28.8		2790.1	895.3	133.2		3320.0	1303.0	170.6		3700.0	1725.8	202.5
1150.0	176.8	55.5		2810.0	912.9	131.9		3330.0	1314.1	167.7		3710.1	1739.1	199.0
1210.0	200.0	58.2		2830.0	930.5	132.1		3340.0	1325.2	166.6		3720.1	1752.4	199.7
1270.0	223.1	57.6		2850.0	947.8	129.7		3350.0	1336.5	168.6		3730.0	1765.8	201.5
1330.0	235.9	32.0		2870.0	965.3	132.0		3360.0	1347.7	168.6		3740.0	1779.0	197.1
1390.0	243.6	19.3		2890.0	982.9	131.9		3370.0	1358.8	166.6		3750.0	1792.2	198.5
1450.0	250.3	16.8		2910.0	1000.1	128.5		3380.0	1370.1	169.4		3760.0	1805.2	195.0
1510.0	256.5	15.4		2930.0	1017.0	127.1		3390.0	1381.3	168.0		3770.0	1818.6	200.2
1570.0	262.5	15.0		2950.0	1028.7	87.9		3400.1	1392.6	168.2		3780.0	1831.8	198.3
1630.0	274.2	29.4		2970.0	1035.5	50.5		3410.1	1404.1	172.5		3790.0	1845.0	199.2
1690.0	298.2	59.8		2990.0	1041.0	41.3		3420.0	1415.1	166.2		3800.0	1858.2	197.7
1750.0	321.9	59.2		3010.0	1047.1	46.0		3430.0	1425.9	161.5		3810.0	1871.4	197.3
1810.0	345.3	58.7		3030.0	1053.3	46.4		3440.0	1438.2	183.7		3820.0	1884.4	196.1
								3450.0	1450.9	191.9		3830.0	1897.0	189.2

# Nanofiltrace – PWF (Pure Water Flux)

1.0000  
240.00  
5-30  
25

kg·l<sup>-1</sup>  
cm<sup>2</sup>  
bar  
mg·l<sup>-1</sup>

Hustota permeátu  
Efektivní plocha membrány  
Tlak  
Koncentrace ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O

