



UNIVERZITA
PARDUBICE
FAKULTA
CHEMICKO-
TECHNOLOGICKÁ

REGENERACE PROCESNÍCH VOD PRO JEJICH NÁSLEDNÉ
VYUŽITÍ VE VISKÓZOVÉM A TEXTILNÍM PRŮMYSLU

Disertační práce

2024

Mgr. Petr Herink

Poděkování

Je mou milou povinností poděkovat všem, díky nimž tato práce mohla vzniknout.

V první řadě děkuji svým dvěma skvělým školitelům, prof. Ing. Petru Mikuláškově CSc. za jeho významnou podporu a vysoce odborný dohled, a zvláště pak děkuji doc. Ing. Liboru Duškovi Ph.D. za jeho nezměrnou trpělivost, cenné rady, připomínky a velmi vlídný profesorský přístup během mého studia, kterým mne nejen podporoval, ale zároveň významně formoval.

Dále bych chtěl poděkovat prof. Dr. Ing. Martinu Kubalovi za skvělé zázemí pro vědeckou činnost a jeho ochotu k realizaci praktických aktivit v průběhu přípravy mé disertační práce. Děkuji také všem odborným pracovníkům Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice a Fakulty technologie ochrany prostředí Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, kteří se různou měrou podíleli na výzkumu, a tím přispěli ke vzniku mé disertační práce.

A v neposlední řadě bych chtěl významně poděkovat mé rodině, která mě vždy podporovala a povzbuzovala po celou dobu mého studia.

Prohlašuji:

Práci s názvem Regenerace procesních vod pro jejich následné využití ve viskózném a textilním průmyslu jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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 § 47b 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 4.9.2024

Petr Herink v. r.

ANOTACE

Předmětem vědecké práce je čištění reálných procesních odpadních vod z výroby vláken umělého hedvábí. Cílem práce je nalezení technologického postupu, případně navržení technologie pro snížení CHSK v procesních odpadních vodách z výroby viskózního vlákna. Při ročním monitoringu výrobního zařízení byla provedena hmotnostní bilance tří problematických zdrojů procesních odpadních vod a opakovaně analyzována. Všechny tři zdroje vykazovaly vysoké hodnoty CHSK = 0,4-30 g/l, TOC = 0,09-7,1 g/l a koncentraci Zn^{2+} 0,09-0,5 g/l. V celkovém objemu 1,84 mil. m³ se jedná o významný zdroj znečištění řeky Labe. V laboratorním měřítku byly testovány kombinace filtrace, mikrofiltrace a oxidace pomocí metod Fenton, elektro-Fenton a nepřímé elektrochemické oxidace, a to jak na deskových, tak nově vyvinutých makroporézních BDD elektrodách na keramickém substrátu, spolu s finální adsorpcí emisí Zn^{2+} na silně kyselý katexový pryskyřici Lewatit Mono plus S108. Regenerace katexu byla testována v Na⁺ a H⁺ cyklu. Pomocí optimalizované technologické sekvence bylo dosaženo snížení CHSK až o 98 % a snížení TOC o 85 % g/l. Během H⁺ cyklu regenerace kationtů kyselinou sírovou byly emise Zn^{2+} převedeny na síran zinečnatý, který lze recyklovat ve zvláknovací lázni výrobního procesu. Metoda byla ověřena v poloprovozním měřítku.

KLÍČOVÁ SLOVA

průmyslové odpadní vody, zvláknovací proces, Fentonova oxidace, elektro – Fenton, regenerace iontoměničů.

ANNOTATION

The subject of study involved the treatment of real process wastewater from the production of rayon fibres. The goal of the work is to find a technological procedure, or to design a technology for reducing COD in process wastewater from the production of viscose fibres. During the annual monitoring of the production facility, we performed a mass balance of three problematic sources of process wastewater and analysed them repeatedly. All three sources showed high values of COD = 0.4-30 g/l, TOC = 0,09-7.1 g/l and the concentration of Zn^{2+} 0.09-0.5 g/l. At a total volume of 1.84 million m³, this represents a significant pollution source for the Elbe River. At lab scale, we tested a combination of filtration, microfiltration and oxidation using the Fenton, electro-Fenton and the indirect electrochemical oxidation methods, both on plate and newly developed macroporous BDD electrodes on a ceramic substrate, along with the final adsorption of Zn^{2+} emissions on the strongly acidic cation exchange resin Lewatit Mono plus S108. Regeneration of Cathex was tested in the Na⁺ and H⁺ cycle. Using an optimized technological sequence, was had achieved a COD reduction of up to 98 %, and TOC reduction of 85 % g/l. During the H⁺ cycle cation regeneration by sulfuric acid, Zn^{2+} emissions were converted to zinc sulphate that can be recycled in the spinning bath of the production process. The method was verified at a pilot scale.

KEYWORDS

industrial wastewater, spinning process, Fenton oxidation processes, electro – Fenton, regeneration of ion exchangers

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obr. 1: Základní schéma regenerace zvlákňovací lázně.....	16
Obr. 2a: Blokové schéma hlavních proudů vod v GBO.....	29
Obr. 2b: Blokové schéma proudů vod chladících okruhů v GBO.....	30
Obr. 3: Tabeleární přehled analýz definovaných odběrných míst odpadních vod GBO..	31
Obr. 4: Hlavní zdroje odpadních technologických vod při výrobě viskózních vláken....	32
Obr. 5: Schéma konduktometrie.....	35
Obr. 6: Vzorky čištěné odpadní vody VZ1, síranu sodného používaného pro regeneraci iontoměniče VZ2 a hydroxidu sodného se zbytky síranu sodného.....	39
Obr. 7: Vsádkové uspořádání experimentů pro stanovení celkové kapacity silně kyselého katexu Lewatit Mono Plus S108.....	41
Obr. 8: Kolonové uspořádání experimentů pro stanovení celkové kapacity silně kyselého katexu Lewatit Mono Plus S108.....	44
Obr.9: Časová závislost průtoku VZ1 kolonou při převodu Na ⁺ formy (regenerace roztokem VZ2) a H ⁺ formy (regenerace 3 hm. % H ₂ SO ₄) Lewatitu Mono Plus S108 na Zn ²⁺ formu.....	45
Obr. 10: Časová závislost elektrolytické vodivosti k vystupující prací vody VZ1 během testů na koloně při převodu Na ⁺ formy (regenerace roztokem VZ2) a H ⁺ formy (regenerace 3 hm. % H ₂ SO ₄) Lewatitu Mono Plus S108 na Zn ²⁺ formu.....	45
Obr. 11: Časová závislost koncentrace Zn ²⁺ vystupující prací vody VZ1 během testů na koloně při převodu Na ⁺ formy (regenerace roztokem VZ2) a H ⁺ formy (regenerace 3 hm. % H ₂ SO ₄) Lewatitu Mono Plus S108 na Zn ²⁺ formu.....	46
Obr. 12: Časová závislost pH vystupující prací vody VZ1 během testů na koloně při převodu Na ⁺ formy (regenerace roztokem VZ2) a H ⁺ formy (regenerace 3 hm. % H ₂ SO ₄) Lewatitu Mono Plus S108 na Zn ²⁺ formu.....	46
Obr. 13: Časová účinnost závislost zachytu Zn ²⁺ u vystupující prací vody VZ1, vyjádřená v %, během testů na koloně při převodu Na ⁺ formy (regenerace roztokem VZ2) a H ⁺ formy (regenerace 3 hm. % H ₂ SO ₄) Lewatitu Mono Plus S108 na Zn ²⁺ formu.....	47
Obr. 14: Časová závislost elektrolytické vodivosti k vystupující prací vody VZ1 během testů na koloně při převodu Na ⁺ formy (regenerace roztokem VZ2) a H ⁺ formy (regenerace 3 hm. % H ₂ SO ₄) Lewatitu Mono Plus S108 na Zn ²⁺ formu...	47
Obr. 15: Test č.1 - časová závislost koncentrace Zn ²⁺ na výstupu z kolony, poměr výšky ku průměru ionexové náplně 5:1.....	58
Obr. 16: Závislost koncentrace Zn ²⁺ na výstupu z kolony na velikosti průtoku prací vody kolonou (pro průtoky v laboratorním měřítku)	59
Obr. 17: Závislost koncentrace Zn ²⁺ na výstupu z kolony na velikosti průtoku prací vody kolonou (přepočteno pro průtoky v provozním měřítku)	59
Obr. 18: Závislost koncentrace Zn ²⁺ na výstupu z kolony při několikanásobném navýšení průtoků prací vody kolonou (přepočteno pro průtoky v provozním měřítku)	60

Obr. 19: Test č.3 - časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, sorpce přerušovaně ve dvou dnech.....	61
Obr. 20: Test č.4 - časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod.....	61
Obr. 21: Test č.5 - časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod.....	62
Obr. 22: Test č.6 - časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod.....	62
Obr. 23: Časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod, T4, T5, T6, T7 – ionex A.....	64
Obr. 24: Časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod, T4, T5, T6, T7 – ionex B.....	64
Obr. 25: Časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod, T4, T5, T6, T7 – ionex C.....	65
Obr. 26: Roztok nápravné regenerace po vypuštění z jednotlivých kolon, intenzita zbarvení koreluje s koncentrací TOC.....	66
Obr. 27: Zbarvení roztoku nápravné regenerace, zleva ionex A, B, C po sorpčních testech (T3, T4, T5, T6) a nový nepoužitý ionex A.....	66
Obr. 28.: Test č.7 - časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod po nápravné regeneraci.....	69
Obr. 29: pH výstupů z kolony v průběhu sorpce v H^+ cyklu.....	70
Obr. 30: Test č.9 - časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod, H^+ cyklus.....	71
Obr. 31: Test č.10 - časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod, H^+ cyklus.....	72
Obr. 32: Test č.11 - časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod, H^+ cyklus.....	72
Obr. 33: Test č.12 - časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod, H^+ cyklus.....	73
Obr. 34: Test č.13 - časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod, H^+ cyklus.....	74
Obr. 35: TEST č.14 - časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod, H^+ cyklus.....	74
Obr. 36: Intenzita zbarvení 3% roztoku regeneračního činidla pro průchodu přes ionex A, B, C_T10.....	78
Obr. 37: Intenzita zbarvení 30% roztoku regeneračního činidla pro průchodu přes ionex A, B, C_T14.....	78
Obr. 38: Foto poškození ionexu A pod mikroskopem, zvětšeno 40x.....	80
Obr. 39: Foto poškození ionexu B pod mikroskopem, zvětšeno 40x.....	80
Obr. 40: Foto poškození ionexu C pod mikroskopem, zvětšeno 40x.....	81
Obr. 41: Sorpce Zn^{2+} test č. 1 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody)	88
Obr. 42: Sorpce Zn^{2+} test č. 2 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody)	88
Obr. 43: Sorpce Zn^{2+} test č. 3 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody)	89
Obr. 44: Sorpce Zn^{2+} test č. 4 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a	

720 ml prací vody)	89
Obr. 45: Sorpce Zn ²⁺ test č. 5 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody)	90
Obr. 46: Sorpce Zn ²⁺ test č. 6 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody)	90
Obr. 47: Sorpce Zn ²⁺ test č. 7 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody)	91
Obr. 48: Sorpce Zn ²⁺ test č. 8 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody)	91
Obr. 49: Sorpce Zn ²⁺ test č. 9 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody)	92
Obr. 50: Sorpce Zn ²⁺ test č. 10 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody)	92
Obr. 51: Sorpce Zn ²⁺ test č. 11 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody)	93
Obr. 52: Sorpce Zn ²⁺ test č. 12 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody)	93
Obr. 53: Sorpce Zn ²⁺ test č. 13 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody)	94
Obr. 54: Sorpce Zn ²⁺ test č. 14 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody)	94
Obr. 55: Sorpce Zn ²⁺ test č. 15 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody)	95
Obr. 56: Sorpce Zn ²⁺ test č. 16 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody)	95
Obr. 57: Sorpce Zn ²⁺ test č. 17 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody)	96
Obr. 58: Sorpce Zn ²⁺ test č. 18 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody)	96
Obr. 59: Sorpce Zn ²⁺ test č. 19 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody)	97
Obr. 60: Sorpce Zn ²⁺ test č. 20 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody)	97
Obr. 61: Ukázka poškození nového nepoužitého ionexu LEWATIT MonoPlus S 108.....	100
Obr. 62: Ukázka poškození zrn ionexu po 1. fázi namáhání (5, 10, 15, 20, 25, 30 % obj. H ₂ SO ₄ / destilovaná voda)	101
Obr. 63: Ukázka poškození zrn ionexu po 2. fázi namáhání (5, 10, 15, 20, 25, 30 % obj. H ₂ SO ₄ /destilovaná voda)	101
Obr. 64: Ukázka poškození zrn ionexu po 2. fázi namáhání (5, 10, 15, 20, 25, 30 % obj. H ₂ SO ₄ / destilovaná voda)	102
Obr. 65: Ukázka poškození zrn ionexu po 20 sorpčních cyklech – kolona A regenerace 15 % obj. H ₂ SO ₄ , kolona B regenerace 20 % obj. H ₂ SO ₄	102
Obr. 66 A-D: Časové závislosti poklesu A) TOC, B) COD a účinnost oxidace, C) TOC, D) CHSK pro laboratorní a poloprovodní experiment během Fentonovy reakce....	109
Obr. 67 A-D: Časové závislosti poklesu A) TOC, B) CHSK a účinnost oxidace C) TOC, D) CHSK během elektro-Fentonové oxidace WWW1-2-F15, WWW2-2-F15 a WWW3-2 za použití obětované anody z oceli 11320 a AISI304.....	110

Obr. 68 A-D: Výsledky A) TOC, B) CHSK s odpovídající účinností odstranění pro C) TOC, D) CHSK získané během 24 h elektrooxidace WWW1-F15, WWW2-F15 a WWW3-F15 na rovině ($i = 1 \times 10^{-2} \text{ Acm}^{-2}$) a průtokovou ($i = 7,5 \times 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$) elektrodou BDD.....	111
Obr. 69 A-D: Výsledky A) TOC, B) CHSK s odpovídající účinností odstranění pro C) TOC, D) CHSK získané během elektrooxidace WWW1-F15, WWW2-F15 a WWW3-F15 na průtokové elektrodě BDD s konstantním $i = 7,5 \times 10^{-7}$, 3×10^{-6} a $1,3 \times 10^{-5} \text{ Acm}^{-2}$	112
Obr. 70: Spotřeba energie získaná během elektrooxidace WWW1-F15, WWW2-F15 a WWW3-F15 na rovinné ($i = 1 \times 10^{-2} \text{ Acm}^{-2}$) a průtokové ($i = 7,5 \times 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$) elektrodě BDD s vložkou zobrazující závislost $\log E$ na různých $i = 7,5 \times 10^{-7}$, 3×10^{-6} a $1,3 \times 10^{-5} \text{ Acm}^{-2}$ na průtokové elektrodě BDD při elektrooxidaci WWW1-F15.....	113
Tabulka 1: Souhrn výsledků vstupních analýz vzorků prací vody VZ1, regeneračního roztoku Na_2SO_4 VZ2 a nápravně regeneračního roztoku hydroxidu sodného VZ3.....	39
Tabulka 2: Parametry kolonových experimentů stanovujících užitnou kapacitu ionexu Lewatit Mono Plus S108 při zachytu Zn^{2+} iontů z prací vody VZ1 o vstupní koncentraci $c_{\text{Zn}} = 110 \text{ mg/l}$ při aplikaci nově testované regenerace 3 hm. % H_2SO_4 -1. cyklus.....	48
Tabulka 3: Parametry kolonových experimentů stanovujících užitnou kapacitu ionexu Lewatit Mono Plus S108 při zachytu Zn^{2+} iontů z prací vody VZ1 o vstupní koncentraci $c_{\text{Zn}} = 110 \text{ mg/l}$ při aplikaci nově testované regenerace 3 hm. % H_2SO_4 -2. cyklus.....	49
Tabulka 4: Parametry kolonových experimentů stanovujících užitnou kapacitu ionexu Lewatit Mono Plus S108 při zachytu Zn^{2+} iontů z prací vody VZ1 o vstupní koncentraci $c_{\text{Zn}} = 110 \text{ mg/l}$ při aplikaci nově testované regenerace 3 hm. % H_2SO_4 -3. cyklus.....	50
Tabulka 5: Parametry experimentů stanovujících užitnou kapacitu ionexu Lewatit Mono Plus S108 při zachytu Zn^{2+} iontů z prací vody VZ1 o vstupní koncentraci $c_{\text{Zn}} = 110 \text{ mg/l}$ při aplikaci současně používaného regeneračního roztoku Na_2SO_4 VZ2-4. cyklus.....	51
Tabulka 6: Parametry experimentů stanovujících užitnou kapacitu ionexu Lewatit Mono Plus S108 při zachytu Zn^{2+} iontů z prací vody VZ1 o vstupní koncentraci $c_{\text{Zn}} = 110 \text{ mg/l}$ při aplikaci současně používaného regeneračního roztoku Na_2SO_4 VZ2-5. cyklus.....	52
Tabulka 7: Parametry experimentů stanovujících užitnou kapacitu ionexu Lewatit Mono Plus S108 při zachytu Zn^{2+} iontů z prací vody VZ1 o vstupní koncentraci $c_{\text{Zn}} = 110 \text{ mg/l}$ při aplikaci současně používaného regeneračního roztoku Na_2SO_4 VZ2-6. cyklus.....	53
Tabulka 8: Souhrn výsledků vsádkových a kolonových experimentů stanovujících užitnou kapacitu ionexu Lewatit Mono Plus při zachytu Zn^{2+} iontů z modelového roztoku síranu zinečnatého a prací vody VZ1 o vstupní koncentraci $c_{\text{Zn}} = 110 \text{ mg/l}$ při aplikaci současně používaného regeneračního roztoku Na_2SO_4 VZ2 a nově testované regenerace 3 hm. % H_2SO_4	54

Tabulka 9: Provozní a laboratorní podmínky.....	55
Tabulka 10: Analýza dodaných roztoků	56
Tabulka 11: Účinnost odstranění nasorbovaného Zn^{2+} z ionexu pomocí Na_2SO_4	63
Tabulka 12: Koncentrace TOC během nápravné regenerace – Na^+ cyklus.....	67
Tabulka 13: Koncentrace TOC – proces sorpce Zn^{2+} – Na^+ cyklus.....	67
Tabulka 14: Koncentrace TOC – proces regenerace – Na^+ cyklus.....	68
Tabulka 15: Účinnost odstranění nasorbovaného Zn^{2+} z ionexů pomocí H_2SO_4	76
Tabulka 16: Koncentrace TOC – proces sorpce Zn^{2+} , ionex v H^+ cyklu	77
Tabulka 17: Stanovená sorpční kapacita katexu pro Zn^{2+}	83
Tabulka 18: Počet poškozených zrn ve vzorku odpovídajícímu počtu 1000 zrn katexu..	83
Tabulka 19: Provedené vsádkové testy regenerace	85
Tabulka 20: Provozní a laboratorní podmínky	86
Tabulka 21: Účinnost regenerace Zn^{2+} během sorpčních testů	87
Tabulka 22: Stanovené hodnoty TOC a $CHSK_{Cr}$ ve výstupech z kolony během sorpce a regenerace.....	99
Tabulka 23: Souhrn výsledků vstupních rozborů pro WWW1, WWW2 a WWW3 převzatých od Glanzstoff Bohemia sro, obsahující údaje o pH, elektrolytické vodivosti κ , $CHSK_{Cr}$, TC, TOC, IC, TN a hodnoty celkových koncentrací chromu, niklu, železa a ionty zinku.....	104
Tabulka 24: Výsledky laboratorních a poloprovozních testů vlivu filtrační předúpravy WWW1-WWW3 převzatých z Glanzstoff Bohemia sro. s použitím filtrů s hodnotami pórovitosti 15 μm , 10 μm , 5 μm , 3 μm , 1,2 μm , 0,8 μm , 0,45 μm a 0,22 μm , obsahujících také údaje o pH, vodivosti κ , CHSK, TC, TOC, IC a TN. jako hodnoty koncentrace iontů chrómu, niklu, železa a zinku.....	106

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

AES – Atomová emisní spektrometrie

AOP – pokročilé oxidační procesy

BDD – borem dopovaná diamantová

BSK – biochemická spotřeba kyslíku

EAOP – elektrochemické pokročilé oxidační procesy

EF – elektro – Fenton

GBO – Glanzstoff Bohemia

CHSK_(Cr) – chemická spotřeba kyslíku, (případný index _{Cr}, znamená stanovení chromanovou metodou)

PAL – povrchově aktivní látky

PiD – piping and instrumentation diagram

POP – Persistentní organické polutanty

SL – Spřádací lázeň

TOC – celkový organický uhlík

UV – ultra violet – ultrafialové

UV-VIS – ultrafialové viditelné

VIS – viditelné

VCOC – těkavé chlorované organické sloučeniny

WWW – washing waste water – použitá prací voda

OBSAH

ANOTACE.....	3
KLÍČOVÁ SLOVA.....	3
ANNOTATION	3
KEYWORDS	4
SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK.....	4
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK.....	9
1 ÚVOD.....	12
TEORETICKÁ ČÁST	14
2 POPIS TECHNOLOGIE VÝROBY VISKÓZOVÉHO VLÁKNA.....	14
2.1 Výroba viskózy	14
2.2 Zvláknovací lázeň	15
2.3 Spřádací proces.....	17
2.4 Průmyslové odpadní vody	17
3 POKROČILÉ OXIDAČNÍ PROCESY.....	19
3.1 Reakční systémy na principu Fentonovy oxidace.....	20
3.1.1 Mechanismus reakce.....	20
3.1.2 Faktory, které ovlivňují Fentonovu reakci	21
3.2 Peroxon	23
3.3 Fotolýza.....	24
3.4 Foto-fenton	26
3.5 Elektrochemické AOP.....	27
4 CHARAKTERISTIKA ODPADNÍCH VOD VISKÓZOVÉHO PRŮMYSLU	28
4.1 Použité prací vody.....	32
4.2 Odpadní vody z regenerací a proplachů.....	33
4.3 Promývací vody nápravné regenerace.....	33
4.4 Kondenzáty.....	33
VÝZKUMNÁ ČÁST	35
5 ZÁKLADNÍ ANALYTICKÉ METODY STANOVENÍ KVALITY ODPADNÍCH VOD	35
5.1 PH metrie	35
5.2 Konduktometrie.....	35
5.3 Atomová emisní spektrometrie	36
5.4 Analyzátoři TOC/Chsk.....	37
6 ZÁCHYT A RECYKLACE ZINKU Z PRACÍCH VOD WWW1 A OPTIMALIZACE REGENERACE KATEXU LEWATIT MONO PLUS S108	38
6.1 Etapa I; Stanovení užité kapacity ionexu a možnosti jeho regenerace kyselinou sírovou.....	38

6.1.1 Analýza vstupního materiálu	39
6.1.2 Závěr z výsledků vstupní analýzy a návrh dalšího postupu.....	40
6.1.3 Stanovení užité kapacity ionexu Lewatit Mono Plus S108 pro záchyt zinečnatých iontů a možnosti jeho regenerace kyselinou sírovou.....	40
6.1.4 Závěry k I. etapě.....	54
6.2 Etapa II; Etapa: Sorpční testy ionexu, porovnání sodíkového a vodíkového cyklu.....	55
6.2.1 Úvod.....	55
6.2.2 Metodika laboratorních testů.....	56
6.2.2.1 Vliv geometrického uspořádání ionexu	57
6.2.2.2 Vliv průtoku prací vody.....	58
6.2.3 Sorpční testy ionexů v Na ⁺ cyklu	60
6.2.3.1 Sorpční/regenerační testy	60
6.2.4 Nápravná regenerace.....	65
6.2.5 Sorpční testy ionexů v H ⁺ cyklu.....	69
6.2.5.1 Sorpční/regenerační testy	70
6.2.6 Porovnání sodíkového cyklu a H ⁺ cyklu-proces sorpce/regenerace.....	79
6.2.7 Poškození ionexu	79
6.2.8 Závěry k II. etapě.....	81
6.3 etapa III; Stabilitní testy ionexů pro regeneraci pomocí kyseliny sírové	82
6.3.1 Stanovení sorpční kapacity ionexu.....	82
6.3.2 Testování odolnosti katexu.....	83
6.3.3 Stanovení optimální koncentrace a množství H ₂ SO ₄ pro regeneraci katexu	84
6.3.4 Sorpční testy	86
6.3.5 Závěry k III. etapě.....	100
6.3.6 Fotodokumentace poškozeného ionexu	100
7 APLIKACE POKROČILÝCH OXIDAČNÍCH PROCESŮ.....	103
7.1 Cíle čištění odpadních vod WW2 a WW3 pomocí chemické oxidace	103
7.2 Výsledky vstupní analýzy procesních odpadních vod WW1 - WW3.....	103
7.3 Vliv filtrace a mikrofiltrace na organické znečištění procesních odpadních vod.....	104
7.4 Experimentální uspořádání Oxidace odpadní promývací vody Fentonovým, elektro-Fentonovým procesem a pomocí BDD anod.....	106
7.5 Vliv oxidace na odstraňování organického znečištění v odpadních vodách	108
8 ZÁVĚR.....	114
9 SEZNAM PŘÍLOH	116
10 SEZNAM LITERATURY	117

1 ÚVOD

Na počátku 20. století v místech, kde již nebylo trvalé osídlení, vznikalo postupně v Lovosicích centrum chemie. Zakladatelem tradice chemického průmyslu v Lovosicích byl Theodor Groger, který v roce 1900 na polích mezi Lovosicemi a Terezínem nechal vystavět chemickou továrnu. Továrna vyráběla původně mazací tuky, oleje a značný sortiment chemických produktů. Továrnu na kyselinu sírovou a superfosfát založil 29. 1. 1903 Adolf Schram. Historie společnosti Glanzstoff – Bohemia s.r.o. sahá na území ČR až do roku 1921, kdy byl v Lovosicích založen podnik „První česká továrna Glanzstoff a.s.“, blíže k městu také na Tereziánské ulici dne 15.8.1921 se začalo se stavbou třetího chemického podniku České továrna na umělé hedvábí (Glanzstoff Fabrik Elberfeld). Výroba umělého vlákna byla zahájena 6.3.1923 s 665 zaměstnanci [1]. Ve 20. letech minulého století představovala spolu s tehdejšími závody „První rakouskou továrnou Glanzstoff a.s.“, výrobně – prodejní společenství pro, tehdy výlučně vyráběná, textilní viskózová vlákna [2].

V současnosti je Glanzstoff Bohemia s.r.o. součástí nadnárodního koncernu Indorama Ventures Limited. Závod je významným výrobcem technických přízí, kordů a tkanin pro gumárenský a kompozitní průmysl a udržuje si vedoucí postavení ve výrobě a zpracování vysokopevnostních viskózových filamentových přízí pro technické aplikace. Výroba textilního vlákna je omezena pouze na speciální aplikace, například vlákna obohacená o retardéry hoření, která slouží k výrobě nehořlavých obleků pro integrované záchranné sbory. Vzhledem k nominální výrobní kapacitě 12 000 t/rok umělé příze, 30 000 t/rok TCF (Tire Cord Fabrics) a 7 300 tun ročně SEC (Single-End-Cord), kvalitě produkce a distribuční síti je významným systémovým dodavatelem na celosvětové úrovni [3].

Glanzstoff Bohemia s.r.o. bere svou odpovědnost vůči společnosti a budoucím generacím velice vážně. Základním předpokladem výrobní činnosti je využívání nejlepší dostupné technologie a techniky, plnění limitů integrovaného povolení, zákonných limitů a norem. Samozřejmostí je i naplňování principů udržitelného rozvoje. Jakožto chemický podnik, nakládající s nebezpečnými látkami, společnost pečlivě dbá na bezpečnostní opatření daných legislativou, a v mnohém i nad její rámec. Především z hlediska ohrožení vodních ekosystémů a samozřejmě ohrožení lidského zdraví. Výroba v GBO se díky investicím do ekologizace stala jednou z nejšetrnějších k životnímu prostředí ze všech výrob viskózového vlákna na světě. Aby se tento stav dařilo zachovat i v budoucnu, je nutné plánovat další projekty vedoucí ke snížení vlivu na životní prostředí. Ve spolupráci svědeckými pracovišti jsou řešeny výzkumné úkoly, jejichž cílem je další snížení emisí, snížení škodlivin v odpadních vodách, ekologické využití odpadů, úspory energií, kvalitnější monitoring a další.

Glanzstoff Bohemia s.r.o. nemá vlastní zdroje pro vodní hospodářství. Veškeré technologické vody a užitkovou vodu nakupuje v rámci industriální zóny z Lovochemie a.s. Rovněž také nemá vlastní čistírnu odpadních vod, a tak je jejich dočišťování zajišťováno smluvně v ČOV Lovochemie a.s.

Výrobou viskóзовého vlákna dochází ke vzniku odpadních vod znečištěných anorganickými a organickými látkami: zinečnaté soli, organické látky zvyšující CHSK, rozpuštěné anorganické soli, nerozpuštěné látky, sirouhlík a sulfan. Odpadní vody jsou předčišťovány před tím, než opustí areál společnosti. V uplynulých letech byly investovány vysoké částky do technologických prvků a do zařízení na předčišťování odpadních vod. To vedlo ke snížení obsahu polutantů v odpadních vodách a ke snížení celkového objemu odpadních vod o 60 %. Dále byla zavedena technologie regenerace zinku metodou sorpce na iontoměničích a následnou elucí síranem sodným. Získaný zinek je znovu použit jako surovina. Roku 2002 byl zaveden proces kalcinace, kdy je vytěžený síran sodný zbaven krystalické vody a prodáván jako produkt. Tím se obsah rozpuštěných anorganických solí v odpadní vodě vstupující na čistírnu snížil o cca 80 %. Těmito kroky dochází ovšem k výraznému poměrovému zvýšení hodnot CHSK v odpadních průmyslových vodách.

Dle integrovaného povolení musí Glanzstoff Bohemia s.r.o. plnit při předávání odpadních vod vnitřní emisní limity dané kanalizačním řádem Lovochemie a.s. Limity na výstupu z ČOV jsou sice záležitostí Lovochemie a.s., avšak Glanzstoff –Bohemia s.r.o. pečlivě sleduje ukazatele, které jsou ovlivňovány polutanty z jejích odpadních vod (jako např. zinek, sirouhlík, sulfidy, CHSK_{Cr} atd.), a nezříká se z odpovědnosti za případné překročení limitů.

Na základě výše uvedeného vznikl výzkumný záměr společnosti Glanzstoff Bohemia, který by měl odhalit nejvýznamnější proudy odpadních vod z hlediska příspěvku CHSK v odpadních vodách a zároveň najít technologické řešení k jeho odstranění.

Cílem výzkumné práce je nalezení technologického postupu, případně navržení technologie, která povede k signifikantnímu snížení CHSK v procesních odpadních vodách z výroby viskóзовého vlákna. Disertační práce se tedy orientuje nejen na soupis teoretických možností úprav odpadních vod, ale vzhledem ke složitosti procesů v rámci výroby viskóзовého vlákna klade velké nároky na investigativní činnost, výzkumnou laboratorní činnost a praktické aplikace s využitím teoretických poznatků.

2 POPIS TECHNOLOGIE VÝROBY VISKÓZOVÉHO VLÁKNA

Základem výroby viskóзовého vlákna je celulóza vyrobená síranovou technologií, v případě závodu Glanzstoff Bohemia v Lovosicích, z měkkých dřevin (smrkové dřevo) s vysokým obsahem α – celulózy (96–98 %). Viskóзовé vlákno je v podstatě regenerovaný hydrát celulózy a jeho výrobu je možné rozdělit do čtyř kroků.

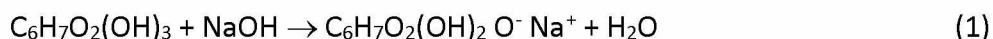
- Mercerizace buničiny jejímž cílem je výroba alkaliceleulózy.
- Rozvláknění, čímž se zvětší plocha alkaliceleulózy, a tím dochází k rychlejšímu pronikání CS_2 v rámci sulfidace.
- Proces předzrávání, ve kterém dochází k zmenšení molekulové hmotnosti působením kyslíku. Celulóza se štěpí na menší, spřadatelné částice.
- Sulfidace, při které dochází k esterifikaci celulózy a vzniká xantogenát. Ten je dále rozpouštěn v NaOH, čímž vzniká tekutá viskóza, která se fyzikálními procesy (roztírání, filtrace, homogenizace, odplynění, ohřev) dále připravuje pro následnou regeneraci na spřadacích strojích.

Regenerace viskózy se uskutečňuje v kyselé spřadací lázni s obsahem H_2SO_4 na speciálních spřadacích strojích. V případě závodu v Glanzstoff Bohemia se jedná o stroje KVKH s nekonečným návinem vlákna a kontinuálním řazením kroků úpravy vlákna po spředení. Na strojích jsou postupně zařazeny technologie protažení a praní vlákna (neboli promývání) od zbytků spřadací lázně. Dále pak avivování v roztoku methylované, jakožto indikátoru pH vlákna a avivování v olejové lázni pro následné textilní technologické kroky. Poslední technologickým krokem na strojích je sušení vlákna přes kondenzační hrnce, tzv. sušáky.

Dále se viskóзовé vlákno v Glanzstoff Bohemia zpracovává standartními technologickými postupy textilního průmyslu, jako jsou skaní, popřípadě soukaní, tedy převíjení a spojování nestandardních návinů. Následující operací je tkaní.

2.1 VÝROBA VISKÓZY

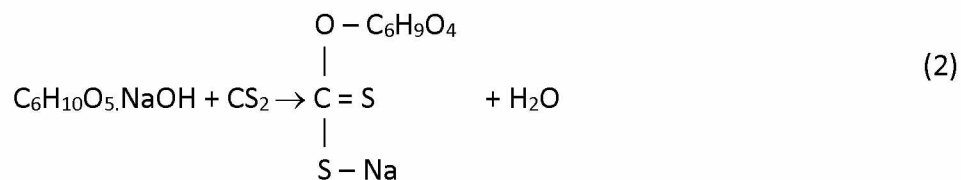
Viskóza ve své xantogenované podobě je výchozí surovinou pro výrobu viskóзовého vlákna. V první fázi zpracování dochází k tzv. máčení. Celulóza je rozmělněna a smíchána s louhem sodným. Tento proces lze vyjádřit následujícím mechanismem [4].



Při tomto procesu celulóza nabývá na objemu a uvolňuje se reakční teplo. Celulóza nabírá vodu a louh sodný, které se tak zčásti ukládají do roztahující se celulózové mřížky. Tato fáze výroby se nazývá alkalizace a délka jejího trvání závisí, jak na výchozí surovině a požadovaném konečném produktu, tak i na teplotě a koncentraci louhu sodného. Meziprodukt tohoto výrobního kroku se nazývá alkalixelulóza.

Po alkalizaci je přebytečný louh odlisován a alkalixelulóza dále putuje na předzrávání. Předzrávání probíhá ve zracích bednách po dobu cca 30 hodin. Oxidační degradací řetězců celulózy (exotermní reakcí) dochází ke snížení stupně polymerace (délky řetězce). Předzrávání, zaručující optimalizaci dalšího zpracování, je závislé na výchozí látce, požadovaném konečném produktu a alkalizaci.

Dostatečně zralá alkalixelulóza je dále v technologii sulfidována sirouhlíkem, exotermní reakcí, tzv xantogenaci se tvoří xantogenát. Tvorbu xantogenátu celulózy působením sirouhlíku lze vyjádřit následujícím mechanismem [4].



Proces xantogenace zlepšují smáčedla (povrchově aktivní látky), která podporují rovnoměrnou distribuci sirouhlíku v alkalixelulóze. Rychlost xantogenace je závislá na teplotě. Při xantogenaci probíhá celá řada vedlejších reakcí, které vedou ke vzniku anorganických sirných sloučenin.

Xantogenát se dále rozpouští ve vodě a louhu sodném, a přitom vzniká viskóza. Rozpuštění musí být co nejdokonalejší, jinak dochází k zanesení následně zařazených filtrů, zachycujících větší pevné částice. Pro dokonalou spřadatelnost je třeba zabezpečit patřičnou zralost viskózy a dále pak vysokou homogenitu. Proto jsou před spřádacím procesem zařazeny technologie homogenizace, filtrace, ohřevu a odplynění. Dokonale připravená viskóza je následně spřádána ve zvlákňovací lázni na speciálních spřádacích strojích.

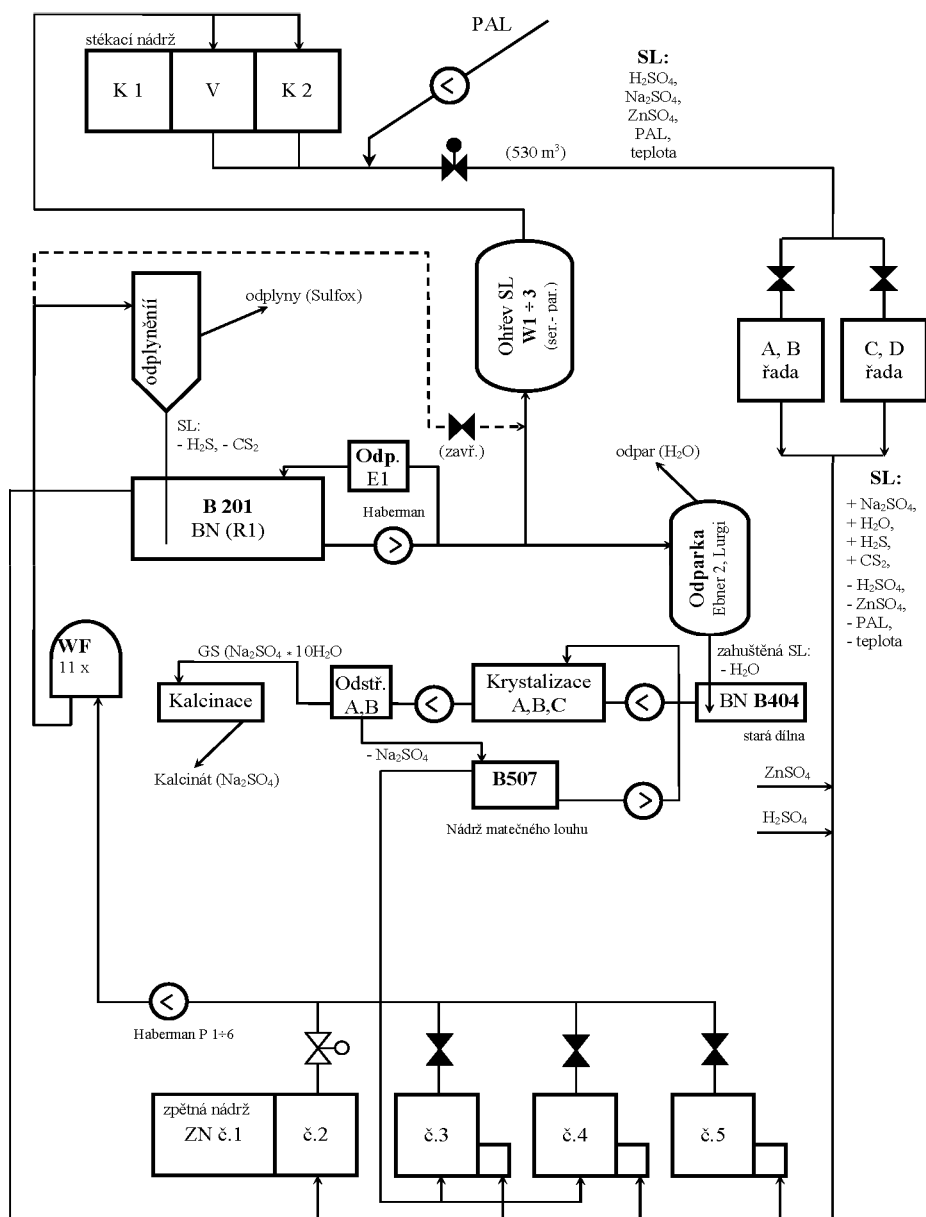
2.2 ZVLÁKŇOVACÍ LÁZEŇ

Spřádací neboli zvlákňovací proces xantogenované viskózy probíhá v kyselé lázni, která obsahuje následující majoritní složky: voda, kyselina sírová (H_2SO_4) v koncentraci kolem 80 g/l, síran zinečnatý (Zn_2SO_4) v koncentraci kolem 60 g/l, síran sodný (Na_2SO_4) a povrchově aktivní látky. Technologicky sledované parametry jsou; hustota, která je tvořena poměrem vody a

síranu sodného, koncentrace kyseliny sírové, koncentrace síranu zinečnatého, teplota a turbidita neboli průhlednost (čistota) lázně.

Síran sodný vysráží rozpuštěný sodný xantát celulózy. Kyselina sírová přeměňuje xantát na celulózu, sírouhlik a síran sodný. Síran zinečnatý plastifikuje spřádané vlákno, čímž usnadňuje spřádací proces a spoluovlivňuje pevnost vyrobeného viskózného vlákna.

Spřádací lázeň je potřeba kontinuálně regenerovat, což v praxi znamená odebrání zvláknovacím procesem vzniklých přebytečných látek, kterými jsou voda, síran sodný a degradované povrchově aktivní látky. A naopak je třeba průběžně doplňovat vstupní suroviny, tak aby měla spřádací lázeň stále stejné vstupní parametry pro dokonalý průběh spřádacího procesu. Technologie cyklické regenerace je znázorněna na obrázku 1.



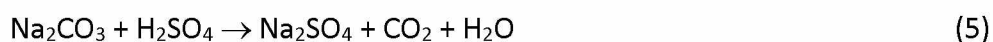
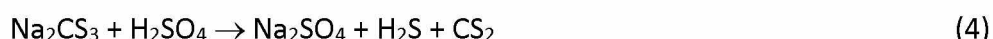
Obr. 1: Základní schéma regenerace zvláknovací lázně.

2.3 SPŘÁDACÍ PROCES

Zvlákňování viskózy je jednou z nejdůležitějších částí technologického procesu výroby viskóзовých vláken. Podstata zvlákňování je založena v protlačování předupravené, homogenizované viskózy malými otvory zvlákňovacích trysek do spřádací lázně. Při koagulaci se uvolňují škodlivé plyny (sirouhlík, sirovodík), což je velikým nedostatkem výroby viskóзовých vláken. Následným odtahem vláken od zvlákňovacích trysek dochází k podtlaku uvnitř vlákna, to má za následek zhroucení původního kruhového průřezu vláken na jejich charakteristický obláčkovitý tvar. Spolu se zvlákňováním probíhá i dloužení vláken, při kterém dochází k růstu orientace a pevnosti vláken. Zvlákňování viskóзовých vláken závisí nejen na složení a vlastnostech roztoku a spřádací lázně, ale také na ponoru zvlákňovací trysky v lázni. Čím hlouběji je zvlákňovací tryska v lázni ponořena, tím je dráha ve zvlákňovací lázni delší. Běžný ponor trysek bývá mezi 20 a 30 cm, tudíž zůstává vlákno v lázni, při normálních odtahových rychlostech, od 0,1 do 0,2 sekundy [5] [6].

V dalších fázích výroby je nutné zbavit viskóзовá vlákna zbytků spřádací lázně, a to hlavně kyseliny sírové, síranu sodného, síranu zinečnatého a na vláknech ulpívajících zbytků povrchově aktivních látek. Tohoto efektu je docíleno kontinuálním promýváním neboli praním, před následným sušením vlákna na kondenzačních hrncích. Dále mohou být viskóзовá vlákna chemicky a mechanicky zušlechťována a jsou zlepšovány jejich fyzikální a vzhledové vlastnosti, jako je pružnost, měkkost, hladkost [7].

Vedle hlavního procesu regenerace celulózy dochází k několika významných vedlejším chemickým reakcím [8]:



Z tohoto vyplývá, že produkty vedlejších chemických reakcí je zapotřebí během regenerace spřádací lázně separovat a vlivem kontinuálního praní vlákna také následně eliminovat ze vznikajících odpadních vod.

2.4 PRŮMYSLOVÉ ODPADNÍ VODY

Charakter znečištění průmyslových odpadních vod v Glanzstoff Bohemia je kromě emisí Zn^{2+} ionu podobný organickému znečištění z celulózek a papíren, kde se často využívá kombinace fyzikálně-chemicko-biologického čištění, sestávající z kombinace primárního usazování, koagulačně-flokulačního čiření a adsorpce na aktivním uhlí [8–10]. Přítomnost Zn^{2+}

ionu čištění vod a recyklaci zinku komplikuje. Starší práce obvykle využívaly srážení vápenným mlékem za vzniku $Zn(OH)_2$, případně málo účinné katexy, membránové procesy, elektrodialýzu či elektrolyzu [11–14]. Poměrně účinné byly v těchto odpadních vodách procesy elektrodepozice na měděných katodách a nanofiltrace [16–17]. Srážecí proces je dosud stále využíván i v závodě Glanzstoff Bohemia s.r.o., přičemž je aplikována pouhá neutralizace kyselých odpadních vod vápenným mlékem. Jednoduché řešení pro průmyslové odpadní vody GBO obsahuje patent [17], který spočívá v aplikaci NaOH, kdy se $Zn(OH)_2$ převede odpadní kyselinou sírovou zpět na $ZnSO_4$ do spřádací lázně. V případě GBO toto řešení bohužel nepřipadá z technologických a ekonomických důvodů v úvahu, neboť není technicky možná filtrace, rekrystalizace a rozpouštění vysráženého $Zn(OH)_2$ přímo v závodu. Pro vyšší účinnost srážecího procesu je třeba $pH \approx 9,5-10,5$, kdy převládá $Zn(OH)_2(s)$. V oblasti pH mezi 5-9,5 je zinek přítomen převážně ve formě $Zn_5(OH)_6CO_3)_2(s)$ a při nižších hodnotách pH pak převažuje $ZnCO_3(s)$ [3]. Při dále uvedených průtocích a objemech odpadních vod tak roční ztráty firmy dosahují cca 44,3 t kovového zinku neboli 121,5 t $ZnSO_4 \cdot H_2O$, používaného jako vstupní surovina ve spřádací a plastifikační lázni.

3 POKROČILÉ OXIDAČNÍ PROCESY

Voda je nezbytná pro život, a přestože se na Zemi vyskytuje velmi hojně, její celkový objem je tvořen převážně vodními zdroji, které nejsou přímo využitelné lidmi. Slané vody oceánů a moří (97,2 % celková hmotnost vody), nebo ledovce (2,15 %). Pouze asi 0,65 % z celkové hmotnosti vody může být člověkem přímo využito [18]. Navíc distribuce vody na souši je geograficky nerovnoměrná a některé oblasti jsou vyprahlé a pouštní. Významná část vodních zdrojů je vlivem lidské činnosti, či vlivem přírodních jevů více či méně znečištěná. Proto je pro průmysl i společnost zásadní potřeba vyvíjet efektivní a ekologicky šetrné metody úpravy kontaminovaných vod. Jejich účelem je snížení nebo úplné odstranění znečišťujících látek a recyklace komunálních i průmyslových vod. Mezi metody úpravy, či předúpravy znečištěných vod patří pokročilé oxidační procesy (AOP). Ty lze definovat [19] jako procesy úpravy vody prováděné při pokojové teplotě a normálním tlaku, přičemž neselektivní a vysoce reaktivní oxidační činidlo je buď dodávané zvenčí, nebo je přímo generováno. Velmi často v roli účinného oxidačního agents vystupují hydroxylové radikály $\cdot\text{OH}$. AOP jsou v poslední době předmětem zvýšené pozornosti vědců, jak ukazuje velký počet prací základního a aplikovaného výzkumu [20]. Představují slibné a účinné metody odstranění POP z vod, šetrné k životnímu prostředí. Metody AOP jsou založeny na tvorbě in situ $\cdot\text{OH}$ radikálů pomocí chemických, fotochemických, sonochemických nebo elektrochemických reakcí. Nejstarší a hojně využívaná je chemická Fentonova metoda, při které se používá směs rozpustné železnaté soli a H_2O_2 v obvyklém molárním poměru 1:5 až 1:50, tvořící Fentonovo činidlo [21–22]. Její slabinou je relativně úzké rozmezí aplikačního pH 2,5–3,5, zajišťující současně přítomnost Fe^{2+} iontu v rozpustné, nevysrážené formě a současně existenci peroxidu vodíku v nenaprotonované podobě. Celkovou účinnost oxidace je však možné výrazně zlepšit použitím ozařování ultrafialovým (UV) světlem (foto-Fentonova metoda) nebo slunečním zářením (solární foto-Fenton metoda) [22]. Další zajímavé vylepšení je založeno na kombinaci techniky Fenton s elektrochemickými reakcemi. Ve skutečnosti pak existuje celá řada elektrochemických pokročilých oxidačních procesů (EAOP) [23–24].

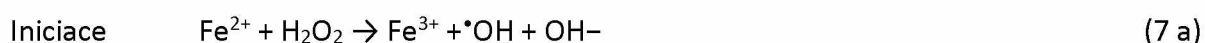
Pokročilé oxidační procesy (AOP) v průmyslovém měřítku představují důležité, perspektivní, účinné a ekologické metody, vyvinuté především pro odstranění perzistentních organických polutantů (POP) z odpadních vod a účinnou dekontaminaci, působením právě hydroxylových radikálů. Následující přehled hlavních typů AOP [20] založených na chemických, fotochemických a elektrochemických reakcích, představuje výčet možných teoretických řešení předúpravy průmyslových odpadních vod Glanzstoff Bohemia, pro jejich následnou recyklaci. Principy, výkony, výhody i nevýhody aplikace těchto AOP k degradaci a destrukci POP ve vodním prostředí byly voleny na základě dostupných výsledků mezinárodních studií [18], [25–26].

3.1 REAKČNÍ SYSTÉMY NA PRINCIPU FENTONOVY OXIDACE

Fentonova chemie začala již na konci devatenáctého století, když H.J.H. Fenton publikoval v průkopnické práci podrobnou studii o použití směsi H_2O_2 a Fe^{2+} (později nazývané Fentonovo činidlo) pro oxidace a destrukce kyseliny vinné (Fenton, 1894). Podstatou procesu je oxidace organických látek sledem následných a bočních reakcí na jednodušší sloučeniny, završená za vhodných podmínek (mezi něž patří především zachování substrátu, reaktantů i meziproductů oxidace v homogenní fázi) celkovou mineralizací organického polutantu na oxid uhličitý, vodu a případně další jednoduché anorganické sloučeniny či prvky (dusík, halogeny, oxid siřičitý apod.). Elektrochemický potenciál volných hydroxylových radikálů $E^0 = 2,8 \text{ V}$ přitom zajišťuje neselektivní a kineticky rychlý průběh oxidace, charakterizovaný hodnotou rychlostních konstant ataku $\cdot\text{OH}$ $k = 10^8 - 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [27].

3.1.1 MECHANISMUS REAKCE

Fentonova metoda je, dle výše uvedeného považována za velmi účinnou metodu použitelnou v průmyslové praxi pro oxidaci organických sloučenin, které jsou oxidativně rozložitelné pomocí hydroxylových radikálů, za přítomnosti železnatých iontů jakožto katalyzátoru. Základem oxidace je relativně jednoduchá reakce [20], [28].

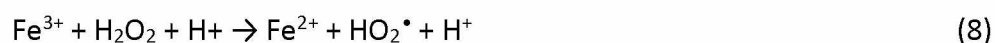


Vzhledem k tomu, že reakce (7 a) probíhá v kyselém prostředí, lze to také napsat tak jako:



Průběh reakce mezi železnatými ionty a peroxidem vodíku je rychlý čímž vzniká téměř okamžitě hydroxylový radikál. Mechanismu reakce je poměrně složitý a v průběhu reakce vznikají následně hydroxylové a hydroperoxylové radikály. Dochází k mnohým vedlejším reakcím a vzájemným interakcím meziproductů [29]. Klasický průběh Fentonovy reakce shrnují následující rovnice.

Vznikající železité ionty katalyzují rozklad peroxidu vodíku:



Hydroxylové radikály dále reagují a vytvářejí další radikály, např. hydroperoxylové:





Hydroperoxylový radikál $\text{HO}_2\cdot$ má v porovnání s hydroxylovým radikálem nižší oxidační schopnosti. Z toho vyplývá, že reakce (8)-(13) mohou být považovány za nežádoucí konkurenční reakce k reakci (7a/7b), soupeřící o společný substrát – peroxidu-vodíku a mající společný katalyzátor – Fe^{2+} [30].

3.1.2 FAKTORY, KTERÉ OVLIVŇUJÍ FENTONOVU REAKCI

Průběh, a hlavně účinnost Fentonovy reakce ovlivňuje celá řada parametrů, které je nutné brát v potaz při experimentech a následně i v praxi. Klíčové faktory jsou především vliv hodnot pH, koncentrace železnatých iontů, peroxidu vodíku a jejich poměry, reakční doba, charakter organické látky, reakční teplota a další charakteristiky odpadní vody.

Vliv hodnoty pH.

Reakční rychlost i účinnost rozkladných procesů klesá s rostoucím pH. Při Fentonově reakci je používán obvykle síran železnatý jako zdroj železnatých kationtů a ideální pH by se mělo pohybovat kolem hodnoty 3. Maximální katalytické aktivity Fentonovy reakce je dosahováno při hodnotách pH 2,8–3. Při růstu hodnot pH nad hranici 3,5 již dochází k významnému srážení železnatých iontů ve formě hydroxidu železnatého, což vede to k přednostnímu rozkladu peroxidu vodíku na kyslík a vodu. Naopak při vysoké aciditě s pH pod 2 dochází k inhibici redukční reakce železnatých iontů s peroxidem vodíku a tím regeneraci železnatých iontů [31]. Navíc v tomto prostředí dochází k protonaci peroxidu vodíku, jež následně vystupuje do Fentonovy reakce jako méně reaktivní konjugovaná kyselina. Použitím vhodného zdroje železnatých iontů při nižších koncentracích může Fentonova reakce probíhat i při neutrálním pH. Vhodným zdrojem pro tuto reakci je Mohrova sůl $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, která je dostatečně odolná vůči oxidaci vzdušným kyslíkem. Tato vlastnost je velmi užitečná při jejím použití v klasické Fentonově reakci, kdy ji lze použít jako zdroj železnatých iontů při Fentonově metodě právě v neutrální oblasti pH s téměř stejnými a mnohdy i lepšími výsledky [32].

Vliv reakční teploty

Zvýšená teplota má zajisté pozitivní vliv na kinetiku a účinnost Fentonovy reakce. Vliv teploty na účinnost Fentonovy reakce ovšem není tak výrazný v porovnání s jinými faktory, které ji determinují. Extrémně nízké, nebo naopak příliš vysoké teploty nejsou pro efektivní průběh

reakce vhodné. Při teplotě pod 8,3 °C dochází ke snížení rychlosti počátečních kroků reakce, čímž je negativně ovlivněna i celková rychlost Fentonovy reakce. Naopak při zvýšení reakční teploty nad 50 °C dochází k rozkladu peroxidu vodíku na kyslík a vodu a tím samozřejmě k poklesu účinnosti. Za optimální pro efektivní průběh reakce jsou považovány hodnoty teplot v rozmezí 20–30 °C, jelikož v tomto rozmezí je prokázána nejvyšší reakční účinnost [30–31].

Vliv dávkování peroxidu vodíku, zdroje železnatých iontů a jejich poměry

Množství železnatých iontů a peroxidu vodíku jsou dva velmi úzce související faktory, které významně ovlivňují proces Fentonovy reakce. Poměr mezi železnatými ionty a peroxidem vodíku ovlivňuje rychlost reakce i zachytávání hydroxylových radikálů. Jejich optimální molární poměr, vypočtený z termodynamických rovnovážných konstant, je cca 1:10 ($\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$). V praxi je uvedený poměr činidel aplikován v rozsahu cca 1:5 až 1:50.

Stupeň oxidace organických polutantů je silně ovlivněn dávkou přidaného peroxidu vodíku, což nachází velké uplatnění u těch látek, jejichž meziprodukty jsou toxické. S ohledem na značnou cenu peroxidu vodíku, je dávkován obvykle v mírném přebytku vůči teoreticky vypočtenému stechiometrickému množství, přičemž se vychází např. z koncentrace celkového organického kyslíku, chemické spotřeby kyslíku pro danou znečištěnou vodu, respektive z oxidačního čísla obsaženého polutantu. V technické praxi je ovšem dané množství zjišťováno především empiricky a v závislosti na počáteční koncentraci a charakteru daného POP.

Počáteční reakční rychlost je závislá na množství přidaného katalyzátoru. Přesné množství, které je nutno do reakce dávkovat, se stanovuje experimentálně na základě teoretických výpočtů. Empirické určení dávek je založeno na teorii, že s rostoucí koncentrací katalyzátoru se zvyšuje účinnost odstraňování organických látek až do určitého bodu, kdy další přídavek katalyzátoru nevyvolá žádnou odezvu, respektive nadbytek katalyzátoru rozkládá peroxid vodíku neúčelně na vedlejší produkty, což vede ke snížení reakční rychlosti oxidace.

Proces oxidace tedy probíhá jen za podmínek, kdy je látkové množství katalyzátoru menší než látkové množství peroxidu vodíku. V extrémním případě, pokud však použité množství katalyzátoru převáží množství peroxidu vodíku, proces přechází v chemickou koagulaci, což v důsledku znamená značné zpomalení, až zastavení celého oxidačního procesu [30–31], [33].

Vliv reakční doby

Vhodná reakční doba pro efektivní účinek Fentonovy metody se určuje z koncentrace dané POP a podle její struktury, optimalizovaného množství katalyzátoru a stupně znečištění odpadní vody. Pro látky snadno oxidovatelné a s jednodušší strukturou je vhodná reakční doba v řádech desítek minut (např. pro oxidaci fenolu se udává doba mezi 30-60 min). U polutantů obtížně oxidovatelných a se složitější strukturou, nebo ve vyšších koncentracích se ideální reakční doba pohybuje v řádech několika hodin. Určení konce reakce může být v průmyslovém

měřítka, ale i v rámci experimentu obtížné. Přítomnost zbytkového peroxidu vodíku komplikuje a zkresluje stanovení rozšířeného skupinového parametru $CHSK_{Cr}$. Řešením může být katalytický rozklad nadbytečného peroxidu vodíku vlivem tepla, katalytických kovů jako je např. platina, či měď nebo přítomnost oxidu manganičitého či přídavek siřičitanu.

Po nabytí praktických zkušeností lze v některých případech průběh Fentonovy reakce pozorovat v čase pomocí charakteristických barevných změn ošetřovaných vod. Po přidání peroxidu vodíku dochází ke ztmavnutí. V závěrečné fázi reakce dochází k opětovnému zesvětlení reakčního roztoku [33].

3.2 PEROXON

Princip technologie Peroxon je založen na synergickém efektu mezi ozonem (O_3) a H_2O_2 , což vede k tvorbě oxidačních radikálů. Z průběhu jednotlivých studií [18], [34] vyplývá, že proces peroxonace je efektivnější než samotná ozonizace, protože H_2O_2 má vliv na zvýšení rychlosti rozkladu O_3 ve vodě, která produkuje větší množství velmi reaktivních $\cdot OH$ radikálů. Mechanismus a podmínky aplikace peroxonace byl zkoumán již v roce 1988 [35] a bylo prokázáno, že velmi rychle dochází k reakci mezi H_2O_2 v jeho ionizované formě (HO_2^- , $pK_a = 11,6$) a ozónu, což následně vede k tvorbě $\cdot OH$ radikálů:



$HO_2\cdot$ radikály se také získávají reakcí $\cdot OH$ radikálů s HO_2^- . Všechny tyto radikály pak mohou rozkládat H_2O_2 za optimálních experimentálních podmínek ($pH = 7,7$ a poměru $H_2O_2/O_3 = 0,5$) jinými mechanismy [33]. Proces peroxonace se úspěšně používá k odstranění mikropolutantů a toxických sloučenin (uhlovodíky, pesticidy...), které se nacházejí v industriálních vodách, podzemních i pitných vodách.

Oxidační systém O_3/H_2O_2 lze úspěšně začlenit mezi pískovou filtrací a adsorpční dočišťování v reaktoru s aktivním uhlím [20]. Hlavním cílem úpravy vod peroxonací je výrazné snížení koncentrací mikropolutantů před adsorpcí na aktivním uhlí, tak aby se zvýšila jeho životnost či prodloužil čas aktivního působení před regeneračním cyklem. Stojí také za zmínku, že by poměr H_2O_2/O_3 měl být udržován konstantní ve všech částech reaktoru, a že zbytková H_2O_2 koncentrace v upravené vodě by neměla být vyšší než maximální hodnota 0,5 mg/l.

Praktická využitelnost procesu peroxonace je omezena několika faktory. V první řadě je limitující nízká rozpustnost ozonu ve vodě, dále rozhoduje energetická náročnost provozu ozonolyzátoru, kde se v průmyslovém měřítku jednoznačně prosazují ozonolyzátory využívající čistý kyslík. Ozon vzniká ve vysokonapěťovém elektrickém poli (6-20 kV) pod střídavým korónovým výbojem v kyslíkové atmosféře za atmosférického tlaku. Spotřeba energie se pohybuje okolo 6-12 kWh a koncentrace ozonu na výstupu činí 10-13 hm. %. Při

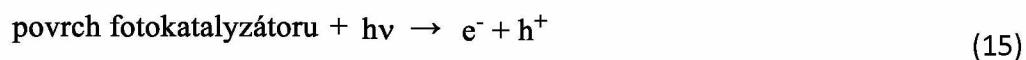
posuzování vhodnosti této technologie je zapotřebí zvážit i další faktory, jako jsou pH, teplota, typ mikropolutantů a výskyt nežádoucích vedlejších reakcí.

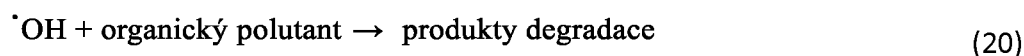
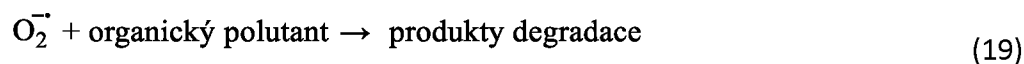
Nicméně hlavní výhodou peroxonace spočívá v tom, že se s ním snadno manipuluje a má velkou baktericidní aktivitu. Z těchto důvodů byla tato metoda vyvinuta především jako technologie dezinfekce při úpravě pitné vody [18], [36].

3.3 FOTOLÝZA

Fotochemické technologie představují výhody v tom, že jsou jednoduché, čisté, relativně levné a za vhodných podmínek i účinnější než chemické AOP. Mohou také dezinfikovat vodu, tím že ničí biologické znečišťující agens jako jsou organické toxiny, viry, či bakterie [37–38]. Prakticky se osvědčila kombinace UV záření o vlnové délce do 280 nm ve spojení se silnými oxidanty, jako je O_3 a H_2O_2 , a v některých případech s Fe^{2+} a Fe^{3+} ionty. Aplikace fotokatalyzátorů jako je např. TiO_2 , umožňuje fotolytický rozklad při nižší energii elektromagnetického záření, což umožňuje využívat i zdroje s vlnovou délkou λ cca 300-450 nm. Nevýhodou je nutnost separace fotokatalyzátoru z čištěného média, před jeho dalším využitím či vypuštěním do životního prostředí.

Výše uvedené možnosti vytváří mnoho kombinací fotochemických AOP. Tyto fotochemické procesy jsou schopny degradovat znečišťující látky jak pomocí oxidace přímým působením O_3 a H_2O_2 , tak i fotolýzou a oxidační fotokatalýzou (s Fe^{3+} nebo TiO_2), indukující $\cdot OH$ radikály [39]. V případě fotokatalýzy je však třeba dodat, že samotným oxidačním činidlem je elektronová vakance. Podmínkou pro její využití je existence pevného energetického pásu. V případě, že dopadající záření disponuje energií vyšší, nežli je šířka (bariéra) fotonového zakázaného pásu, vznikne pár elektron-vakance v důsledku přechodu valenčních elektronů. Ozáření polovodičového fotokatalyzátoru se tedy z valenčního pásu excitují elektrony a přecházejí do pásu vodivostního za vzniku elektronových vakancí (děr) ve valenčním pásu. Katalyzátor tedy produkuje elektrony, které redukují ve vodě rozpuštěné ionty kovů (např. Fe^{3+} na Fe^{2+} v případě foto-Fentonovy reakce) a současně dochází k redukci rozpuštěného kyslíku za vzniku superoxidového radikálu $O_2^{\cdot-}$. Povrch katalyzátoru s aktivní elektronovou vakancí pak adsorbuje vodu nebo hydroxylový anion a produkuje hydroxylové radikály. Celý proces lze popsat rovnicemi (15-20):





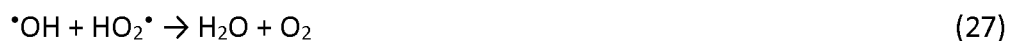
Kromě toho může být v některých případech adsorbovaný organický substrát oxidován přímo aktivovaným katalyzátorem ve smyslu rovnice (21):



kde $TiO_2 (h^+)$ je aktivovaný katalyzátor obsahující elektronové vakance [40].

Peroxid vodíku

Může být fotolyzován UV zářením absorbovaným při vlnových délkách od 200 do 300 nm, což vede k homolytickému štěpení O–O vazba molekuly H_2O_2 a vedoucí ke vzniku $\cdot OH$ radikálů, které mohou také přispívat k sekundárnímu rozkladu H_2O_2 . V těchto podmínkách může proběhnout několik po sobě jdoucích, kompetitivních reakcí (22-28), lit. [41, 42]:



Rovnice (22) odpovídá iniciačnímu kroku, rovnice (23–25) popisuje propagaci a rovnice (26-28) pak terminační stupeň reakčního systému.

Stojí za to zdůraznit, že rychlost produkce volných radikálů závisí především emisní charakteristice UV zdroje (emisní spektrum, rozložení výkonu s ohledem na emitované spektrální čáry) a fyzikálně-chemických vlastnostech média (pH, prostup UV záření, zákal...). Obecně lze konstatovat, že reakční rychlost je vyšší v alkalickém prostředí při $pH > 10$, což lze přičíst skutečnosti, že HO_2^- anion (rov. (23)), vznikající deprotonací H_2O_2 , může silně absorbovat UV záření a tím výrazně produkuje volné radikály ($HO_2\cdot$ a $\cdot OH$) [20]. Nevýhodou

tohoto AOP je to, že molární absorpční koeficient H_2O_2 je v UV záření relativně nízký, a proto je nutné použít poměrně silnou koncentraci peroxidu vodíku pro účinnou oxidaci organických polutantů. Reakční systém $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP se používá k dekontaminaci podzemních vod [43], odstranění kyanidů a organických znečišťujících látek, jako je benzen, trichlorethylen, tetrachlorethylen atd.

Ozon

Ozon ve vodném roztoku absorbuje UV záření mezi 200 a 360 nm, s maximem při 253,7 nm (molární absorpční koeficient $\epsilon_{\text{max}} = 3600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Protože hodnota $\epsilon_{\text{max}} \text{ O}_3$ je mnohem větší, než má H_2O_2 při této vlnové délce ($\epsilon_{\text{max}} = 18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), proces fotolýzy ozónem by měl být v těchto podmínkách efektivnější (nízkotlaká Hg výbojka— $\lambda = 253,7 \text{ nm}$) než fotolýza H_2O_2 . Proto je proces O_3/UV ve srovnání s jinými oxidačními procesy, široce používaný v technologiích v rámci ochrany životního prostředí, zejména při úpravě a recyklaci vod a u odpadních vod pro odstranění toxických POP [44, 45]. Fotolýza ozonu ve vodě vede k tvorbě $\cdot\text{OH}$ radikálů, které jsou velmi reaktivními a účinnými oxidačními látkami podle následujících postupných a kompetitivních reakcí [46]:



V tomto reakčním schématu, rovnice (29) odpovídá iniciačnímu kroku, rovnice (30-31) propagačnímu stupni a rovnice (32-33) pak fázi ukončení – terminaci.

Tento AOP založený na ozonové fotolýze je využíván zvláště k odstranění různých těkavých chlorovaných organických sloučenin (VCOC). Užitečnost reakčního systému O_3/UV se projevuje např. při nutnosti oxidace několika VCOC, včetně CHCl_3 , CCl_4 , trichlorethylenu (TCE), tetrachlorethylenu, a 1,1,2-trichlorethan (TCA). Na studiích [47][48] bylo prokázáno, že je tímto AOP možno dekontaminovat také odpadní vody obsahující různé druhy organických polutantů, např jako pesticidy, endokrinní disruptory, farmaceutické sloučeniny, antibiotika, povrchově aktivní látky, barviva a nitrobenzen.

3.4 FOTO-FENTON

Fotokatalytické reakce patří mezi nejúčinnější metody používané pro generování hydroxylových radikálů. K její realizaci vedlo zjištění, že UV záření podporuje disociaci oxidantu a tvorbu vysoce reaktivního radikálu. Bylo prokázáno, že při ozáření světelným zdrojem o

přijatelné vlnové délce (180–400 nm), tedy viditelným nebo UV světlem, fungují železité ionty jako katalyzátor při tvorbě hydroxylových radikálů a reakční rychlost Fentonovy reakce se významně zvýší [49]. Probíhá tedy tzv. foto-Fentonova reakce, při níž dochází k produkci hydroxylových radikálů a zároveň k obnově Fe^{2+} .

Klasický foto-Fenton proces byl úspěšně aplikován k degradaci, nebo mineralizaci různých znečišťujících látek, jako jsou pesticidy, antibiotika, chlorfenoly a další chlorované sloučeniny [50]. Dále je tento proces široce používán pro úpravu a sanaci kontaminovaných odpadních vod a výluhů ze skládek. Navíc solární foto-Fenton [51][52], který je zajímavou alternativou ke klasickému foto-Fenton procesu se poslední době používá k odstranění různých organických sloučenin se stejným účinkem.

3.5 ELEKTROCHEMICKÉ AOP

Elektrochemie umožňuje přenos elektronů, bez dalších chemických činidel. To je zvláště zajímavé z hlediska životního prostředí, protože tento princip představuje čistý a účinný způsob produkce hydroxylového radikálu ($\cdot\text{OH}$) *in situ*, přímo např. tříelektrodovou katodickou redukcí ve vodě rozpuštěného molekulárního kyslíku, či jednoelektronovou oxidací samotné vody např. na povrchu pasivní, borem dopované anody. Nepřímo lze připravit hydroxylový radikál prostřednictvím *in situ* elektrokatalyticky generovaného Fentonova činidla, tzv. elektro-Fentonův proces. V tomto případě je katalyzátor Fe^{2+} připravován rozpouštěním obětované ocelové anody, zatímco peroxid vodíku, respektive jeho konjugovaná báze peroxidový anion O_2^{2-} , je produktem dvouelektronové katodové redukce tripletového kyslíku. Efektivita procesu může být zvýšena kombinací s anodou borem dopovaného diamantu (BDD) a klasického EF procesu (karbonová plst, nebo plynové difúzní katody) [53][54].

Tyto EAOP využívající přímou elektrochemickou nebo nepřímou elektrochemickou oxidaci splňují potřebné požadavky pro účely dekontaminace/detoxikace vody, protože umožňují rychlou degradaci organických znečišťujících látek a zároveň zabraňují vzniku nových toxických látek, jsou výhodné tím, že [53-55]:

- vedou k úplné mineralizaci organických znečišťujících látek;
- používá se při nich malé množství chemických činidel, nebo se lze při vhodné vodivosti čistěného média obejít bez nich;
- při vhodném uspořádání procesu a předúpravě mohou být ekologické a energeticky úsporné.

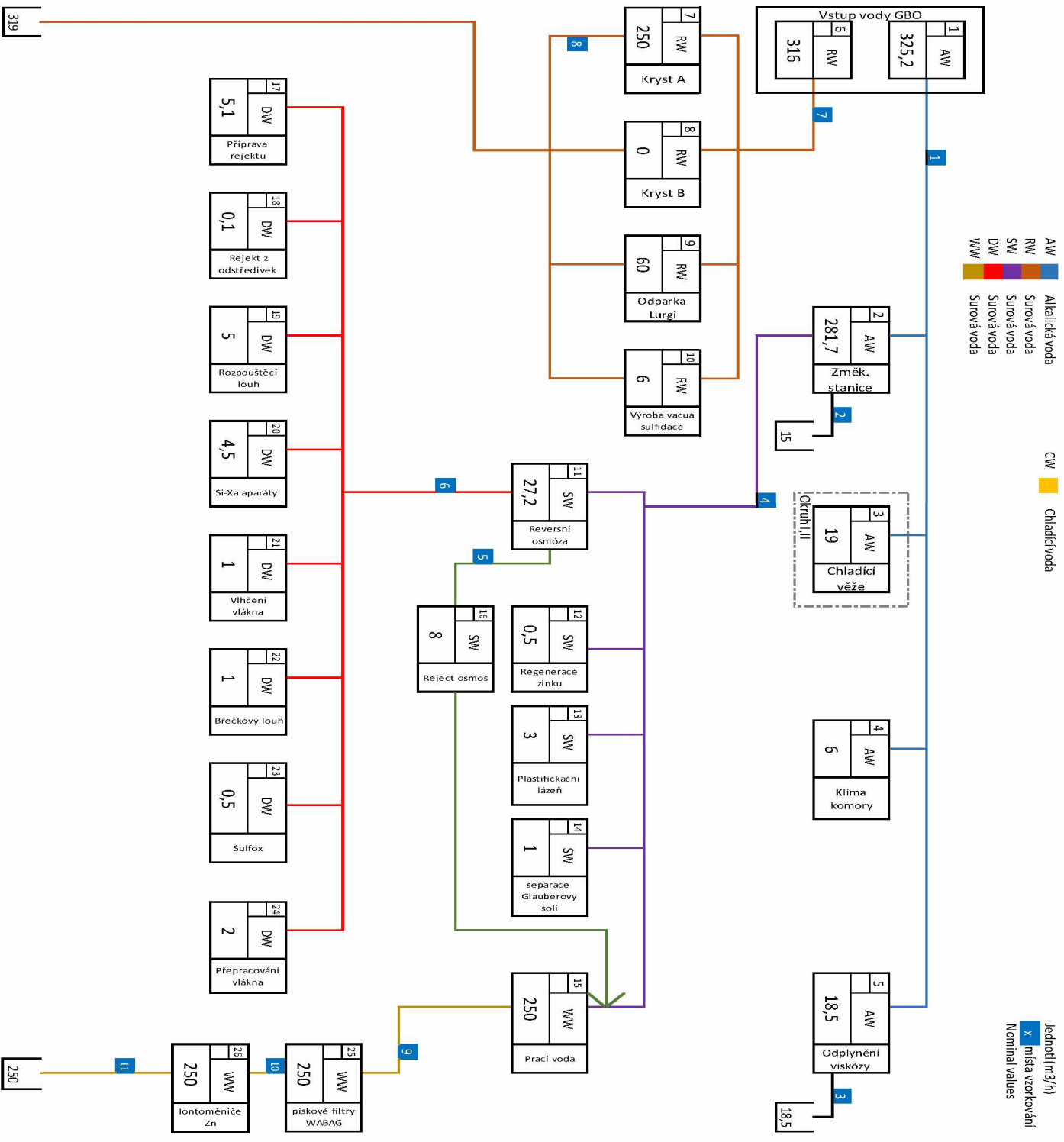
Význam EAOP vzrostl hlavně během dvou desetiletí a to především díky výzkumu moderních elektrodových materiálů (BDD, DSA na bázi Ti korpusu a kombinace oxidů RuO_2 , IrO_2 , PtO_2 , SbO_2 či SnO_2), jejich ekologické bezpečnosti, kompatibilitě se stávající výrobou (provoz v mírných podmínkách), všestrannosti, vysoké účinnosti a možnost automatizace [20].

Jednou z hlavních výhod elektrochemie je její schopnost kontroly produkce *in situ* generovaných agents (např. často využívaných hydroxylových radikálů) bez přidání chemických činidel, nebo velkého množství katalyzátoru. Zejména u specificky znečištěných a biologicky obtížně čistitelných průmyslových vod představují EAOP zajímavou alternativu [53-56].

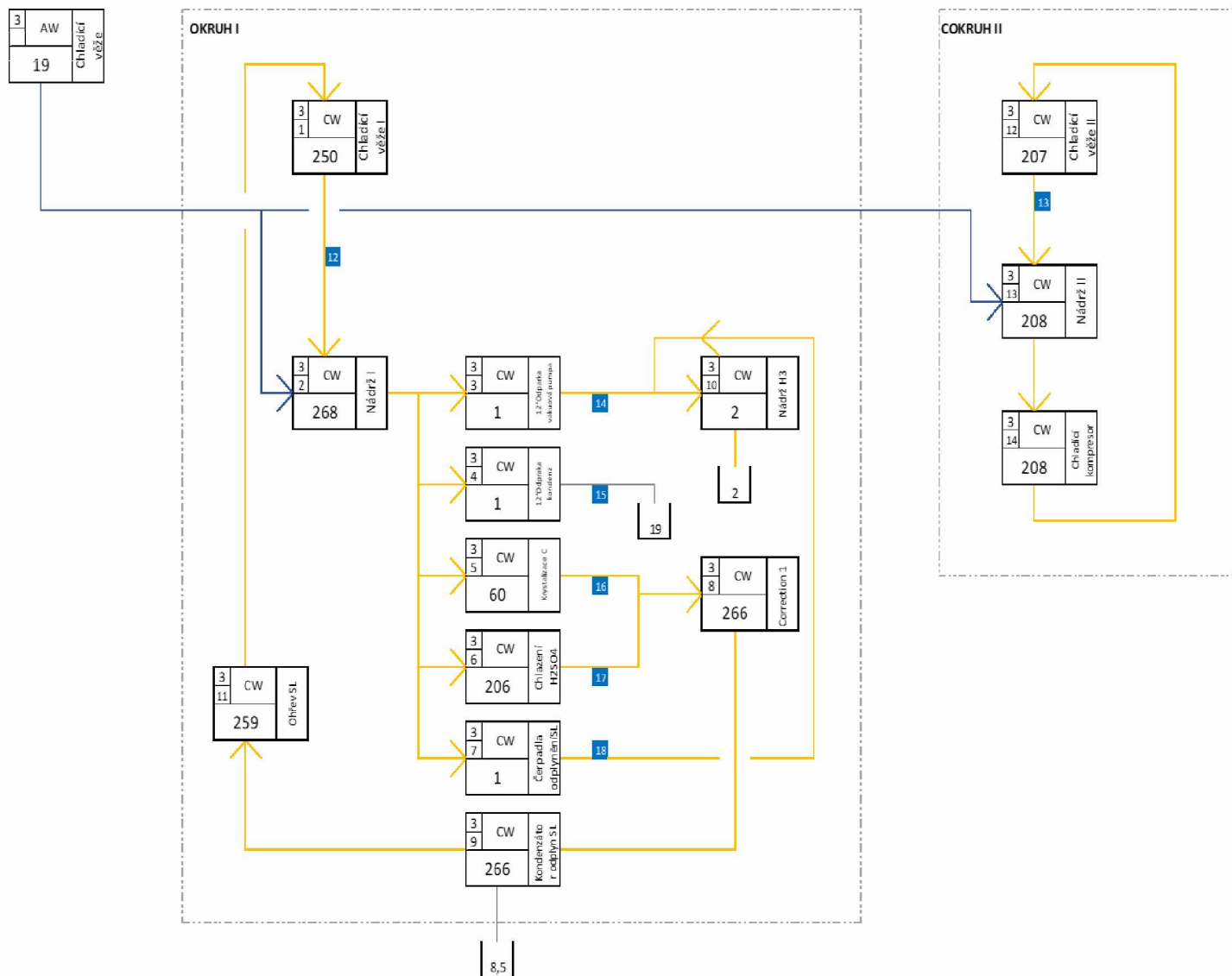
4 CHARAKTERISTIKA ODPADNÍCH VOD VISKÓZOVÉHO PRŮMYSLU

Viskóзовé, či střížové vlákno se používá hlavně pro výrobu textilií a oděvů kvůli výhodám v pohodlí a absorpci vlhkosti. Největším světovým výrobcem viskózy s roční kapacitou cca 4 milionů tun je Čína, kde má textilní a oděvní průmysl dlouholetou tradici a jeho podíl na trhu s tkaninami střední a vyšší třídy se stále zvyšuje [57]. To platí zejména ve dvou hlavních kategoriích oděvů, konkrétně u košilí a obleků, kde se zpracovává viskóзовá stříž, jejíž produkce vzrostla z 2,8 milionu tun v roce 2011 na 3,4 milionu tun v roce 2018 [57][58]. Významný environmentální problém související s výrobou viskózních vláken představuje spotřeba vody, vztažená na tunu produkce a dosud omezené možnosti její recyklace. Práce [57] zmiňuje, že na výrobu jedné tuny viskóзовé stříže se podle statistik spotřebuje přibližně 65 tun sladké vody a na barvení a konečnou úpravu jedné tuny textilií je třeba přibližně dalších 110 tun sladké vody. Spotřeba alkálií, sirouhlíku, kyseliny sírové a dalších chemikálií použitých ve výrobním procesu činí přibližně 3,3 tuny/t viskóзовých vláken. Značná část těchto chemikálií přechází do odpadních pracích vod a spolu s nimi unikají do životního prostředí.

V rámci úvodní fáze výzkumu byly zmapovány všechny proudy vod všech výrobních procesů. Následně byla vytipována odběrová místa a udělány analýzy důležitých parametrů. Ze získaných dat byl zpracován Block Flow Diagram viz Obr. 2 a 2 b. Na základě provedených analýz, viz Obr. 3 byly dále vytipovány vody s důležitým příspěvkem ke kvalitě průmyslových odpadních vod v rámci POP.



Obr. 2 a: Blokové schéma proudů vod chladicích okruhů v GBO.



Obr. 2 b: Blokové schéma proudů vod chladících okruhů v GBO.

Testování 1 (12.9.18)

	CHSK	IDS	TDS	nerozpustné částice	pH	tvrdost (Ca+Mg)	Zinek	Sířany	Chloridy	conductivita
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l		°dH	mg/l	mg/l	mg/l	mS/cm
1	<25	231	276	0,5	10,1	5,8	n.d.	48,5	38,1	0,37
2A	28	198	248	0,8	10,0	5,8	n.d.	44,5	38,1	0,37
2B	204	69 600	125 300	65,2	8,0	2730	n.d.	117	53600	102
2C	33	8 540	9 750	4,2	9,9	56,6	n.d.	55,5	5300	15,4
3	38	239	248	0,2	10,0	5,9	n.d.	49,5	36,7	0,36
4	43	232	232	0,1	10,1	1,8	0,004	43,8	36,7	0,39
5	<25	463	504	0,1	10,2	< 0,5	0,007	130	81,8	0,79
6	<25	15	17	0,0	9,6	< 0,5	n.d.	<5	3,5	0,03
7	158	977	1 660	4,0	3,1	9,2	98,1	906	70,6	4,30
8	<25	263	288	16,1	7,8	7,6	0,018	31,1	56,4	0,41
9	145	959	1 568	2,3	3,2	3,6	33,1	860	70,6	4,20
10	48	276	286	9,0	7,8	7,6	1,5	40,8	49,4	0,42

* nelze určit metodu

** extrémně ovlivněno rušivými vlivy

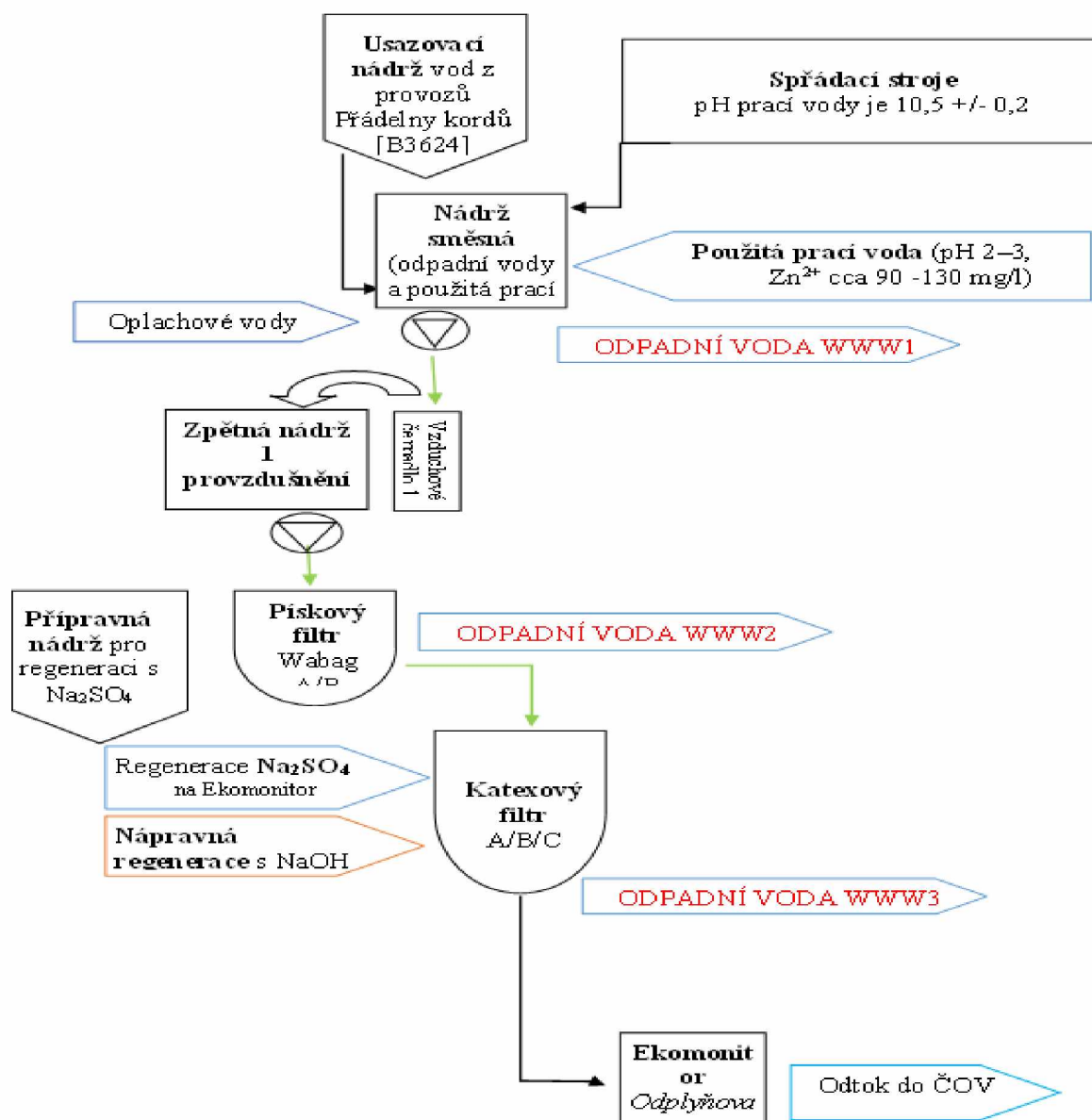
Testování 2 (5.-6.11.18)

	CHSK	IDS	TDS	nerozpustné částice	pH	tvrdost (Ca+Mg)	Zinek	Sířany	Chloridy	conductivita
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l		°dH	mg/l	mg/l	mg/l	mS/cm
1	< 20	221	290	0,0	9,2	6,2	n.d.	64	44,3	0,43
2A	< 20	266	328	0,2	8,5	5,6	n.d.	58	49,5	0,42
2B	1 320	72 100	127 900	43,8	6,7	2 810	n.d.	47	54500	107
2C	22	1 250	1 660	0,2	9,7	3,4	n.d.	58	567	0,60
3	< 20	221	277	0,4	8,8	6,2	n.d.	68	46,0	0,42
4	< 20	255	262	0,2	9,3	< 0,5	n.d.	56	46,0	0,45
5	< 20	609	643	0,2	9,0	< 0,5	n.d.	199	103	1,03
6	< 20	5	12	0,0	9,7	< 0,5	n.d.	< 5	10,6	0,06
7	< 20	335	337	17,4	6,7	0,96	0,030	39	49,5	0,48
8	< 20	310	331	6,6	7,1	9	1,04	39	46,0	0,48
9	287	1 070	1 805	3,6	2,4	9,5	112	796	177	4,47
10	321	1 060	1 730	7,4	2,5	9,5	115	919	177	4,52
11	243	922	1 600	0,4	2,3	1,12	19,7*	772	230	4,82
12	< 20	203	283	0,6	6,8	6,2	6,0	64	47,8	0,43
13	80	2110	2660	2	7,5	53,9	6,6	743	379	3,27
14										
15	258	530	616	80,6	11,0	5,6	6,0	112	39,0	1,09
16	< 20	225	276	0,6	6,0	5,6	2,5	60	47,8	0,43
17										

Obr. 3: Tabeleární přehled analýz definovaných odběrných míst odpadních vod GBO.

4.1 POUŽITÉ PRACÍ VODY

Použité technologické vody pro oplachu vyrobeného viskózního vlákna čili praní jsou objemově nejvýznamnějším zdrojem průmyslových odpadních vod. Dále budou označovány jako WWW1. Tato voda obsahuje zředěnou kyselinu sírovou (pH= 2-2,5), síran sodný a síran zinečnatý. Ten způsobuje emise Zn^{2+} ionu v koncentracích mezi 90–190 mg/l. Dále pak odpadní použitá prací voda (WWW1) obsahuje organické znečištění, vyjádřené hodnotou CHSK_{cr} či TOC v desítkách, respektive stovkách mg/l. Průtok těchto vod činí cca 190–220 m³/h, což odpovídá cca 4560-5280 m³/den. Roční produkce těchto vod představuje v závislosti na objemu výroby cca 5,027 milionů m³, viz Obr. 4.



Obr. 4: Hlavní zdroje odpadních technologických vod při výrobě viskózních vláken.

4.2 ODPADNÍ VODY Z REGENERACÍ A PROPLACHŮ

Dalším významným zdrojem odpadních vod, dále označovaným jako WWW2, je proplachová voda z regeneračního vymývání pískových filtrů, kterými prochází technologická voda WWW1. Pískové filtry jsou používány ve výrobě k filtraci spřádací lázně před její regenerací. Slouží k zachycení hrubých nečistot, nemění však parametry WWW2, jež je znečištěna síranem zinečnatým, kyselinou sírovou, zbytky celulózy, hemicelulózy a povrchově aktivních látek. Prací voda WWW2 je před vstupem do iontoměniče odplyněna od rozpuštěného sirouhlíku a sirovodíku (CS_2 a H_2S je katalyticky oxidován v odpadní vzdušné technologii SULFOX) a následně je filtrována na pískových filtrech. Z technologické podstaty zdroje těchto vod je zřejmé, že WWW2 jsou produkovány diskontinuálně v periodicky navazujících 4 h cyklech během protiproudního praní pískových filtrů A a B, Obr. 1. To následuje po cca po 80 h kontinuálního procesu filtrace WWW1. Roční objem vod WWW2 je cca 400 m^3 , CHSK_{Cr} se pohybuje v rozmezí 5-10 000 mg/l, čemuž odpovídají i koncentrace organického uhlíku (TOC) v rozmezí 1-3 500 mg/l. Poměr $\text{BSK}_5/\text{CHSK}_{\text{Cr}}=0,29$, vypovídá o obtížnější biologické odbouratelnosti. Emise Zn^{2+} se vyskytují v koncentracích 100-200 mg/l.

4.3 PROMÝVACÍ VODY NÁPRAVNÉ REGENERACE

Promývací silně alkalické vody WWW3 z nápravné regenerace střídavě pracujících katexových filtrů, viz Obr. 1., jsou třetím významným zdrojem odpadních technologických vod v závodě GBO. Filtry jsou naplněné silně kyselým katexem Lewatit MonoPlus S108, pracujícím v Na^+ cyklu. Obvyklé regenerační cykly katexu probíhají po cca 10 h promýváním 10–14 % roztokem odpadního síranu sodného z výroby kalcinátu síranu sodného. Přibližně po 2 týdnech je povrch katexové náplně zanesen nerozpustným zbytky viskózních vláken a kalu do té míry, že je nutné katex regenerovat 1 mol/l roztokem hydroxidu sodného (po průchodu náplní katexu WWW3). Tento roztok je však připravován z vody již zatížené organickým znečištěním z uvedené technologie. To snižuje účinnost regenerace Na^+ ionu, a tedy i kapacitu katexu Lewatit MonoPlus S108. Objem WWW3 během regeneračního cyklu je cca 20 m^3 , roční objem těchto vod činí tedy cca 500 m^3 . Pro WWW3 jsou charakteristické hodnoty CHSK_{Cr} v rozmezí 12-30 000 mg/l, těmto hodnotám odpovídají i koncentrace organického uhlíku TOC pohybující se v rozmezí 2 500-6 000 mg/l. Zjištěný poměr $\text{BSK}_5/\text{CHSK}_{\text{Cr}}=0,21$, vypovídá o obtížné biologické odbouratelnosti. Emise Zn^{2+} dosahují v WWW3 koncentrací 90-500 mg/l.

4.4 KONDENZÁTY

Vzhledem k charakteru průmyslové výroby viskózního vlákna dochází k produkci kondenzačních vod. V závodě vznikají dva typy kondenzátů.

Kondenzát z ohřevu

Tyto vody vznikají kondenzačním procesem přehřáté vodní páry v uzavřeném systému. Pára o teplotě 135 °C a tlaku 2 bar se používá k ohřevu viskózy těsně před spřádacím procesem. Dále pak v sušících kondenzačních hrncích umístěných na konci výrobního procesu na KVKH spřádacích strojích. A také k ohřevu spřádací lázně. Spřádací lázeň se dohřívá na grafitových výměnících v rámci regenerace na 54 °C a dále se přehřátá vodní pára používá na ohřev v odpařovacích zařízeních a krystalizátorech, kde dochází k odparu přebytečné vody a krystalizaci síranu sodného, vznikajících neutralizačním procesem během spřádacího procesu. Téměř všechny tyto kondenzační vody jsou zacyklovány v systému výroby páry a tím pádem nepřispívají do objemu odpadních vod

Kondenzát z odparek a krystalizací

Tento typ odpadních vod vzniká kondenzací brýdových par, které vznikají cíleným odpařováním části použité spřádací lázně. Odparky a následně krystalizace zpracovávají přibližně 7% použité spřádací lázně a jejich účelem je odstranění přebytečných produktů spřádacího procesu. Kondenzát vzniká kondenzací brýdových par v brýdovém prostoru tepelných výměníků a přeměněné teplo je dále využíváno v následných stupních odparek k ohřevu. Takto vzniklé vody jsou naváděny přes sběrnou jímku přímo do řádu chemické kanalizace závodu. Celková produkce těchto odpadních vod činí přibližně 20 m³/h. Z komplexních analýz provedených během mapování všech proudů odpadních vod vyplývá, že tyto vody jsou jen mírně kyselé se stopovým množstvím obsahu zinku. Vzhledem k celkovému objemu odpadních vod, je toto znečištění minimální a jediným problémem je pouze tepelné znečištění. Tyto vody mají ovšem velký potenciál k recyklaci a při správném designu předúpravy a vhodně zvolené membránové filtraci v podobě mikro, popřípadě nano filtrace, lze tyto vody vrátit do výrobního procesu [4].