time [s]	perm. [g]	flux [l/sqm-h]	time [s]	perm. [g]	flux [l/sqm-h]	time [s]	perm. [g]	flux [l/sqm-h]	time [s]	perm. [g]	flux [l/sqm-h]	time [s]	perm. [g]	flux [l/sqm-h]
0.0	0.0	0.0	13255.0	2437.9	59.3	18578.0	5017.7	98.2	22248.0	7706.3	133.3	25198.0	10872.0	200.1
150.0	22.7	22.7	13315.0	2455.6	44.1	18618.0	5043.5	96.7	22278.0	7732.8	132.2	25218.0	10898.6	199.5
300.0	45.1	22.5	13375.0	2479.5	59.9	18658.0	5069.3	96.8	22308.1	7759.2	132.1	25238.1	10925.4	200.9
450.0	67.9	22.8	13435.0	2503.1	59.0	18698.0	5095.1	96.7	22338.0	7774.8	77.8	25258.0	10952.3	201.9
600.0	90.5	22.5	13495.0	2526.8	59.0	18738.0	5121.1	97.7	22368.0	7800.9	130.4	25278.0	10961.1	65.8
750.0	113.4	22.9	13555.0	2550.6	59.6	18818.0	5140.7	36.6	22398.0	7827.2	131.5	25298.0	10987.9	200.8
900.0	136.2	22.8	13615.1	2574.5	59.7	18858.0	5166.6	97.3	22428.0	7853.7	132.8	25318.0	11014.6	200.4
1050.0	158.8	22.6	13675.0	2598.2	59.3	18898.0	5192.4	96.6	22458.1	7880.3	132.8	25338.0	11041.4	201.6
1200.0	181.4	22.6	13735.0	2621.8	59.1	18938.0	5218.3	97.1	22488.0	7907.2	134.5	25358.0	11068.1	199.6
1350.0	204.1	22.7	13795.0	2645.5	59.2	18978.0	5244.1	96.8	22518.0	7933.8	162.9	25378.0	11094.3	196.7
1500.0	225.7	21.7	13855.0	2662.5	42.5	19018.0	5270.2	98.0	22548.0	7973.3	167.8	25398.1	11121.0	199.7
1650.0	248.4	22.6	13915.1	2686.3	59.4	19058.0	5296.4	98.1	22578.0	7993.7	202.0	25418.0	11147.5	199.1
1800.0	270.8	22.5	13975.0	2709.9	59.1	19098.0	5322.3	97.1	22608.0	8026.9	165.9	25438.0	11158.4	81.6
1950.0	293.8	23.0	14025.0	2733.6	59.2	19138.0	5340.2	67.2	22638.0	8060.4	167.3	25458.0	11185.1	200.1
2100.0	316.5	22.7	14095.0	2757.4	59.5	19178.0	5366.1	97.0	22668.0	8094.2	169.1	25478.0	11211.8	200.3
2250.0	339.2	22.8	14155.0	2781.4	59.9	19218.1	5392.1	97.4	22698.0	8128.1	169.4	25498.0	11238.6	201.6
2400.0	361.9	22.6	14215.0	2805.1	59.3	19258.0	5418.1	97.6	22728.0	8161.6	167.9	25518.0	11265.4	200.7
2550.0	384.7	22.8	14275.0	2828.8	59.1	19298.0	5444.2	97.8	22758.0	8195.3	168.5	25538.0	11292.5	203.2
2700.0	407.4	22.7	14335.0	2852.5	59.3	19338.0	5470.1	97.1	22788.0	8217.0	108.1	25558.0	11319.2	199.9
2850.0	427.0	19.6	14395.0	2872.5	50.1	19378.1	5495.9	96.7	22818.0	8250.2	166.4	25578.0	11345.7	198.7
3000.0	449.7	22.7	14455.0	2896.4	59.6	19418.0	5521.7	96.8	22848.0	8283.8	168.7	25598.0	11354.8	68.7
3150.0	472.6	22.9	14515.0	2920.0	59.2	19458.0	5540.4	70.4	22878.0	8317.2	167.0	25618.0	11381.4	199.1
3300.0	495.3	22.7	14575.0	2943.7	59.0	19498.0	5566.5	97.6	22908.0	8351.1	169.8	25638.0	11407.9	199.0
3450.0	518.0	22.7	14635.0	2967.6	60.0	19538.1	5592.7	98.1	22938.0	8385.0	169.3	25658.0	11434.5	199.4
3600.0	540.8	22.8	14695.1	2991.7	60.0	19578.0	5618.7	97.6	22978.0	8391.1	23.6	25678.0	11461.0	199.1
3750.0	563.7	22.8	14755.0	3015.3	59.1	19618.0	5644.4	96.6	22998.0	8407.0	112.4	25698.1	11487.8	200.6
3900.0	586.4	22.8	14815.0	3039.0	59.4	19658.0	5670.0	96.1	23028.0	8440.3	166.3	25718.0	11514.7	201.3
4050.0	609.2	22.8	14875.0	3058.9	24.9	19698.0	5696.1	97.7	23058.0	8473.5	166.4	25738.0	11541.4	200.5
4200.0	629.9	20.7	14935.1	3082.8	59.7	19738.0	5722.2	97.7	23088.1	8507.2	168.0	25758.0	11555.9	109.0
4350.0	652.7	22.8	15055.0	3106.5	59.2	19778.0	5741.0	70.8	23118.0	8540.7	167.9	25778.0	11582.7	201.2
4500.0	675.5	22.8	15115.0	3130.2	59.2	19818.0	5767.0	97.4	23148.0	8574.4	168.2	25798.0	11609.4	200.1
4650.0	698.3	22.8	15175.0	3154.1	59.8	19858.0	5792.9	96.8	23178.0	8607.9	167.9	25818.0	11636.0	199.3
4800.1	721.1	22.9	15235.0	3178.1	59.9	19898.0	5818.6	96.7	23208.0	8625.5	87.9	25838.0	11662.4	198.2
4950.1	743.9	22.8	15295.0	3201.8	59.4	19938.0	5844.4	96.6	23238.0	8658.9	166.7	25858.1	11689.2	200.6
5100.1	766.7	22.9	15355.0	3225.5	59.3	19978.0	5870.4	97.6	23268.0	8692.2	166.7	25878.0	11715.4	196.6