5 ZÁKLADNÍ ANALYTICKÉ METODY STANOVENÍ KVALITY ODPADNÍCH VOD

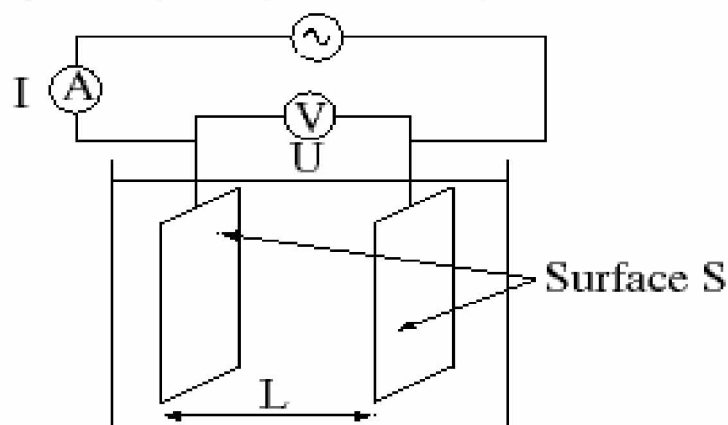
Cílem analytických metod je určení chemického složení látek. Podle účelů, které analýza sleduje, se analytická chemie dělí na kvalitativní a kvantitativní. Úkolem kvalitativní analýzy je určení, které chemické složky jsou v analyzovaném materiálu přítomny, kvantitativní analýza určuje jejich množství. Význam kvalitativní analýzy již není tak velký jako v počátcích analytické chemie, dnes se již v praxi obvykle neseťkáváme s požadavkem na úplný kvalitativní rozbor, většinou se žádá určení kvantitativního obsahu vybraných složek. Současné analytické metody umožňují stanovení i ultrastopových množství látek. Výsledek "úplného" kvalitativního rozboru je závislý na použité metodě [59].

5.1 PH METRIE

Kontrola pH a úprava sledovaných odpadních vod WW1–WW3 byla provedena pomocí pH metru (Accumet AB15 Basic, Fisher Scientific, USA) nebo automatického titrátoru TitrLab 856 (Radiometer analytický, Lyon, Francie).

5.2 KONDUKTOMETRIE

Konduktometrie je jedna z nejstarších elektroanalytických metod, která se zabývá měřením vodivosti roztoků elektrolytů ve vodě nebo i v jiném rozpouštědle o velké relativní permitivitě, kde dochází k disociaci elektrolytu na ionty. Konduktometrie je založena na schopnosti roztoku elektrolytu vést elektrický proud a konduktometrický článek je tvořen dvěma kovovými, nejčastěji platinovými elektrodami ponořenými v analyzovaném roztoku. Přitom při nízkofrekvenční konduktometrii se pro měření používá střídavý proud, čímž nedojde k polarizaci platinových elektrod [60].



Obr. 5 Schéma konduktometrie

Hodnota vodivosti elektrolytu závisí na:

- migraci iontů přítomných v roztoku k elektrodám, tj. na pohyblivosti
- počtu iontů a jejich náboji

a je charakterizována měrnou vodivostí X (jednotka: $mS \cdot m^{-1}$), rovnice (34):

$$X = 1/R \cdot I/S \quad (34)$$

Protože vodivost $G = 1/R$ (jednotka vodivosti siemens **S**) a odporová konstanta vodivostní nádoby $K_R = I/S$ (I = vzdálenost, S = plocha elektrod), čili současně platí vztah (35):

$$X = G \cdot K_R \quad (35)$$

Vodivostní nádoba je přitom realizována dvěma nepolarizovatelnými platinovými elektrodami – plíšky o ploše 1 cm^2 vestavěné do skla na vzdálenost 1 cm v tomto případě je hodnota K_R jednotková a změřená hodnota proto přímo odpovídá měrné vodivosti [60].

Elektrolytická vodivost byla měřena konduktometry (WTW Cond 3210 a WTW Cond 340i, Německo).

5.3 ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE

Spektroskopické metody jsou založené na interakci elektromagnetického záření s atomy a molekulami za vzniku charakteristických absorpčních nebo emisních pásů. Elektromagnetické záření zahrnuje různé oblasti vlnových délek, přičemž za ultrafialové (UV) záření se považuje oblast od 10 do 380 nm a za viditelné (VIS) 380 až 750 nm . Při UV-VIS spektroskopii se běžně pracuje s délkami 190 - 750 nm . Energie záření v tomhle rozmezí umožňuje přechod valenčních elektronů do vyšších energetických hladin čili jejich excitaci. Absorbance představuje množství pohlceného záření o konkrétní vlnové délce analyzovaným roztokem. Celková změřená absorbance je poté součtem absorbancí jednotlivých složek [61], [62].

AES studuje záření, které je vysíláno excitovanými atomy či ionty prvků. Excitace je dosaženo dodáním vnější energie (např. vysokou teplotou). Po krátkém setrvání v tomto stavu dojde po přechodu do základního stavu k vyzáření nespojitého polychromatického záření. Poloha čar ve spektru určuje kvalitativní složení, zatímco intenzita čar kvantitativní složení [63]

Elementární analýza chrómu, niklu, zinku a železa byla provedena pomocí sekvenčního, radiálně pozorovaného ICP (Inductively Coupled Plasma) atomového emisního spektrometru INTEGRA XL 2 (GBC, Dandenong Australia), vybaveného koncentrickým nebulizérem a skleněným cyklonovým sprejem. komora (obě Glass Expansion, Austrálie). Použité analytické linie byly Cr $284,325 \text{ nm}$, Ni $221,647 \text{ nm}$, Zn $213,856 \text{ nm}$ a Fe $259,940 \text{ nm}$. Provozní podmínky

analýzy ICP-OES byly: průtok vzorku 1,5 ml/min, výkon plazmy 1 000 W, průtok plazmy, pomocného plynu a nebulizačního plynu 10, 0,6 a 0,65 l/min, napětí fotonásobiče 600 V, výška pohledu 6,5 mm, tři replikované čtení na špičce 1s, korekce pozadí s pevným bodem. Pro přístrojovou kalibraci byly použity kalibrační standardy: Cr 1-0,5-0,1-0,05-0,01 mg/l, Ni 1-0,5-0,1-0,05-0,01 mg/l, Zn (i) 100-50-10-5 -1 a (ii) 1-0,5-0,1-0,05-0,01 mg/l, Fe (i) 10-5-1-0,5-0,1 a (ii) 1-0,5-0,1-0,05-0,01 mg/l. Kalibrační standardy byly připraveny za použití komerčně dostupných standardních roztoků Cr, Ni, Zn a Fe obsahujících 1 g/l (SCP, Baie D'Urfé, Kanada). Meze detekce (koncentrace rovna trojnásobku směrodatné odchylky v místě korekce pozadí) byly 5 µg/l pro Fe a 2 µg/l pro Cr, Ni a Zn.

5.4 ANALYZÁTORY TOC/CHSK

CHSK (Chemická spotřeba kyslíku) je definována jako množství kyslíku, které se za přesně vymezených podmínek spotřebuje na oxidaci organických látek ve vodě se silným oxidačním činidlem. Hodnota CHSK je tedy mírou celkového obsahu organických látek ve vodě.

TOC je parametr určující celkové množství přítomných organických látek ve zkoumaném vzorku vody. Je stále více používaným způsobem pro souhrnné vyjádření obsahu organických látek v analyzovaných vodách je stanovení celkové koncentrace organicky vázaného uhlíku v rozpuštěných i nerozpuštěných sloučeninách. Nepodává sice informaci o povaze organických látek, ale vzhledem k možnosti použití automatických analyzátorů v praxi, je vhodný pro běžnou kontrolu znečištění. Analýza je dostatečně citlivá pro industriální odpadní toky a je rychlejší než analýza CHSK. Výsledky lze získat přibližně do 5 až 10 minut a jsou uváděny v mg uhlíku na litr vody. Při stanovení TOC je snaha o kvantitativní oxidaci organických látek na oxid uhličitý, který se následně analyticky stanovuje [64]. Analyzovaný vzorek vody může kromě organického uhlíku obsahovat i uhlík anorganický, například ve formě oxidu uhličitého nebo uhličitánů. Před analýzou TOC je potřebné tento anorganický uhlík odstranit. Uvedená metoda je tedy vhodná pro vzorky s obsahem těkavých organických látek a s nižším obsahem celkového anorganického uhlíku. Slouží tedy jako nespécifický ukazatel kvality vod. Využitelný je také pro sledování emisí vypouštěných do odpadních vod [64].

Kyvetové testy LCK914 (5-60 g/L), LCK014 (1-10 g/L), LCK514 (100-2000 mg/L) a LCK314 (15-150 mg/L (HACH LANGE) byly použity pro stanovení chemické spotřeby kyslíku – CHSK_{Cr} podle metodiky uvedené v ISO 6060-1989, DIN 38409 - H41-H44. K ohřevu a temperování (2 h na 148 ± 3 °C) kyvetových testů byl použit termoreaktor LT 200 (Hach Lange GmbH), jejich vyhodnocení bylo provedeno na UV spektrofotometru DR 2800 (Hach Lange GmbH). Stanovení celkového obsahu uhlíku, TC, TIC a TN bylo provedeno na analyzátoru TOC/TN FormacsHT/TN (Skalar Company, Nederland), za použití ČSN EN 1484. Analyzátor je vybaven dvěma detektory: NDIR detektorem pro stanovení oxidu uhličitého a chemiluminiscenčním detektorem ND 25 pro stanovení dusíku. Standardní roztoky pro kalibraci analyzátoru TOC/TN

byly připraveny podle pravidel v metodách EPA 415.2 a EPA 9060A 14-15. Pro zkoumané odpadní vody WWW1-WWW3 byla kromě uvedených analýz stanovena rovněž BSK₅ – biochemická spotřeba kyslíku za 5 dní, a to podle metodiky specifikované v ČSN EN ISO 1899.

6 ZÁCHYT A RECYKLACE ZINKU Z PRACÍCH VOD WWW1 A OPTIMALIZACE REGENERACE KATEXU LEWATIT MONO PLUS S108

Cílem výzkumné části kapitoly 6 je stanovit užitnou kapacitu ionexu Lewatit Mono Plus S108 pro záchyt Zn²⁺ ionů a ověřit možnosti jeho regenerace kyselinou sírovou. Z úvodních analýz odpadních vod a používaných výrobních technologií vyplynulo, že neúčinnější variantou pro snížení CHSK v odpadních vodách odcházejících z výrobního procesu Glanzstoff Bohemia je optimalizace procesu regenerace iontoměničové náplně používané pro zachycování ionů zinku v proudu použité prací vody WWW1, kde jejich koncentrace překračují hodnotu 100 mg/l. Optimalizace záchytu a recyklace zinku z pracích vod v kontinuálním průtočném režimu katexových filtrů je vzhledem k objemu vod WWW1 (cca 4560-5280 m³/den respektive cca 5 milionů m³/rok) primárním cílem čištění. Organické znečištění nepředstavuje u těchto vod ústřední problém. Přesto lze očekávat změnou způsobu regenerace katexu Lewatit Mono Plus S108 pomocí H⁺ cyklu za využití odpadní, ale vysoce čisté, kyseliny sírové mírný pokles CHSK a TOC těchto vod.

6.1 ETAPA I; STANOVENÍ UŽITNÉ KAPACITY IONEXU A MOŽNOSTI JEHO REGENERACE KYSELINOU SÍROVOU

Při jejím vypracování se vycházelo ze vzorků prací vody, regeneračního roztoku síranu sodného a silně alkalického roztoku pro nápravnou regeneraci, obsahujícího hydroxid sodný. Uvedené vzorky byly odebrány dne 27. 2. 2019 během úvodní technologické konzultace a rozboru problému. Současně se vzorky vod byl odebrán také cca 1 l současně používané iontoměničové náplně silně kyselého katexu Lewatit Mono Plus S108. Vzorek prací vody, označovaný dále jako VZ1, dodaný v množství cca 50 l byl po vizuální stránce čirý, jemně pěnivý a vykazující kyselou pH reakci. 10 litrový vzorek regeneračního roztoku síranu sodného, který bude nadále označován jako VZ2, obsahoval sedimentující podíl organického kalu a byl rovněž kyselé povahy. Oproti tomu 10 litrový vzorek roztoku používaného pro nápravnou regeneraci, popisovaný nadále jako VZ3, se jevil čirý bez sedimentujícího zákalu a vykazoval silně alkalickou reakci.



Obr. 6: Zleva doprava: vzorky čištěné odpadní vody VZ1, síranu sodného používaného pro regeneraci iontoměniče VZ2 a hydroxidu sodného se zbytky síranu sodného a zinečnatého používaného pro nápravnou regeneraci kyselého katexu VZ3.

6.1.1 ANALÝZA VSTUPNÍHO MATERIÁLU

Před návrhem dalšího postupu byly 3 vzorky prací vody WW1 VZ1, VZ2 a VZ3 podrobeny vstupní analýze za účelem získání relevantních charakteristických vlastností prací vody, regeneračního a nápravně regeneračního roztoku. Z tohoto důvodu byly změřeny hodnoty pH a elektrolytické konduktivity. Kvantitativní zastoupení organické matrice bylo stanoveno kombinací parametrů CHSK_{Cr} a TOC. Současně s parametrem celkového organického uhlíku (TOC) byl stanoven i celkový uhlík (TC) a anorganický uhlík (IC), odpovídající přítomnosti uhličitánů, respektive hydrogenuhličitánů. Celkový obsah přítomného dusíku TN byl stanoven pro zpřesnění charakteru organické matrice.

Kromě výše uvedených analýz byly vzorky VZ1, VZ2 a VZ3 podrobeny ICP-AES analýze za účelem kvantitativního stanovení koncentrace zinku, sodíku a síry, tak, aby se dalo dopočítat z doplňkových technologických informací složení všech tří vzorků. Výsledky analýz vzorků VZ1, VZ2 a VZ3 shrnuje Tabulka 1.

Tabulka 1: Souhrn výsledků vstupních analýz vzorků prací vody VZ1, regeneračního roztoku Na_2SO_4 VZ2 a nápravně regeneračního roztoku hydroxidu sodného VZ3

vzorek	pH	κ [mS/cm]	CHSK_{Cr} [mg/l]	TC [mg/l]	TOC [mg/l]	IC [mg/l]	TN [mg/l]	S [mg/l]	Na [mg/l]	Zn [mg/l]
VZ1	2,17	4,66	458	117,36	114,24	6,45	3,12	450,7	280	109,6
VZ2	3,79	97,1	2150	908,2	903,31	34,0	5,10	29270	36710	2698
VZ3	12,56	183,3	410	119,27	112,23	7,14	2,76	4589	26235	2,098

6.1.2 ZÁVĚR Z VÝSLEDKŮ VSTUPNÍ ANALÝZY A NÁVRH DALŠÍHO POSTUPU

Z výsledků vstupní analýzy vyplývá, že na iontoměničích čistěná kyselá (pH = 2,17) prací voda je mírně organicky znečištěná (CHSK = 458 mg/l, TOC= 114,24 mg/l) obsahuje cca 110 mg/l (1,676 mmol/l) zinku v podobě 270,65 mg/l (1,676 mmol/l) síranu zinečnatého a 280 mg/l (11,773 mmol/l) sodíku, čemuž odpovídá 836,2 mg/l síranu sodného (5,887 mmol/l). Jelikož nalezená koncentrace síry v prací vodě činila 450,7 mg/l (14,056 mmol/l) zbývá po odečtení molárního množství připadající na sírany ještě cca 208,2 mg/l (6,49 mmol/l) síry. Je otázkou, zda se vyskytuje v podobě sulfidu sodného či zinečnatého nebo v podobě sirouhlíku. Jelikož sulfidy by ve vodném kyselém prostředí podléhaly hydrolyze a rozkladu za uvolňování sirovodíku, pokládám za pravděpodobnější přítomnost zbývající síry v podobě 247 mg/l (3,245 mmol/l) CS₂.

Pokud jde o rozbor dat získaných z analýzy regeneračního roztoku obsahujícího síran sodný, lze konstatovat, že jde o mírně kyselý roztok s pH = 3,79 a vodivostí κ = 97,1 mS/cm, který obsahuje značné množství celulózy a hemicelulózy (CHSK = 2150 mg/l, TOC= 903 mg/l). Kvantitativní stanovení koncentrace zinku sodíku a síry realizované pomocí ICP-AES analýzy našlo 2,698 g/l zinku (41,266 mmol/l) čemuž odpovídá koncentrace síranu zinečnatého 6,662 g/l (41,266 mmol/l). Nalezená koncentrace sodíku 36,71 g/mol (1,597 mol/l) odpovídá koncentraci síranu sodného 113,406 g/l (0,798 mol/l), což představuje silně přesycený roztok, ze kterého se bude postupně vylučovat nerozpuštěný podíl Na₂SO₄, což odpovídá skutečnosti. Z bilance síry plyne, že v regeneračním roztoku je její koncentrace 29,270 g/l (0,913 mol/l) a po odečtení látkového množství síranů činí její zbytková koncentrace 2,359 g/l (73,567 mmol/l). Vzhledem ke kyselému charakteru roztoku se přikláním k názoru, že i přes nízký bod varu může reprezentovat ve vodě nepatrně rozpustný sirouhlík nebo daleko lépe rozpustný sirovodík.

6.1.3 STANOVENÍ UŽITNÉ KAPACITY IONEXU LEWATIT MONO PLUS S108 PRO ZÁCHYT ZINEČNATÝCH IONTŮ A MOŽNOSTI JEHO REGENERACE KYSELINOU SÍROVOU

Testovaný ionex Lewatit Mono Plus S108 je silně kyselý katex na bázi sulfonovaného styren-divinylbenzenového kopolymeru, se skupinami kyseliny sulfonové převedenými na sodnou sůl. Katex vykazuje hustotu 1300 kg/m³, sypaná hustota se pohybuje od 800 do 850 kg/m³. Katex je stabilní v rozmezí pH 0-14, skladovatelný při -20 až +40 °C a provozně aplikovatelný v rozmezí teplot 0 až +120 °C. Výrobce udávaná celková kapacita dosahuje 2,2 molárního ekvivalentu na litr. Katex je vysoce monodisperzní (koeficient stejnoměrnosti činí 1,05 ± 0,05) při střední velikosti kuliček 0,64 ± 0,05 mm. Výrobce doporučuje provádět protiproudou regeneraci katexu aplikací 100 g HCl na 1 l katexu nebo aplikací kyselina sírové v množství 150 g/l katexu či použít NaCl v množství 90 g/l katexu. V případě kyseliny chlorovodíkové výrobce doporučuje její aplikaci v koncentraci 4-6 hm. % roztoku, při

regeneraci kyselinou sírovou je doporučována koncentrace 1,5-3,0 hm. % a při aplikaci roztoku NaCl pak 8-10 hm. %.

Na základě těchto informací a pokynů zadavatele byla před stanovením užité kapacity ionexu Lewatit Mono Plus S108 provedena jeho regenerace roztokem kyseliny sírové o koncentraci 3,0 hm % (roztok o koncentraci 0,306 mol/l byl připraven smísením 31,25 g (mol) 96% kyseliny sírové s 968,75 g demineralizované vody). Poté byl Lewatit Mono Plus S108 převeden do sodné formy aplikací 5 % hm. % síranu sodného (roztok o koncentraci mol/l byl připraven rozpuštěním g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ v ml demineralizované vody

a) Vsádkové stanovení užité kapacity ionexu Lewatit Mono Plus S108 pro záchyt Zn^{2+}

Modelový roztok síranu zinečnatého byl připraven o stejné koncentraci $c_{\text{Zn}} = 110 \text{ mg/l}$, jaká byla stanovena v práci vodě VZ1. Roztok byl připraven rozpuštěním 967,2 mg (3,364 mmol) heptahydrátu síranu zinečnatého ve 2 l demineralizované vody. Následně byly do tohoto roztoku převedeny 2 ml Lewatitu Mono Plus S108 v sodné formě (teoretická iontově výměnná kapacita pro Zn^{2+} byla 2,2 mmol). Roztok byl ponechán za mírného míchání po dobu 24 h do ustanovení termodynamické rovnováhy při laboratorní teplotě, viz Obr.7. Poté byl odebrán vzorek modelového roztoku a metodou ICP-AES byla stanovena konečná koncentrace zinku a z rozdílu koncentrací následně vypočtena reálná iontově výměnná kapacita Lewatitu Mono Plus S108 pro Zn^{2+} iony. Následně byla provedena regenerace katexu 5 % hm. roztokem síranu sodného a v jímaném roztoku opět stanovena koncentrace Zn^{2+} iony. Pokus byl celkem 3x opakován. Analogicky byla provedena série 3 experimentů, kde místo modelového roztoku síranu zinečnatého byla aplikována prací voda VZ1 a k regeneraci použit regenerační roztok VZ2.



Obr. 7: Vsádkové uspořádání experimentů pro stanovení celkové kapacity silně kyselého katexu Lewatit Mono Plus S108

b) Kolonové stanovení užité kapacity ionexu Lewatit Mono Plus S108 pro záchyt Zn^{2+}

Tato etapa výzkumu probíhala za použití kolony o průměru 30 mm, ve které byla náplň 10 g kyselého katexu Lewatit Mono Plus S108, tvořícího sloupec o výšce 15 mm, viz Obr. 3. Ačkoliv toto uspořádání není ideální a vhodnějším řešením by bylo zvolit poměr výšky náplně ku jejímu průměru v rozmezí 5:1–10:1, bylo k uvedenému uspořádání přistoupeno z důvodu maximálně geometricky podobnému uspořádání katexové náplně jako v reálné provozu. Poměr výšky ku průměru náplně katexu tedy činil 1:2 (výška náplně v „katexových filtrech“ fy. Glanzstoff Bohemia spol. s. o. činí 1500 mm což při vnitřním průměru pláště filtru 3000 mm dává právě poměr 1:2).

Pokud byl katex provozován v H^+ cyklu, byl nejprve regenerován roztokem kyseliny sírové o koncentraci 3,0 hm % (roztok o koncentraci 0,306 mol/l byl připraven smísením 31,25 g (mol) 96% kyseliny sírové s 968,75 g demineralizované vody), s tím, že pro regeneraci bylo použito výrobcem doporučené množství kyseliny v množství 1,5 molu H_2SO_4 na 1 l katexu. V případě využívání Lewatitu Mono Plus S108 v Na^+ cyklu byl katex převeden do sodné formy aplikací 5 % hm. % síranu sodného v množství 1,7 mol na 1 l katexu. Průtok kolonou byl během času cca 0,35–0,55 ml/s čemuž odpovídalo specifické zatížení ionexové náplně $S = 145\text{--}200\text{ h}^{-1}$.

Celková kapacita $c_{\text{celk.}}$, jež udává počet funkčních skupin v ionexu, které se aktivně zapojují do iontové výměny v souvislosti s hmotností či objemem ionexové náplně byla vypočítána dle vztahu (36):

$$C_{\text{celk.}} = 2 \cdot c_{Zn^{2+}} \left(\frac{V}{V_{\text{ionexu}}} \right) \quad (36)$$

Kde $c_{\text{celk.}}$ je celková kapacita	(eq./l)
$c_{Zn^{2+}}$ je koncentrace zinečnatých iontů	(mol/l)
V je objem roztoku	(l)
V_{ionexu} je objem ionexu	(l)

Koncentrace Zn^{2+} iontů v ionexové náplni byla vypočtena podle vztahu (37):

$$C_{\text{ionex } Zn^{2+}} = 2 \frac{(c_{IN}^{Zn^{2+}} - c_{OUT}^{Zn^{2+}}) V}{V_{\text{ionexu}}} \quad (37)$$

Kde $C_{IN}^{Zn^{2+}}$ je koncentrace zinečnatých iontů vstupující na ionexovou kolonu	(mol/l)
$C_{OUT}^{Zn^{2+}}$ je koncentrace zinečnatých iontů vystupující z ionexové kolony	(mol/l)
V je objem roztoku	(l)

V_{ionexu} je objem ionexu (l)

Specifické zatížení ionexové náplně udává objem roztoku proteklého objemovou (hmotnostní) jednotkou ionexu za jednotku času (zpravidla 1 hodinu). Tato veličina byla vypočtena podle následujícího vztahu (38):

$$S_{ionexu} = \frac{V}{t \cdot V_{ionexu}} \quad (38)$$

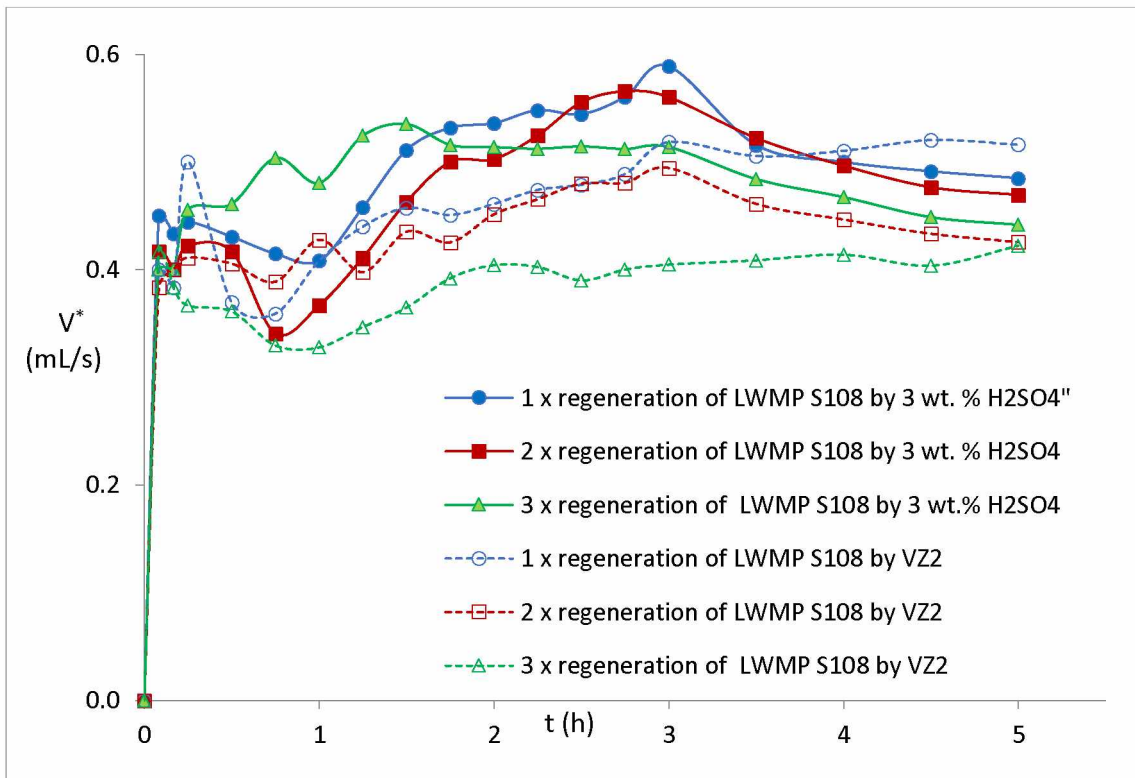
Kde S_{ionexu} je specifické zatížení ionexu (h^{-1})

t je čas zatěžování ionexu (h)

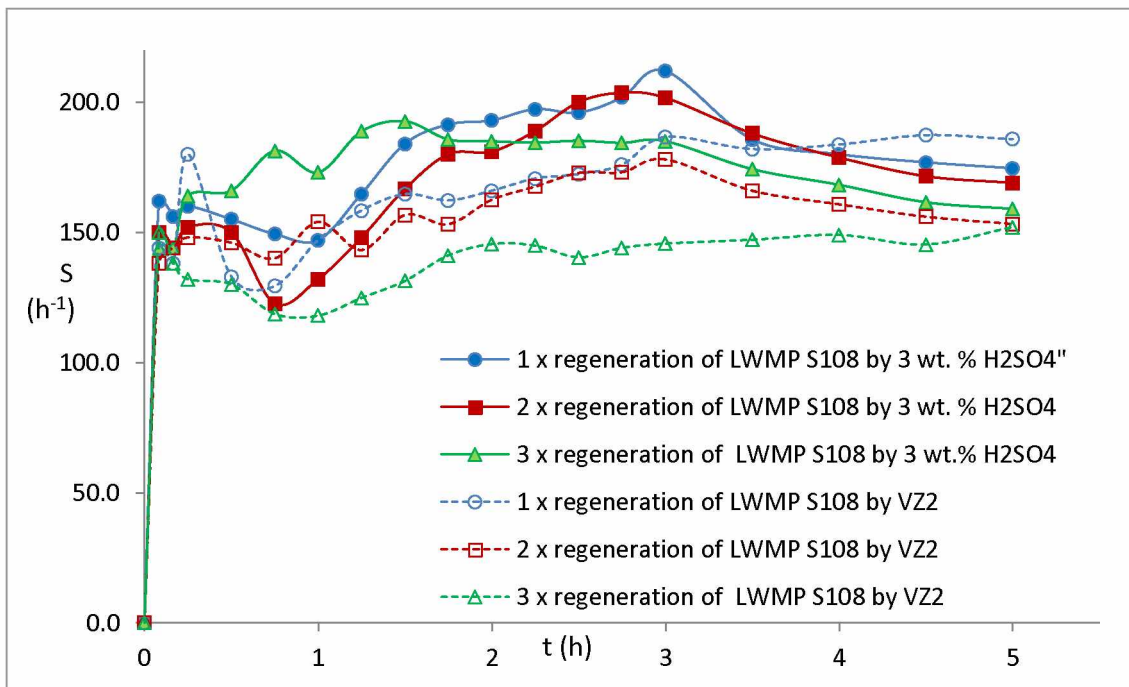
Získaná laboratorní data laboratorně shrnují tabulky 2–7, kde jsou uvedeny časové závislosti objemu, průtoku, teploty, koncentrace zinečnatých iontů, změna elektrolytické konduktivity, specifické zatížení ionexu v daném čase, pH a % záchytu Zn^{2+} v aktuálním čase.



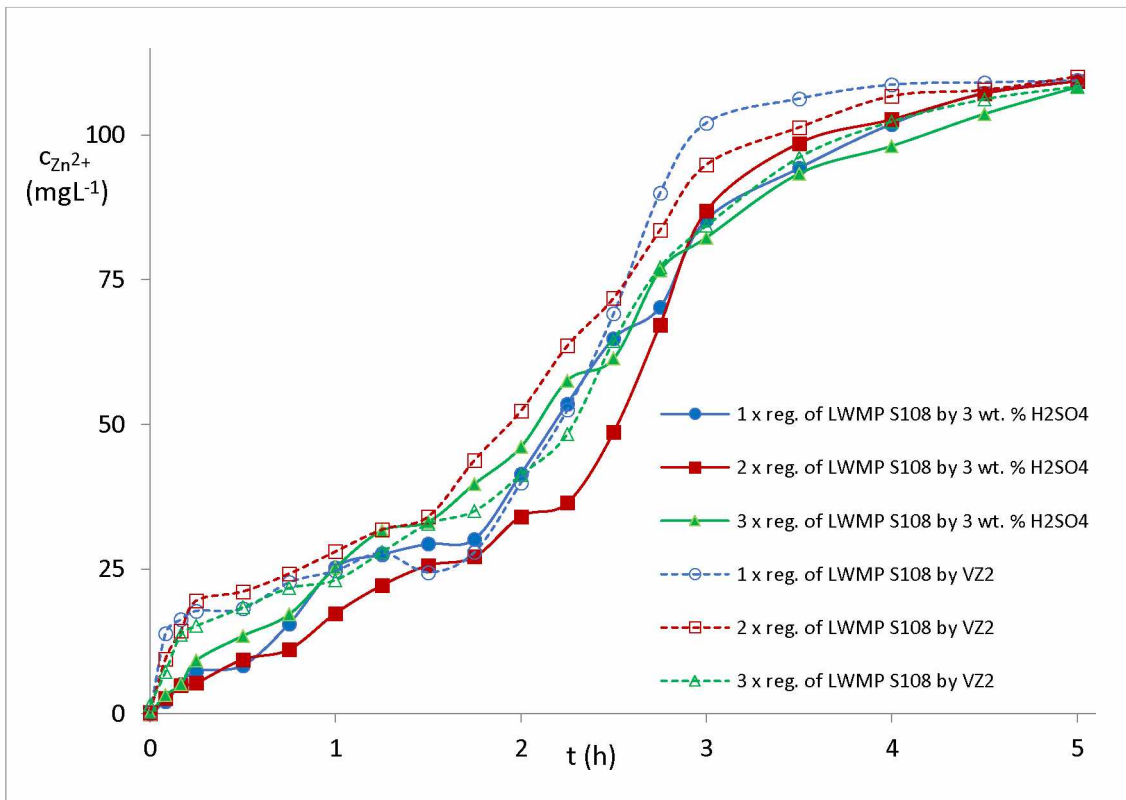
Obr. 8: Kolonové uspořádání experimentů pro stanovení celkové kapacity silně kyselého katexu Lewatit Mono Plus S108



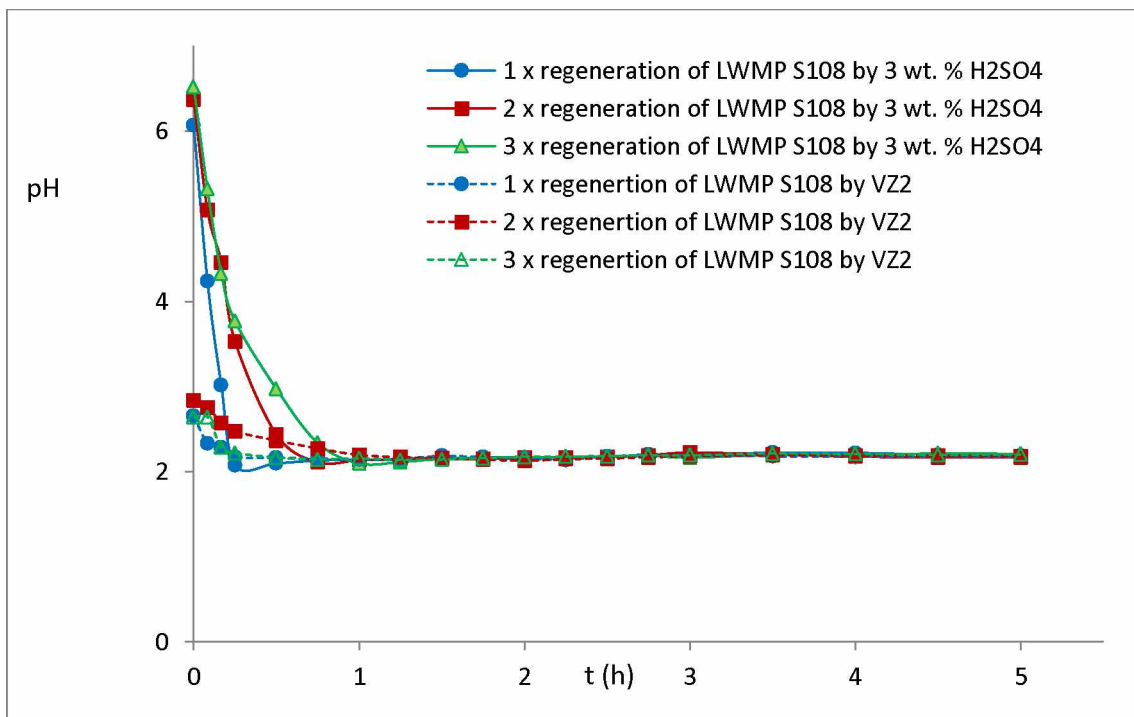
Obr.9: Časová závislost průtoku VZ1 kolonou při převodu Na^+ formy (regenerace roztokem VZ2) a H^+ formy (regenerace 3 hm. % H_2SO_4) Lewatitu Mono Plus S108 na Zn^{2+} formu.



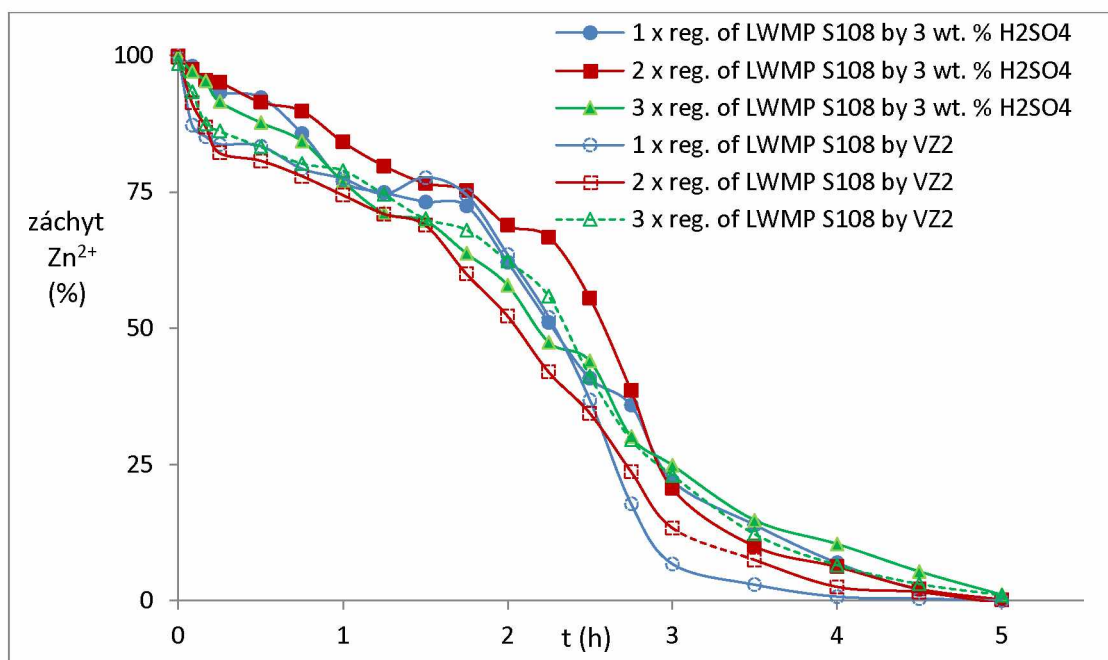
Obr. 10: Časová závislost elektrolytické vodivosti κ vystupující prací vody VZ1 během testů na koloně při převodu Na^+ formy (regenerace roztokem VZ2) a H^+ formy (regenerace 3 hm. % H_2SO_4) Lewatitu Mono Plus S108 na Zn^{2+} formu.



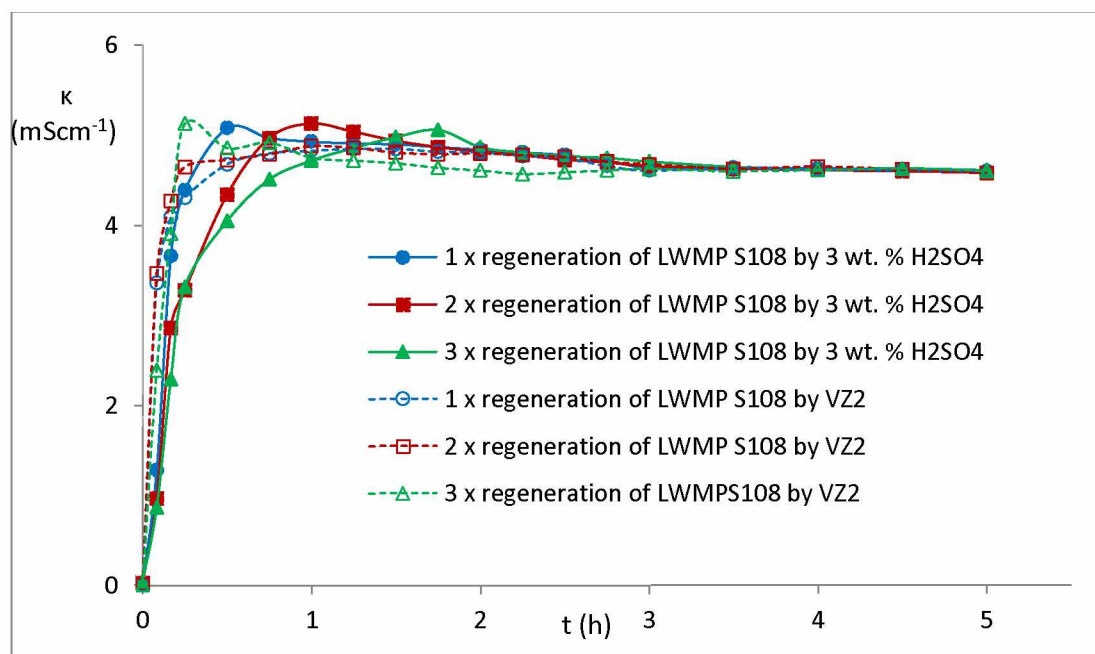
Obr. 11: Časová závislost koncentrace Zn^{2+} vystupující prací vody VZ1 během testů na koloně při převodu Na^+ formy (regenerace roztokem VZ2) a H^+ formy (regenerace 3 hm. % H_2SO_4) Lewatitu Mono Plus S108 na Zn^{2+} formu.



Obr. 12: Časová závislost pH vystupující prací vody VZ1 během testů na koloně při převodu Na^+ formy (regenerace roztokem VZ2) a H^+ formy (regenerace 3 hm. % H_2SO_4) Lewatitu Mono Plus S108 na Zn^{2+} formu.



Obr. 13: Časová účinnost závislost záchytu Zn^{2+} u vystupující prací vody VZ1, vyjádřená v %, během testů na koloně při převodu Na^+ formy (regenerace roztokem VZ2) a H^+ formy (regenerace 3 hm. % H_2SO_4) Lewatitu Mono Plus S108 na Zn^{2+} formu.



Obr. 14: Časová závislost elektrolitické vodivosti κ vystupující prací vody VZ1 během testů na koloně při převodu Na^+ formy (regenerace roztokem VZ2) a H^+ formy (regenerace 3 hm. % H_2SO_4) Lewatitu Mono Plus S108 na Zn^{2+} formu.

Tabulka 2: Parametry kolonových experimentů stanovujících užitečnou kapacitu ionexu Lewatit Mono Plus S108 při zachytu Zn^{2+} iontů z prací vody VZ1 o vstupní koncentraci $c_{Zn} = 110$ mg/l při aplikaci nově testované regenerace 3 hm. % H_2SO_4 -1 cyklus.

Čas [min]	V [mL]	V* [mL/s]	t (°C)	K [mS/cm]	pH	$c_{Zn^{2+}}$ [mg/L]	$C_{Zn^{2+}}$ [mol/L]	S_{ionexu} [h ⁻¹]	$C_{ionexZn^{2+}}$ [eq/L]	$C_{celk.}$ [mol/L]	Záchyt %
0	0	0,000	23,5	0,01	6,071	0,05	7,65E-07	0,0	0,167	0,000	99,95
5	135	0,450	23,6	1,28	4,235	2,15	3,29E-05	162,0	0,164	0,011	98,04
10	260	0,433	23,6	3,66	3,015	5,13	7,85E-05	156,0	0,160	0,021	95,32
15	400	0,444	23,6	4,39	2,073	7,35	1,12E-04	160,0	0,156	0,031	93,29
30	775	0,431	23,4	5,08	2,097	8,381	1,28E-04	155,0	0,155	0,060	92,35
45	1120	0,415	23,6	4,97	2,13	15,59	2,38E-04	149,3	0,144	0,080	85,76
60	1470	0,408	23,5	4,93	2,14	25,28	3,87E-04	147,0	0,129	0,095	76,91
75	2060	0,458	23,5	4,91	2,138	27,52	4,21E-04	164,8	0,125	0,129	74,87
90	2760	0,511	23,6	4,90	2,144	29,36	4,49E-04	184,0	0,123	0,169	73,19
105	3350	0,532	23,7	4,87	2,152	30,22	4,62E-04	191,4	0,121	0,203	72,40
120	3860	0,536	23,6	4,84	2,156	41,47	6,34E-04	193,0	0,104	0,201	62,13
135	4440	0,548	23,6	4,81	2,168	53,59	8,20E-04	197,3	0,086	0,190	51,06
150	4900	0,544	23,7	4,78	2,169	64,83	9,92E-04	196,0	0,068	0,167	40,79
165	5550	0,561	23,8	4,72	2,202	70,25	1,07E-03	201,8	0,060	0,167	35,84
180	6360	0,589	23,8	4,64	2,195	85,36	1,31E-03	212,0	0,037	0,117	22,05
210	6500	0,516	23,6	4,62	2,222	94,27	1,44E-03	185,7	0,023	0,076	13,91
240	7200	0,500	23,7	4,63	2,220	101,90	1,56E-03	180,0	0,012	0,042	6,94
270	7960	0,491	23,6	4,61	2,197	107,30	1,64E-03	176,9	0,003	0,013	2,01
300	8730	0,485	23,7	4,60	2,186	109,40	1,67E-03	174,6	0,000	0,001	0,09

Tabulka 3: Parametry kolonových experimentů stanovujících užitnou kapacitu ionexu Lewatit Mono Plus S108 při záchytu Zn^{2+} iontů z prací vody VZ1 o vstupní koncentraci $c_{Zn} = 110 \text{ mg/l}$ při aplikaci nově testované regenerace 3 hm. % H_2SO_4 -2 cyklus.

Čas [min]	V [mL]	V* [mL/s]	t (°C)	K [mS/cm]	pH	$c_{Zn^{2+}}$ [mg/L]	$C_{Zn^{2+}}$ [mol/L]	S_{ionexu} [h ⁻¹]	$C_{ionexZn^{2+}}$ [eq/L]	$C_{celk.}$ [mol/L]	Záchyt %
0	0	0,000	24,3	0,03	6,371	0,03	4,59E-07	0,0	0,167	0,000	99,97
5	125	0,417	24,5	0,97	5,072	2,73	4,18E-05	150,0	0,163	0,010	97,51
10	240	0,400	24,6	2,86	4,456	4,95	7,57E-05	144,0	0,160	0,019	95,48
15	380	0,422	24,5	3,28	3,529	5,36	8,20E-05	152,0	0,159	0,030	95,11
30	750	0,417	24,4	4,34	2,437	9,38	1,43E-04	150,0	0,153	0,057	91,43
45	920	0,341	24,5	4,97	2,111	11,13	1,70E-04	122,7	0,150	0,069	89,84
60	1320	0,367	24,5	5,13	2,134	17,37	2,66E-04	132,0	0,141	0,093	84,14
75	1850	0,411	24,6	5,04	2,146	22,19	3,39E-04	148,0	0,134	0,124	79,74
90	2500	0,463	24,7	4,94	2,153	25,64	3,92E-04	166,7	0,128	0,160	76,58
105	3150	0,500	24,7	4,87	2,148	27,14	4,15E-04	180,0	0,126	0,198	75,21
120	3620	0,503	24,8	4,82	2,164	34,11	5,22E-04	181,0	0,115	0,209	68,85
135	4250	0,525	24,9	4,78	2,168	36,45	5,58E-04	188,9	0,112	0,237	66,71
150	5000	0,556	25,0	4,73	2,173	48,69	7,45E-04	200,0	0,093	0,233	55,53
165	5600	0,566	24,8	4,70	2,191	67,22	1,03E-03	203,6	0,065	0,181	38,61
180	6050	0,560	24,6	4,66	2,223	86,89	1,33E-03	201,7	0,035	0,105	20,65
210	6580	0,522	24,7	4,63	2,201	98,58	1,51E-03	188,0	0,017	0,055	9,97
240	7150	0,497	24,8	4,61	2,176	102,70	1,57E-03	178,7	0,010	0,037	6,21
270	7720	0,477	24,6	4,60	2,168	107,16	1,64E-03	171,6	0,004	0,014	2,14
300	8450	0,469	24,4	4,58	2,166	109,32	1,67E-03	169,0	0,000	0,001	0,16

Tabulka 4: Parametry kolonových experimentů stanovujících užitečnou kapacitu ionexu Lewatit Mono Plus S108 při zachytu Zn^{2+} iontů z prací vody VZ1 o vstupní koncentraci $c_{Zn} = 110 \text{ mg/l}$ při aplikaci nově testované regenerace 3 hm. % H_2SO_4 -3 cyklus.

Čas [min]	V [mL]	V* [mL/s]	t [°C]	K [mS/cm]	pH	$c_{Zn^{2+}}$ [mg/L]	$C_{Zn^{2+}}$ [mol/L]	S_{ionexu} [h ⁻¹]	$C_{ionexZn^{2+}}$ [eq/L]	$C_{celk.}$ [mol/L]	Záchyt %
0	0	0,000	23,6	0,05	6,523	0,07	1,07E-06	0,0	0,167	0,000	99,94
5	120	0,400	23,5	0,87	5,321	3,22	4,93E-05	144,0	0,163	0,010	97,06
10	240	0,400	23,6	2,29	4,328	5,14	7,86E-05	144,0	0,160	0,019	95,31
15	410	0,456	23,7	3,32	3,768	9,24	1,41E-04	164,0	0,153	0,031	91,56
30	830	0,461	23,5	4,05	2,972	13,47	2,06E-04	166,0	0,147	0,061	87,70
45	1360	0,504	23,5	4,51	2,336	17,19	2,63E-04	181,3	0,141	0,096	84,30
60	1730	0,481	23,7	4,72	2,096	25,29	3,87E-04	173,0	0,129	0,111	76,90
75	2360	0,524	23,8	4,86	2,113	31,64	4,84E-04	188,8	0,119	0,141	71,10
90	2890	0,535	23,6	4,98	2,151	33,21	5,08E-04	192,7	0,117	0,169	69,67
105	3250	0,516	23,5	5,06	2,166	39,73	6,08E-04	185,7	0,107	0,173	63,72
120	3700	0,514	23,6	4,87	2,168	46,12	7,05E-04	185,0	0,097	0,179	57,88
135	4150	0,512	23,6	4,81	2,173	57,57	8,81E-04	184,4	0,079	0,165	47,42
150	4630	0,514	23,7	4,77	2,178	61,38	9,39E-04	185,2	0,074	0,170	43,95
165	5070	0,512	23,5	4,75	2,186	76,55	1,17E-03	184,4	0,050	0,128	30,09
180	5550	0,514	23,5	4,71	2,164	82,28	1,26E-03	185,0	0,042	0,116	24,86
210	6100	0,484	23,6	4,65	2,195	93,32	1,43E-03	174,3	0,025	0,075	14,78
240	6730	0,467	23,4	4,62	2,188	98,11	1,50E-03	168,2	0,017	0,059	10,40
270	7270	0,449	23,5	4,63	2,214	103,63	1,59E-03	161,6	0,009	0,033	5,36
300	7950	0,442	23,6	4,61	2,207	108,30	1,66E-03	159,0	0,002	0,007	1,10

Tabulka 5: Parametry experimentů stanovujících užitnou kapacitu ionexu Lewatit Mono Plus S108 při záchytu Zn^{2+} iontů z prací vody VZ1 o vstupní koncentraci $c_{Zn} = 110$ mg/l při aplikaci současně používaného regeneračního roztoku Na_2SO_4 VZ2-4 cyklus.

Čas [min]	V [mL]	V* [mL/s]	t (°C)	K [mS/cm]	pH	$c_{Zn^{2+}}$ [mg/L]	$C_{Zn^{2+}}$ [mol/L]	S_{ionexu} [h ⁻¹]	$C_{ionexZn^{2+}}$ [eq/L]	$C_{celk.}$ [mol/L]	Záchyt %
0	0	0,000	24,1	0,01	2,658	0,15	2,29E-06	0,0	0,167	0,000	99,86
5	120	0,400	24,0	3,36	2,331	13,91	2,13E-04	144,0	0,146	0,009	87,30
10	230	0,383	24,2	4,09	2,285	16,3	2,49E-04	138,0	0,143	0,016	85,11
15	450	0,500	24,3	4,31	2,175	17,79	2,72E-04	180,0	0,140	0,032	83,75
30	665	0,369	24,1	4,68	2,161	18,19	2,78E-04	133,0	0,140	0,046	83,39
45	970	0,359	24,3	4,8	2,156	22,71	3,47E-04	129,3	0,133	0,064	79,26
60	1470	0,408	24,2	4,83	2,139	24,74	3,78E-04	147,0	0,130	0,095	77,41
75	1980	0,440	24,1	4,85	2,153	27,79	4,25E-04	158,4	0,125	0,124	74,62
90	2470	0,457	24,0	4,85	2,184	24,47	3,74E-04	164,7	0,130	0,161	77,65
105	2840	0,451	24,1	4,82	2,170	27,97	4,28E-04	162,3	0,125	0,177	74,46
120	3320	0,461	24,2	4,81	2,158	39,94	6,11E-04	166,0	0,106	0,177	63,53
135	3840	0,474	24,1	4,77	2,138	52,53	8,03E-04	170,7	0,087	0,167	52,03
150	4310	0,479	24,3	4,75	2,178	69,17	1,06E-03	172,4	0,062	0,133	36,83
165	4840	0,489	24,5	4,66	2,178	89,99	1,38E-03	176,0	0,030	0,072	17,82
180	5600	0,519	24,3	4,61	2,188	102,10	1,56E-03	186,7	0,011	0,032	6,76
210	6370	0,506	24,2	4,64	2,179	106,3	1,63E-03	182,0	0,005	0,016	2,92
240	7350	0,510	24,1	4,62	2,175	108,7	1,66E-03	183,7	0,001	0,004	0,73
270	8430	0,520	24,2	4,61	2,180	109,1	1,67E-03	187,3	0,001	0,003	0,37
300	9290	0,516	24,0	4,6	2,177	109,45	1,67E-03	185,8	0,000	0,000	0,05

Tabulka 6: Parametry experimentů stanovujících užitnou kapacitu ionexu Lewatit Mono Plus S108 při záchytu Zn^{2+} iontů z prací vody VZ1 o vstupní koncentraci $c_{Zn} = 110$ mg/l při aplikaci současně používaného regeneračního roztoku Na_2SO_4 VZ2-5 cyklus.

Čas [min]	V [mL]	V* [mL/s]	t (°C)	K [mS/cm]	pH	$c_{Zn^{2+}}$ [mg/L]	$C_{Zn^{2+}}$ [mol/L]	S_{ionexu} [h ⁻¹]	$C_{ionexZn^{2+}}$ [eq/L]	$C_{celk.}$ [mol/L]	Záchyt %
0	0	0,000	22,9	0,006	2,832	0,27	4,13E-06	0,0	0,167	0,000	99,75
5	115	0,383	22,8	3,47	2,756	9,52	1,46E-04	138,0	0,153	0,009	91,31
10	240	0,400	22,7	4,27	2,571	14,36	2,20E-04	144,0	0,146	0,017	86,89
15	370	0,411	22,8	4,65	2,472	19,57	2,99E-04	148,0	0,138	0,025	82,13
30	730	0,406	22,9	4,73	2,364	21,14	3,23E-04	146,0	0,135	0,049	80,69
45	1050	0,389	23,0	4,79	2,273	24,22	3,70E-04	140,0	0,130	0,068	77,88
60	1540	0,428	23,0	4,88	2,195	28,05	4,29E-04	154,0	0,125	0,096	74,38
75	1790	0,398	23,1	4,86	2,17	31,83	4,87E-04	143,2	0,119	0,106	70,93
90	2350	0,435	23,0	4,81	2,154	34,09	5,21E-04	156,7	0,115	0,136	68,87
105	2680	0,425	23,1	4,79	2,143	43,85	6,71E-04	153,1	0,100	0,135	59,95
120	3250	0,451	23,2	4,8	2,127	52,34	8,01E-04	162,5	0,087	0,142	52,20
135	3770	0,465	23,1	4,78	2,146	63,58	9,72E-04	167,6	0,070	0,132	41,94
150	4320	0,480	23,0	4,76	2,153	71,86	1,10E-03	172,8	0,058	0,124	34,37
165	4760	0,481	23,1	4,71	2,168	83,57	1,28E-03	173,1	0,040	0,094	23,68
180	5340	0,494	23,2	4,68	2,179	94,88	1,45E-03	178,0	0,022	0,060	13,35
210	5810	0,461	23,2	4,63	2,194	101,32	1,55E-03	166,0	0,013	0,036	7,47
240	6430	0,447	23,1	4,65	2,187	106,73	1,63E-03	160,7	0,004	0,014	2,53
270	7020	0,433	23,3	4,62	2,191	107,8	1,65E-03	156,0	0,003	0,009	1,55
300	7660	0,426	23,2	4,58	2,182	110,1	1,68E-03	153,2	-0,001	-0,004	-0,55

Tabulka 7: Parametry experimentů stanovujících užitnou kapacitu ionexu Lewatit Mono Plus S108 při záchytu Zn^{2+} iontů z prací vody VZ1 o vstupní koncentraci $c_{Zn} = 110 \text{ mg/l}$ při aplikaci současně používaného regeneračního roztoku Na_2SO_4 VZ2-6 cyklus.

Čas [min]	V [mL]	V* [mL/s]	t [°C]	K [mS/cm]	pH	$c_{Zn^{2+}}$ [mg/L]	$C_{Zn^{2+}}$ [mol/L]	S_{ionexu} [h ⁻¹]	$C_{ionexZn^{2+}}$ [eq/L]	$C_{celk.}$ [mol/L]	Záchyt %
0	0	0,000	23,4	0,004	2,636	1,57	2,40E-05	0,0	0,165	0,000	98,57
5	125	0,417	23,5	2,39	2,641	7,28	1,11E-04	150,0	0,156	0,010	93,35
10	230	0,383	23,4	3,91	2,285	13,71	2,10E-04	138,0	0,147	0,017	87,48
15	330	0,367	23,3	5,13	2,221	15,19	2,32E-04	132,0	0,144	0,024	86,13
30	650	0,361	23,4	4,86	2,164	18,39	2,81E-04	130,0	0,139	0,045	83,21
45	890	0,330	23,5	4,92	2,144	21,72	3,32E-04	118,7	0,134	0,060	80,16
60	1180	0,328	23,5	4,75	2,157	23,11	3,53E-04	118,0	0,132	0,078	78,89
75	1560	0,347	23,2	4,72	2,137	27,92	4,27E-04	124,8	0,125	0,097	74,50
90	1970	0,365	23,3	4,69	2,142	32,80	5,02E-04	131,3	0,117	0,116	70,05
105	2470	0,392	23,1	4,64	2,159	35,05	5,36E-04	141,1	0,114	0,141	67,99
120	2910	0,404	23,0	4,61	2,175	41,29	6,32E-04	145,5	0,104	0,152	62,29
135	3260	0,402	23,1	4,57	2,177	48,36	7,40E-04	144,9	0,094	0,152	55,84
150	3510	0,390	23,0	4,59	2,183	64,38	9,85E-04	140,4	0,069	0,121	41,21
165	3960	0,400	23,3	4,61	2,194	77,14	1,18E-03	144,0	0,049	0,098	29,55
180	4370	0,405	23,6	4,63	2,192	84,31	1,29E-03	145,7	0,039	0,084	23,00
210	5150	0,409	23,4	4,60	2,213	96,12	1,47E-03	147,1	0,020	0,053	12,22
240	5960	0,414	23,1	4,61	2,207	102,34	1,57E-03	149,0	0,011	0,033	6,54
270	6540	0,404	23,0	4,63	2,197	106,16	1,62E-03	145,3	0,005	0,017	3,05
300	7600	0,422	23,2	4,60	2,201	108,4	1,66E-03	152,0	0,002	0,006	1,00

Tabulka 8: Souhrn výsledků vsádkových a kolonových experimentů stanovujících užitou kapacitu ionexu Lewatit Mono Plus S108 při zachytu Zn^{2+} iontů z modelového roztoku síranu zinečnatého (při vsádkovém uspořádání) a prací vody VZ1 o vstupní koncentraci $c_{Zn} = 110 \text{ mg/l}$ při aplikaci současně používaného regeneračního roztoku Na_2SO_4 VZ2 a nově testované regenerace 3 hm. % H_2SO_4 .

Modelový roztok síranu zinečnatého, koncentrace $c_{Zn} = 110 \text{ mg/l}$							
Experimenty vsádkové				Experimenty na koloně			
Současná regenerace Lewatitu Mono Plus S108 Reg. Roztokem Na_2SO_4 VZ2		Testovaná regenerace Lewatitu Mono Plus S108 roztokem 3hm. % H_2SO_4		Současná regenerace Lewatitu Mono Plus S108 Reg. Roztokem Na_2SO_4 VZ2		Testovaná regenerace Lewatitu Mono Plus S108 roztokem 3hm. % H_2SO_4	
1. opakování	1,341	1. opakování	1,813	1. opakování	-	1. opakování	-
2. opakování	1,325	2. opakování	1,776	2. opakování	-	2. opakování	-
3. opakování	1,307	3. opakování	1,751	3. opakování	-	3. opakování	-
Průměrná $C_{celk.}$	1,324	Průměrná $C_{celk.}$	1,78	Průměrná $C_{celk.}$	-	Průměrná $C_{celk.}$	-
Směr. Odchylka	0,014	Směr. Odchylka	0,025	Směr. Odchylka	-	Směr. Odchylka	-
VZ1 dodaná čištěná prací voda – nátok na iontoměnič $c_{Zn} = 110 \text{ mg/l}$							
Experimenty vsádkové				Experimenty vsádkové			
Současná regenerace Lewatitu Mono Plus S108 Reg. roztokem Na_2SO_4 VZ2		Testovaná regenerace Lewatitu Mono Plus S108 roztokem 3hm. % H_2SO_4		Současná regenerace Lewatitu Mono Plus S108 Reg. roztokem Na_2SO_4 VZ2		Testovaná regenerace Lewatitu Mono Plus S108 roztokem 3hm. % H_2SO_4	
1. opakování	1,354	1. opakování	1,787	1. opakování	1,328	1. opakování	1,773
2. opakování	1,308	2. opakování	1,751	2. opakování	1,25	2. opakování	1,833
3. opakování	1,269	3. opakování	1,828	3. opakování	1,303	3. opakování	1,743
Průměrná $C_{celk.}$	1,31	Průměrná $C_{celk.}$	1,789	Průměrná $C_{celk.}$	1,294	Průměrná $C_{celk.}$	1,783
Směr. odchylka	0,035	Směr. odchylka	0,031	Směr. odchylka	0,032	Směr. odchylka	0,037

6.1.4 ZÁVĚRY K I. ETAPĚ

Vsádkové experimenty jak na modelovém roztoku, tak i s reálnou prací vodou VZ1 prokázaly možnost navýšení užité kapacity kyselého katexu Lewatit Mono Plus S108, kdy v případě modelového roztoku činila průměrná užitná kapacita Lewatitu Mono Plus S108 $1,78 \pm 0,025 \text{ eg/l}$. V případě aplikace prací vody VZ2 byla průměrná užitná kapacita $1,789 \pm 0,031$,

tedy prakticky v rámci experimentální chyby totožná. Pokud byl pro regeneraci použit regenerační roztok síranu sodného znečištěný síranem zinečnatým a organickou matricí, došlo u modelového roztoku ke snížení užité kapacity ionexu na $1,324 \pm 0,014$ eg/l respektive $1,31 \pm 0,035$ eg/l pro prací vodu VZ1.

Tento předpoklad se nezávisle potvrdil i během kolonových experimentů, jež rovněž jednoznačně prokázaly možnost navýšení kapacity užívaného kyselého katexu Lewatit Mono Plus S108 o cca 26 %, pokud se dosud používaný regenerační roztok VZ2 síranu sodného, jež je permanentně kontaminovaný síranem zinečnatým v množství 6,7 g/l a zbytky celulózy a hemicelulózy (CHSK = 2150 mg/l, TOC= 903 mg/l) nahradí 3 hm. % kyselinou sírovou. Celkovou kapacitu Lewatit Mono Plus S108 se přechodem z Na^+ cyklu za regenerace VZ2 na H cyklus s regenerací pomocí 3 hm. % kyseliny sírové podařilo zvýšit z $1,294 \pm 0,032$ eg/l na $1,783 \pm 0,037$ eg/l Podle doporučení výrobce katexu lze snížit množství regeneračního činidla přechodem z Na^+ cyklu na H^+ cyklus z 3,4 ekvivalentu Na^+ /l na 3,0 ekvivalenty H^+ /l (1,5 molu H_2SO_4 na 1 l katexu). Optimalizace regeneračního media – kyseliny sírové nebyla prováděna. Výrobce doporučené množství stačilo na obnovení kapacity ionexu.

6.2 ETAPA II; ETAPA: SORPČNÍ TESTY IONEXU, POROVNÁNÍ SODÍKOVÉHO A VODÍKOVÉHO CYKLU

Laboratorní testy za účelem optimalizace provozu stávající technologie regenerace zinku.

6.2.1 ÚVOD

Dle dodaných dat ze současné výrobní praxe nepracují ionexy úplně správně. Přesto že kapacita ionexů byla předchozími testy prokázána jako dostačující, tak docházelo opakovaně po cca 6 hodinách provozu ionexů k průrazu, kdy koncentrace Zn^{2+} na výstupu z ionexů dosahovala v mnoha případech více než 10 mg/l. V poslední hodině sorpce potom dosahovala koncentrace Zn^{2+} na výstupu z ionexu koncentrace již více než 30 mg/l. Pro představu to v průmyslovém měřítku při průtoku $240 \text{ m}^3/\text{h}$ činí za pouhou poslední hodinu sorpce únik 7,2 kg zinku, což odpovídá 17 kg vstupní suroviny ZnSO_4 . Pokud vezmeme v úvahu, že dochází k úniku více jak 10 mg/l Zn^{2+} již od šesté hodiny sorpce a při poslední, tj. desáté hodině sorpce je únik již více jak 30 mg/l Zn^{2+} , pak lze odhadnout celkový unik zinku v druhé polovině sorpčního cyklu. Jedná se o množství 24 kg, což odpovídá cca 60 kg ZnSO_4 . Zinek, který takto unikne do odpadních vod, se poté musí ve výrobním procesu nahradit novou surovinou, což je nevýhodné jednak z ekonomické stránky, tak i z hlediska ochrany životního prostředí.

6.2.2 METODIKA LABORATORNÍCH TESTŮ

Při plánování testů bylo vycházeno z dodaných dat pracovních režimů (sorpce, regenerace) katexových filtrů. Laboratorní testy byly koncipovány tak, aby ve zmenšeném měřítku odpovídaly stávajícímu provozu sorpce/regenerace Zn^{2+} . Objem ionexů a objemy a průtoky kapalných fází byly v rámci laboratorních testů ekvivalentně zmenšeny, poměrově však odpovídaly reálným provozním podmínkám a dají tedy na reálné provozní podmínky interpretovat. Časy pracovních a regeneračních cyklů byly zachovány.

Měřítko laboratorních testů bylo oproti reálným podmínkám zvoleno 1:3 333 333, laboratorní testy tedy probíhaly ve 3 333 333krát zmenšeném měřítku než stávající provoz. Při optimalizaci regenerace zinku jsme vycházely z možností, které byly pro zadavatele (Glanzstoff Bohemia) realizovatelné v praxi. Nebylo tedy podle dodaných informací možné měnit průtoky prací vody ani délku doby sorpce. Tyto parametry byly tedy v rámci laboratorních testů zachovány, průtok prací vody byl ekvivalentně zmenšen tak, aby odpovídal zmenšenému objemu náplně ionexu v laboratorní koloně. V následující Tabulce 9 jsou uvedeny stávající provozní podmínky a podmínky zvolené v laboratorních testech.

Tabulka 9: Provozní a laboratorní podmínky.

	<i>provoz</i>	<i>laboratorní testy</i>
Průtok prací vody	240 m ³ /h	72 ml/h (rozmezí 65 – 80 ml/h)
Doba sorpce	10 hod	10 hod

V rámci laboratorních testů byly používány dodané provozní chemikálie, to aby bylo při laboratorních testech dosaženo maximálního přiblížení se provozním podmínkám. Dodané roztoky byly nejprve zanalyzovány, byl stanoven obsah Zn^{2+} a TOC., u kyseliny sírové byla jen stanovena její koncentrace viz Tabulka 10 níže.

Tabulka 10: Analýza dodaných roztoků.

	Zn (mg/l)	TOC (mg/l)	c (%)
Prací voda	105,4	81	-
Roztok pro regeneraci (Na₂SO₄)	5885	1686	-
Roztok NaOH pro nápravnou regeneraci	210	173	-
H₂SO₄	-		54

Objem ionexu pro laboratorní testy byl zvolen 3 ml, přičemž bylo zachováno i jeho geometrické uspořádání tak, aby odpovídalo stávajícím provozním katexovým filtrům v Glanzstoff Bohemia. Provozní katexové filtry mají průměr 3 m a výška náplně ionexu ve filtrech dosahuje 1,5 m, poměr výšky a průměru ionexové náplně tedy činí 1:2. Pro laboratorní testy byla zvolena skleněná kolona o průměru 2 cm a výška ionexu v koloně byla 1 cm, toto odpovídalo poměru 1:2.

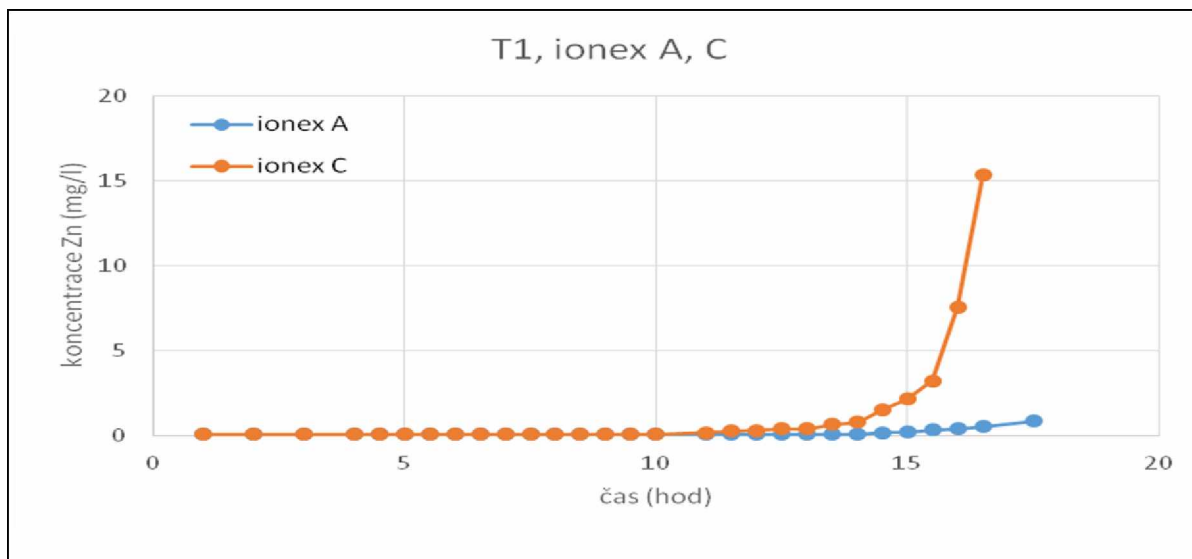
Provedené experimenty byly rozděleny do dvou hlavních etap a byly zaměřeny hlavně na optimalizaci regenerace ionexové náplně. Mimo tyto hlavní etapy experimentů byly provedeny ještě vedlejší experimenty zaměřené na ovlivnění účinnosti sorpce Zn^{2+} geometrickým uspořádáním ionexové náplně a také vlivem velikosti průtoku prací vody.

Pro účely testování byly dodány následující ionexy:

- nový nepoužitý ionex LEWATIT MonoPlus S 108, výrobce Lanxess, Germany
- ionex používaný v provozu v katexovém filtru B, označení OSTION RF/B
- ionex používaný v provozu v katexovém filtru C, označení OSTION RF/C

6.2.2.1 VLIV GEOMETRICKÉHO USPOŘÁDÁNÍ IONEXU

Poměr výšky ku průměru ionexové náplně má na účinnost sorpce zásadní vliv. Pro porovnání byly provedeny testy, kdy byl poměr výšky ku průměru ionexové náplně 5:1 (průtok kolonou při laboratorních testech byl 0,7 l/hod, který ekvivalentně odpovídá provozním průtokům), tedy výška ionexové náplně byla pětinašobně vyšší než šířka. Jak je vidět na Obr. 10, při tomto uspořádání došlo k průrazu koncentrace Zn^{2+} nad 2 mg/l u ionexu C až po 14 hodinách sorpce, k průrazu koncentrace Zn^{2+} nad 5 mg/l pak po 15 hodinách. U ionexu A nedošlo k průrazu nad 2 mg/l Zn^{2+} ani po 17,5 hodinách sorpce. Oproti tomu při uspořádání, kdy byl poměr výšky ku průměru ionexové náplně 1:2 tj. stejný poměr jako v provozních podmínkách (průtok kolonou při laboratorních testech byl 0,07 l/hod, který ekvivalentně odpovídá provozním průtokům) docházelo k průrazu koncentrace Zn^{2+} nad 2 mg/l u ionexu C již mezi 6–7 hodinou sorpce a k průrazu nad 5 mg/l po 9 hodinách. U ionexu A docházelo k průrazu Zn^{2+} nad 2 mg/l po 9 hodinách sorpce. Změna poměru výšky ku průměru ionexové náplně by tedy byla řešením pro zvýšení účinnosti sorpce, otázkou však zůstává, zda by toto bylo ve filtrech Glanzstoff Bohemia proveditelné.

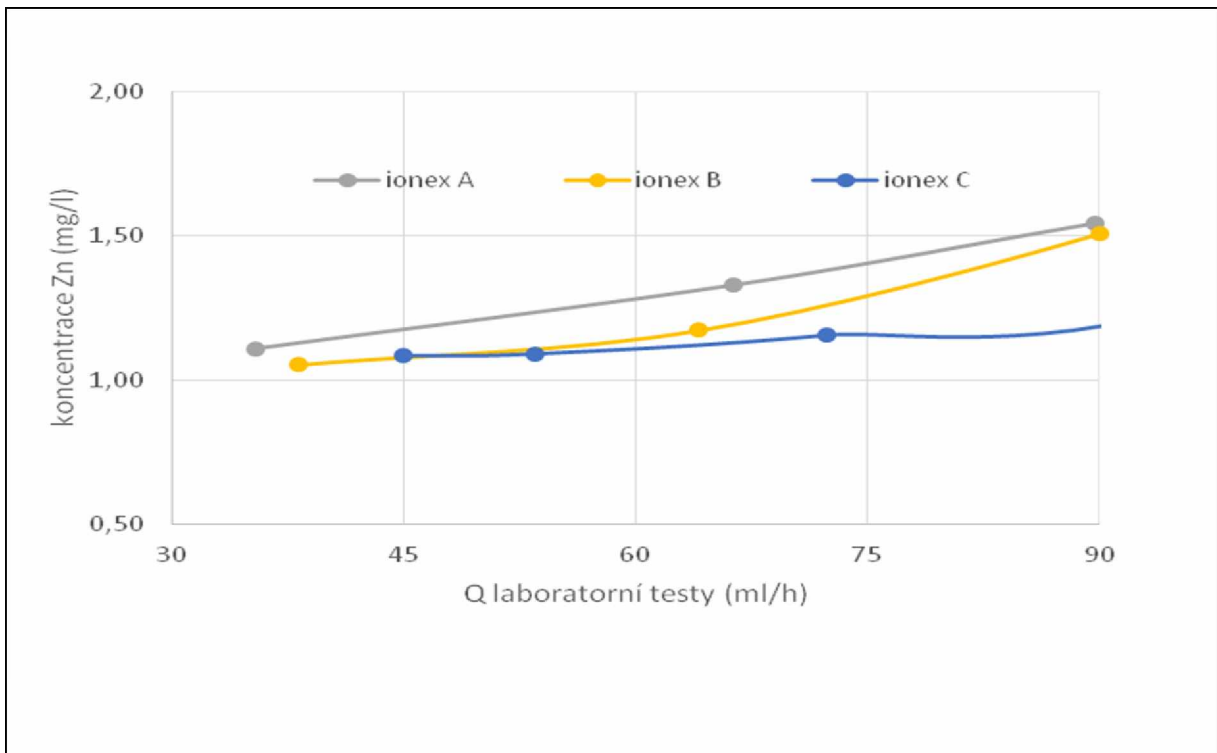


Obr. 15: Test č.1 - časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, poměr výšky ku průměru ionexové náplně 5:1.

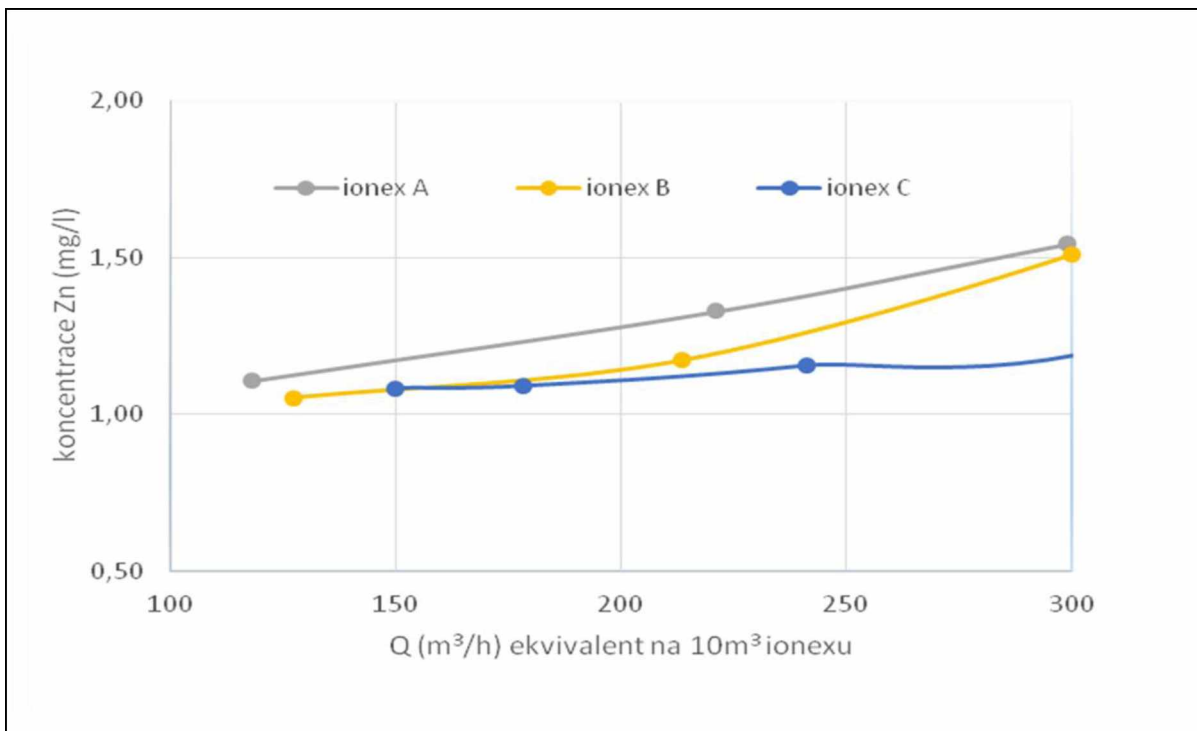
6.2.2.2 VLIV PRŮTOKU PRACÍ VODY

Během experimentů docházelo k výkyvům naměřených hodnot koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony. Jak dokazuje Obr. 16, kde byla naměřena závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony na průtok prací vody, tyto výkyvy byly dány právě kolísáním průtoku prací vody. Z grafu je tedy patrné, že i malá změna průtoku způsobí změny výstupní koncentrace. Zvýšení průtoku prací vody potom způsobí okamžitý průraz koncentrace Zn^{2+} , i když ještě nedošlo k vyčerpání kapacity ionexu. To je způsobenou příliš krátkou dobou zdržení prací vody, kdy se nestačí ustanovit sorpční rovnováha a ionty zinku pak pronikají ven z kolony. V opačném případě, kdy je průtok prací vody snížen dochází k prodloužení doby zdržení a tím k lepší sorpci a snížení koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony.

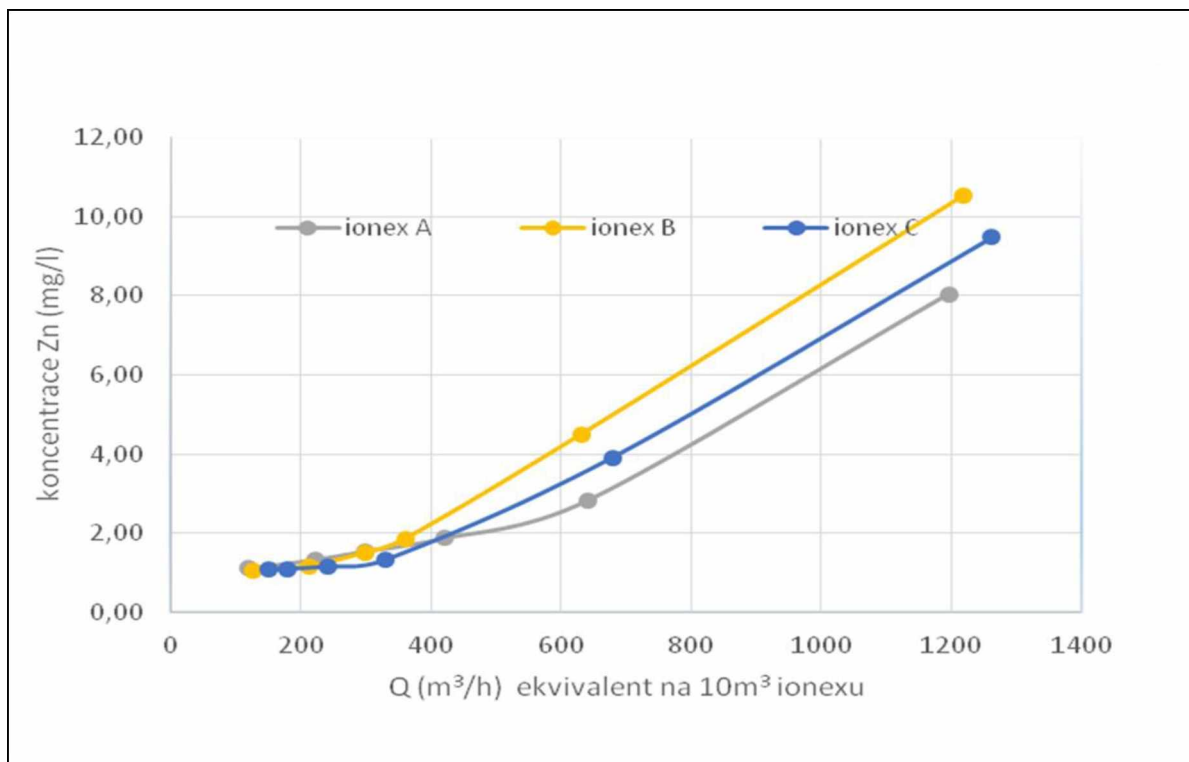
V rámci rozmezí průtoků nastavených při experimentech tj. 65-80 ml/h, což ekvivalentně odpovídá provozním průtokům 215–265 m^3/h byla pozorována změna koncentrace Zn^{2+} v řádu 0,5 mg/l, viz Obr. 17. Takovéto kolísání koncentrace bylo právě pozorováno v průběhu experimentů. Pokud by ovšem došlo k několikanásobnému zvýšení průtoku prací vody, dojde k mnohem markantnějšímu průrazu koncentrace Zn^{2+} . Při průtoku 240 m^3/h nedochází k nárůstu koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony oproti menším průtokům, graf tedy dokazuje, že při provozu filtrů je průtok prací vody 240 m^3/h nastaven dobře vzhledem k době zdržení potřebné na sorpci Zn^{2+} .



Obr. 16: Závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony na velikosti průtoku prací vody kolonou (pro průtoky v laboratorním měřítku).



Obr. 17: Závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony na velikosti průtoku prací vody kolonou (přepočteno pro průtoky v provozním měřítku).



Obr. 18: Závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony při několikanásobném navýšení průtoků prací vody kolonou (přepočteno pro průtoky v provozním měřítku).

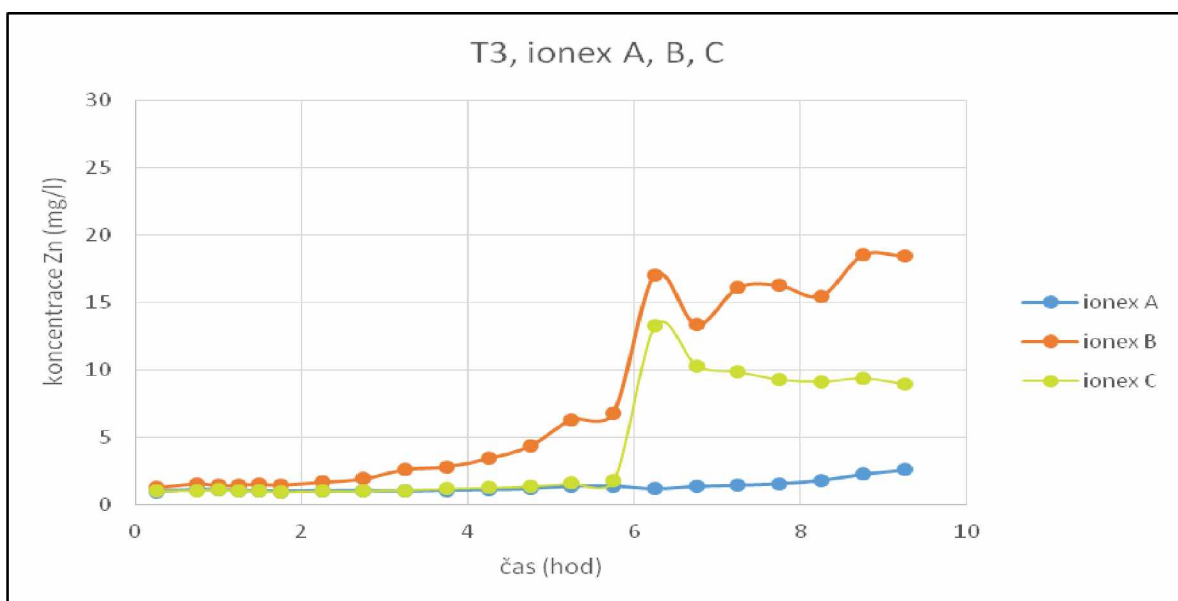
6.2.3 SORPČNÍ TESTY IONEXŮ V Na^+ CYKLU

Stávající regenerace probíhá pomocí roztoku Na_2SO_4 , který je ovšem značně kontaminovaný, tj. obsahuje vysoké koncentrace Zn^{2+} a TOC. Právě vysoký obsah TOC nás přivedl na myšlenku, že toto může být příčinou zanášení ionexů a tím snižování jejich sorpční kapacity. Ionexy B a C byly již z provozu znehodnoceny několika sorpčními cykly a regeneracemi, proto byl v rámci testů záměrně použit i nový ionex, aby bylo možné dokázat, že kapacita nového ionexu je dostačující a k jeho postupnému znehodnocení dochází až v procesu sorpce/regenerace. Provedené testy v rámci první etapy tuto teorii potvrdily a prokázaly, že znečištěný roztok Na_2SO_4 není k regeneraci ionexové náplně vhodný.

6.2.3.1 SORPČNÍ/REGENERAČNÍ TESTY

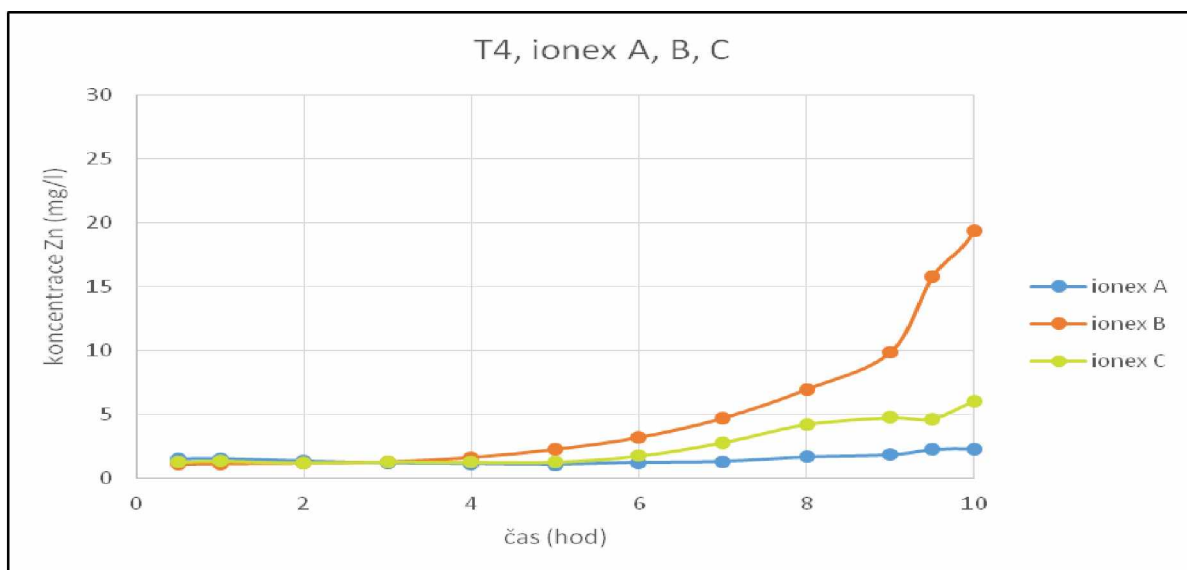
Celkem byly v této etapě provedeny čtyři série kolonových sorpčních testů. Každá série sorpčních testů probíhala vždy souběžně na třech kolonách s různými ionexy (A, B, C), celkem tedy 12 testů. V rámci testů byla sledována koncentrace Zn^{2+} na výstupu z ionexu. Dále byla zejména při regeneraci a nápravné regeneraci sledována koncentrace TOC. Po každém sorpčním testu byla provedena regenerace dodaným roztokem Na_2SO_4 . Regenerace byla provedena ekvivalentně ke stávajícím provozním podmínkám, tj. byl zachován celkový objem regeneračního roztoku i doba samotné regenerace. Po regeneraci proběhlo praní ionexu

vodou (získanou průchodem prací vody přes ionex v testu T1) a tak byl ionex připraven pro další sorpční test. Po čtyřech sériích sorpčních testů byla po regeneraci roztokem Na_2SO_4 provedena ještě nápravná regenerace dodaným roztokem NaOH.

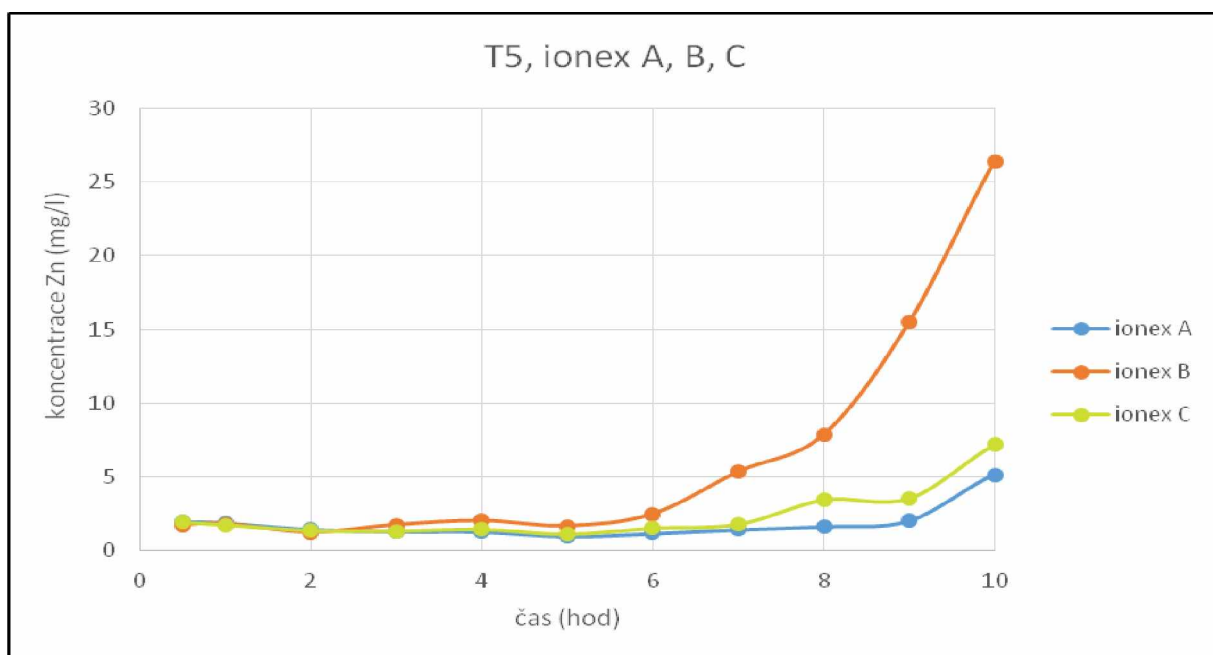


Obr. 19: Test č.3 časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, sorpce přerušované ve dvou dnech.

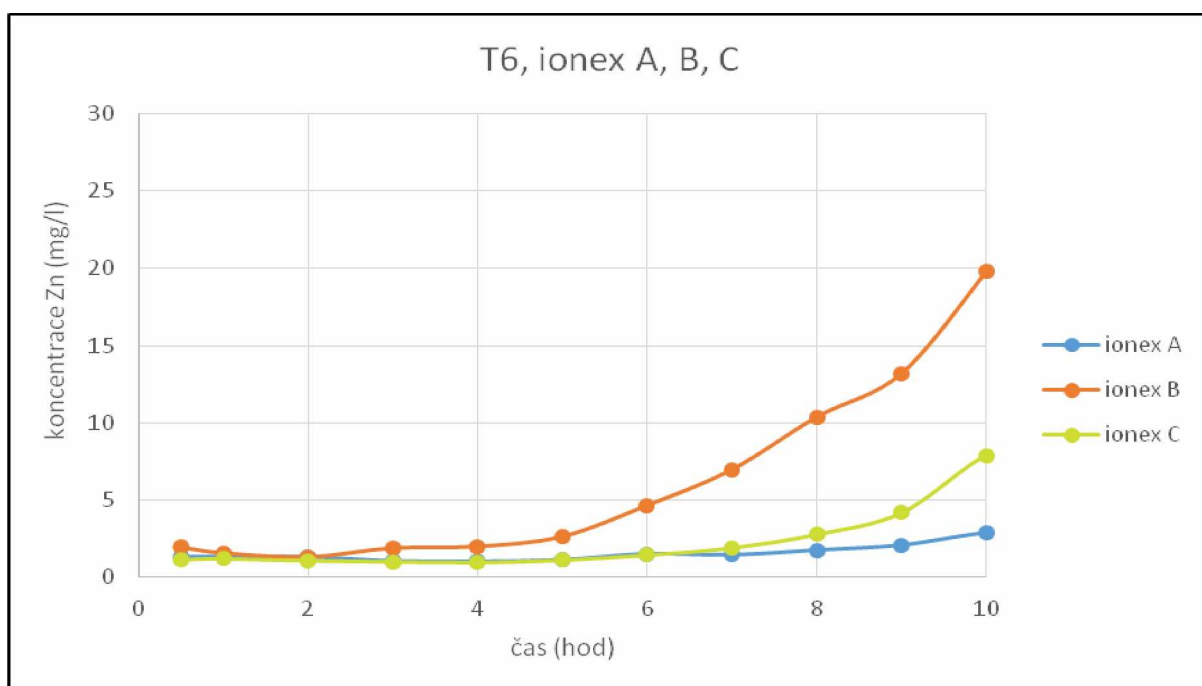
Při testu T3 probíhala sorpce přerušovaně ve dvou dnech, tzn. prací voda protékala kolonou po dobu 6 hodin, poté byl průtok zastaven a znovu spuštěn až následující den. Jak je vidět na Obr. 19, je přerušování sorpčního testu krajně nevhodné, neboť po opětovném spuštění průtoku prací vody došlo u ionexů B a C ke skokovému nárůstu koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony. Následující testy (T4, T5, T6) tedy byly prováděny již kontinuálně bez přerušování, průběh testů znázorňují následující grafy, viz Obr. 20-22.