5250.1	789.4	22.6	15415.0	3249.3	59.5	20018.0	5896.6	98.2	23298.0	8725.7	167.2	25898.0	11742.0	199.7
5400.1	812.5	23.1	15475.0	3267.7	46.0	20058.0	5922.5	97.1	23328.0	8758.8	165.7	25918.0	11752.6	79.1
5550.0	832.8	20.4	15535.0	3291.5	59.5	20098.0	5946.6	75.5	23358.0	8792.3	167.8	25938.0	11779.3	200.5
5700.0	855.7	22.9	15595.0	3315.2	59.3	20138.0	5968.3	96.5	23388.0	8826.2	168.8	25958.0	11806.3	202.6
5850.0	878.5	22.8	15655.0	3339.0	59.4	20178.0	5994.1	96.6	23418.0	8846.4	201.0	25978.0	11832.9	199.4
6000.0	901.4	22.9	15715.0	3363.0	59.9	20218.0	6020.1	97.5	23448.0	8880.2	169.1	25998.0	11859.6	200.6
6150.0	924.0	22.7	15775.1	3386.9	59.9	20258.0	6046.3	98.0	23478.0	8913.7	167.5	26018.1	11886.6	201.6
6300.0	947.0	22.9	15835.0	3410.7	59.4	20298.1	6072.3	97.6	23508.0	8946.9	166.6	26038.0	11913.2	199.7
6450.0	969.7	22.8	15895.0	3434.4	59.3	20338.0	6098.0	128.4	23538.1	8980.2	165.9	26058.0	11939.8	199.3
6600.0	992.6	22.9	15955.0	3458.3	59.8	20378.0	6124.5	132.6	23568.0	9013.6	167.3	26078.0	11945.9	46.3
6750.0	1013.4	10.4	16015.0	3471.6	33.3	20388.0	6138.9	72.0	23598.0	9031.5	89.2	26098.0	11972.4	198.7
6900.0	1036.1	22.7	16075.1	3495.5	59.6	20418.0	6165.5	133.2	23628.0	9065.2	168.6	26118.0	11999.0	199.6
7050.0	1058.9	22.8	16135.0	3519.2	59.1	20448.0	6192.4	134.4	23658.0	9098.9	168.7	26138.0	12025.6	199.6
7200.0	1081.9	23.0	16195.0	3543.0	59.6	20478.0	6219.2	133.7	23688.0	9132.5	168.3	26158.0	12052.5	201.4
7350.0	1104.6	22.7	16255.0	3573.2	75.5	20508.0	6246.0	134.1	23718.0	9166.1	167.6	26178.0	12079.3	200.4
7500.0	1127.6	22.9	16298.1	3600.9	96.5	20538.0	6272.7	133.4	23748.0	9199.3	165.9	26198.0	12106.4	203.3
7650.0	1150.4	22.8	16338.0	3626.6	96.5	20568.0	6299.2	132.7	23778.0	9232.4	165.8	26218.0	12133.2	201.3
7800.0	1173.3	22.9	16378.0	3652.2	96.1	20598.0	6325.5	131.6	23808.0	9256.3	119.6	26238.0	12147.4	106.8
7950.0	1196.0	22.8	16418.0	3678.1	97.1	20628.0	6343.3	88.8	23838.0	9290.2	169.5	26258.0	12174.2	201.0
8100.0	1216.9	20.9	16458.0	3696.6	69.1	20658.0	6369.9	132.7	23868.0	9324.2	169.5	26278.0	12200.7	198.5
8250.0	1239.8	22.9	16498.0	3722.7	97.0	20688.0	6396.5	133.2	23898.0	9358.0	169.2	26298.0	12227.2	198.8
8400.0	1262.5	22.7	16538.0	3748.8	98.8	20718.0	6423.1	133.0	23928.0	9391.6	168.0	26318.1	12253.8	199.5
8550.0	1285.5	23.1	16578.0	3774.7	97.4	20748.0	6450.0	134.5	23958.0	9424.9	166.7	26338.0	12280.4	199.5
8700.0	1308.4	22.8	16618.0	3800.7	97.3	20778.0	6476.5	132.4	23988.0	9442.3	86.9	26358.0	12307.1	200.7
8850.0	1331.3	22.9	16658.0	3826.4	96.4	20808.0	6502.9	132.2	24018.0	9475.5	166.1	26378.0	12333.7	199.3
9000.0	1354.0	22.8	16698.0	3852.3	97.2	20838.0	6529.3	131.7	24048.0	9508.9	166.9	26398.0	12348.7	112.6
9150.0	1376.9	22.9	16738.0	3878.4	97.7	20868.0	6546.5	86.1	24078.0	9542.5	167.9	26418.0	12375.5	201.3
9300.0	1399.8	22.9	16778.0	3895.0	62.3	20898.0	6573.1	132.9	24108.0	9576.2	168.5	26438.0	12402.4	201.4
9450.1	1420.8	21.0	16818.0	3921.0	97.3	20928.1	6599.7	133.1	24138.0	9609.5	166.8	26458.0	12429.4	202.5
9600.1	1443.6	22.8	16858.0	3946.7	96.5	20958.0	6626.5	133.9	24168.1	9642.9	166.5	26478.1	12456.1	199.6
9750.1	1466.4	22.8	16898.0	3972.4	96.7	20988.0	6653.2	133.7	24198.0	9667.2	121.7	26498.0	12482.8	200.4
9900.0	1489.4	23.0	16938.0	3998.3	96.7	21018.0	6679.7	132.4	24228.0	9700.4	166.1	26518.0	12509.2	198.2
10050.0	1512.3	22.9	16978.0	4024.4	98.1	21048.0	6706.0	131.4	24258.0	9733.6	165.9	26538.0	12535.7	198.8
10200.0	1535.2	22.9	17018.0	4050.5	98.0	21078.0	6732.4	132.0	24288.0	9767.0	167.4	26558.0	12562.1	198.0
10350.0	1558.1	22.9	17058.1	4076.7	98.0	21108.0	6759.8	132.0	24318.1	9800.4	166.9	26578.0	12577.6	116.2
10500.0	1581.0	22.9	17098.0	4095.7	71.5	21138.0	6777.3	132.3	24348.0	9834.1	168.2	26598.0	12604.1	199.4
10650.0	1603.8	22.8	17138.0	4121.6	97.1	21168.0	6803.6	131.7						