Obr. 20: Test č.4 - časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod.



Obr. 21: Test č.5 - časová závislost koncentrace Zn²⁺ na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod.



Obr. 22: Test č.6 - časová závislost koncentrace Zn²⁺ na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod

Z grafů (Obr. 20-22) je patrné, že při kontinuální sorpci již k žádnému skokovému navýšení koncentrace Zn²⁺ na výstupu z kolony nedochází. Ke zvyšování koncentrace Zn²⁺ na výstupu z kolony docházelo postupně, přičemž nejhorších výsledků sorpce bylo dosaženo u ionexu B, kdy docházelo k průrazu koncentrace Zn²⁺ vyšší než 2 mg/l již po pěti hodinách sorpce, k průrazu nad 5mg/l již po sedmi hodinách sorpce. U ionexu C bylo dosaženo mnohem

lepších výsledků, k průrazu koncentrace Zn^{2+} vyšší než 2 mg/l došlo až po sedmi hodinách sorpce, k průrazu nad 5 mg/l až v poslední desáté hodině sorpce. Nejlepších výsledků bylo podle očekávání dosaženo u ionexu A, zde k průrazu nad 2 mg/l došlo až po devíti hodinách sorpce, k průrazu nad 5mg/l nedošlo vůbec.

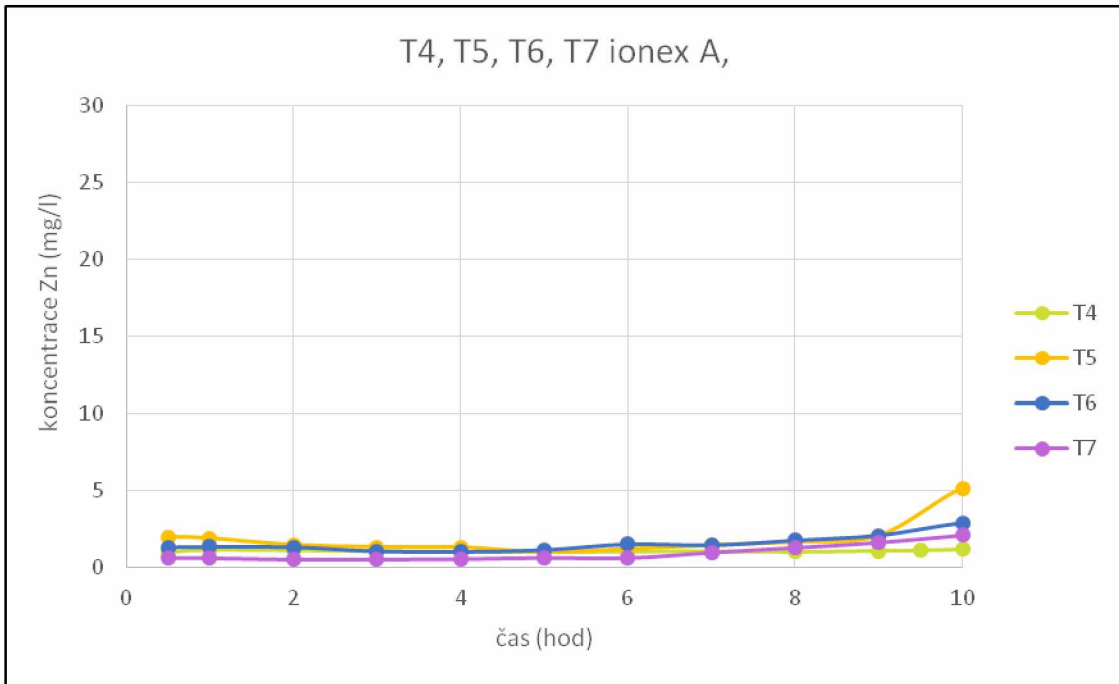
Porovnání účinnosti sorpce jednotlivých ionexů názorněji ukazují níže uvedené grafy, kde jsou pro každý ionex v jednom grafu pohromadě křivky časové závislosti koncentrace zinku na výstupu z kolony pro všechny provedené sorpční experimenty Na^{2+} cyklu. T4, T5, T6 jsou tři opakované kontinuální sorpční testy. Test T7 je potom sorpční test po nápravné regeneraci. Průběh nápravné regenerace je popsán v následující kapitole.

Bilance zinku byla měřena i během fáze regenerace, a to z důvodu, aby bylo možné určit, zda je zvolená regenerace dostatečně účinná, tj. dojde k vymytí veškerého nasorbovaného Zn^{2+} z ionexu. Jak ukazují následující výsledky analýz, byla regenerace z hlediska koncentrace Zn^{2+} dostatečně účinná u všech ionexů. Následující hodnoty ukazují procentuální účinnost regenerace, kdy bylo porovnáno absolutní nasorbované množství Zn s absolutním množstvím Zn^{2+} vymytého při regeneraci.

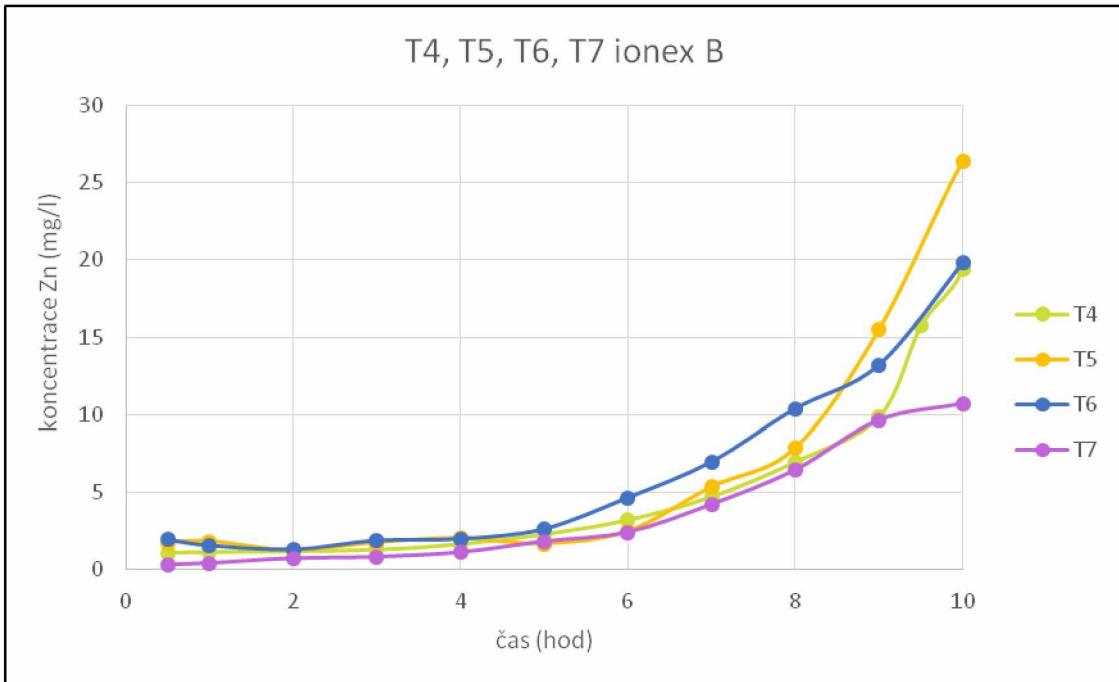
Množství nasorbovaného Zn^{2+} bylo vypočtené z kolonou/ionexem proteklého objemu prací vody a z bilance koncentrace Zn^{2+} prací vodě na vstupu a výstupu z kolony. Množství vymytého zinku bylo vypočtené s kolonou/ionexem proteklého objemu regeneračního roztoku a z bilance koncentrace Zn^{2+} v tomto roztoku na vstupu a výstupu z kolony, výstupy jsou zaznamenány v Tabulce 11.

Tabulka 11: Účinnost odstranění nasorbovaného Zn^{2+} z ionexu pomocí Na_2SO_4 .

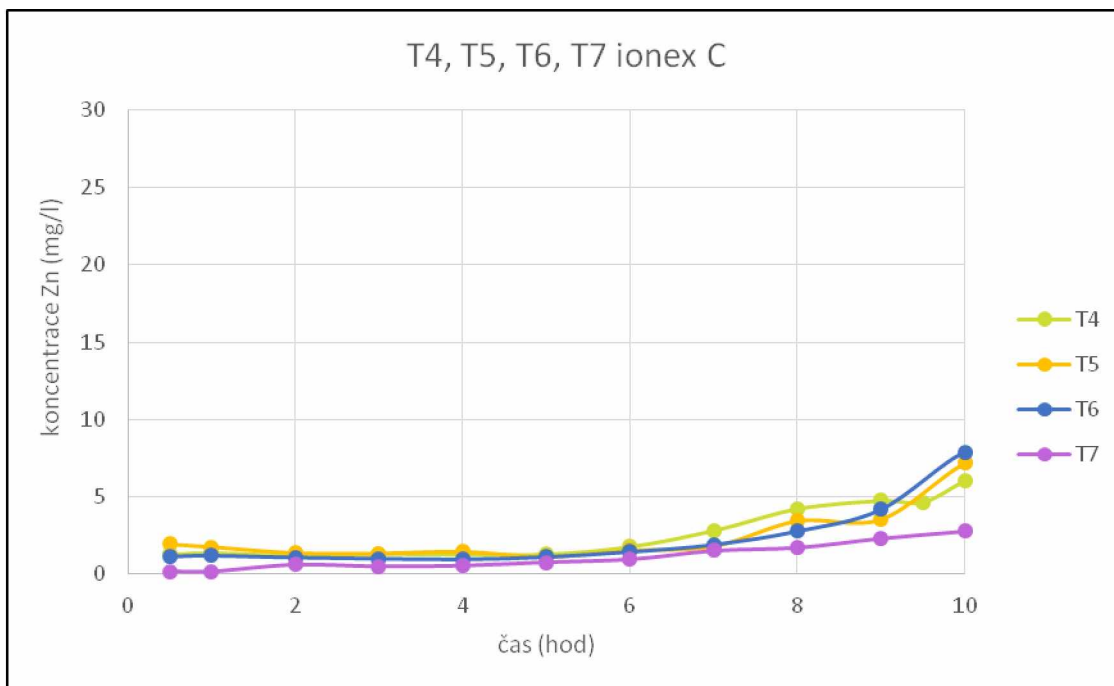
test ionex	Zn mg/1,5ml	Zn mg/1,5ml	Zn mg/2ml	celkem		účinnost TEST/ionex vstup reg. %
	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Zn	Zn	
T4						
A	17,3	34,4	23,6	75,2	75,6	100
B	18,3	33,7	24,6	76,6	75,6	~100
C	18,7	42	26	86,7	75,6	~100
T5						
A	23,1	32,1	37,7	92,9	75,6	~100
B	30,7	32,2	29,4	92,3	75,6	~100
C	27,6	32,1	31,7	91,4	75,6	~100
T6						
A	21	27,1	33,8	82	75,6	~100
B	28,4	31,4	28,4	88,2	75,6	~100
C	27,2	32,9	30,2	90,3	75,6	~100



Obr. 23: Časová závislost koncentrace Zn²⁺ na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod, T4, T5, T6, T7 – ionex A



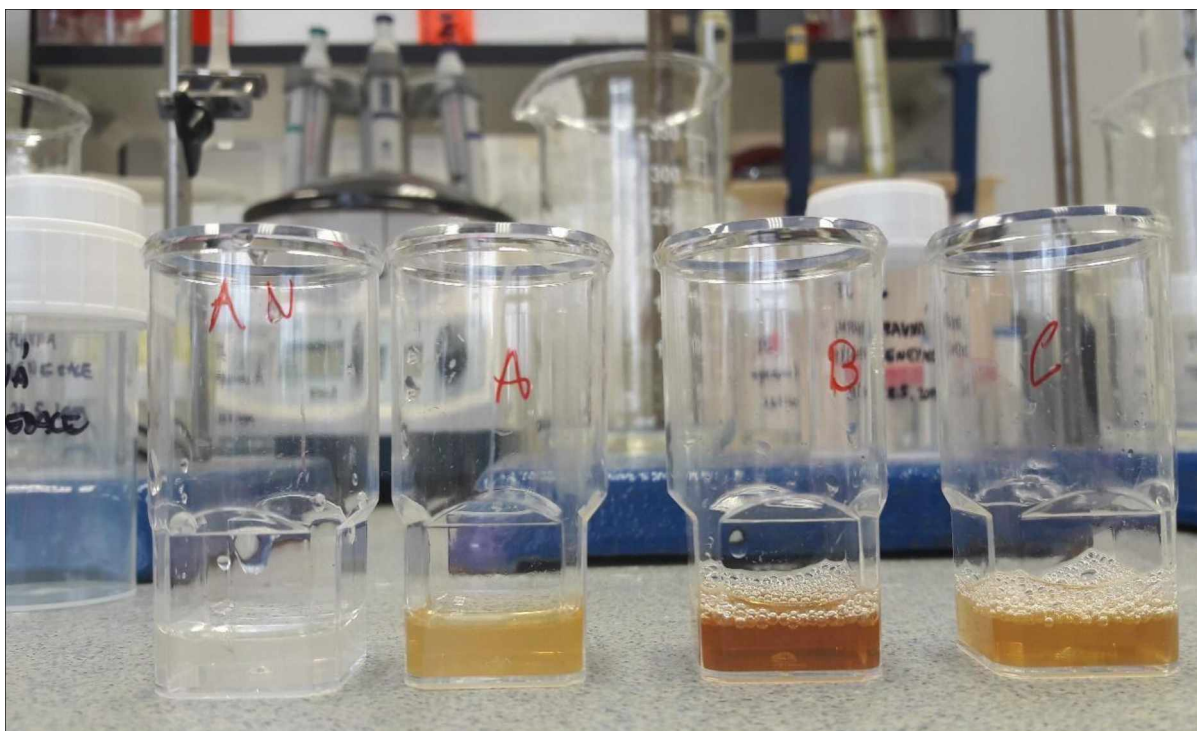
Obr. 24: Časová závislost koncentrace Zn²⁺ na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod, T4, T5, T6, T7 – ionex B



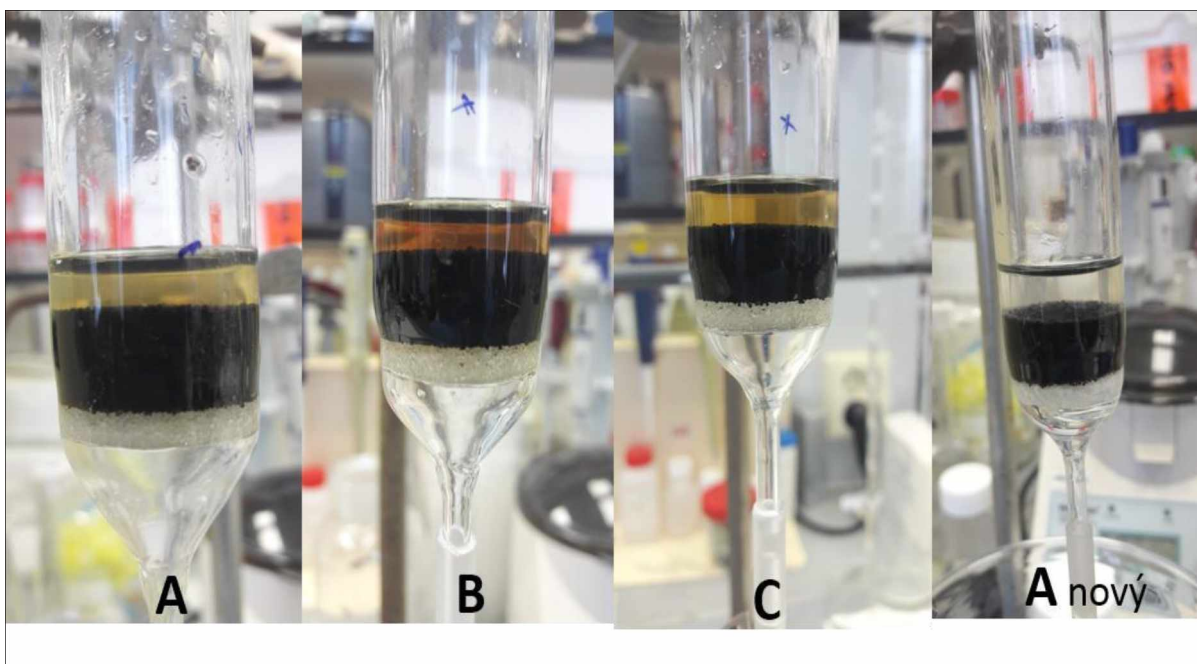
Obr. 25: Časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod, T4, T5, T6, T7 – ionex C

6.2.4 NÁPRAVNÁ REGENERACE

Nápravná regenerace byla provedena po čtyřech sériích sorpčních testů. Ionex byl po provedení standartní regenerace Na_2SO_4 a následném promytí vodou (získanou průchodem prací vody přes ionex v testu T1), promýván dodaným roztokem pro nápravnou regeneraci (NaOH). Působením NaOH docházelo k vymývání usazených organických látek z ionexu, přičemž vysoká míra organického znečištění byla patrná již pouhým okem dle hnědého zabarvení regeneračního roztoku. To, že intenzita zabarvení roztoku koreluje s obsahem TOC potvrdily provedené analýzy jednotlivých frakcí. Pro možnost porovnání byl roztokem pro nápravnou regeneraci ve stejném režimu promytý i nový nepoužitý ionex A. Jak je vidět z níže uvedených výsledků analýz, v případě nepoužitého ionexu nedochází k žádnému vymývání TOC, naopak dochází zde k sorpci TOC z roztoku pro nápravnou regeneraci, neboť tento roztok po kontaktu s novým ionexem A obsahuje o cca 50 mg/l méně TOC než původní roztok. Toto dokazuje, že v původním ionexu se žádné organické látky nenachází a ionex je jimi kontaminován až během používání v cyklech sorpce, resp. regenerace.



Obr. 26: Roztok nápravné regenerace po vypuštění z jednotlivých kolon, intenzita zbarvení koreluje s koncentrací TOC.



Obr. 27: Zbarvení roztoku nápravné regenerace, zleva ionex A, B, C po sorpčních testech (T3, T4, T5, T6) a nový nepoužitý ionex A.

Tabulka 12: Koncentrace TOC během nápravné regenerace – Na⁺ cyklus.

	TOC (mg/l roztoku nápravné regenerace)	TOC (přepočteno na mg/l ionexu)
Výstup z kolony A nový	120	-
Výstup z kolony A	4470	7150
Výstup z kolony B	6380	10300
Výstup z kolony C	5580	9000

Dle výše uvedených hodnot koncentrace TOC, v Tabulce 12, je patrné vysoké znečištění ionexů organickými látkami. U ionexu B a C bylo vysoké znečištění předpokládáno, protože se jedná o dlouhodobě již používané ionexy v provozu. Co je překvapující, ovšem v negativním slova smyslu, je vysoké znečištění TOC i u ionexu A. Ačkoli bylo na ionexu A oproti C zachyceno o cca 2 g a oproti B dokonce o cca 3 g TOC/l ionexu méně, je množství 7 g /l ionexu zachyceného TOC vysoké. Je nutno podotknout, že toto množství bylo na ionexu zachyceno po pouhých čtyřech sorpčních/regeneračních cyklech.

V praxi je podle informací z provozu Glanzstoff Bohemia prováděna nápravná regenerace až po cca 20 cyklech. Je tedy možné předpokládat, že koncentrace TOC usazená v ionexu vlivem dalších cyklů ještě vzroste a následná nápravná regenerace již nemusí stačit na odstranění veškerých organických látek a tím je potom kapacita ionexu neustále snížena přítomností organického znečištění. Tato domněnka ovšem nemohla být v rámci experimentů potvrzena, protože provedení 20 cyklů vzhledem k omezenému časovému intervalu a počtu naplánovaných experimentů nebylo možné.

Předmětem experimentů bylo dále potvrdit i původ organického znečištění ionexů, tedy zda toto organické znečištění pochází v cyklu regenerace Zn²⁺ z regeneračního roztoku nebo i z prací vody v cyklu sorpce. Za účelem tohoto zjištění byla stanovena koncentrace TOC během experimentů i v následujících frakcích, Tab. 13.

Tabulka 13: Koncentrace TOC – proces sorpce Zn²⁺ – Na⁺ cyklus.

Provoz - sorpce		TOC (mg/l)
Prací voda		81
T4 - provoz - sorpce	výstup A	66
	výstup B	76
	výstup C	76
T5 - provoz - sorpce	výstup A	67
	výstup B	77
	výstup C	76
T6 - provoz - sorpce	výstup A	70
	výstup B	76
	výstup C	75

Při porovnání bilance TOC během sorpce vidíme, že dochází k sorpci malého množství TOC z prací vody. Nejvíce přitom sorbuje ionex A, což může být dáno tím, že ještě není znečištěn TOC. Této domněnce nahrává i fakt, že postupně během dalších cyklů se míra sorpce ionexem A snižuje, což je zřejmě způsobeno zanášením ionexu organickými látkami během sorpčních/regeneračních cyklů.

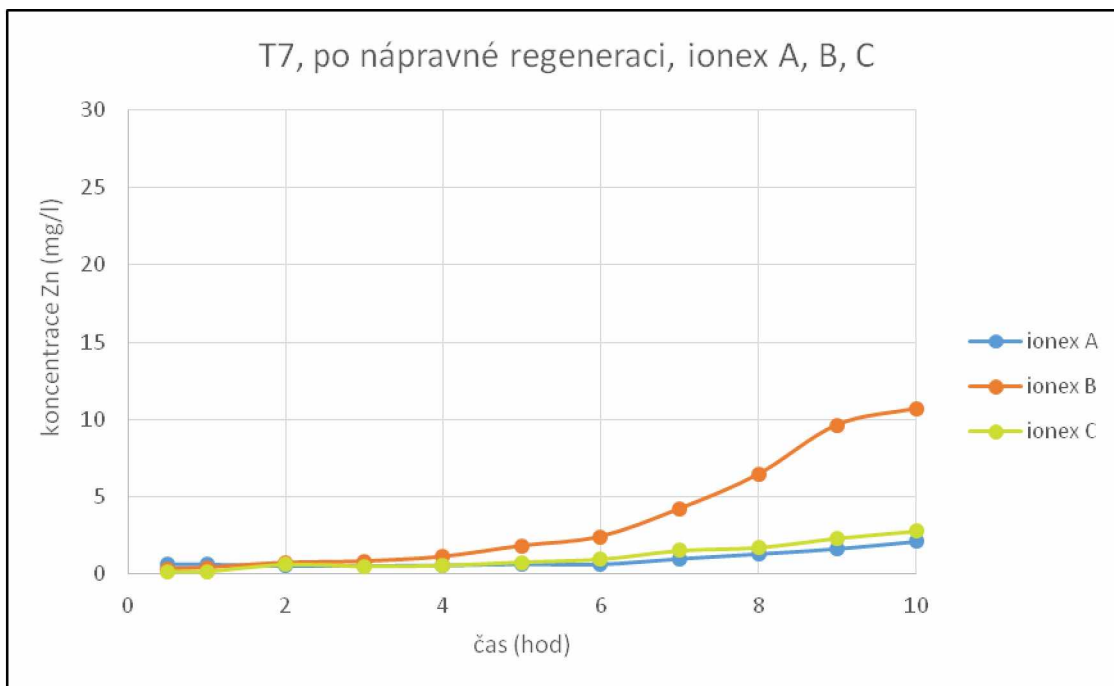
Tabulka 14: Koncentrace TOC – proces regenerace – Na⁺ cyklus.

Regenerace		TOC (mg/l)
Regenerační roztok		1686
T4 -regenerace Na₂SO₄	výstup A	852
	výstup B	1740
	výstup C	1610
T5 -regenerace Na₂SO₄	výstup A	985
	výstup B	1700
	výstup C	1610
T6 -regenerace Na₂SO₄	výstup A	1210
	výstup B	1870
	výstup C	1800

Při porovnání bilance TOC během regenerace vidíme, že dochází k markantní sorpci TOC z regeneračního roztoku ionexem A. U ostatních ionexů k sorpci již nedochází, naopak výstupní koncentrace TOC je mírně vyšší než koncentrace na vstupu, což může být způsobeno již plným nasycením těchto ionexů org. látkami. U ionexu A je nutno podotknout, že dochází opět jako v případě bilance TOC v cyklu provozu-sorpce Zn²⁺ k postupnému snižování míry sorpce TOC během dalších cyklů.

Toto je opět zřejmě způsobeno zanášením ionexu organickými látkami během sorpčních/regeneračních cyklů. Dále nutno podotknout, jak rychlou mírou ke snižování sorpce dochází, při porovnání T4-T6 je možno předpokládat, že po dalších dvou cyklech již dojde k nasycení organickými látkami i u ionexu A a ten se tak vyrovná ionexům B a C. Dle tohoto zjištění je potom možné předpokládat, že vlivem dalších cyklů sorpce/regenerace již nebude docházet ke zvyšování obsahu organických látek v ionexu, což vyvrací domněnku uvedenou výše o nedostatečnosti nápravné regenerace po 20 cyklech. Ale jak již bylo řečeno výše, jedná se pouze o domněnky, které nejsou experimentálně potvrzeny, protože nebylo možné vzhledem k omezenému časovému intervalu a počtu naplánovaných experimentů další experimenty provést.

S jistotou je možné konstatovat to, že používaný regenerační roztok negativně ovlivňuje míru sorpce Zn²⁺, protože způsobuje zanášení ionexu organickými látkami.



Obr. 28.: Test č.7 - časová závislost koncentrace Zn²⁺ na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod po nápravné regeneraci.

Jak je vidět z průběhu nápravné regenerace viz Obr. 28 došlo po nápravné regeneraci u ionexu C k výraznému zlepšení a ionex C se již účinností sorpce vyrovnal ionexu A. U ionexu B došlo také ke zlepšení účinnosti sorpce, nicméně tato účinnost je pořád nedostačující, po šesti hodinách již dochází k průrazu koncentrace Zn²⁺ na výstupu z kolony vyšší než 2 mg/l, po osmi hodinách je průraz již vyšší než 5 mg/l. Pro názornější porovnání účinností sorpce po nápravné regeneraci je možno nahlédnout do Obr. 23- 25, kde jsou pro každý ionex v jednom grafu pohromadě křivky časové závislosti koncentrace Zn²⁺ na výstupu z kolony pro všechny provedené sorpční experimenty Na cyklu. T4, T5, T6 jsou tři opakované kontinuální sorpční testy, T7 je potom sorpční test po nápravné regeneraci. V případě ionexů B a C (Obr. 24 a Obr. 25) dosahuje ze všech testů křivka T7 nejmenších hodnot koncentrace Zn²⁺, tzn. nejlepší účinnosti sorpce. U ionexu A (Obr. 23) jsou hodnoty koncentrací Zn²⁺ na křivce T7 mírně vyšší než na křivce T4, toto může být způsobeno tím, že po nápravné regeneraci nebylo dosaženo úplného vyčištění ionexu a tím pádem zůstala jeho sorpční účinnost mírně snížena.

6.2.5 SORPČNÍ TESTY IONEXŮ V H⁺ CYKLU

Druhá etapa experimentů spočívala v převedení ionexů do H⁺ cyklu a provedení několika sérií provozních testů v tomto cyklu. Jako regenerační činidlo byla použita naředěná dodaná kyselina sírová z Glanzstoff Bohemia, jejíž koncentrace byla stanovena jako 54 %. Převedení ionexů do H⁺ cyklů proběhlo po regeneraci Na₂SO₄ pomocí 3% roztoku H₂SO₄ v objemu 5 ml, což odpovídá 0,5 molu H₂SO₄ na 1 litr katexu.

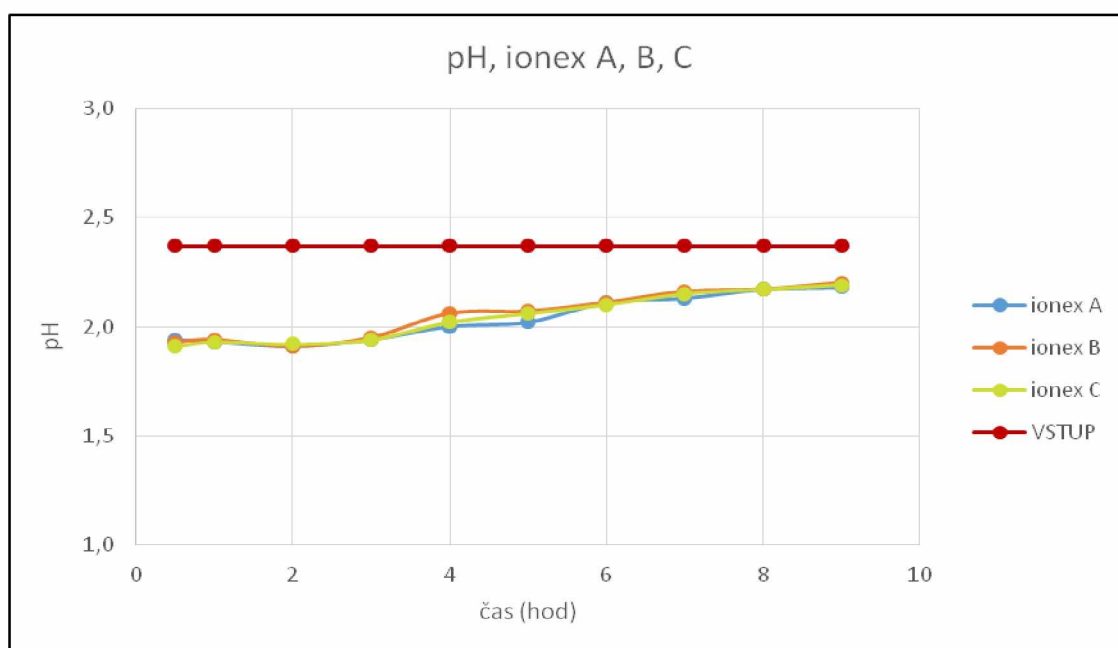
6.2.5.1 SORPČNÍ/REGENERAČNÍ TESTY

Celkem bylo v této etapě provedeno šest sérií kolonových sorpčních testů. Každá série sorpčních testů probíhala vždy souběžně na třech kolonách s ionexy (A, B, C). Celkem tedy bylo provedeno 18 testů.

Pro testy byly použity stejné ionexy, jako v první etapě testů a byl zachován objem i geometrie ionexového lože včetně celkového proteklého objemu vstupní vody a průtoku ekvivalentního reálným provozním podmínkám. V procesu regenerace byla testována vhodná koncentrace a objem regeneračního činidla, optimální pro vymytí většiny nasorbovaného Zn^{2+} z procesu sorpce.

Stejně jako v předešlé etapě testů byla sledována koncentrace Zn^{2+} a TOC na výstupu z ionexu při procesu sorpce/regenerace.

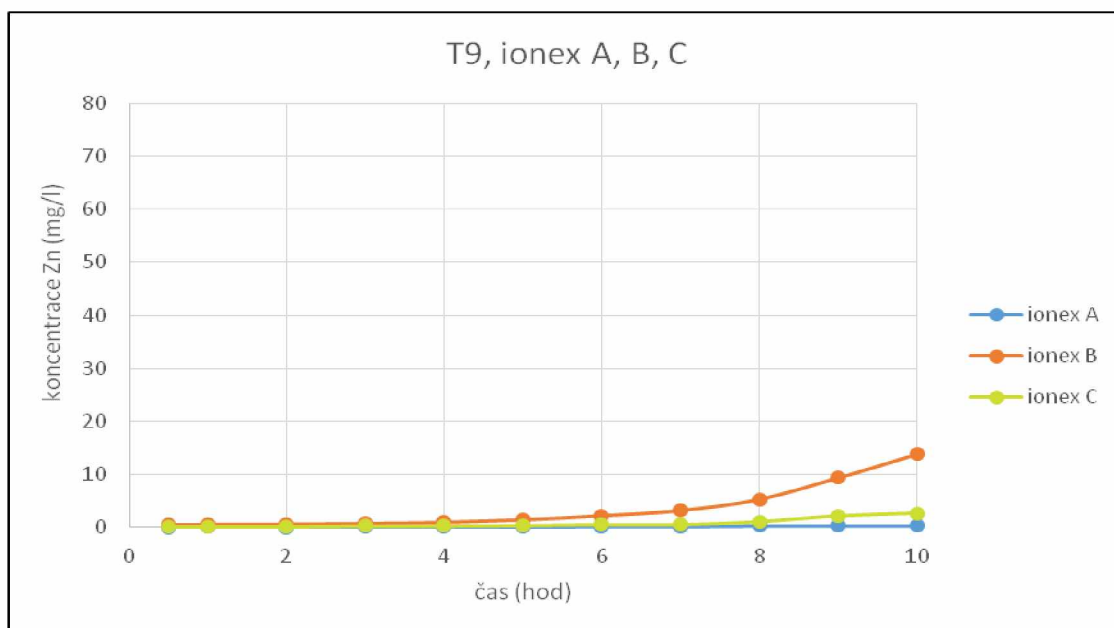
V rámci experimentů bylo změřeno také pH s cílem zjistit míru snížení pH roztoku na výstupu z kolony vlivem uvolňování H^+ iontů. Průběh pH po dobu sorpce je znázorněn na Obr. 24 níže. Hodnota pH vstupní prací vody byla 2,4, po průchodu kolonou, došlo z počátku ke mírnému snížení pH pod hodnotu pH 2 nicméně v průběhu sorpce se pH zvýšilo, zpět nad hodnotu 2, ovlivnění pH je i při H-cyklu tedy pouze minimální.



Obr. 29: pH výstupů z kolony v průběhu sorpce v H^+ cyklu.

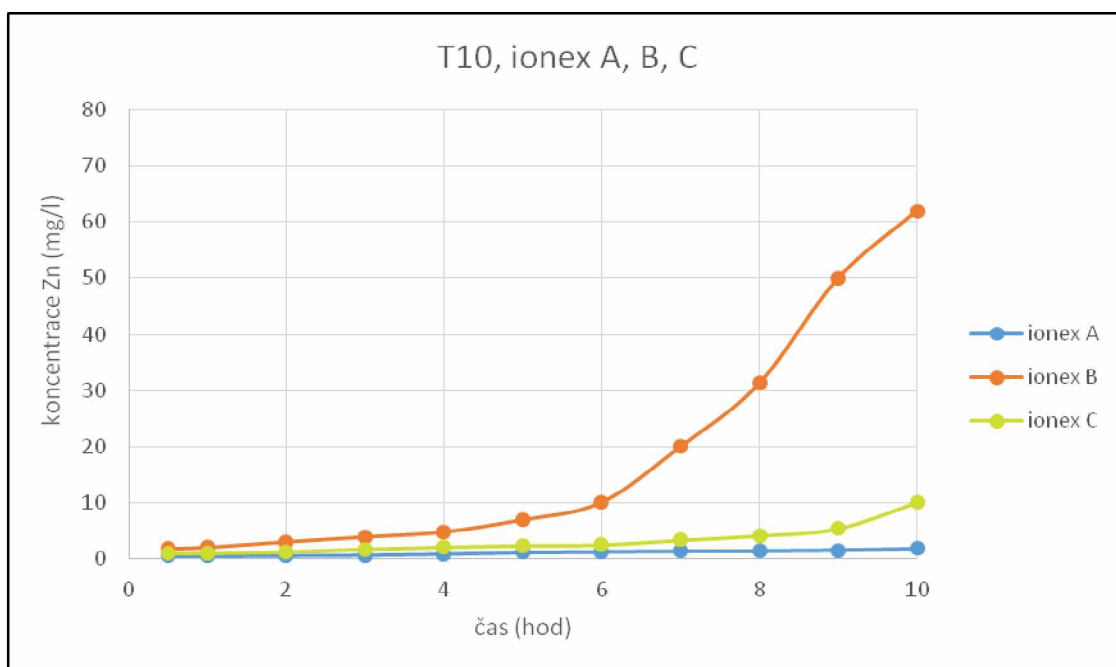
Na Obr. 30 níže je zobrazena sorpce Zn^{2+} testu č.9 po převedení ionexů A, B, C do pracovního H^+ cyklu. Nejvyšší účinnost sorpce je pozorována u ionexu A jako v první etapě testů, přičemž po dobu celé 10hodinové sorpce nedošlo k zvýšení koncentrace Zn^{2+} ve výstupu nad 0,5 mg/l. U ionexu C je pozorovatelné zvýšení Zn^{2+} na 2 mg/l na výstupu z kolony po 9 hodinách sorpce.

Stejně jako v předešlých testech nejhorší sorpci Zn^{2+} vykazoval ionex B, kdy koncentrace 2 mg/l Zn^{2+} ve výstupu byla dosažena již po 6 hodinách a koncentrace nad 5 mg/l Zn^{2+} po 8 hodinách.



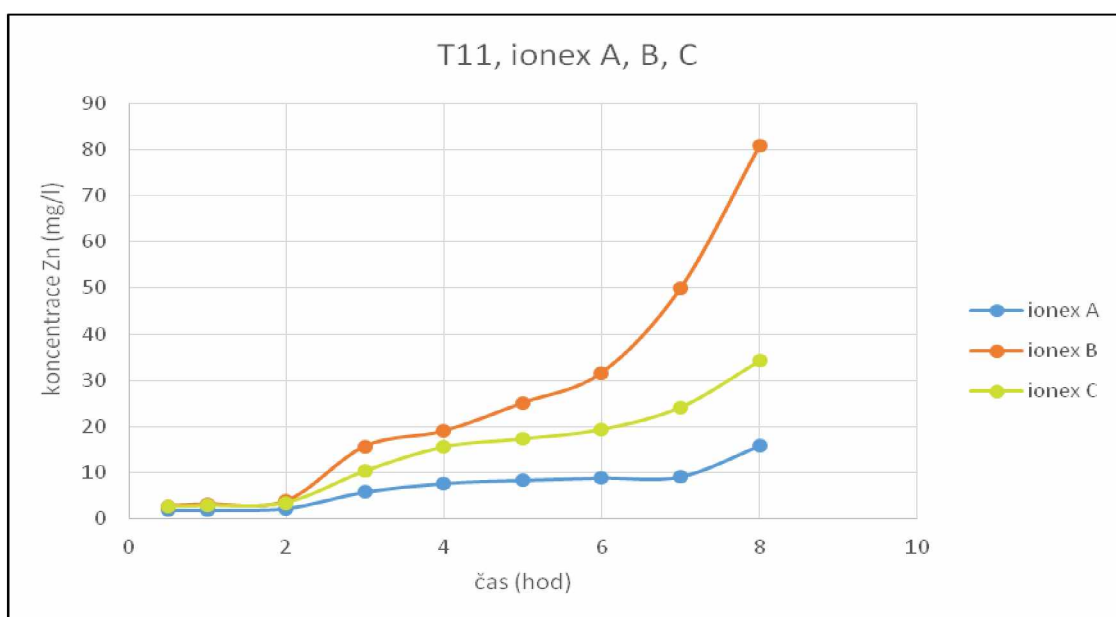
Obr. 30: Test č.9 - časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod, H^+ cyklus.

Po testu T9 byla provedena regenerace ionexů pomocí 5 ml 3 % H_2SO_4 (tj. 0,5 molu H_2SO_4 na 1 l ionexu), to se po sléze však ukázalo být jako nedostatečné. Kdy je na Obr. 31 u T10 vidět nízká účinnost sorpce Zn^{2+} výrazně u ionexu B, kdy dochází k průrazu Zn^{2+} nad 2 mg/l již po 1 hodině sorpce a nad 5 mg/l již po 4 hodinách. Na konci testu byl průraz Zn^{2+} u ionexu B více než 60 mg/l. U ionexu C dochází k průrazu Zn^{2+} nad 2 mg/l již po 3 hodinách sorpce a nad 5 mg/l po 9 hodinách. I přes špatnou regeneraci ionexů ionex A vykazuje vysokou sorpci Zn^{2+} , kdy se koncentrace 2 mg/l ve výstupu objevu až v desáté hodině sorpce.



Obr. 31: Test č.10 - časová závislost koncentrace Zn²⁺ na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod, H⁺ cyklus.

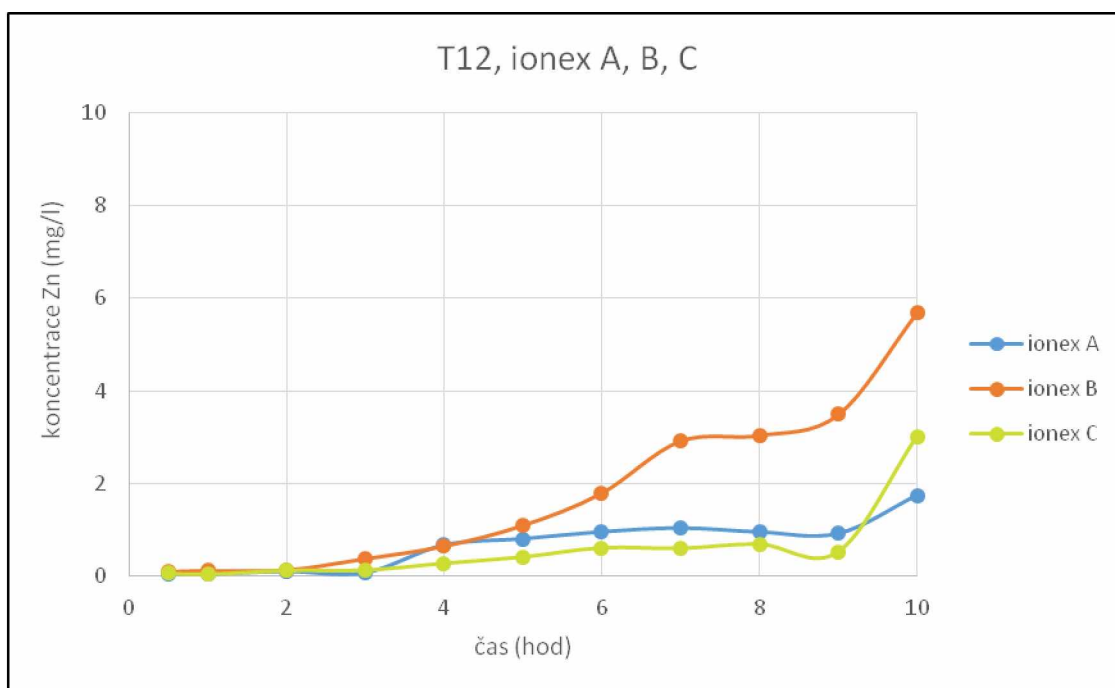
Pro následnou regeneraci ionexů po sorpčním testu T10 byl zvolen vyšší objem regeneračního roztoku a to 20 ml 3 % H₂SO₄ (tj. 2 molu H₂SO₄ na 1 litr katexu). Bohužel toto množství regeneračního činidla se ukázalo být též nedostatečné. Z Obr. 32 níže je patrné, že došlo k rychlému snížení kapacity ionexů v průběhu sorpce T11, přičemž došlo k průrazu Zn²⁺ nad 2 mg/l již v první hodině sorpce u ionexu B, C a u ionexu A po 2 hodinách sorpce. Test č. 11 byl ukončen po 8 hodinách sorpce, kdy ve výstupu z ionexu B byla změřena koncentrace Zn²⁺ nad 80 mg/l u ionexu C nad 34 mg/l Zn²⁺ a u ionexu A nad 15 mg/l Zn²⁺.



Obr. 32: Test č.11 - časová závislost koncentrace Zn²⁺ na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod, H⁺ cyklus.

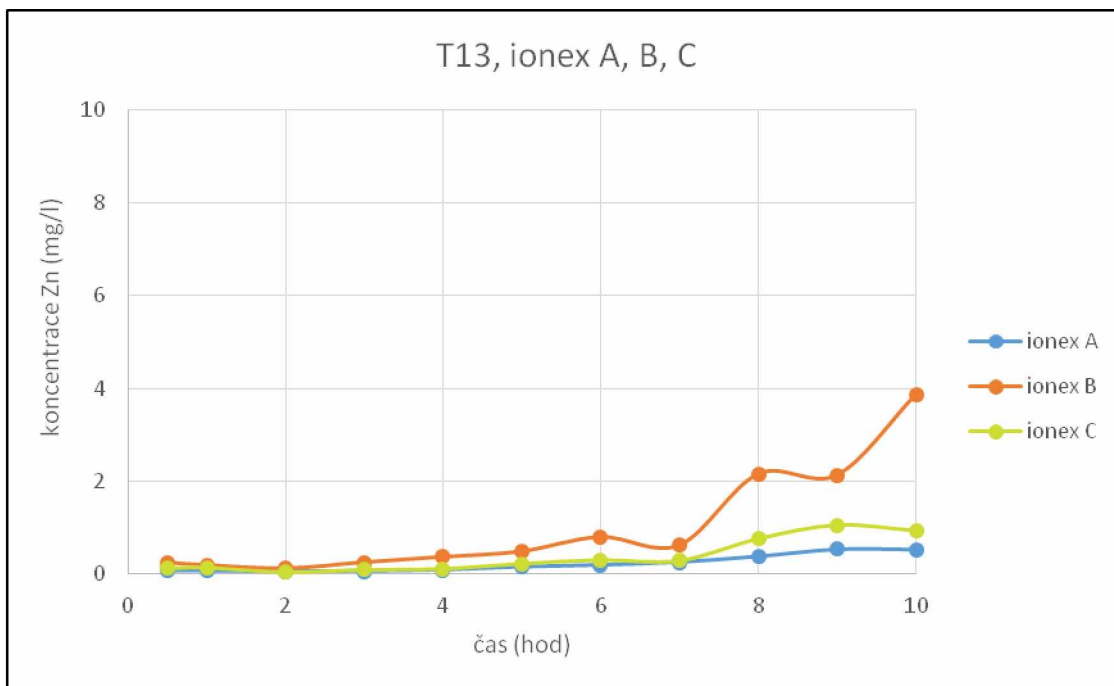
Vlivem nedostatečného množství regeneračního činidla H_2SO_4 , došlo k vyčerpání kapacity ionexu a k následnému snížení účinnosti sorpce Zn^{2+} již po dvou cyklech sorpčních testů. Proto byla pro regeneraci ionexů po testu č. n11 zvolena 30 % H_2SO_4 v celkovém objemu 15 ml (tj. 15,3 molu H_2SO_4 na 1 l katexu). Účinnost této regenerace byla již velmi vysoká, jak ukazuje Tab. 7 je účinnost regenerace vyšší než 100 %, tzn., došlo i k vytěsnění Zn^{2+} , který zůstal nasorbovaný v ionexu z předchozích testů po neúčinné regeneraci.

Na Obr. 33 níže je patrná velmi dobrá účinnost sorpce Zn^{2+} na všech třech ionexech při testu č. 12, v důsledku účinné regenerace ionexů předcházející tomuto testu. Ve srovnání s ionexem A a C vykazoval nižší účinnost sorpce ionex B, avšak k průrazu Zn^{2+} nad 2 mg/l došlo mezi 6 až 7 hodinou, k průrazu Zn^{2+} nad 5 mg/l došlo až v 10 hodině pracovního cyklu. U ionexu A nedošlo za celou dobu pracovního cyklu k průrazu Zn^{2+} nad 2 mg/l a u ionexu C nad 3,5 mg/l Zn^{2+} .

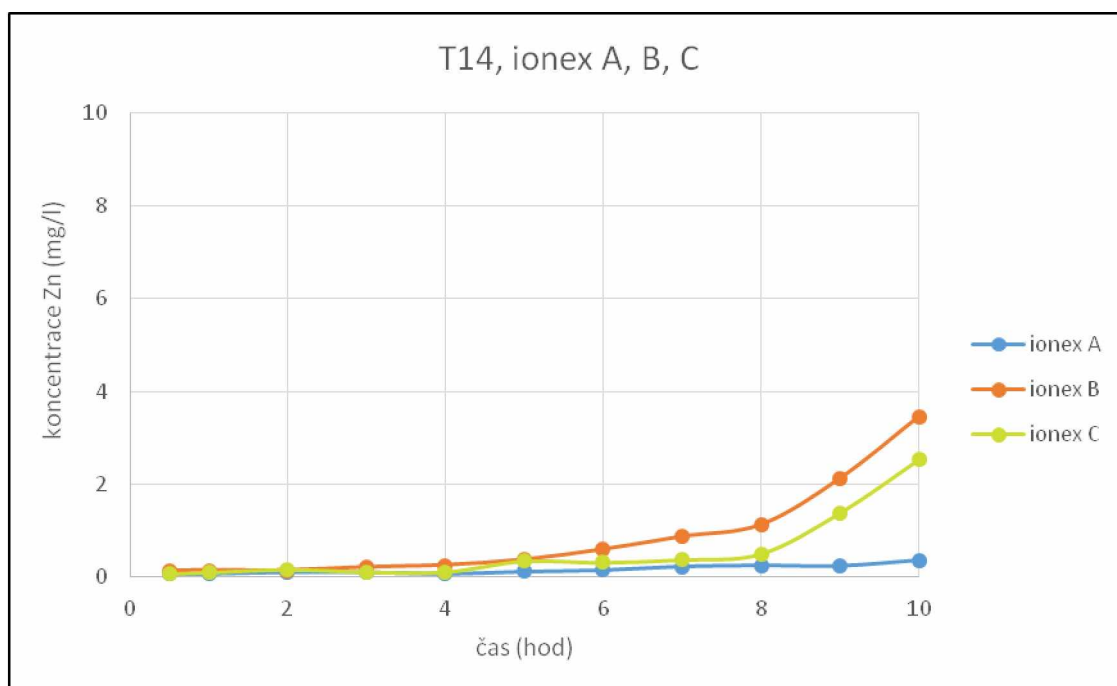


Obr. 33: Test č.12 - časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod, H^+ cyklus.

V rámci dalších experimentů T12 – T14 bylo sníženo množství regeneračního roztoku, přičemž bylo dosaženo při Zn^{2+} ivých výsledků sorpce Zn^{2+} při regeneraci 6,5 ml 30 % H_2SO_4 , což odpovídá 6,6 mol H_2SO_4 na 1 liter katexu. Účinnost regenerace je zobrazena v Tab. 15.



Obr. 34: Test č.13 - časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod, H^+ cyklus.



Obr. 35: TEST č.14 - časová závislost koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, kontinuální sorpce 10 hod, H^+ cyklus.

Testy č. 13 a č. 14 vykazují vysokou účinnost sorpce Zn^{2+} pro všechny tři použité ionexy. Účinnost sorpce Zn^{2+} je téměř u všech ionexů vyrovnaná, i když je zde zachován trend nižší účinnosti sorpce Zn^{2+} u ionexu B oproti ionexu A a ionexu C. U všech ionexů při testu T13 a T14

nedošlo již k průrazu Zn^{2+} nad 5 mg/l za celou dobu testu. U ionexu A došlo k maximálnímu průrazu 0,5 mg/l Zn^{2+} , u ionexu B k 3,9 mg/l Zn^{2+} a u ionexu C ke 2,5 mg/l Zn^{2+} za dobu sorpce.

U ionexu C v testu T13 došlo k mírnému snížení průrazu koncentrace Zn^{2+} oproti T14, tento rozdíl může být ovlivněn průtokem prací vody kolonou viz kapitola vliv průtoku prací vody.

V Tab. 15 níže je zobrazena účinnost regenerace ionexového lože po proběhlých sorpčních testech. Příznivých výsledků sorpce Zn^{2+} u všech ionexů bylo dosaženo při regeneraci 6,5 ml 30 % H_2SO_4 , což odpovídá 6,6 mol H_2SO_4 na 1 litr katexu. Ač tento objem a koncentrace regeneračního roztoku poskytl účinné vymytí Zn^{2+} z ionexového lože, není však vyloučeno, že stejné nebo vyšší účinnosti bude dosaženo při jiném objemu, koncentraci případně doby zdržení regeneračního činidla. Vzhledem k omezenému času a množství experimentů nebyl prostor pro zjištění optimálního množství, koncentrace a doby zdržení regeneračního činidla.

Regenerace ionexů probíhala vždy vsádkově a to tak, že celkový objem regeneračního roztoku kyseliny sírové byl rozdělen na několik dávek. Přičemž dávky činidla byly ponechány v kontaktu s ionexem a to tak, že 1. dávka byla v kontaktu s ionexem 1 hod, 2. dávka – 1 hod, 3. dávka – 1,5 hod a 4. dávka – 1 hod. Po uplynutí doby kontaktu byl regenerační roztok vypuštěn a byl změřen obsah Zn^{2+} v regeneračním roztoku. Z ionexového lože byl poté zbylý regenerační roztok vymyt 70 ml prací vody prošlé sorpčním procesem z testu č. 1. Pro další testy byl ionex ponechán ve 2 ml destilované vody.

Tabulka 15: Účinnost odstranění nasorbovaného Zn^{2+} z ionexů pomocí H_2SO_4 .

	Zn mg/5 ml	Zn mg/5 ml	Zn mg/5 ml	Zn mg/5 ml	Zn	Zn	účinnost
	3 % H_2SO_4	3 % H_2SO_4	3 % H_2SO_4	3 % H_2SO_4	celkem	vstup	regenerace %
T10							
A	12	10,9	8,2	6,4	37,4	75,6	50
B	23,9	17,6	11,3	8,1	60,9	75,6	81
C	19,2	15,5	10,4	7,4	52,3	75,6	69
	Zn mg/5 ml	Zn mg/5 ml	Zn mg/5 ml		Zn	Zn	účinnost
	30 % H_2SO_4	30 % H_2SO_4	30 % H_2SO_4		celkem	vstup	regenerace %
T11							
A	87,2	27,6	10,3		125,2	75,6	~100
B	70,4	10,3	3,8		84,4	75,6	~100
C	81,7	18,6	4,8		105,1	75,6	~100
	Zn mg/1,5 ml	Zn mg/1,5 ml	Zn mg/1,5 ml	Zn mg/1,5 ml	Zn	Zn	účinnost
	30 % H_2SO_4	30 % H_2SO_4	30 % H_2SO_4	30 % H_2SO_5	celkem	vstup	regenerace %
T12							
A	25,7	21,8	14,9	6,4	68,7	75,6	91
B	33,8	21,3	9,2	3,2	67,6	75,6	89
C	31,4	21,6	10,6	3,8		75,6	89
T13							
A	28	20,9	14,7	6,7	70,3	75,6	93
B	31,7	19	8,7	3	62,3	75,6	82
C	31,5	19,8	10,3	3,9	65,5	75,6	87
T14							
A	24,1	18,1	14,4	6,3	62,9	75,6	83
B	31,1	17,4	10,8	3,1	62,4	75,6	83
C	30,3	18,7	11,8	3,7	64,5	75,6	85

Na konci procesů sorpce byla ve výstupech z ionexů změřena koncentrace TOC, která je zobrazena v Tab. 16 níže. Z naměřené koncentrace TOC je patrné, že v průběhu sorpce Zn^{2+} docházelo i k sorpci TOC z prací vody. K vyšší sorpci TOC docházelo u ionexu A, oproti ionexům B a C, jejichž sorpce TOC byla téměř shodná. Tato vyšší sorpce u ionexu A může být způsobena tím, že ionex je nový a nebyl znečištěn kontaminovaným regeneračním roztokem N_2SO_4 jako je tomu u ionexu B a C, které byly již vystaveny tomuto procesu v provozu.

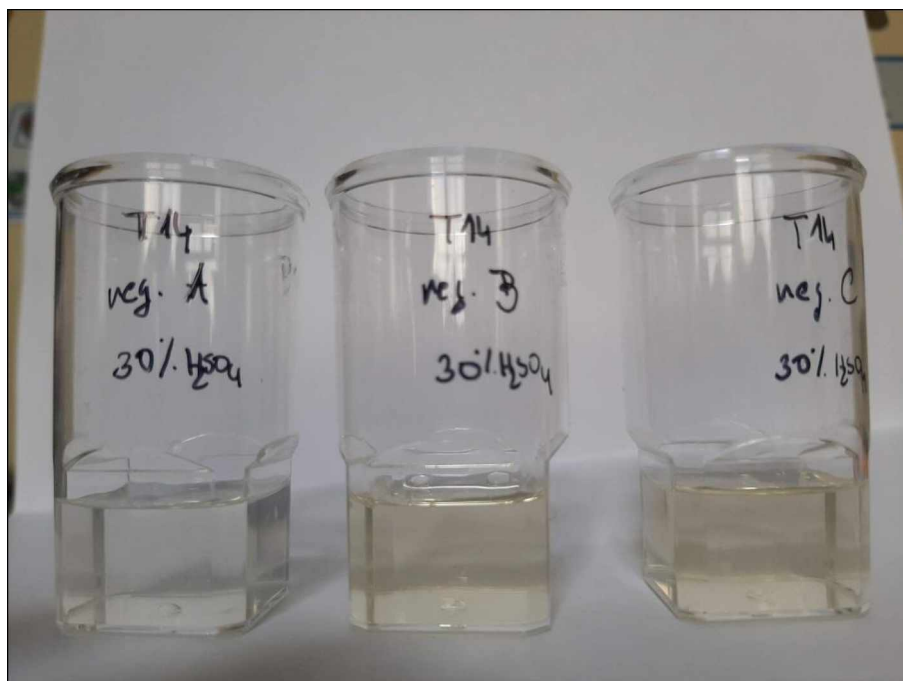
Tabulka 16: Koncentrace TOC – proces sorpce Zn^{2+} , ionex v H^+ cyklu.

Provoz - sorpce		TOC (mg/l)
Prací voda		81
T9 - provoz - sorpce	výstup A	54
	výstup B	68
	výstup C	68
T10 - provoz - sorpce	výstup A	57
	výstup B	72
	výstup C	70
T11 - provoz - sorpce	výstup A	58
	výstup B	68
	výstup C	67
T12 - provoz - sorpce	výstup A	57
	výstup B	63
	výstup C	64
T13 - provoz - sorpce	výstup A	55
	výstup B	60
	výstup C	60
T14 - provoz - sorpce	výstup A	56
	výstup B	59
	výstup C	61

Stejně jako v první etapě testů bylo plánované měření koncentrace TOC ve výstupech po regeneraci. Vzhledem k vysoké koncentraci (nízkému pH) a zasolení použitého regeneračního roztoku H_2SO_4 nebylo z technických důvodů možné změřit parametr TOC na výstupu z regenerace. Pouze u regenerace po testu 10 (T10) byla naměřena koncentrace TOC u ionexu A 50 mg/l, ionexu B 191 mg/l a u ionexu C 158 mg/l. Z těchto dat nelze usuzovat žádné konkrétní závěry, ale lze se domnívat, že kromě vymývání Zn^{2+} dochází také k vymývání nasorbované organiky z ionexu B a C, které byly již během provozu vystaveny regeneraci Na_2SO_4 kontaminované TOC. Tuto domněnku podporuje i zbarvení regeneračních roztoků kyseliny sírové na výstupu z kolony u testu T10 a T14 viz Obr. 31 a Obr. 32. Vyšší intenzita zbarvení je patrná u 30 % regeneračního roztoku. Lze se též domnívat, že dochází u všech ionexů k vymývání TOC nasorbovaného ze vstupující prací vody.



Obr. 36: Intenzita zbarvení 3% roztoku regeneračního činidla pro průchodu přes ionex A, B, C_T10.



Obr. 37: Intenzita zbarvení 30% roztoku regeneračního činidla pro průchodu přes ionex A, B, C_T14.

6.2.6 POROVNÁNÍ SODÍKOVÉHO CYKLU A H⁺ CYKLU-PROCES SORPCE/REGENERACE

Množství Zn²⁺ ve výstupu z kolony u H⁺ cyklu (T12-T14) bylo v porovnání s Na⁺ cyklem (T3-T6) v průměru nižší o 2 mg/l (tj. o 74 %) pro ionex A, o 17 mg/l (tj. o 79 %) pro ionex B a o 5 mg/l (tj. o 71 %) pro ionex C. Velmi významný rozdíl v účinnosti sorpce je tedy patrný u ionexu B, kde při Na cyklu docházelo k průrazu Zn²⁺ mezi 18-26 mg/l (T3-T6), kdež to u H cyklu byl maximální průraz Zn²⁺ mezi 3,5-5,7 mg/l (T12-T14). U ionexu A byl změřen maximální průraz Zn²⁺ při Na cyklu mezi 2,6-5 mg/l (T3-T6) a u H cyklu mezi 0,4-1,8 mg/l Zn²⁺ (T12-T14). U ionexu C při Na cyklu docházelo k průrazu Zn²⁺ mezi 6-8,9 mg/l (T3-T6), kdež to u H cyklu byl maximální průraz Zn²⁺ mezi 0,9-3 mg/l (T12-T14).

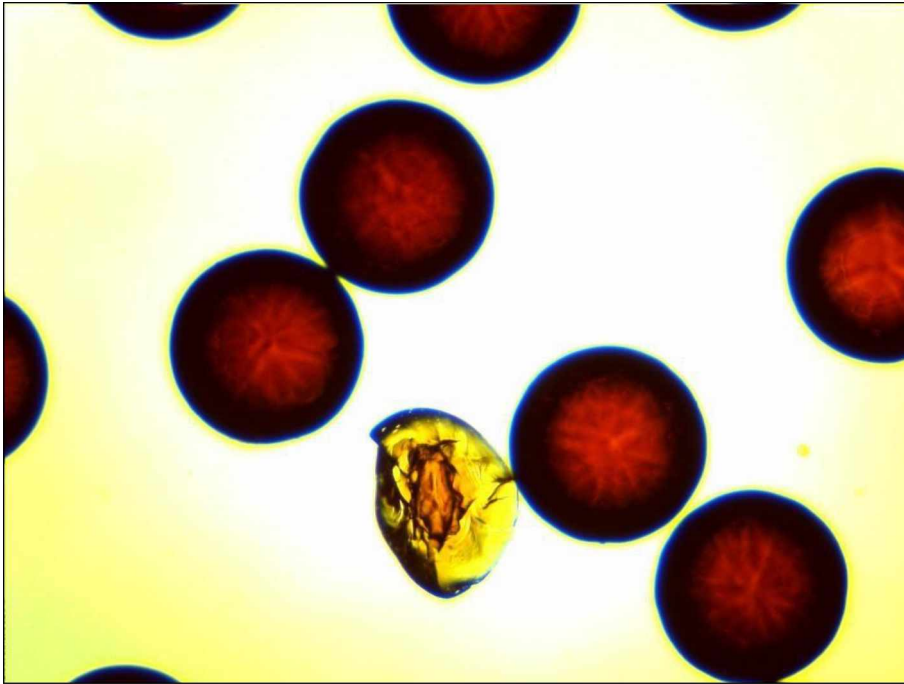
V případě sorpce Zn²⁺ po nápravné regeneraci v Na cyklu (T7) byla maximální hodnota průrazu Zn²⁺ pro ionex A 2,1 mg/l, pro ionex B 10,7 mg/l a pro ionex C 2,8 mg/l, což je velmi podobné hodnotám průrazu Zn²⁺ u ionexů A a C v H cyklu (T12-T14), Tím lze poukázat na dobrou účinnost nápravné regenerace. U ionexu B (T7) nápravná regenerace sice pomohla snížit celkový průraz Zn²⁺, ale tato hodnota koncentrace zůstala poměrně vysoká v porovnání s H cyklem.

Z časového hlediska a omezeného množství plánovaných testů nebyl prostor pro testování po kolika cyklech sorpce Zn²⁺ od nápravné regenerace, dojde opět k výraznému zhoršení účinku sorpce vlivem regenerace pomocí Na₂SO₄ kontaminovaného TOC, která zhoršuje kapacitu ionexů.

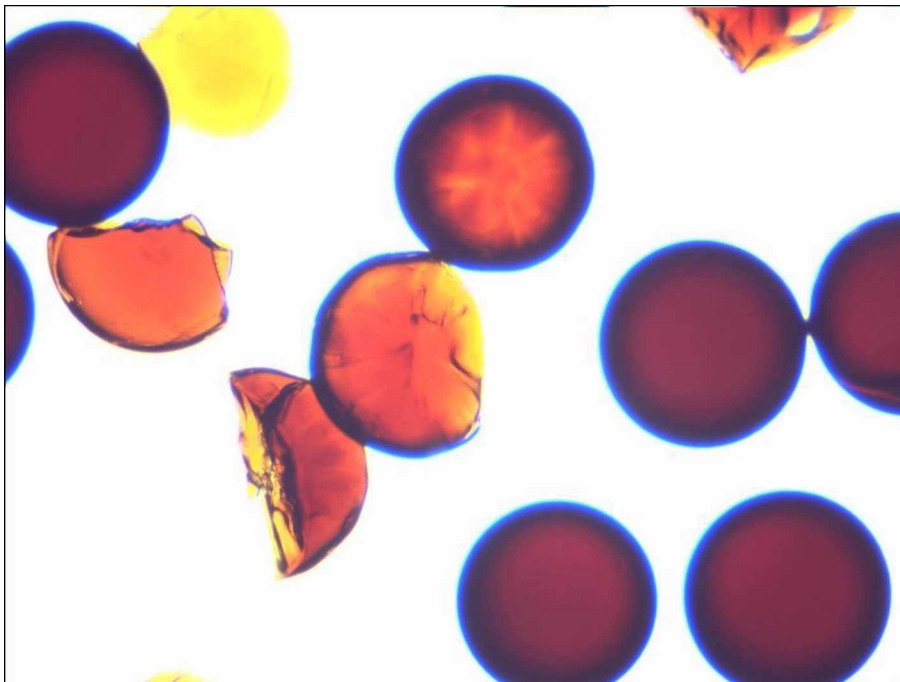
Při použití kyseliny sírové jako regeneračního roztoku s sebou nese určité výhody. Na rozdíl od použití regeneračního roztoku Na₂SO₄ (1686 mg/l TOC) se nebude do ionexového lože vnášet organické znečištění, které ovlivňuje kapacitu ionexu. Při regeneraci kyselinou sírovou také dochází k vymývání nasorbovaného TOC z prací vody. Při sorpci v H-cyklu pak tedy nebude s velkou pravděpodobností potřeba provádět nápravnou regeneraci, případně by se frekvence provádění nápravných regenerací výrazně snížila.

6.2.7 POŠKOZENÍ IONEXU

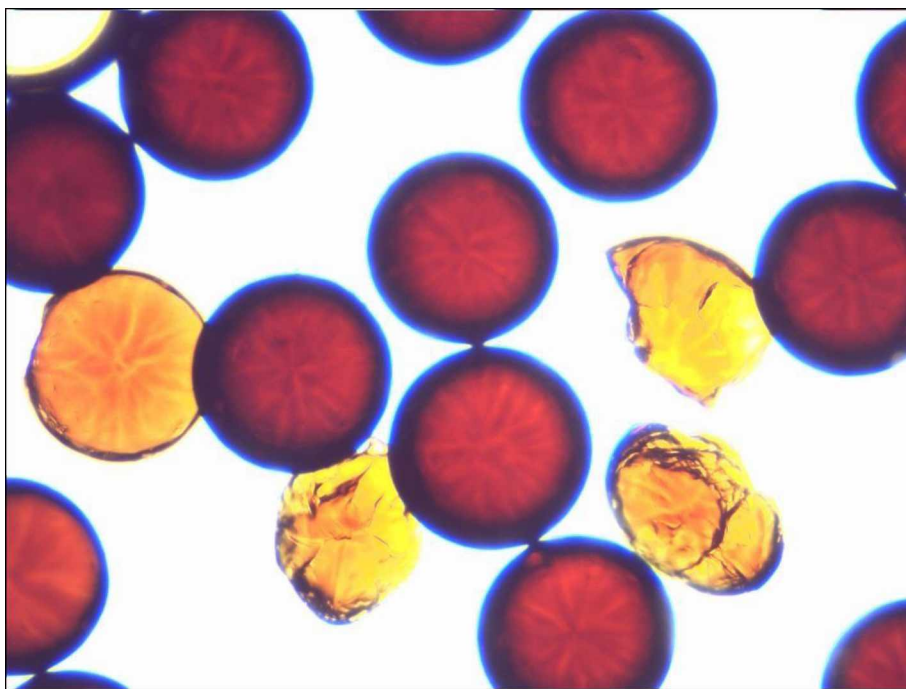
Během testů v H⁺ cyklu bylo již pouhým okem pozorovatelné poškození zrn ionexů, kdy při uvedení ionexu do vznosu byly pozorovatelné pomaleji sedimentující fragmenty ionexů. Tento nálezn byl dále potvrzen pod mikroskopem. Jak ale dokazují provedené experimenty, toto poškození ionexu nemělo negativní vliv na účinnost sorpce. Fragmenty poškozených ionexů jsou zachyceny na Obr. 38, Obr. 39 a Obr. 40. Během testů v Na⁺ cyklu nebylo toto poškození zrn ionexů pozorováno.



Obr. 38: Foto poškození ionexu A pod mikroskopem, zvětšeno 40x.



Obr. 39: Foto poškození ionexu B pod mikroskopem, zvětšeno 40x.



Obr. 40: Foto poškození ionexu C pod mikroskopem, zvětšeno 40x.

6.2.8 ZÁVĚRY K II. ETAPĚ

Účinnost sorpce je výrazně ovlivněna geometrickým uspořádáním ionexu, přičemž větší výška lože než jeho šířka, poskytne delší dobu zdržení a tím vyšší účinnost sorpce. Zvýšení výšky ku průměru ionexové náplně by tedy bylo řešením pro zvýšení účinnosti sorpce, otázkou však zůstává, zda by toto bylo ve filtrech Glanzstoff Bohemia proveditelné.

Provedené experimenty dokazují, že v současném provozu pro regeneraci používaný Na_2SO_4 je pro tyto účely nevhodný, neboť tento roztok je vysoce kontaminovaný a způsobuje zanášení ionexů organickými látkami. Provedené testy dále ukazují, že mnohem vhodnějším způsobem regenerace Zn^{2+} je provozování katexů v H^+ cyklu a provádění regenerace H_2SO_4 . Roztok H_2SO_4 není kontaminován a nedochází vlivem jeho používání ke snižování účinnosti sorpce Zn^{2+} . Při sorpci v H-cyklu také nebude s velkou pravděpodobností potřeba provádět nápravnou regeneraci, případně by se frekvence provádění nápravných regenerací výrazně snížila. Otázkou je ovšem zvolení správného režimu regenerace tak, aby nebylo spotřebováno příliš mnoho H_2SO_4 , ale aby byla regenerace dostatečně účinná, tj. bylo z ionexu vymyto veškeré nasorbované množství Zn^{2+} .

Měřené koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony v provozu během sorpce mohou být několika způsoby zkresleny. Pokud dojde k nedokonalému vypláchnutí regeneračního roztoku Na_2SO_4 z ionexového lože, může docházet k navýšení koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony, kdy vlivem průtoku prací vody, dochází k vymývání zbytků regeneračního roztoku a také tím, že zbylý roztok snižuje kapacitu ionexu. Výkyvy koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony dále způsobuje změna průtoku prací vody kolonou, přičemž zvýšení průtoku způsobí vyšší

koncentraci Zn^{2+} , protože nedojde k ustavení sorpční rovnováhy a Zn^{2+} začne pronikat kolonou, a naopak snížení průtoku kolonou sníží koncentraci Zn^{2+} na výstupu z kolony.

6.3 ETAPA III; STABILITNÍ TESTY IONEXŮ PRO REGENERACI POMOCÍ KYSELINY SÍROVÉ

Experimenty volně navazují na první etapu testů (experimenty provedené v období 5/2019–6/2019), kde byla porovnána sorpce a regenerace ionexu v Na^+ a H^+ cyklu. Provozování katexu v H cyklu se ukázalo jako výhodnější, proto byly v rámci této druhé etapy provedeny další experimenty zaměřené již jen na H cyklus.

Pro všechny níže popsané experimenty a sorpční testy byl použit nový ionex LEWATIT MonoPlus S 108, výrobce Lanxess, Germany. Pro každý experiment bylo použito vždy přesně stejné množství ionexu, tj. 2,54 g, což odpovídá objemu 3 ml ionexu – tzn. množství ionexu bylo stejné jako v první etapě testů.

Experimentální práce byly v rámci této druhé etapy rozděleny do dvou částí. Nejprve byla stanovena sorpční kapacita ionexu pro Zn^{2+} ionty pro reálnou prací vodu a pro modelový roztok Zn^{2+} . Následně byly provedeny experimenty za účelem ověření a zjištění odolnosti katexu vůči kyselému prostředí a změnám osmotického tlaku. Dále byly provedeny vsádkové testy za účelem zjištění optimální koncentrace H_2SO_4 pro regeneraci katexu. V další části experimentální práce bylo poté provedeno celkem 20 sorpčních kolonových testů, které ve zmenšeném měřítku simulovaly reálný provoz katexových filtrů.

6.3.1 STANOVENÍ SORPČNÍ KAPACITY IONEXU

Sorpční kapacita ionexu byla stanovena pro Zn^{2+} ionty v reálné prací vodě a v modelové vodě. Ionex byl nejprve nasycen ionty Zn^{2+} . Pro nasycení byla použita modelová voda o koncentraci Zn^{2+} 110 mg/l (1,68 mol/l) a reálná prací voda o koncentraci 97,5 mg/l (1,49 mol/l). Množství 1 g (tj. 1,18 ml) katexu bylo v 1 l skleněné láhvi zalito 900 ml modelové/reálné vody a bylo mícháno na třepačce hlava-pata při nízkých otáčkách (6,5 ot/min) po dobu 24 hod. Po 24 hod byl ionex oddělen a byla změřena koncentrace Zn^{2+} v roztoku. Z rozdílů koncentrací byla potom vypočítána sorpční kapacita viz Tabulka 17. Celkem byl experiment proveden dvakrát s modelovou vodou a dvakrát s reálnou prací vodou.

Tabulka 17: Stanovená sorpční kapacita katexu pro Zn^{2+} .

	test č.1	test č.2
reálná prací voda	1,24 eq/l	1,28 eq/l
modelová voda ($ZnNO_3 \cdot 6H_2O$)	2,22 eq/l	2,17 eq/l

6.3.2 TESTOVÁNÍ ODOLNOSTI KATEXU

V této části jsou popsány provedené vsádkové testy zaměřené na zjištění odolnosti katexu vůči kyselému prostředí a změnám osmotického tlaku. Katex v množství odpovídající 3 ml (2,54 g) byl střídavě vystaven různým koncentracím (5, 10, 15, 20, 25 a 30 % obj.) H_2SO_4 a destilované vodě. Poškození katexu bylo sledováno pod mikroskopem a bylo porovnáno s poškozením, které vykazoval nový nepoužitý katex.

Použité koncentrace (5, 10, 15, 20, 25 a 30 %) H_2SO_4 jsou objemová %. Roztoky byly připraveny ředěním dodané 54 hm.% kyseliny. Výsledky poškození ionexu vyjádřené jako počet nalezených poškozených zrn ve vzorku odpovídajícímu počtu 1000 zrn katexu jsou zobrazeny v Tab. 18.

Tabulka 18: Počet poškozených zrn ve vzorku odpovídajícímu počtu 1000 zrn katexu.

koncentrace H_2SO_4 (obj. %)	poškozené ks	poškozené ks	poškozené ks
	1. fáze	2. fáze	3. fáze
5	2	2	7
10	2	3	9
15	2	8	14
20	4	7	11
25	8	14	24
30	17	38	31

1. fáze namáhání katexu spočívala ve střídání působení kyseliny a destilované vody, kdy nejprve bylo provedeno 5 cyklů s dobou působení 1 hodinu a následovalo 5 cyklů s dobou působení 24 hodin. Poté byl pod mikroskopem stanoven počet poškozených zrn.

2. fáze namáhání katexu, následně po fázi 1 bylo provedeno dalších pět 5 cyklů střídavého působení kyseliny a destilované vody s dobou působení 24 hodin, poté byl pod mikroskopem opět stanoven počtu poškozených zrn.

3. fáze spočívala pouze v ponechání katexu v roztoku kyseliny po dobu celkem 35 dní a po této době byl pod mikroskopem stanoven počet poškozených zrn.

Zvyšující se míra poškození katexu je výrazněji znatelná až od koncentrace H_2SO_4 25 a 30 obj. %. Ostatní počty poškozených zrn katexu odpovídají míře poškození u nového nepoužitého katexu, kde bylo v celkem čtyřech zkoumaných vzorcích o množství cca 1000 zrn nalezeno 2-7 poškozených zrn. Po 3. etapě (35denní působení kyseliny) již nedošlo k výraznému nárůstu poškození, tzn. že, samotné působení kyseliny zřejmě není příčinou poškození ionexu. Poškození je pravděpodobně způsobeno velkými rozdíly osmotického tlaku při střídání destilované vody a kyseliny. V reálném provozu nebude ionex působení destilované vody vůbec vystaven, k tomuto poškození tedy nebude docházet.

Pod mikroskopem byly dále sledovány ionexy použité v kolonových sorpčních experimentech. Počet poškozených zrn ionexu po 20 pracovních cyklech v koloně A (regenerace 15 % H_2SO_4) byl 13 ks a počet poškozených zrn ionexu po 20 pracovních cyklech v koloně B (regenerace 20 % H_2SO_4) byl 12 ks, vždy ve vzorcích o množství cca 1000 zrn. Z výsledků je zřejmé, že ani po 20 pracovních cyklech nevykazovaly ionexy žádné výraznější poškození a během experimentů nebyly pozorovány žádné hůře sedimentující částice ionexu. To potvrzuje výše zmíněné tvrzení, že poškození je hlavně zapříčiněno velkými rozdíly osmotického tlaku při střídání destilované vody a kyseliny. V průběhu 20 sorpčních cyklů nebyl ionex vůbec vystaven destilované vodě, k proplachu byla používána vždy prací voda, která prošla přes ionex během sorpčních testů.

Poškození ionexu při experimentech v první etapě testů (experimenty provedené v období 5/2019–6/2019), bylo zřejmě způsobeno právě destilovanou vodou, která byla používána pro proplach ionexu, další příčinou mohlo být mechanické poškození při promíchávání ionexu v koloně skleněnou tyčinkou. Při experimentech popisovaných v této zprávě již ionex v koloně míchán tyčinkou nebyl.

Fotografie poškození zrn ionexu jsou přiloženy v kapitole 6.3.5 Závěry K III. Etapě, viz obrázky 61 až 65.

6.3.3 STANOVENÍ OPTIMÁLNÍ KONCENTRACE A MNOŽSTVÍ H_2SO_4 PRO REGENERACI KATEXU

Za účelem zjištění optimální koncentrace H_2SO_4 pro regeneraci katexu bylo provedeno několik vsádkových testů. Katex byl nejprve nasycen Zn^{2+} z reálné prací vody. Vždy bylo použito množství 2,54 g katexu, což odpovídá objemu 3 ml katexu a 720 ml reálné vody, toto bylo mícháno na třepačce hlava-pata při nízkých otáčkách (6,5 ot/min) po dobu 24 hod. Po 24 hodinách byl ionex oddělen a byla změřena koncentrace Zn^{2+} v roztoku. Z rozdílů koncentrací byla poté vypočítáno množství Zn^{2+} nasorbovaného v ionexu. Takto bylo v šesti etapách připraveno celkem 36 vzorků ionexu. Následně byly na takto připravených (nasycených) vzorcích ionexu zkoušeny různé koncentrace (5, 10, 15, 20 a 25 % obj.) a různá množství H_2SO_4 , Dále pak různá doba a režimy regenerace. Pro zjištění účinnosti regenerace byl vždy stanoven

obsah Zn^{2+} v roztoku H_2SO_4 po regeneraci a absolutní množství Zn^{2+} v roztoku potom porovnáno s množstvím nasorbovaného Zn^{2+} .

Tabulka 19: Provedené vsádkové testy regenerace.

test číslo	koncentrace H_2SO_4	celkový objem H_2SO_4 /dílčí objemy (ml)	celkový čas regenerace /dílčí časy (hod)	účinnost regenerace (%)
1	5	5	5	16,5
2	10	5	5	35,6
3	15	5	5	44,4
4	20	5	5	54,8
5	25	5	5	62,2
6	5	5	24	17,5
7	10	5	24	33,3
8	15	5	24	44
9	20	5	24	55,2
10	25	5	24	60,4
11	10	6/2+2+2	6/2+2+2	49,5
12	15	6/2+2+2	6/2+2+2	63,8
13	20	6/2+2+2	6/2+2+2	77,8
14	25	6/2+2+2	6/2+2+2	82
15	30	6/2+2+2	6/2+2+2	89,4
16	15	8/2+1+1+1+1+2	6/1+1+1+1+1+1	79,7
17	15	8/3+2+1+1+1	5/1+1+1+1+1	76,6
18	20	8/2+1+1+1+1+2	6/1+1+1+1+1+1	90
19	20	8/3+2+1+1+1	5/1+1+1+1+1	86,5
20	30	8/2+1+1+1+1+2	6/1+1+1+1+1+1	93,1
21	15	9/1+1+1+1+1+1+1+1+1	7,5/1+1+1+1+1+1+0,5+0,5+0,5	83,8
22	20	9/1+1+1+1+1+1+1+1+1	7,5/1+1+1+1+1+1+0,5+0,5+0,5	88,6
25	15	9/1+1+1+1+1+1+1+1+1	9/1+1+1+1+1+1+1+1+1	84,8
26	20	9/1+1+1+1+1+1+1+1+1	9/1+1+1+1+1+1+1+1+1	90,9
29	15	9/1,5+1,5+1,5+1,5+1,5	6/1+1+1+1+1+1	90,4
30	20	9/1,5+1,5+1,5+1,5+1,5	6/1+1+1+1+1+1	93,5
test číslo	koncentrace H_2SO_4	celkový objem H_2SO_4 /dílčí objemy (ml)	celkový čas regenerace /dílčí časy (hod)	účinnost regenerace (%)
31	15	13,5/1,5+1,5+1,5+1,5+1,5+1,5+1,5+1,5+1,5	7,5/1+1+1+1+1+1+0,5+0,5+0,5	~100
32	20	13,5/1,5+1,5+1,5+1,5+1,5+1,5+1,5+1,5+1,5	7,5/1+1+1+1+1+1+0,5+0,5+0,5	~100
35	15	13,5/1,5+1,5+1,5+1,5+1,5+1,5+1,5+1,5+1,5	4,5/0,5+0,5+0,5+0,5+0,5+0,5+0,5+0,5+0,5	95,3
36	20	9/1,5+1,5+1,5+1,5+1,5	3/0,5+0,5+0,5+0,5+0,5	99

Celkem bylo provedeno 36 testů zaměřených na stanovení optimálních podmínek pro regeneraci. Cílem bylo nalezení co nejmenšího množství kyseliny, ideálně o co nejnižší koncentraci, které bude v reálné době účinné, tj. dojde k odstranění minimálně 95 % celkového nasorbovaného množství Zn^{2+} z ionexu.

Vzhledem ke stejnému použitému množství ionexu (2,54 g, tj. 3 ml) a stejnému použitému objemu roztoku prací vody jako je objem proteklý kolonou při sorpčních testech (720 ml) odpovídalo zde nasorbované množství Zn^{2+} takovému množství, které bude nasorbované na ionex při kolonových sorpčních testech. Zde zjištěné účinné postupy regenerace budou tedy přímo aplikovatelné na kolonové testy.

Prvním stěžejním poznatkem z provedených testů byl fakt, že prodloužení doby regenerace nemá vliv na účinnost. Toto je jasně patrné při porovnání testů č. 1-5 s testy č. 6-10, kde prodloužení doby kontaktu ionexu s kyselinou z 5 hod na 24 hod nemělo na účinnost žádný pozitivní efekt.

Dalším důležitým zjištěným faktem bylo to, že regenerace v jednorázovém režimu velkým množstvím regeneračního roztoku, je mnohem méně účinná než regenerace stejným množstvím roztoku rozděleným do několika dílčích objemů. Toto je patrné např. při porovnání testů č. 2-5 a testů č. 11-14. Dále se potvrdil předpoklad, že čím menší koncentrace kyseliny, tím větší množství roztoku bude potřeba pro dosažení stejné míry účinnosti regenerace.

Jako nejvhodnější byly nakonec zvoleny dva způsoby regenerace (test. č. 35 a č. 36), které byly následně aplikovány při kolonových sorpčních testech.

Prvním vhodným způsobem regenerace je použití 20 % obj. H_2SO_4 o celkovém objemu 9 ml, rozděleném do šesti dílčích kroků po 1,5 ml s dobou působení po 0,5 hod, celková doba regenerace je tedy 3 hod.

Dalším vhodným způsobem regenerace je použití 15 % obj. H_2SO_4 o celkovém objemu 13,5 ml, rozděleném do devíti dílčích kroků po 1,5 ml s dobou působení po 0,5 hod, celková doba regenerace je tedy 4,5 hod.

6.3.4 SORPČNÍ TESTY

Provedené kolonové sorpční testy byly designovány tak, aby simulovaly reálný provoz. Měřítka laboratorních testů bylo oproti reálným podmínkám zvoleno 1: 3 333 333, laboratorní testy tedy probíhaly ve 3 333 333krát zmenšeném měřítku než stávající provoz. Časy pracovních cyklů byly zachovány. Bylo zachováno i geometrické uspořádání náplně katexu tak, aby odpovídalo stávajícím provozním katexovým filtrům v Glanzstoff Bohemia. Provozní katexové filtry mají průměr 3 m a výška náplně ionexu ve filtrech dosahuje 1,5 m, poměr výšky a průměru ionexové náplně tedy činí 1:2.

Pro laboratorní testy byla zvolena skleněná kolona o průměru 2 cm a výška ionexu v koloně byla 1 cm, toto odpovídalo poměru 1:2. V tabulce 20 jsou uvedeny stávající provozní podmínky a podmínky zvolené v laboratorních testech.

Tabulka 20: Provozní a laboratorní podmínky.

	provoz	laboratorní testy
Průtok prací vody	240 m ³ /h	72 ml/h (rozmezí 65–80 ml/h)
Doba sorpce	10 hod	10 hod
Objem ionexu	10 m ³	3 ml

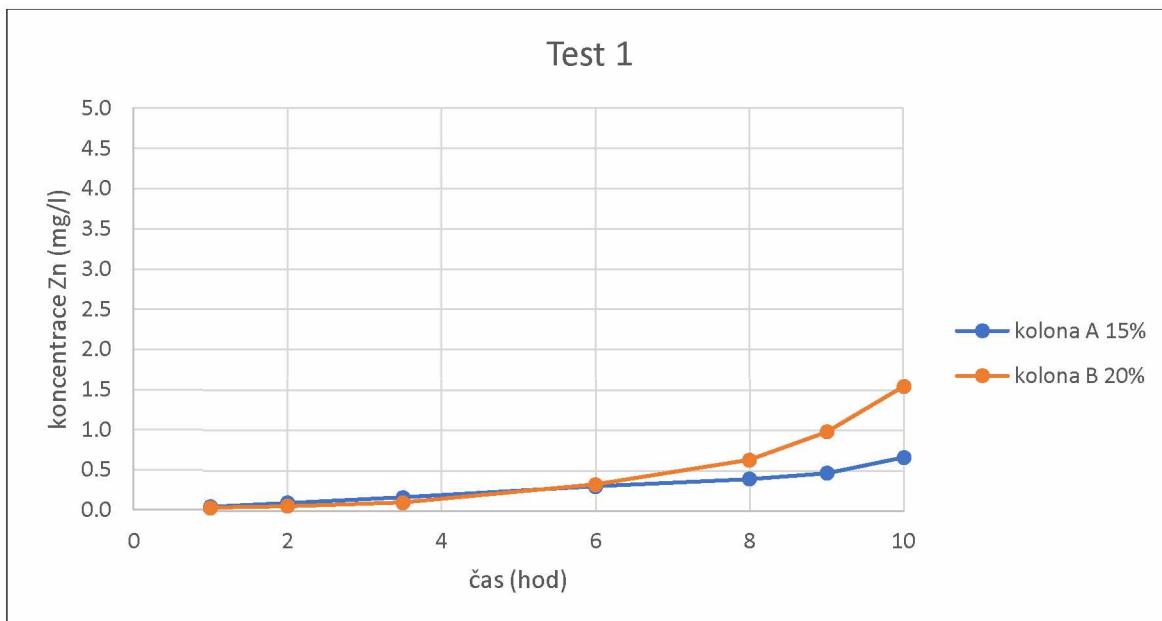
Jeden pracovní cyklus zahrnoval vždy 10hodinovou sorpci, po které následovala 3hodinová nebo 4,5hodinová regenerace v závislosti na použité koncentraci regeneračního roztoku H₂SO₄. Po regeneraci byl proveden rychlý proplach ionexu vyčištěnou prací vodou. Celkem byl cyklus sorpce/regenerace dvacetkrát krát opakován. Během sorpce byla na výstupu z kolony stanovována koncentrace Zn²⁺, ve směsném vzorku výstupu z kolony byl kromě koncentrace Zn²⁺ stanoven i TOC a CHSK_{cr}. Během regenerace byl v roztoku H₂SO₄ po regeneraci stanoven obsah Zn²⁺a CHSK_{cr}, stanovení TOC zde nebylo vzhledem k vysokému obsahu H₂SO₄ možné.

Byly prováděny vždy dva sorpční/regenerační testy souběžně. V jenom byla pro regeneraci použita 15 % obj. H₂SO₄ (test s označením A) a ve druhém 20 % obj. H₂SO₄. (test s označením B). Při všech pracovních cyklech byla pomocí stanovení koncentrace Zn²⁺ v roztoku H₂SO₄ po regeneraci sledována i účinnost regenerace, která byla vždy dostačující viz Tab. 21.

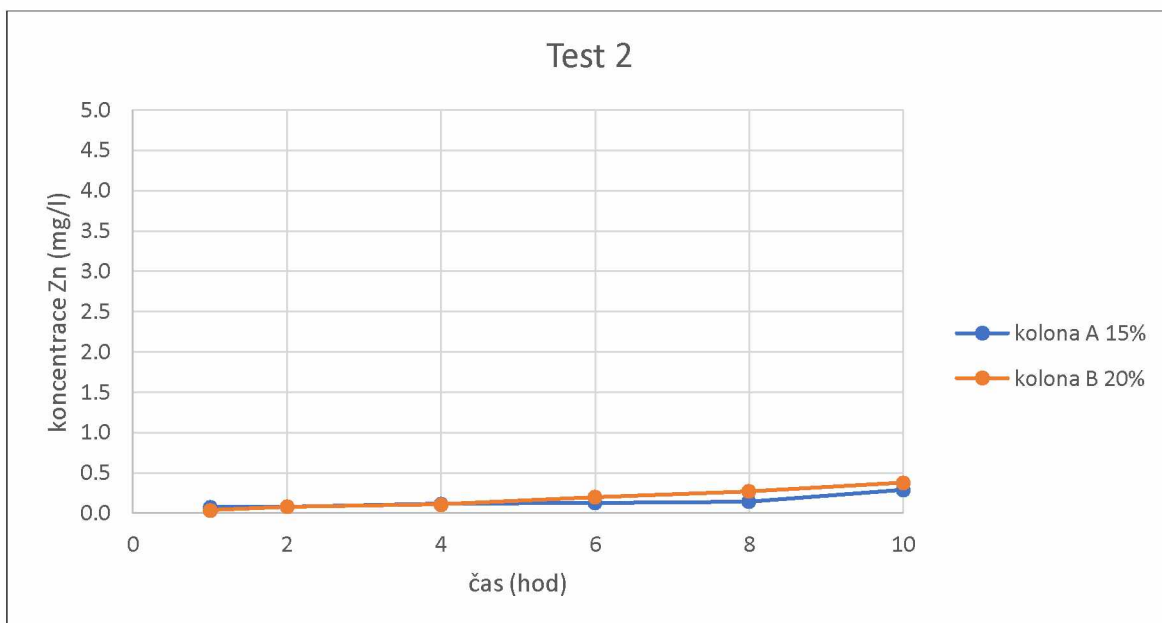
Tabulka 21: Účinnost regenerace Zn²⁺ během sorpčních testů.

TEST	účinnost regenerace (%)	TEST	účinnost regenerace (%)
T2A	~100,0	T12A	100
T2B	95,3	T12B	97,1
T3A	~100,0	T13A	~100,0
T3B	96,9	T13B	~100,0
T4A	96,8	T14A	99,5
T4B	97,1	T14B	86,8
T5A	98,7	T15A	97,1
T5B	96,1	T15B	89,6
T6A	96,5	T16A	100
T6B	94	T16B	100
T7A	~100,0	T17A	~100,0
T7B	99,1	T17B	95
T8A	~100,0	T18A	100
T8B	93,1	T18B	94,3
T9A	96	T19A	~100,0
T9B	93,6	T19B	95,5
T10A	97,7	T20A	~100,0
T10B	95,3	T20B	100

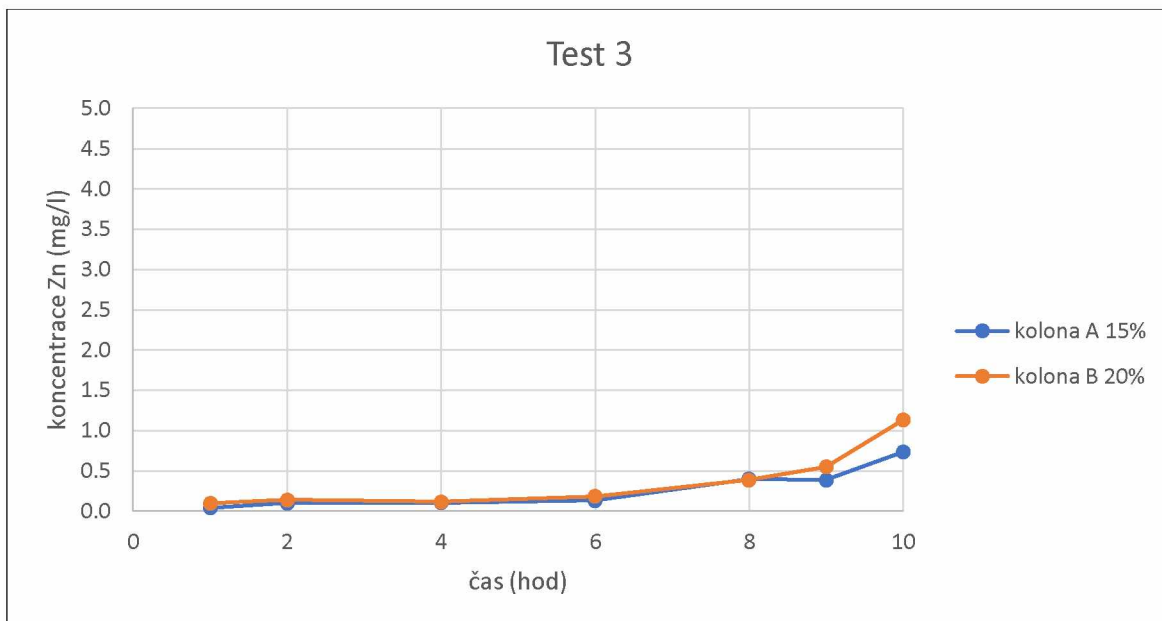
Na obrázcích 41-60 jsou zobrazeny vývojové grafy znázorňující průběh všech dvaceti sorpčních testů z hlediska průrazu koncentrace Zn²⁺.



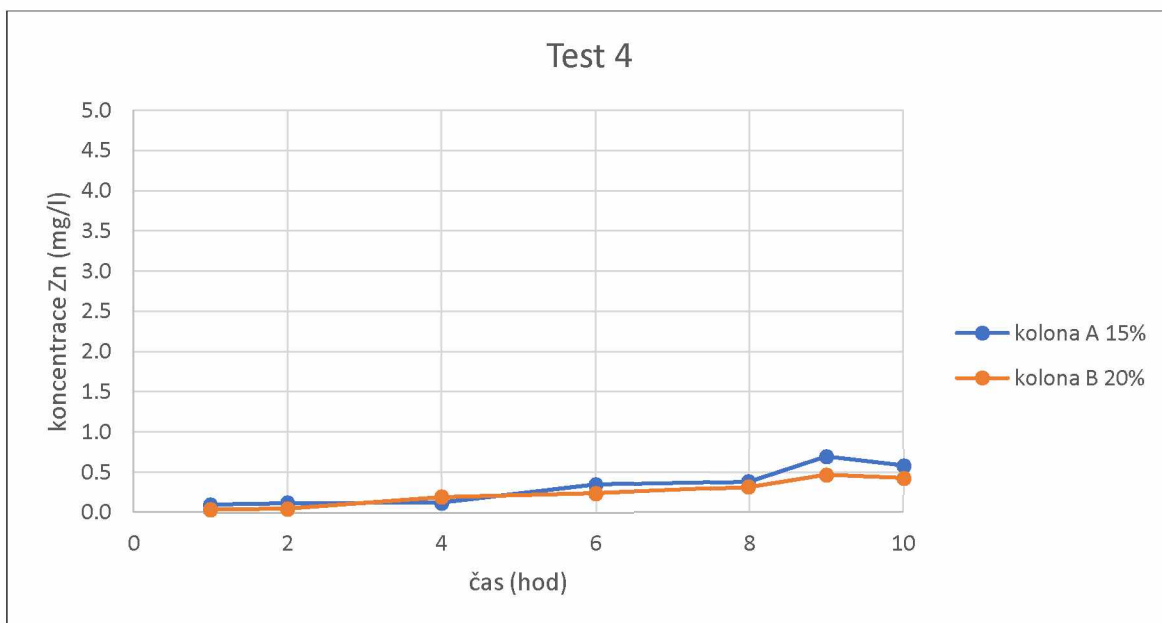
Obr. 41: Sorpce Zn^{2+} test č. 1 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody).



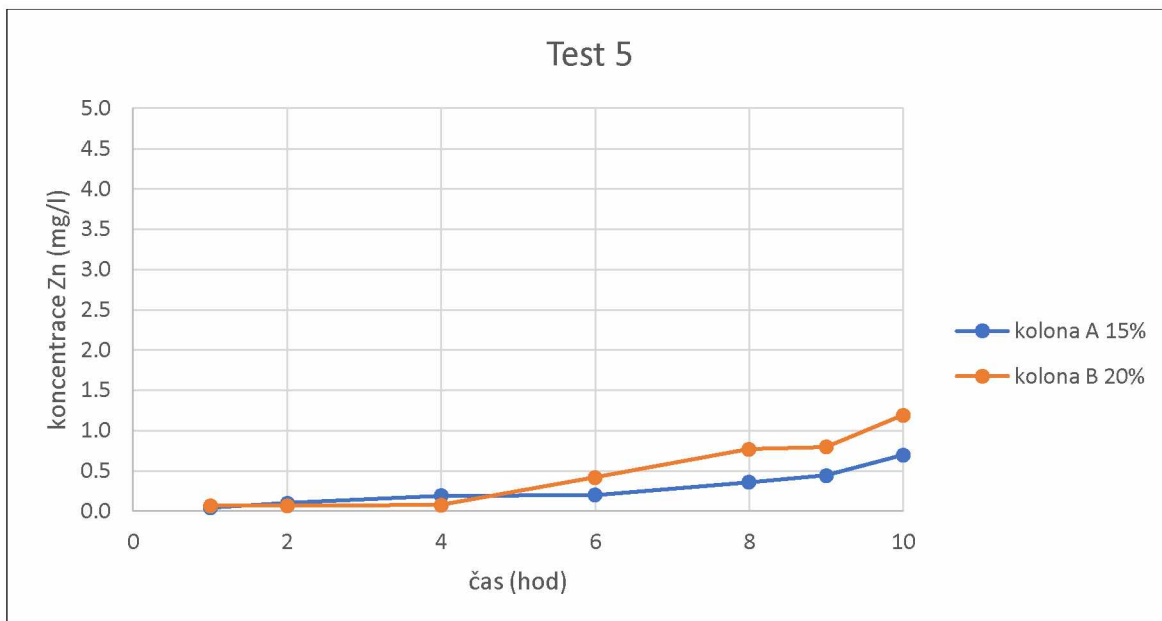
Obr. 42: Sorpce Zn^{2+} test č. 2 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody).



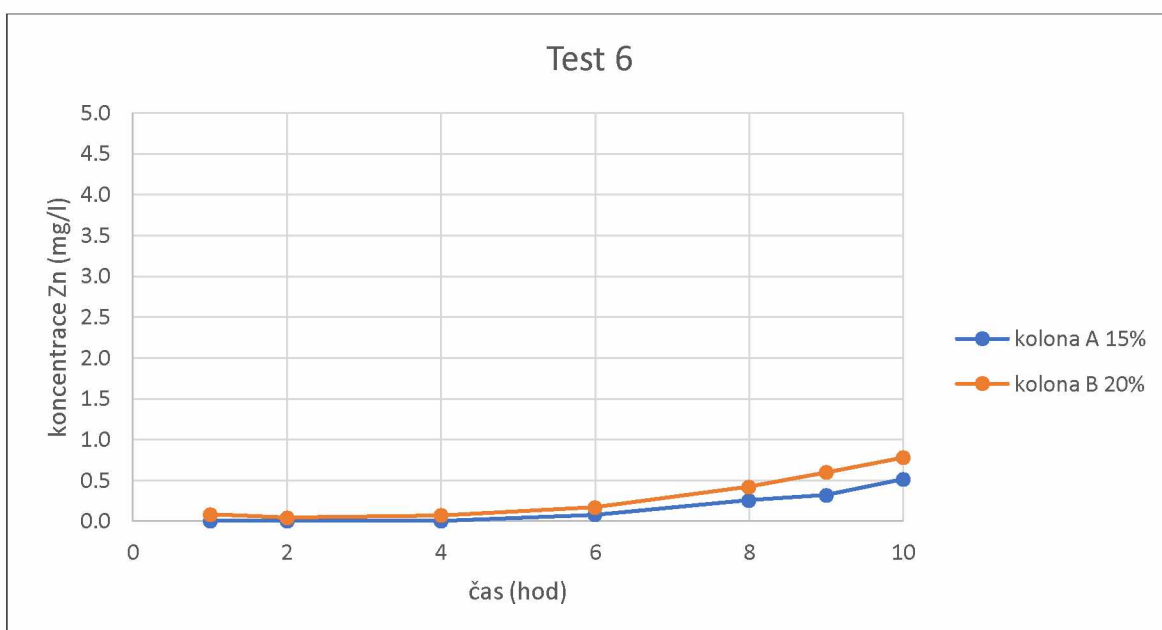
Obr. 43: Sorpce Zn^{2+} test č. 3 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody).



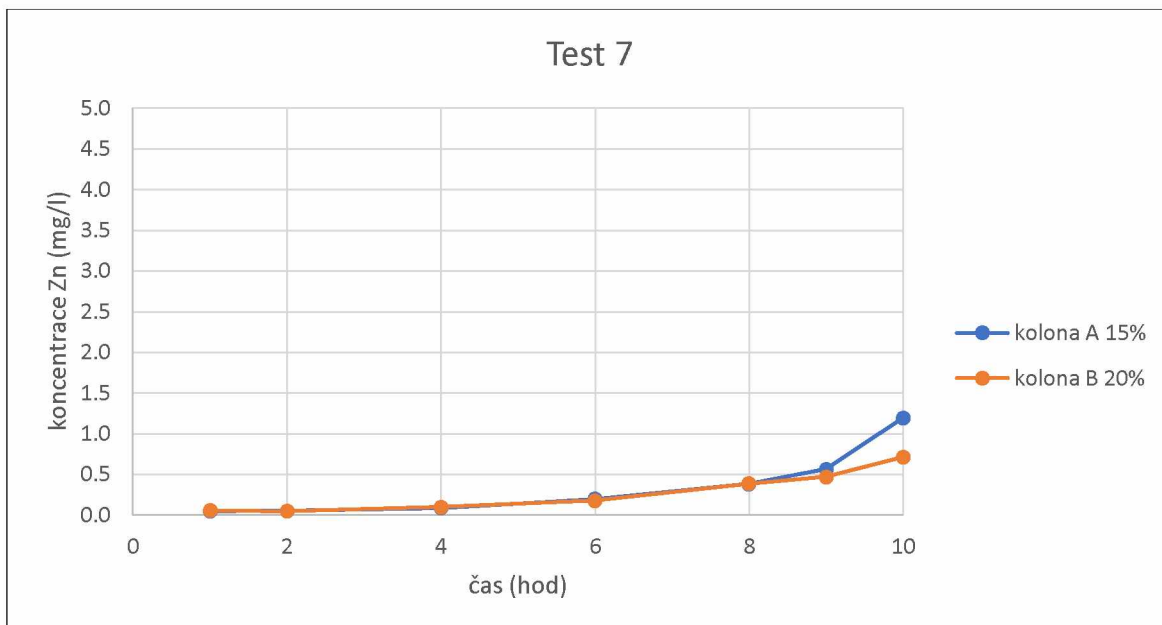
Obr. 44: Sorpce Zn^{2+} test č. 4 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody).



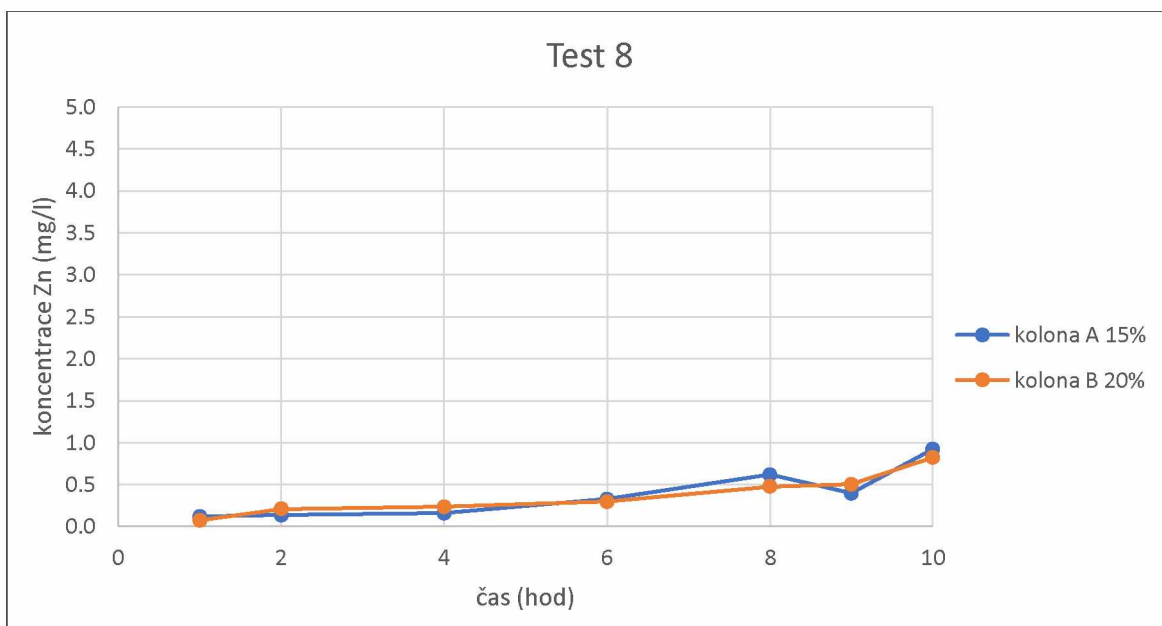
Obr. 45: Sorpce Zn^{2+} test č. 5 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody).



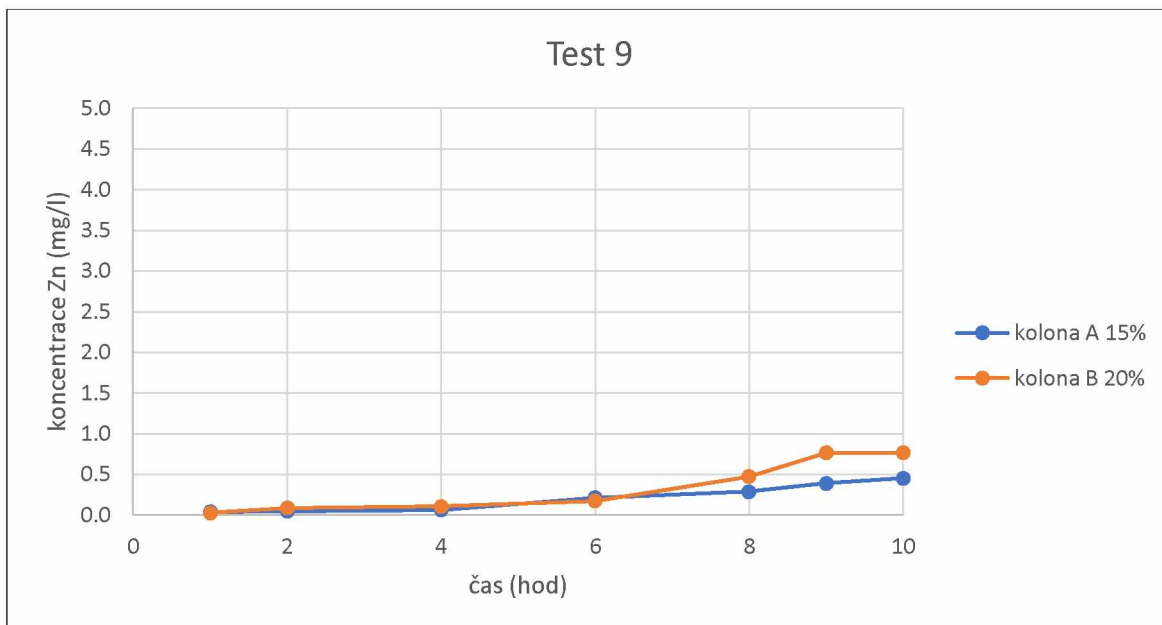
Obr. 46: Sorpce Zn^{2+} test č. 6 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody).



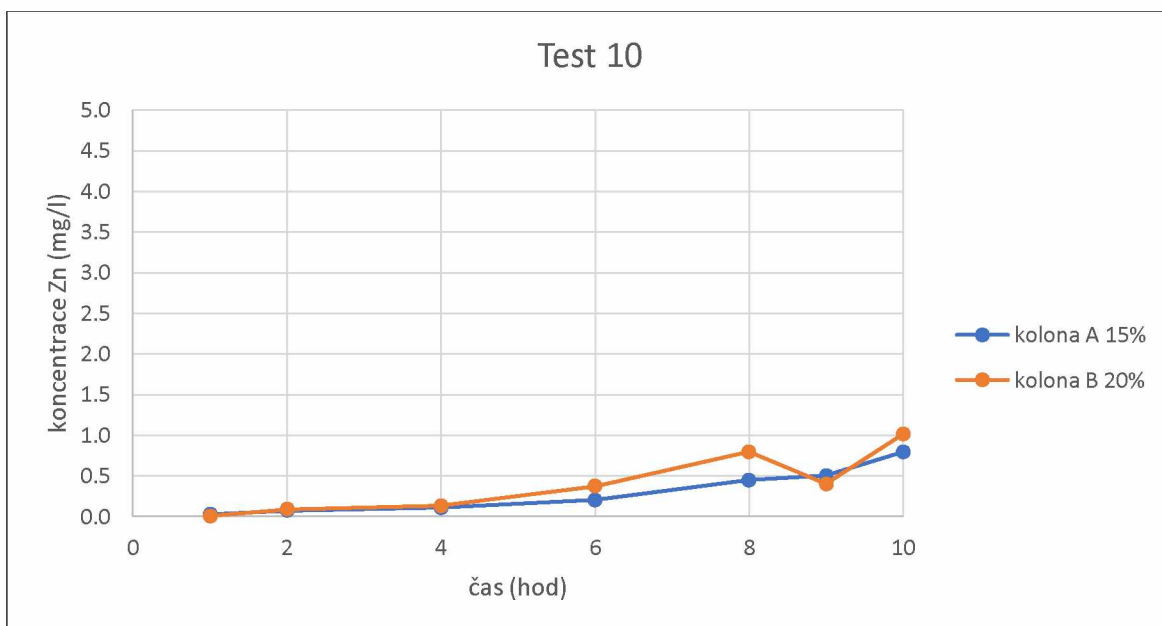
Obr. 47: Sorpce Zn^{2+} test č. 7 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody).



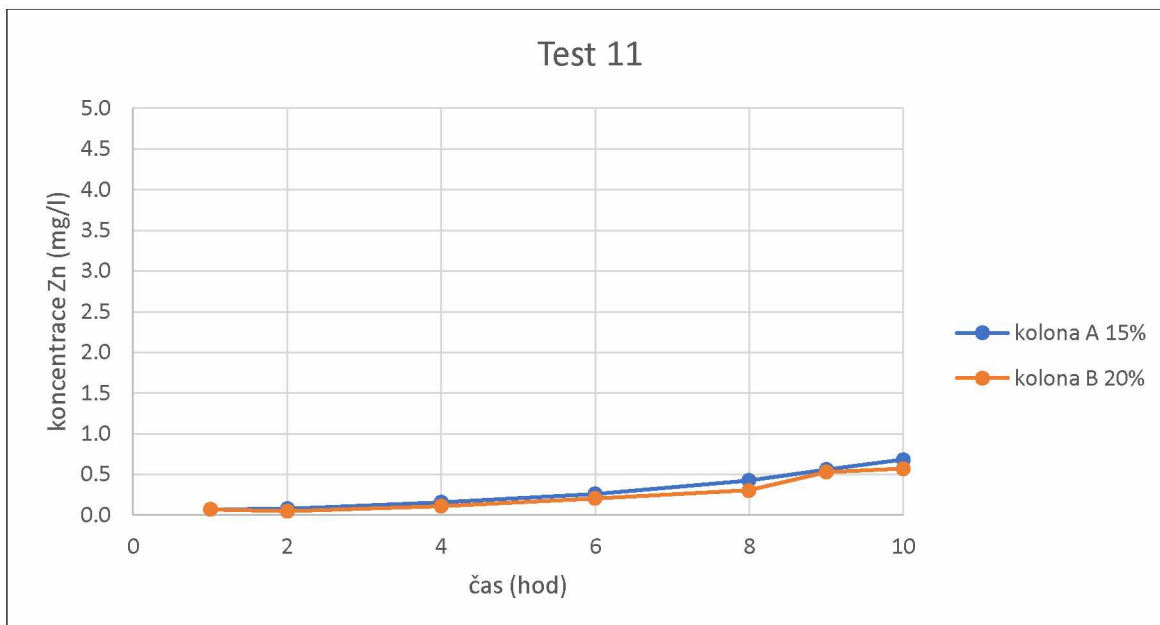
Obr. 48: Sorpce Zn^{2+} test č. 8 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody).



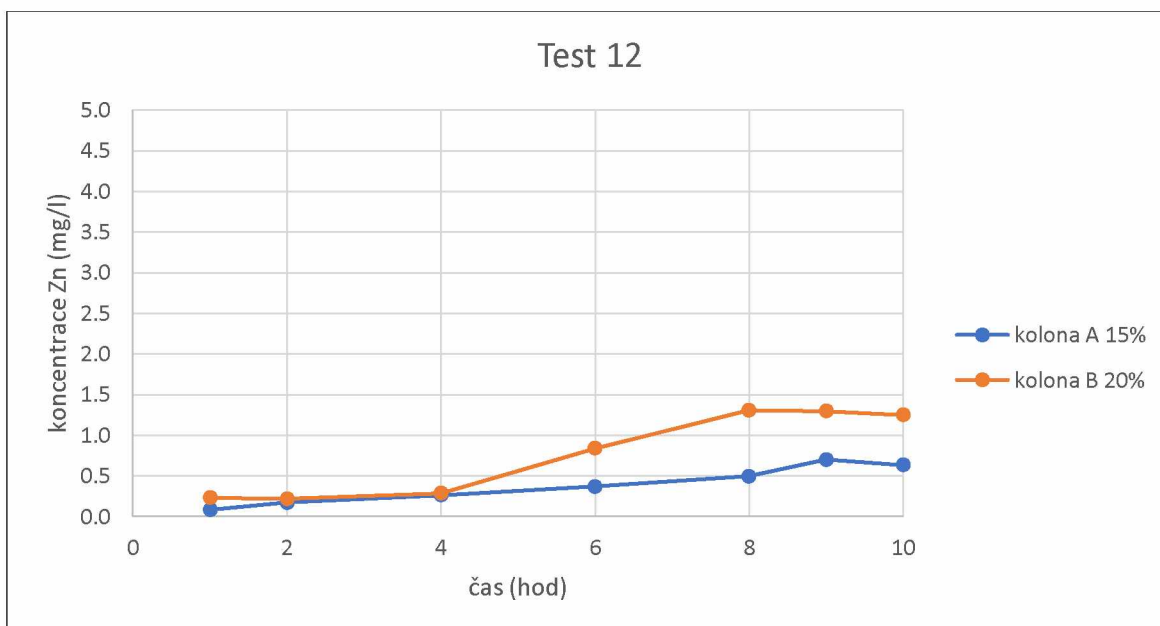
Obr. 49: Sorpce Zn^{2+} test č. 9 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody).



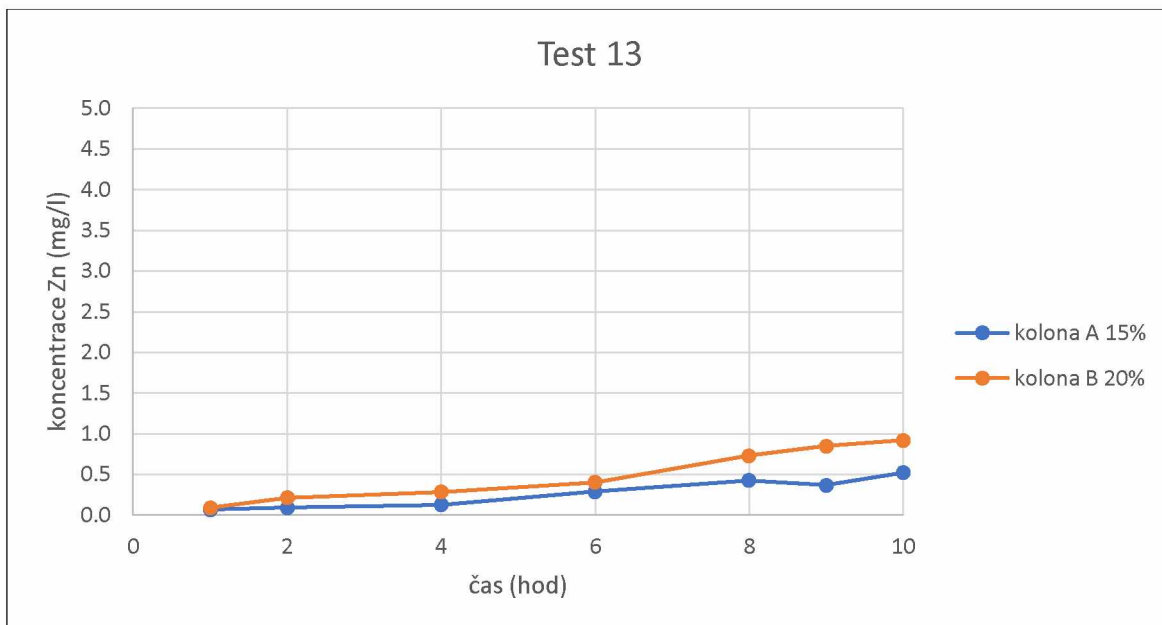
Obr. 50: Sorpce Zn^{2+} test č. 10 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody).



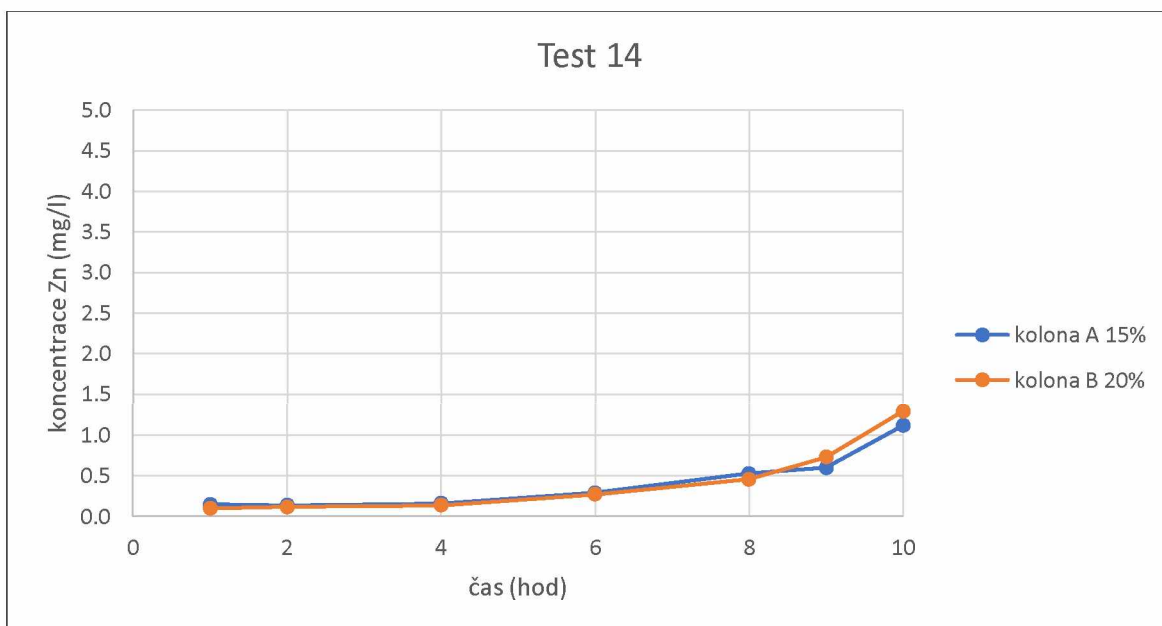
Obr. 51: Sorpce Zn^{2+} test č. 11 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody).



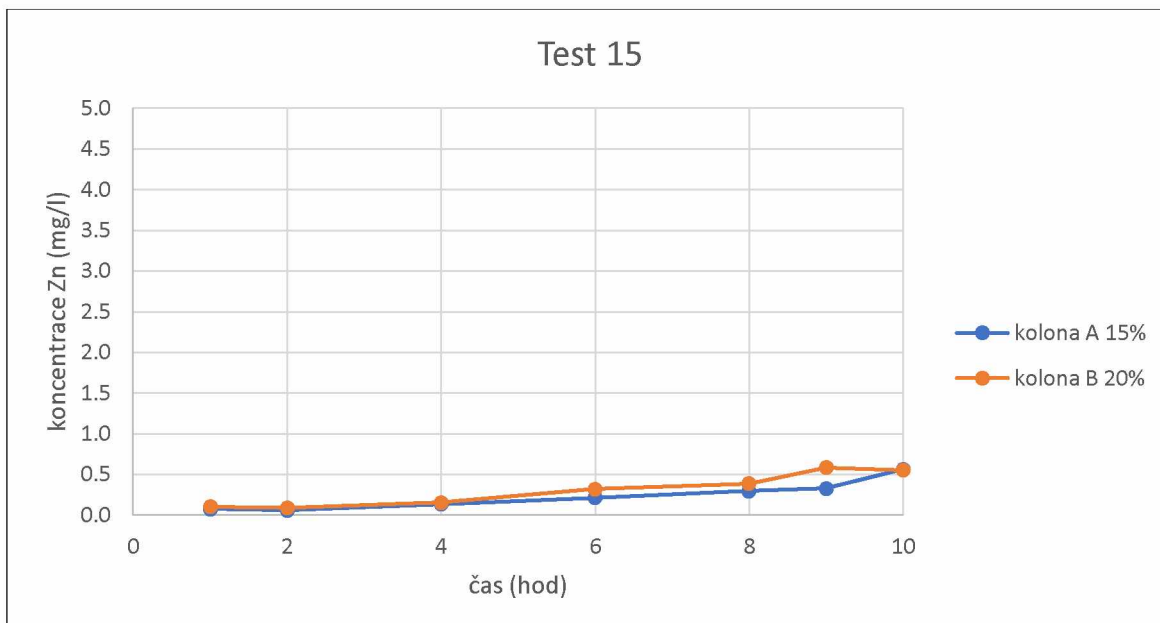
Obr. 52: Sorpce Zn^{2+} test č. 12 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody).



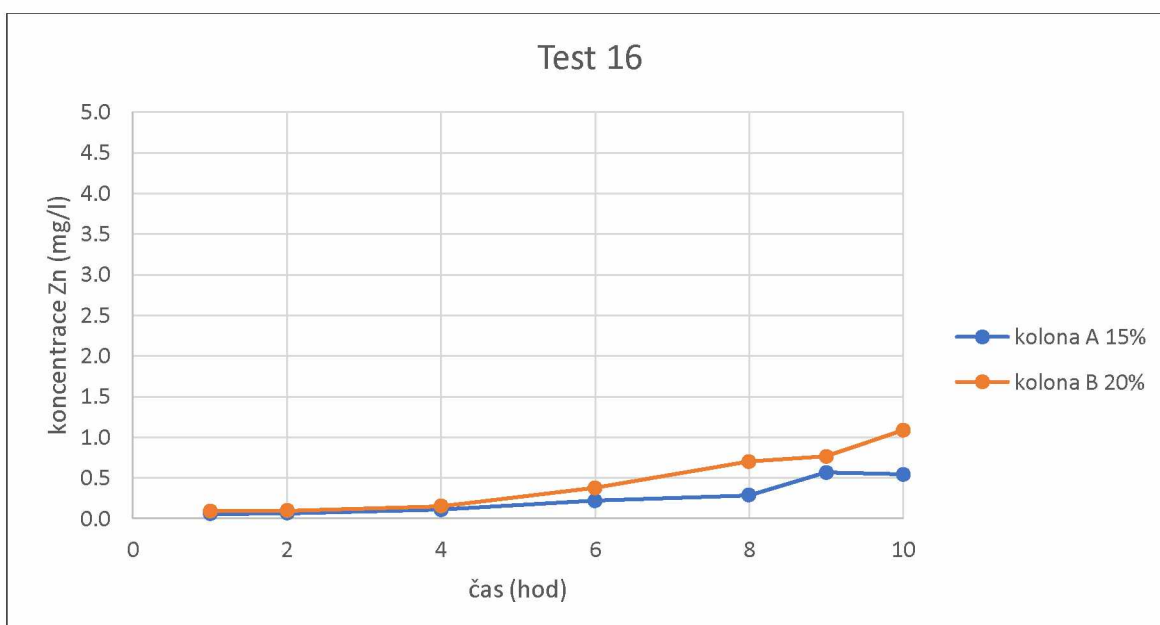
Obr. 53: Sorpce Zn^{2+} test č. 13 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody).



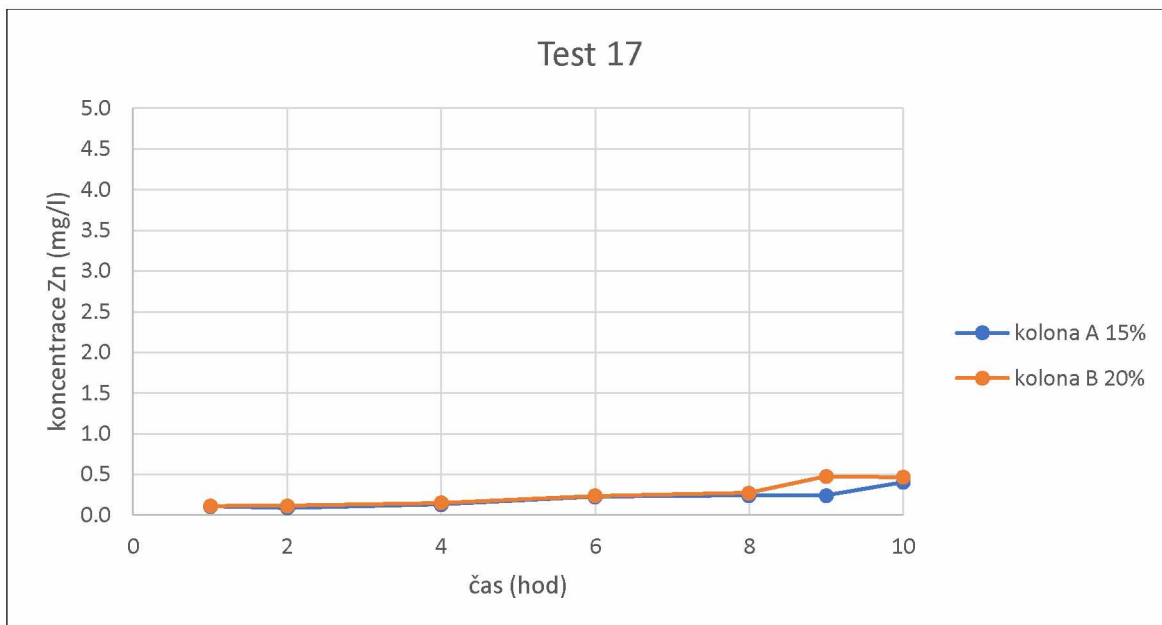
Obr. 54: Sorpce Zn^{2+} test č. 14 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody).



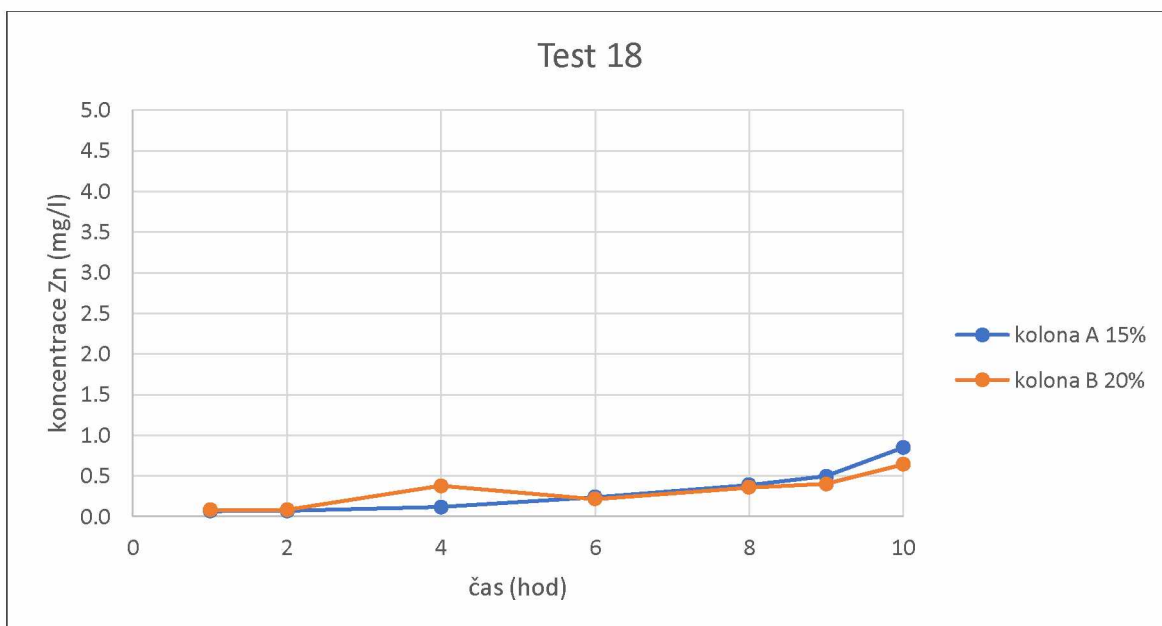
Obr. 55: Sorpce Zn^{2+} test č. 15 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody).



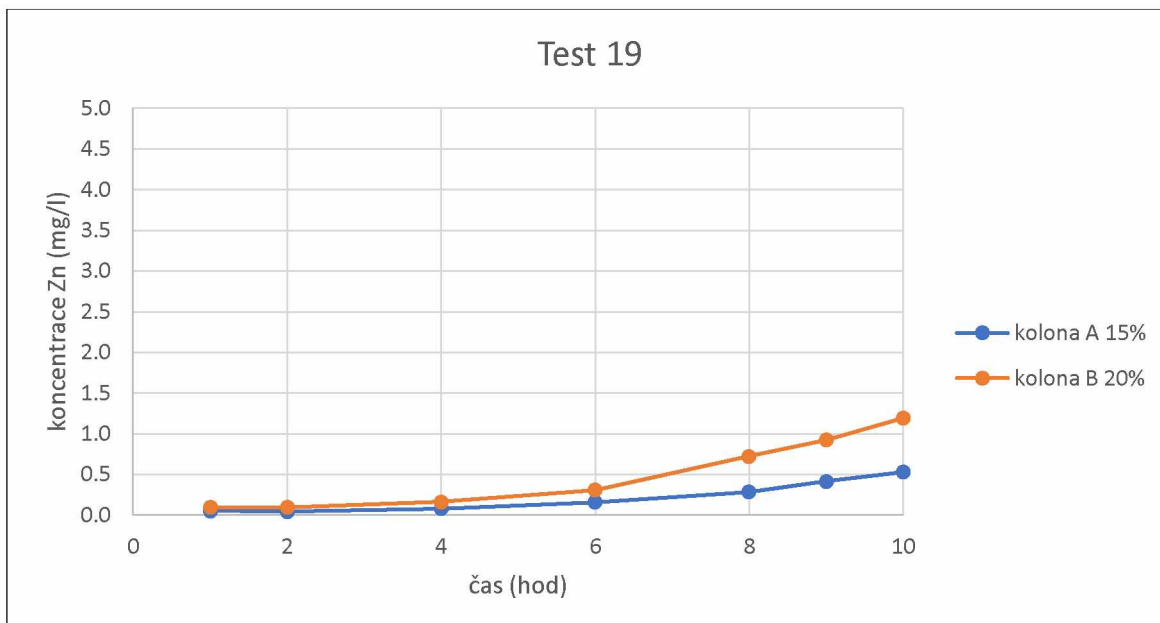
Obr. 56: Sorpce Zn^{2+} test č. 16 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody).



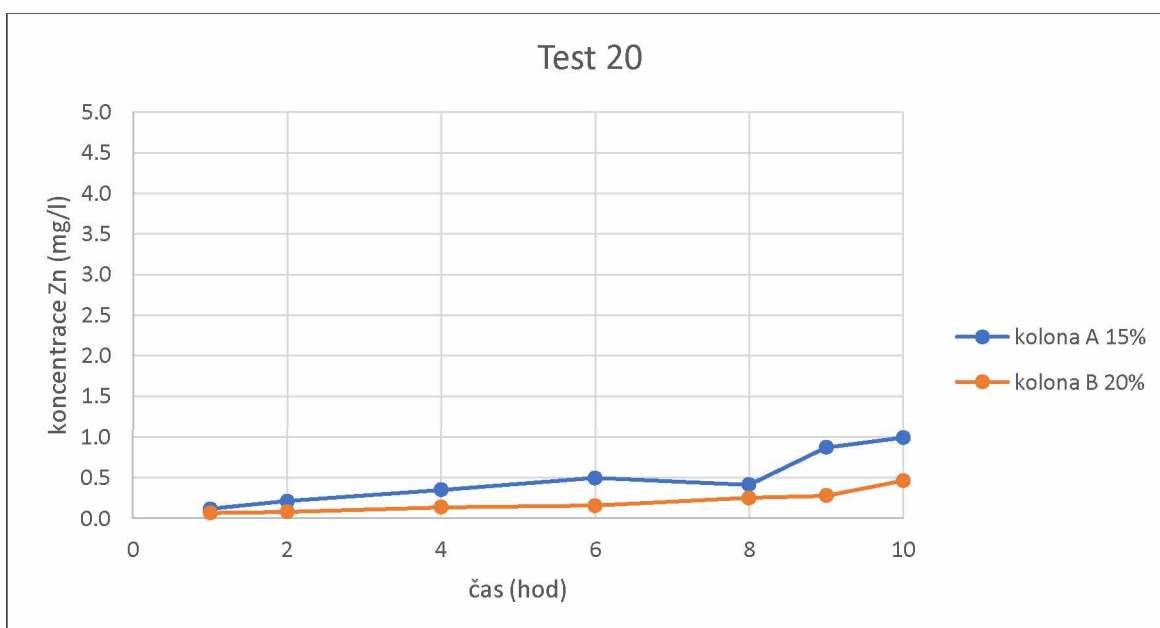
Obr. 57: Sorpce Zn^{2+} test č. 17 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody).



Obr. 58: Sorpce Zn^{2+} test č. 18 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody).



Obr. 59: Sorpce Zn^{2+} test č. 19 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody).



Obr. 60: Sorpce Zn^{2+} test č. 20 (3 ml (tj. 2,54 g) katexu LEWATIT MonoPlus S 108 a 720 ml prací vody).

Koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony se po většinu doby sorpce pohybovala pod hranicí 0,5 mg/l, přičemž v posledních dvou hodinách začala mírně stoupat. Po deseti hodinách sorpce se koncentrace Zn^{2+} na výstupu z kolony pohybovala u všech 20 sorpčních testů vždy pod hranicí 1,5 mg/l, ve většině testů dokonce pod 1 mg/l, což je hluboko pod požadovanou maximální hodnotou průrazu koncentrace Zn^{2+} v reálném provozu, která byla stanovena na 5 mg/l. Jak ukazují výsledky analýz výstupu z kolony, viz **Error! Reference source not found.**, byl průměrný průraz koncentrace Zn^{2+} ve směsných vzorcích při všech 20 sorpčních kolonových experimentech nižší než 0,5 mg/l. Dále nebyl pozorován žádný vzrůstající trend z hlediska průrazu Zn^{2+} s přibývajícími provedenými sorpčními cykly, tzn. že, během provedených 20 cyklů nedošlo k žádnému znehodnocení ionexu, které by mělo negativní vliv na účinnost sorpce Zn^{2+} , resp. snížilo sorpční kapacitu ionexu.

Z výsledků analýz TOC a $CHSK_{Cr}$ (Tab. 22) je patrné, že dochází k sorpci malého množství TOC z prací vody a během regenerace potom dochází následně k vymývání nasorbované TOC z ionexu, viz výsledky stanovení $CHSK_{Cr}$ v roztocích po regeneraci. Během 20 sorpčních cyklů nebylo pozorováno, že by byla kapacita ionexu snížena vlivem nasorbované TOC a nebylo tedy nutné provádět nápravnou regeneraci roztokem NaOH.

Tabulka 22: Stanovené hodnoty TOC a CHSK_{Cr} ve výstupech z kolony během sorpce a regenerace.

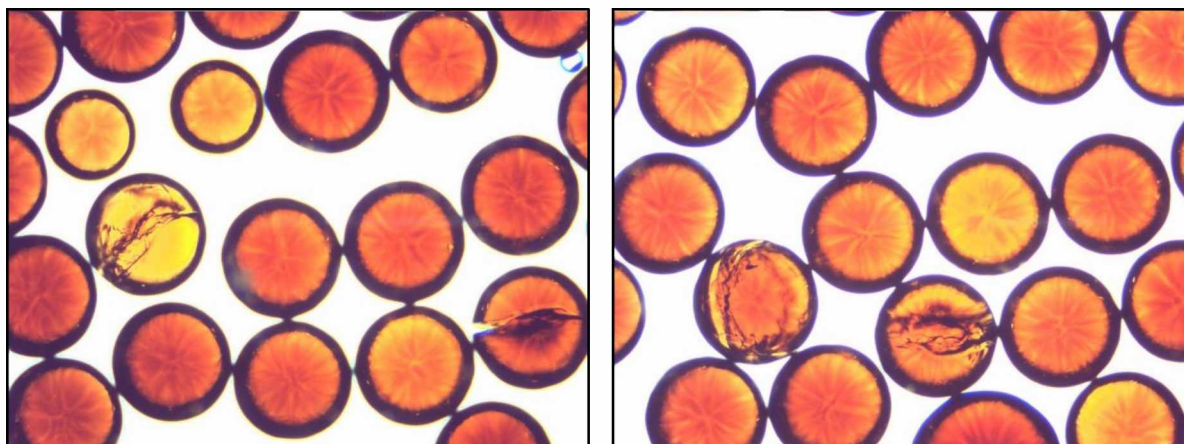
	TOC (mg/l)	Zn (mg/l)	CHSK _{Cr} (mg/l)		
Vstup prací vody	80,7	100,3	Vstup regenerace		<5
Výstup sorpce	TOC (mg/l)	Zn (mg/l)	Výstup regenerace	CHSK _{Cr} (mg/l)	CHSK _{Cr} /3ml ionexu (mg)
T1A	59,7	0,47	T1A	34	0,5
T1B	59,1	0,42	T1B	222	2
T2A	59,6	0,22	T2A	243	3,3
T2B	57,2	0,21	T2B	487	4,4
T3A	59,9	0,33	T3A	383	5,2
T3B	60,7	0,47	T3B	714	6,4
T4A	64	0,35	T4A	515	7
T4B	63,7	0,17	T4B	1080	9,7
T5A	64	0,37	T5A	805	10,9
T5B	64,4	0,43	T5B	1471	13,2
T6A	64,7	0,33	T6A	1361	18,4
T6B	65,8	0,29	T6B	1602	14,4
T7A	67,6	0,36	T7A	1253	16,9
T7B	67,2	0,22	T7B	1916	17,2
T8A	64,2	0,31	T8A	1358	18,3
T8B	68,8	0,44	T8B	1951	17,6
T9A	64,2	0,14	T9A	1567	21,2
T9B	64,1	0,34	T9B	2056	18,5
T10A	62,3	0,24	T10A	1646	22,2
T10B	65,6	0,31	T10B	2221	20
T11A	66	0,22	T11A	1576	21,3
T11B	66,1	0,34	T11B	2335	21
T12A	62,5	0,3	T12A	1480	20
T12B	64,6	0,46	T12B	2038	18,3
T13A	65,2	0,24	T13A	1628	22
T13B	65,7	0,39	T13B	2221	20
T14A	66,6	0,37	T14A	1445	19,5
T14B	66,9	0,47	T14B	1751	15,8
T15A	68	0,2	T15A	1655	22,3
T15B	67	0,28	T15B	2317	20,9
T16A	68,2	0,27	T16A	1576	21,3
T16B	67,1	0,29	T16B	2274	20,5
T17A	67,8	0,16	T17A	1284	17,3
T17B	67,6	0,21	T17B	1768	15,9
T18A	71,2	0,27	T18A	1668	22,5
T18B	70,6	0,26	T18B	2256	20,3
T19A	70,4	0,2	T19A	1519	20,5
T19B	69,1	0,43	T19B	2252	20,3
T20A	71,2	0,22	T20A	1524	20,6
T20B	70,8	0,23	T20B	1995	18

6.3.5 ZÁVĚRY K III. ETAPĚ

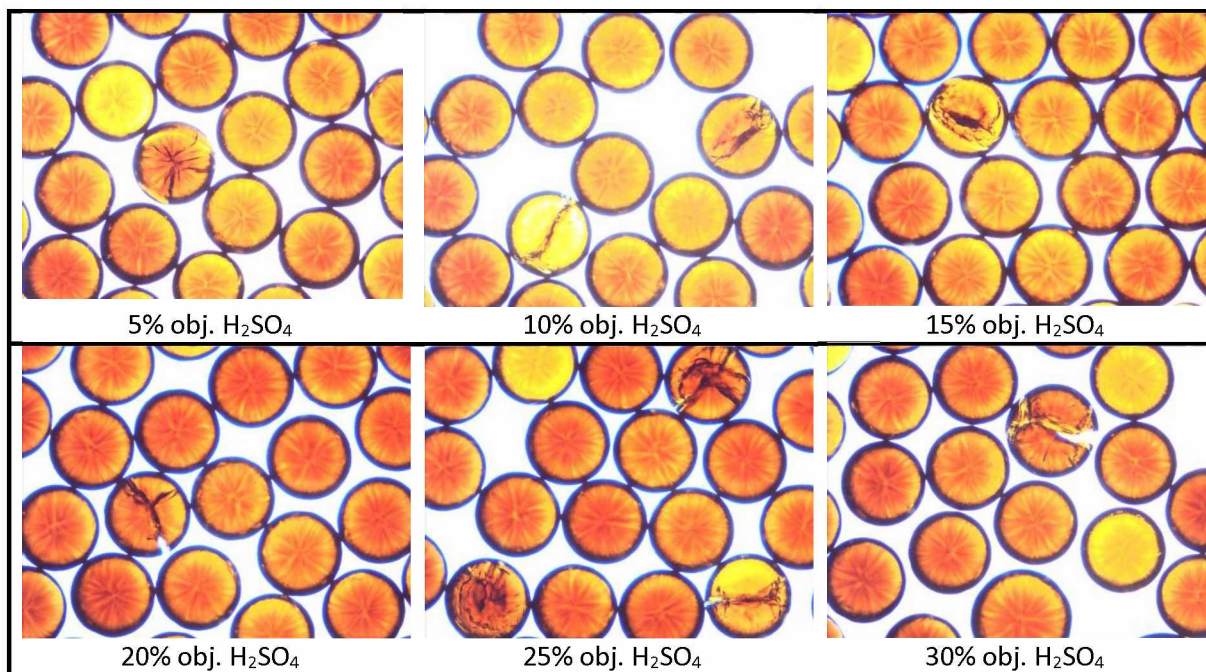
Ionex ve zvoleném pracovním režimu 10 hodin sorpce a regenerace jedním ze dvou popsaných způsobů (tj. 15 % obj. nebo 20 % obj. H_2SO_4) spolehlivě pracoval při všech 20 sorpčních cyklech. Během sorpce nedocházelo k průrazu koncentrace Zn^{2+} více než 1,5 mg/l, a to ani ke konci doby sorpce. Průměrná koncentrace Zn^{2+} ve vyčištěné prací vodě, tj. na výstupu z kolony byla pod 0,5 mg/l. Během experimentů nebylo pozorováno žádné výrazné poškození zrn ionexu. Ionex sorbuje malé množství TOC z prací vody, to je však následně z ionexu vymýváno při regeneraci. Během provedených 20 sorpčních cyklů nedošlo k ovlivnění kapacity ionexu vlivem nasorbovaného TOC, které by mělo za následek pokles účinnosti sorpce Zn^{2+} . Kapacita ionexu, resp. účinnost sorpce Zn^{2+} byla při všech dvaceti provedených sorpčních cyklech konstantní, ani v posledních cyklech nedošlo ke snížení této účinnosti.

6.3.6 FOTODOKUMENTACE POŠKOZENÉHO IONEXU

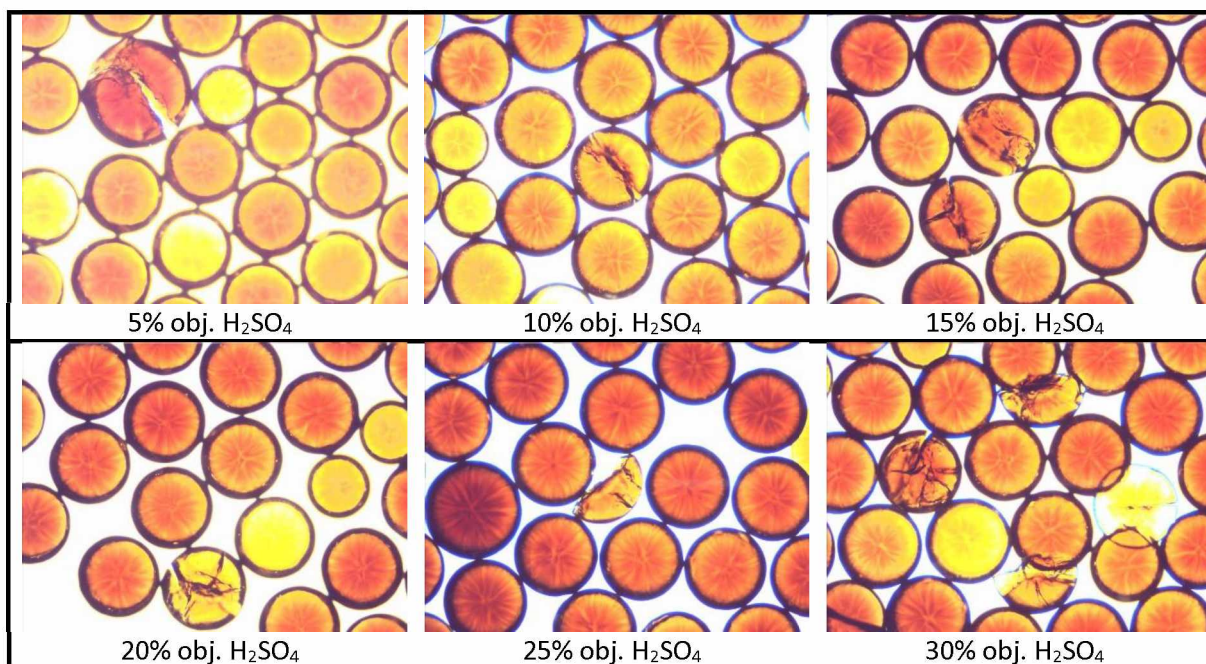
Na Obr.61–65 jsou zobrazeny fotografie poškozených zrn ionexu. Nový nepoužitý ionex vykazuje také část poškozených zrn. Dále se poškození u ionexu stupňuje už po 1., 2., 3. fázi namáhání. Míra poškození se zvyšuje v závislosti na procentuálním objemu H_2SO_4 používané na regeneraci.



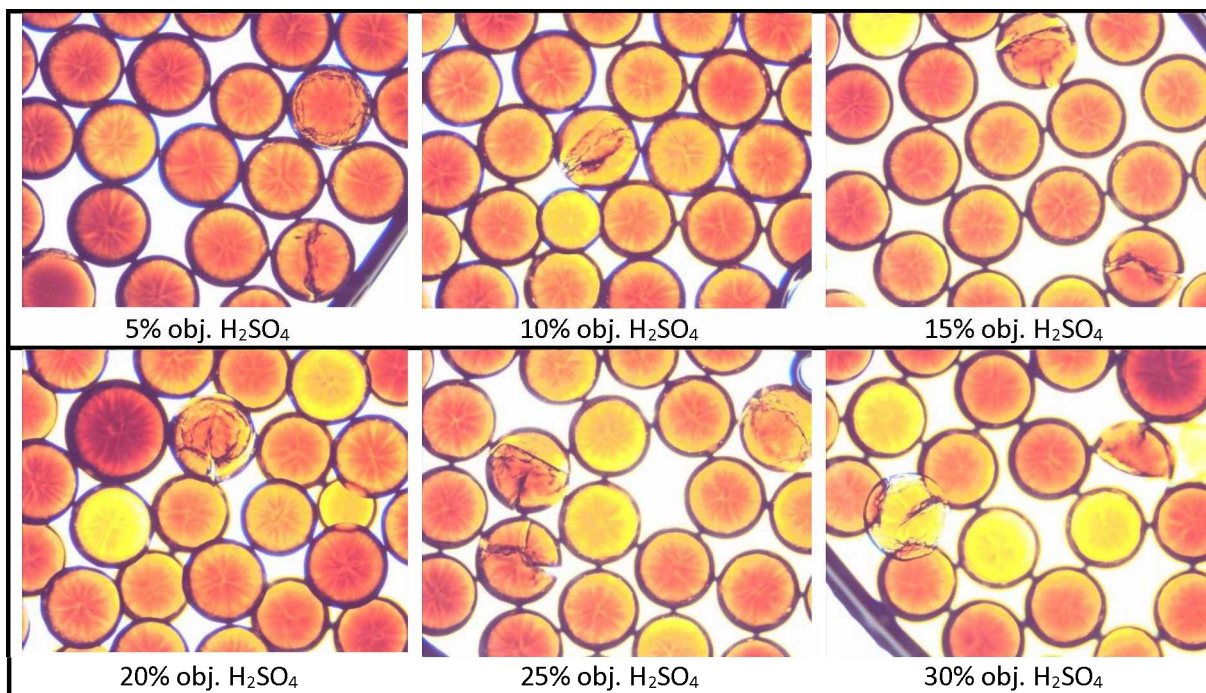
Obr. 61: Ukázka poškození nového nepoužitého ionexu LEWATIT MonoPlus S 108.



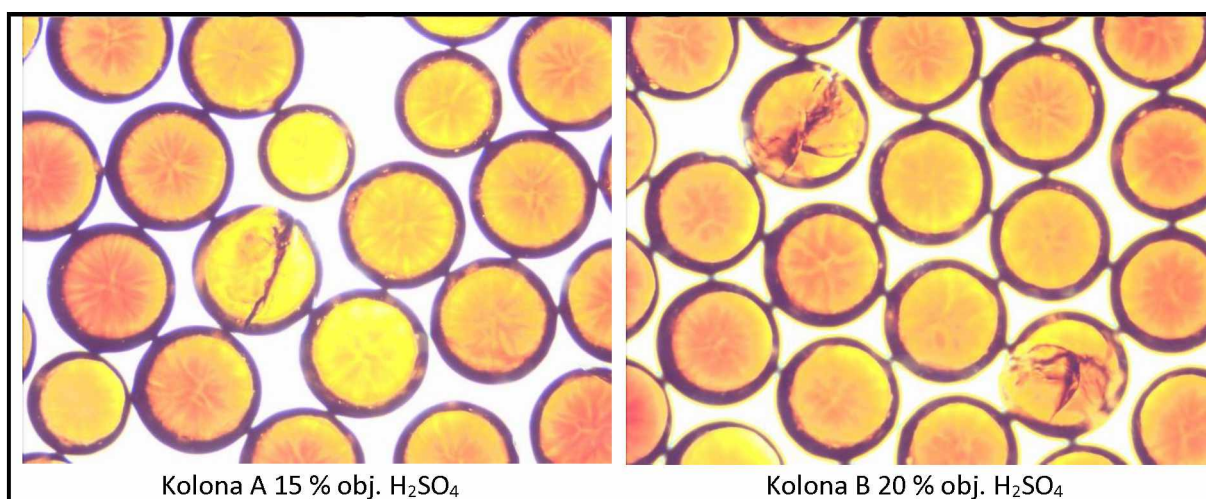
Obr. 62: Ukázka poškození zrn ionexu po 1. fázi namáhání (5, 10, 15, 20, 25, 30 % obj. H₂SO₄/destilovaná voda).



Obr. 63: Ukázka poškození zrn ionexu po 2. fázi namáhání (5, 10, 15, 20, 25, 30 % obj. H₂SO₄/destilovaná voda).



Obr. 64: Ukázka poškození zrn ionexu po 2. fázi namáhání (5, 10, 15, 20, 25, 30 % obj. H₂SO₄/ destilovaná voda).



Obr. 65: Ukázka poškození zrn ionexu po 20 sorpčních cyklech – kolona A regenerace 15 % obj. H₂SO₄, kolona B regenerace 20 % obj. H₂SO₄.

7 APLIKACE POKROČILÝCH OXIDAČNÍCH PROCESŮ

7.1 CÍLE ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD WWW2 A WWW3 POMOCÍ CHEMICKÉ OXIDACE

Zatímco předcházející kapitola 6 byla věnována práci vodě WWW1 a hlavním cílem byla separace a regenerace zinku ve výrobním procesu, tato kapitola se již věnuje i odpadním vodám WWW2 a WWW3. Jejich charakterizace je uvedena v kapitolách 4.2 a 4.3. Primárním problémem u těchto vod je vysoký podíl biologicky obtížně odbouratelné organické matrice. Aplikaci pokročilého oxidačního procesu předcházely monitoring a vytipování potenciálně zajímavých odpadních vod WWW1 až WWW3, ze kterých byly v této etapě odebrány 3 na sobě nezávislé vzorky. Ty byly následně analyzovány a poté filtračně nebo mikrofiltračně předupraveny. Teprve poté byl aplikován vybraný oxidační proces a následovala finální analýza jeho účinnosti vyhodnocováním skupinových parametrů CHSK_{Cr} a TOC.

7.2 VÝSLEDKY VSTUPNÍ ANALÝZY PROCESNÍCH ODPADNÍCH VOD WWW1 - WWW3

Na základě analýzy průběžného ročního monitoringu a následné bilance výrobního zařízení bylo zjištěno, že procesní odpadní voda WWW1 zbylá z praní vláken z umělého hedvábí je produkována nepřetržitě v průměrném denním objemu cca 4920 m³. Při ročním objemu 1 796 mil. m³ surové WWW1 představuje průměrná hodnota $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 422 \pm 32$ mg/l, vypočtená ze vzorků WWW1-1 až WWW1-3 organické znečištění, které odpovídá cca. 757,9 t CHSK_{Cr} nebo 175,6 t organického uhlíku, pokud aplikujeme průměrnou hodnotu TOC = 97,8 ± 11,97 mg/L WWW1-1 až WWW1-3. Značná část tohoto znečištění prochází přes pískové filtry, které se cca 2x týdně regenerují pomocí 400 m³ mycí vody. To představuje cca. 100 mycích cyklů/rok a produkce cca 40 000 m³ WWW2. Při průměrné hodnotě $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 10740 \pm 1319$ mg/l to představuje roční hodnotu organického znečištění $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 429,6$ t. Při průměrné hodnotě TOC = 97,8 ± 11,97 mg/L WWW2-1 až WWW2-3 to odpovídá 98,4 t organického uhlíku.

Třetím diskontinuálním zdrojem procesních odpadních vod jsou odpadní vody WWW3 z nápravné regenerace katexových filtrů s ročním objemem cca. 500 m³. To odpovídá průměrné hodnotě $\text{CHSK}_{(\text{Cr})} = 11,94$ t neboli 2,9 t organického uhlíku, pokud použijeme průměrnou hodnotu $\text{CHSK}_{(\text{Cr})} = 5776 \pm 869$ mg/L, viz tabulka 1. Analýza hmotnostní bilance pro Glanzstoff Bohemia sro. ukazuje, že celkové roční emise Zn^{2+} dosahují 44292 kg/rok. Průměrná koncentrace Zn^{2+} vypočtená z WWW1-1 až WWW1-3 byla 85 ± 17,4 mg/l, nicméně tyto emise jsou z velké části zachycovány katexovými filtry. Vzhledem k malému počtu vzorků vody a vzhledem k vysoké směrodatné odchylce je stanovení podílu emisí iontů Zn^{2+} ve zdrojích WWW1, WWW2 a WWW3 považováno za nepřesné. Přesto, pokud použijeme celkovou ztrátu zinku a průměrnou koncentraci zinku ve WWW-2 $c_{\text{ZnWWW-2}} = 108,13 \pm 46,18$ a ve WWW-3 $c_{\text{ZnWWW-3}} = 162,58 \pm 146,17$, je zřejmé, že hlavní zatížení, cca. 90 % emisí iontů Zn^{2+}

je produkováno procesní odpadní vodou WWW-1 z praní vláken umělého hedvábí. Roční emise zinku produkované WWW-2 představují cca 4 325 t (cca 9,76 hm. %), zatímco roční emise zinku z WWW-3 představují pouze 0,081 t (0,18 hm. %). Emise iontů Ni, Cr a Fe výrazně nepřekračují hodnoty koncentrací těchto iontů v napájecí vodě řeky Labe a jsou způsobeny běžnou korozí litinových, konstrukčních a nerezových technologických zařízení, armatur a potrubí, viz Tab. 23.

Tabulka 23: Souhrn výsledků vstupních rozborů pro WWW1, WWW2 a WWW3 převzatých od Glanzstoff Bohemia sro, obsahující údaje o pH, elektrolytické vodivosti κ , CHSK_{Cr}, TC, TOC, IC, TN a hodnoty celkových koncentrací chromu, niklu, železa a ionty zinku.

vzorek	pH	κ (mS/	CHSK (mg/L	TC (mg/L	TOC (mg/L	IC (mg/L	TN (mg/L	C _{Cr} (mg/L	C _{Ni} (mg/L	C _{Zn} (mg/L	C _{Fe} (mg/L
WWW1-1	2.2	366	426	87.91	86.18	1,73	2.32	<0.05	<0.05	71.10	1.549
WWW1-2	2.2	361	381	97.16	92.87	4,29	2.84	<0.05	<0.05	74.57	1.322
WWW1-3	2.1	466	458	117.3	114.2	6,45	3.12	<0.01	<0.05	109.6	0.674
WWW1 _{pr.}	2.2	398	422	100.8	97.76	4.16	2.76	-	-	85.09	1.182
WWW1 _{sm.}	0.0	48	32	12.30	11.97	1.93	0.33	-	-	17.39	0.371
WWW2-1	2.0	742	9680	2187	2184	3	7.19	<0.05	0,051	149.1	0.553
WWW2-2	2.3	813	9940	2334	2329	5	26.47	<0.01	0,067	131.7	0.530
WWW2-3	2.4	1407	1260	2863	2863	0	12.8	<0.01	0,063	43.60	0.711
WWW2 _{pr.}	2.2	987	1074	2461	2459	3	15.49	-	0.060	108.13	0.598
WWW2 _{sm.o}	0.1	298	1319	290	292	2	8.10	-	0.007	46.18	0.080
WWW3-1	12.	9411	2850	7418	7005	413	466	<0.01	0,086	365.2	0,379
WWW3-2	11.	636	1930	5637	5194	443	409	<0.01	0,072	61.38	0,370
WWW3-3	12.	671	2110	5498	5129	369	428	<0.01	0,089	65.56	0,341
WWW3 _{pr.}	12.	3577	2296	6184	5776	408	434	-	0.082	162.58	0.363
WWW3 _{sm.o}	0.3	4128	3981	874	869	30	24	-	0.007	140.17	0.016

7.3 VLIV FILTRACE A MIKROFILTRACE NA ORGANICKÉ ZNEČIŠTĚNÍ PROCESNÍCH ODPADNÍCH VOD

Procesní odpadní voda WWW1-WWW3 byla předčištěna pomocí filtrace a mikrofiltrace za účelem odstranění nerozpustných organických látek, což vedlo k nižší spotřebě oxidačního činidla i nižším nákladům. Vliv filtračního předčištění procesních odpadních vod WWW1 – WWW3 na hodnoty pH, elektrolytické vodivosti κ , organické znečištění popsané skupinovými parametry CHSK_{Cr} a TOC a na hodnoty iontů chromu, niklu, železa a zinku uvádí tabulka 2. Filtry použité pro předúpravu měly postupné hodnoty porozity 15 μ m, 5 μ m, 3 μ m, 1,2 μ m, 0,8 μ m, 0,45 μ m a 0,22 μ m. Základní filtrace WWW1-1 přes 15 μ m filtr vedla k 9,39% snížení CHSK a 7,95% snížení TOC. Následná filtrace přes 5 μ m filtr přispěla k celkovému 13,38 % snížení CHSK a 21,20 % snížení TOC.

Ačkoliv byla pórovitost filtru postupně snižována na 3 μ m, 1,2 μ m, 0,8 μ m, 0,45 μ m a 0,22 μ m, nedošlo již k žádnému významnému poklesu těchto hodnot. Poměr CHSK/TOC pro

surovou vodu WW1-1 je 4,94. Po filtraci přes 0,22 μm filtr se poměr CHSK/TOC zvýšil na 5,60. To znamená nízký stupeň oxidace organického uhlíku, o kterém se domnívám, že pochází většinou z nasycených neiontových alifatických povrchově aktivních látek s dlouhým řetězcem (C12-C14), které se používají ve výrobním procesu k regulaci smáčivosti vláken umělého hedvábí. To je podpořeno malým podílem nerozpuštěných organických látek, které odpovídají zbytkům ligninu, hemicelulózy a celulózy.

Po filtraci přes 15 μm filtr došlo k 23,4% poklesu CHSK a 8% poklesu TOC. Další filtrační proces, který využíval 5 μm filtr, přispěl k celkovému 37,1% snížení CHSK a 21,2% snížení TOC. Postupné snižování hodnot pórovitosti filtru až na 0,22 μm ukázalo další pokles těchto hodnot o 39 %, resp. 35,1 %. Poměr CHSK/TOC pro napájecí vodu WW2 byl 4,43; po filtraci přes 0,22 μm filtr klesla na 4,16. Aby bylo dosaženo účinné předúpravy, která eliminuje cca. 1/3 organického znečištění se 5 μm filtr ukazuje jako zcela dostačující.

Proces předúpravy pro silně alkalickou WW-3 vyžadoval neutralizaci nebo okyselení napájecí vody zředěnou kyselinou sírovou. Po filtraci WW-3-1 přes 15 μm filtr se počáteční hodnota CHSK = 28,5 g/l snížila o 49,1 %, zatímco hodnota TOC klesla o 50,1 %. Další snížení pórovitosti filtru až na 0,22 μm neukázalo žádný významný pokles těchto hodnot, viz tabulka 24. Také poměr CHSK/TOC zůstal po filtraci stejný a dosáhl hodnot 4,07 pro surovou vodu a 4,01 s 0,22 μm filtrem. Vodní zdroje WW3 po okyselení vykazují podobnou organickou matici, která se liší pouze vyšším procentem přítomných nerozpuštěných látek. Aby bylo dosaženo snížení organického znečištění o cca. 1/2 na hodnotu cca. 2-2,8, filtrace přes 15 μm filtr po okyselení WW3 se ukazuje jako dostatečná. Pilotní testy, které byly provedeny s použitím potrubního filtru s filtrační vložkou 10 μm , ověřily tyto závěry a výsledky jsou uvedeny v Tab. 24.

Tabulka 24: Výsledky laboratorních a poloprovozních testů vlivu filtrační předúpravy WWW1-WWW3 převzatých z Glanzstoff Bohemia sro. s použitím filtrů s hodnotami pórovitosti 15 μm , 10 μm , 5 μm , 3 μm , 1,2 μm , 0,8 μm , 0,45 μm a 0,22 μm , obsahujících také údaje o pH, vodivosti κ , CHSK, TC, TOC, IC a TN. jako hodnoty koncentrace iontů chrómu, niklu, železa a zinku.

vzorek	p	κ (mS/m)	COD (mg/)	TC (mg/)	TOC (mg/)	IC (mg/)	TN (mg/)	C _{Cr} (mg/)	C _{Ni} (mg/L)	C _{Zn} (mg/L)	C _{Fe} (mg/)
Laboratorní testy											
WWW1-1	2.2	366	426	87.9	86.1	1.73	2.32	<0.0	<0.05	71.10	1.54
WWW1-1-F15	2,1	362	386	79.3	76.1	3.15	2.27	<0.0	<0.05	70.56	1.18
WWW1-1-F5	2.1	360	381	67.9	65.1	2.81	2.31	<0.0	<0.05	68.47	0.97
WWW1-1-F3	2.1	361	372	-	-	-	-	-	-	-	-
WWW1-1-F1.2	2.1	361	369	68.0	65.3	2.64	2.37	<0.0	<0.05	68.14	0.98
WWW1-1-F0.8	2.1	360	375	-	-	-	-	-	-	-	-
WWW1-1-F0.45	2.1	358	368	-	-	-	-	-	-	-	-
WWW1-1-F0.22	2.1	357	364	67.9	64.9	2.95	2.32	<0.0	<0.05	67.22	0.91
WWW2-1	2.0	742	9680	2187	2184	3	7.19	<0.0	0,051	149.1	0.55
WWW2-1-F15	2.0	737	7420	2079	2009	70	4.72	<0.0	<0.05	149.0	0.54
WWW2-1-F5	2.0	733	6090	1636	1595	40.4	4.58	<0.0	<0.05	149.2	0.54
WWW2-1-F3	2.0	731	6040	1634	1602	32.3	4.73	-	-	-	-
WWW2-1-F1.2	2.0	730	5990	1572	1550	21.5	4.64	<0.0	<0.05	147.3	0.52
WWW2-1-F0.8	2.0	726	6030	1512	1498	14	4.38	-	-	-	-
WWW2-1-F0.45	2.0	723	5870	1501	1492	8.9	4.26	-	-	-	-
WWW2-1-F0.22	2.0	724	5900	1428	1417	10.4	4.09	<0.0	<0.05	146.1	0.50
WWW3-1	12.	9411	2850	7418	7005	413	466	<0.0	0,086	365.2	0.37
WWW3-1-F15	12.	9360	1490	-	-	-	-	<0.0	<0.05	360.8	0.21
WWW3-1-F15	6.6	4600	1460	3550	3513	37	165	<0.0	<0.05	361.4	0.12
WWW3-1-F15	2.0	4750	1450	3538	3494	44	167	<0.0	<0.05	363.2	0.14
WWW3-1-F5	6.6	4751	1430	-	-	-	-	-	-	-	-
WWW3-1-F3	6.6	4680	1430	-	-	-	-	-	-	-	-
OV3-1-F1.2	6.7	4650	1410	3529	3477	52	162	<0.0	<0.05	361.6	0.13
OV3-1-F0.8	6.7	4651	1430	-	-	-	-	-	-	-	-
OV3-1-F0.45	6.7	4652	1390	-	-	-	-	-	-	-	-
OV3-1-F0.22	6.7	4653	1400	3523	3488	35	165	<0.0	0.082	359.2	0.16
Poloprovozní testy											
WWW1-1-F10	2.2	363	434	71.3	65.1	2.81	2.31	<0.0	<0.05	70.56	1.18
WWW2-1-F10	2.0	734	6070	1629	1588	41	3.66	<0.0	<0.05	147.7	0.53
WWW3-1-F10	2.0	4760	1420	3536	3475	61	159	<0.0	<0.05	363.2	0.14

7.4 EXPERIMENTÁLNÍ USPOŘÁDÁNÍ OXIDACE ODPADNÍ PROMÝVACÍ VODY FENTONOVÝM, ELEKTRO-FENTONOVÝM PROCESEM A POMOCÍ BDD ANOD

Při všech laboratorních oxidačních experimentech byla použita voda předem přefiltrovaná přes 15 μm skleněnou fritu. V případě poloprovozních experimentů byla voda předem filtrována přes 10 μm potrubní filtr. V laboratoři byl použit skleněný, magneticky míchaný 0.5 l duplikátor, temperovaný termostatem Julabo EH-5 na 25 °C. Během Fentonovy oxidace byl vícekanálovým peristaltickým čerpadlem do přeloženého 0.5 l vzorku oxidované

vody synchronně dávkován 30 % hm. peroxid vodíku a 1 mol/l roztok síranu železnatého v molárním poměru 9,8:1 (při uvedených koncentracích jsou objemy činidel shodné). Množství peroxidu vodíku bylo vždy v 25 % molárním nadbytku, vypočteném z aktuální počáteční hodnoty CHSK příslušného vzorku čištěné vody. Pro hypotetický vzorek s CHSK = 1000 mg/l by objem obou činidel byl 7,965 ml. Doba dávkování činidel byla 6 h, (průtok byl volen s ohledem na celkový objem činidla) a ještě další 2 h byla oxidovaná voda míchána. Během oxidace byly sledovány hodnoty pH, teploty a elektrolytické konduktivity. Vzorky pro stanovení CHSK_{Cr}, TC, TOC, TN byly odebírány v 2 h intervalech. Po 8 h byla oxidace všech vzorků ukončena, změřeny koncové parametry a odebrány vzorky pro stanovení výsledných hodnot CHSK_(Cr), TC, TOC, IC a TN. Nezareagovaný peroxid vodíku, jež by ovlivňoval stanovení CHSK byl odstraněn ohřátím vzorku na 65-70 °C po dobu 15 min v přítomnosti platinové černě. Poté byl jeho objem doplněn na původní hodnotu demineralizovanou vodou. V poloprovozním měřítku byla Fentonova oxidace provedena opět vsádkově v plastovém IBC kontejneru. Objem oxidované vody WWW1-WWW3 byl vždy 750 l, dávkování roztoku H₂O₂ a FeSO₄ bylo kontinuální po dobu 6 h a ve stejných molárních poměrech jako u laboratorních experimentů. Oxidovaná voda byla míchána oběhovým odstředivým čerpadlem s magnetickou spojkou průtokem 25 l/h. Doba oxidace byla opět 8 h.

V případě elektro-Fentonovy reakce byla do reaktoru vložena obětovaná ocelová tyčová anoda (low-grade steel of class 11320 or austenitic AISI304 stainless steel) a ve vzdálenosti 20 mm tyčová titanová katoda. Elektrody s aktivní plochou 6 cm² byly připojeny na laboratorní zdroj DC Power Supply SDP-2210 (Manson, Kwai Chung, N.T., Hong Kong). Katodový a anodový prostor elektrolyzerů nebyl separován. Rychlost dávkování peroxidu vodíku byla konstantní a byla přizpůsobena rychlosti koroze obětované ocelové anody, která probíhala za galvanostatických podmínek a byla řízena proudovou hustotou. Hmotnostní úbytek anody byl sledován gravimetricky. Celkový objem 30 % ního H₂O₂ byl vypočten stejným způsobem, jako u Fentonovy oxidace. Molární poměr H₂O₂:Fe²⁺ byl během oxidace v případě oceli 11320 10±1:1, v případě anody z AISI304 byl tento poměr 100±2,5:1. Opět byly průběžně sledována časová změna vodivosti, teploty a pH a u vzorků byly analyzovány CHSK_(Cr), TOC, TC, IC a TN. Kromě toho byl také pomocí ICP-AES stanovena koncentrace celkového zbylého železa, chromu, niklu a zinku.

Elektrochemická oxidace probíhala v galvanostatickém režimu při konstantním proudu I= 40 mA na dvou typech BDD elektrod. Jednalo se jednak o deskovou BDD anodu s aktivní plochou 4 cm², která je blíže specifikovaná v monografii [naš článek citace] v zapojení s tyčovou Ti katodou, a jednak o průtokovou BDD elektrodu. V průtokovém zapojení byly v modulu vedle sebe umístěny 2 stejné BDD elektrody, jejichž polarita se měnila každých 60 sekund. Aktivní plocha anody i katody tedy činila 53385.12 cm² a příprava elektrod je blíže specifikovaná v patentové přihlášce [citace patent]. Proudová hustota i tedy odpovídala 10 mA cm⁻² pro plošnou anodu a 7.5x10⁻⁴ mA cm⁻² pro průtokovou anodu. Poté byly pro průtokovou elektrodu v OV1 vyzkoušené ještě další experimenty s konstantním I=160 mA, resp. i=0.003 mA cm⁻² a I= 700 mA resp. i= 0.013 mA cm⁻².

7.5 VLIV OXIDACE NA ODSTRAŇOVÁNÍ ORGANICKÉHO ZNEČIŠTĚNÍ V ODPADNÍCH VODÁCH

Fentonova oxidační metoda se ukázala jako účinný postup k odstranění organického znečištění ve všech testovaných vzorcích vody. Uvažíme-li počáteční hodnotu TOC, respektive poměr CHSK/TOC, pomocí kterého lze z výrazu (39) určit průměrné oxidační číslo OX, lit. [3]:

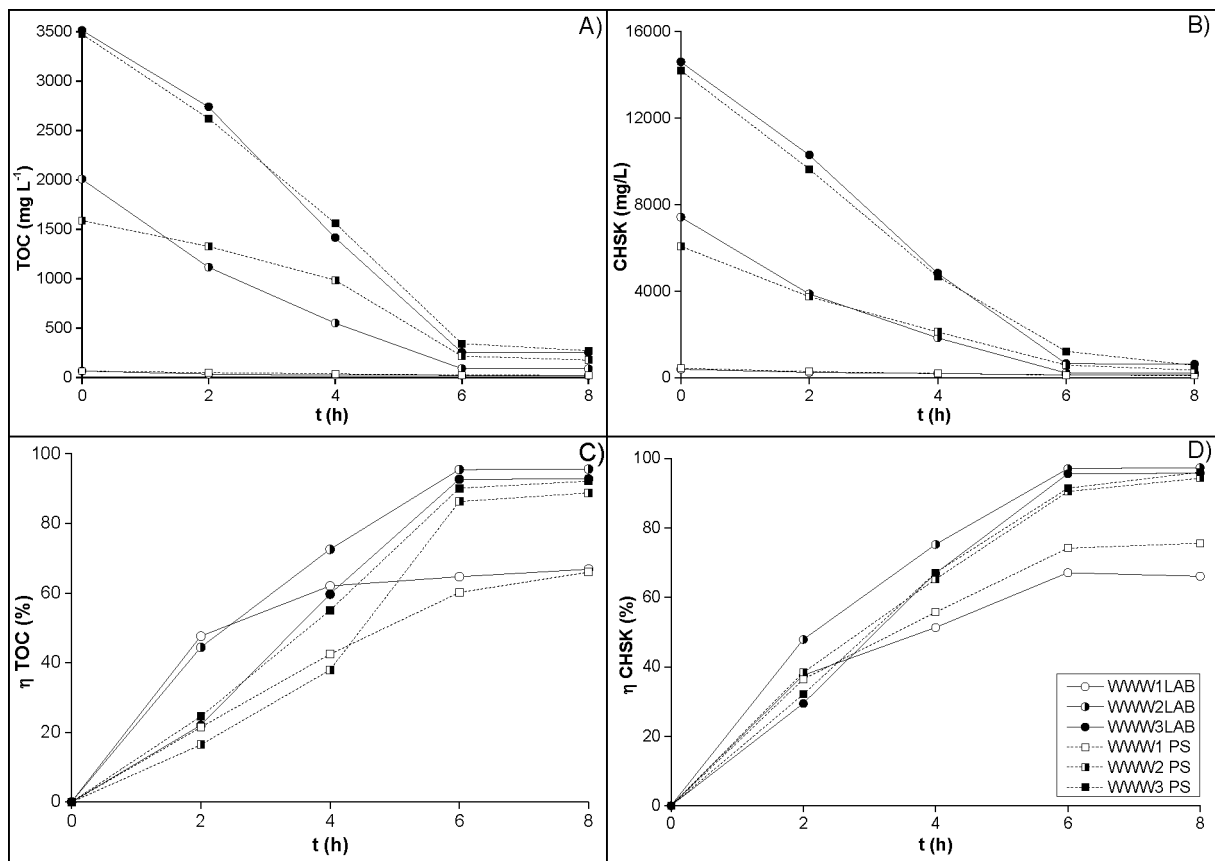
$$OX = 4 - 1.5 \frac{CODCr}{TOC} \quad (39)$$

Poměr CHSK/TOC a hodnoty OX pro WW1-F15 jsou 5,06 a -3,59. Tato hodnota se blíží maximálním teoretickým hodnotám nasycených uhlovodíků (maximální hodnota poměru CHSK/TOC pro metan je 5,34). To je zobrazeno v 60-74 % účinnosti chemické oxidace následujících vodních zdrojů η_{CHSK} a η_{TOC} , v daném pořadí, vypočtené z hodnot chemické spotřeby kyslíku nebo koncentrace organického uhlíku na základě vzorců (40) a (41):

$$\eta_{COD} = \frac{CHSK_0 - CHSK_t}{CHSK_0} \times 100\% \quad (40)$$

$$\eta_{TOC} = \frac{TOC_0 - TOC_t}{TOC_0} \times 100\% \quad (41)$$

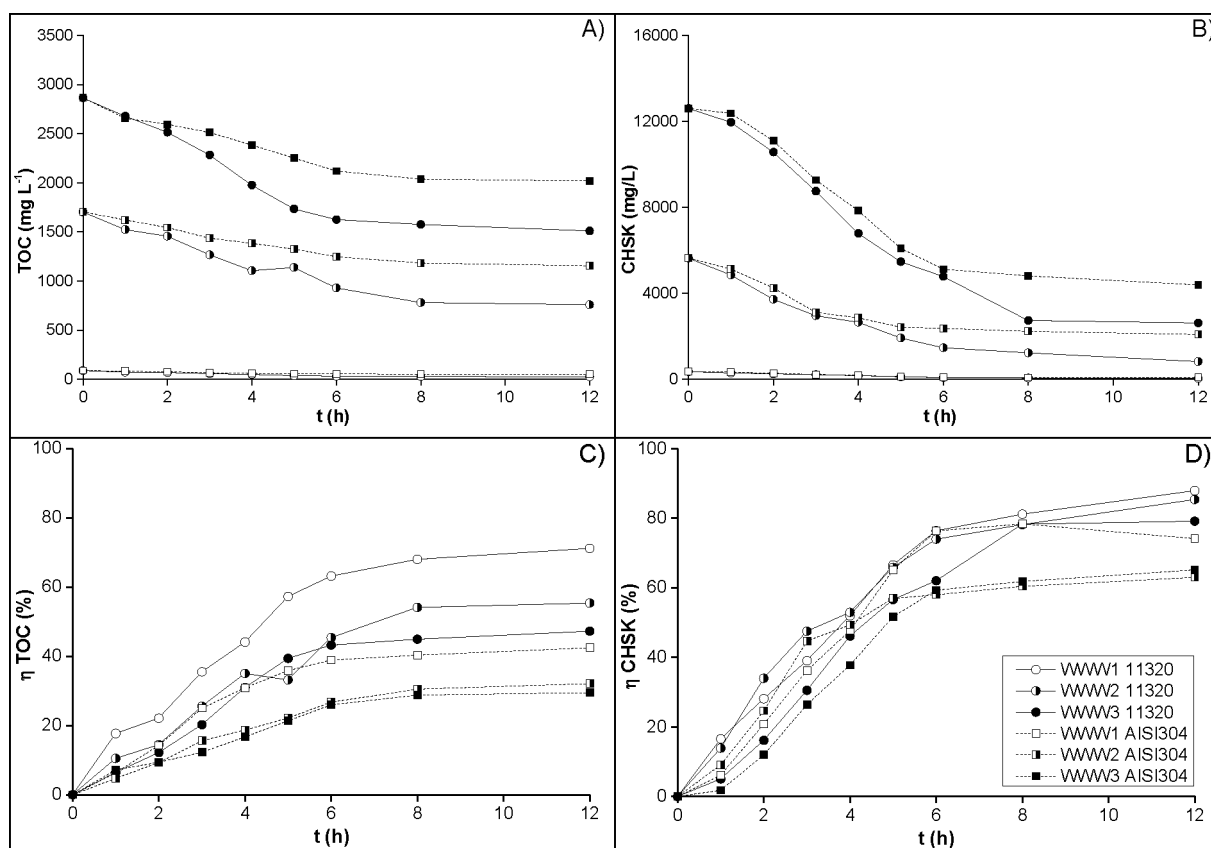
Pro WW2-F15 je počáteční poměr CHSK/TOC = 3,57 a hodnota OX = -1,35. Účinnost η_{COD} Fentonovy oxidace byla v daných vodních zdrojích 94-97 %, zatímco hodnoty η_{TOC} udávají 88-95 % mineralizaci organické matrice, viz obr. 3A-D. Vzorek WW3-F15 měl počáteční poměr $CHSK_{Cr}/TOC = 4,11$ a hodnotu OX = -2,17. Je třeba poznamenat, že čím vyšší je poměr CHSK/TOC, tím více oxidačního činidla je zapotřebí k úplné mineralizaci přítomných organických polutantů. V tomto případě η_{CHSK} dosáhl 95-96 %, zatímco η_{TOC} dosáhl 90-92,8 %. Reprodukovatelnost výsledků v laboratorním měřítku v pilotním měřítku byla vynikající ve všech vodách WW1-WWW3, viz obr. 66A-D.



Obr. 66 A-D: Časové závislosti poklesu A) TOC, B) COD a účinnosti oxidace, C) TOC, D) CHSK pro laboratorní a poloprovozní experiment během Fentonovy reakce.

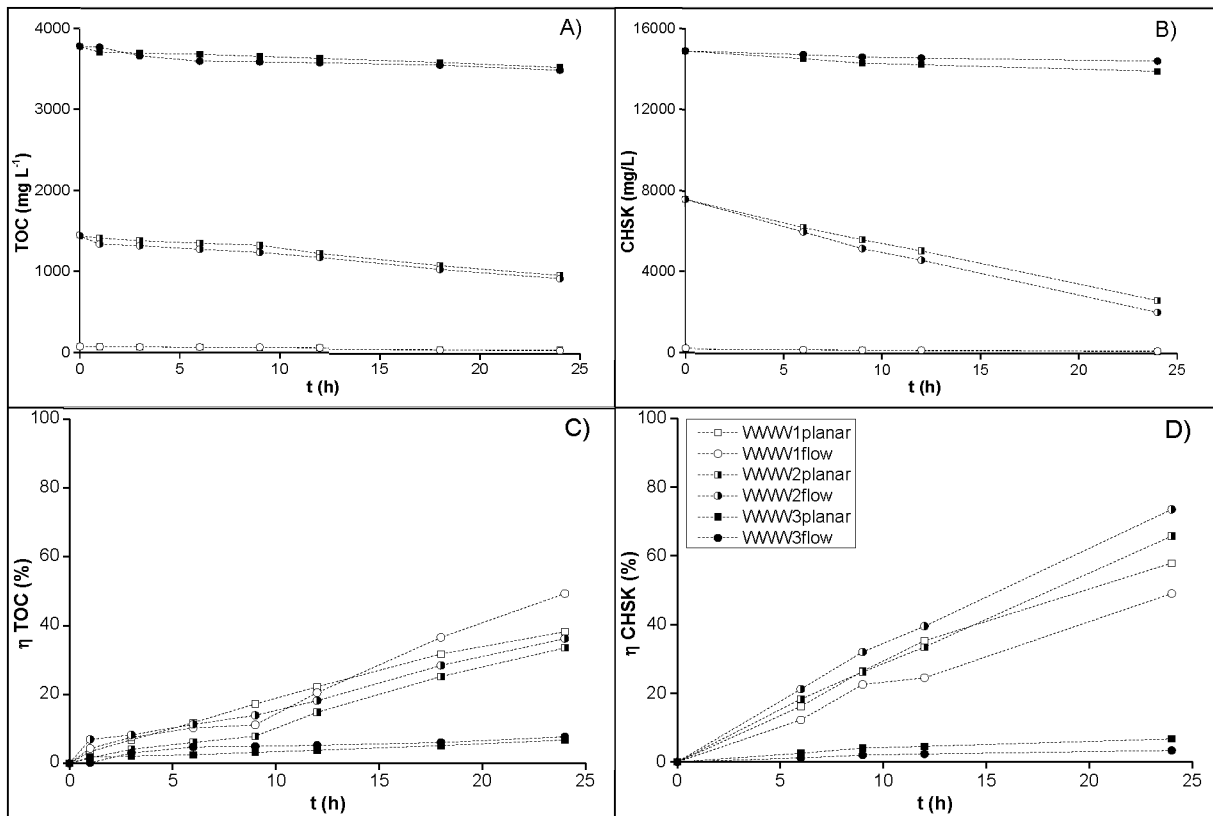
Laboratorní experimenty využívající elektro-Fentonovu reakci s obětovanou ocelovou anodou jako zdrojem katalyzujících iontů Fe^{2+} pro oxidaci WWW1-WWW3 do značné míry potvrzují výsledky získané pomocí Fentonovy reakce. Proces byl testován s použitím anody z nízkouhlíkové oceli třídy 11320, v poměru 10:1 H_2O^{2+} , s předchozí úpravou pro snížení hodnoty pH na 2,8. Anoda koroduje dostatečnou rychlostí i při nízkých hodnotách proudové hustoty $i=15\text{-}25 \text{ A/m}^2$. V případě zdrojů oxidované předčištěné vody WWW1-2-F15 až WWW2-3 to vedlo ke spotřebě elektřiny 0,32-0,7 kWh/m³ během 7 hodinového oxidačního cyklu. Dalších 5 hodin bez napájení pro dokončení reakce přidaného peroxidu vodíku nemělo žádný významný vliv na pokles CHSK nebo TOC, viz obr. 67A-D. Úprava pH=7,25-7,5 má za následek vysrážení hydroxidů železa a po jejich filtraci již koncentrace zbývajících železa <0,06 mg/l nepředstavuje ekologický ani technologický problém. Na rozdíl od Fentonovy reakce nezvyšuje přidání katalyzujícího FeSO_4 salinitu v důsledku kontaminace vyčištěné vody síranovými ionty. Spolu se srážením železa dochází i k synergickému srážení iontů Zn^{2+} , jak dokazují výsledky analýz ICP-AES. Po vysrážení také jeho hodnota koncentrace nepřesáhla 1 mg/l. Účinnost elektro-Fenton oxidace pro η_{COD} se pohybovala od 79-88 % a pro η_{TOC} 47-71 %. Z toho vyplývá, že k mineralizaci organických látek dochází pouze částečně. Obr. 67C-D. Nahrazení nízkouhlíkové obětní anody třídy 11320 austenitickou anodou z nerezové oceli AISI304 vedlo k nižší rychlosti koroze a současně ke snížení molárního poměru peroxid vodíku/ Fe^{2+} z 10:1 na

100:1. Po snížení hodnoty koncentrace katalyzujících iontů Fe^{2+} došlo ke snížení rychlosti oxidace o 40-55 % a odpovídajícímu snížení účinnosti η_{CHSK} a η_{TOC} , viz obr. 67A-D.



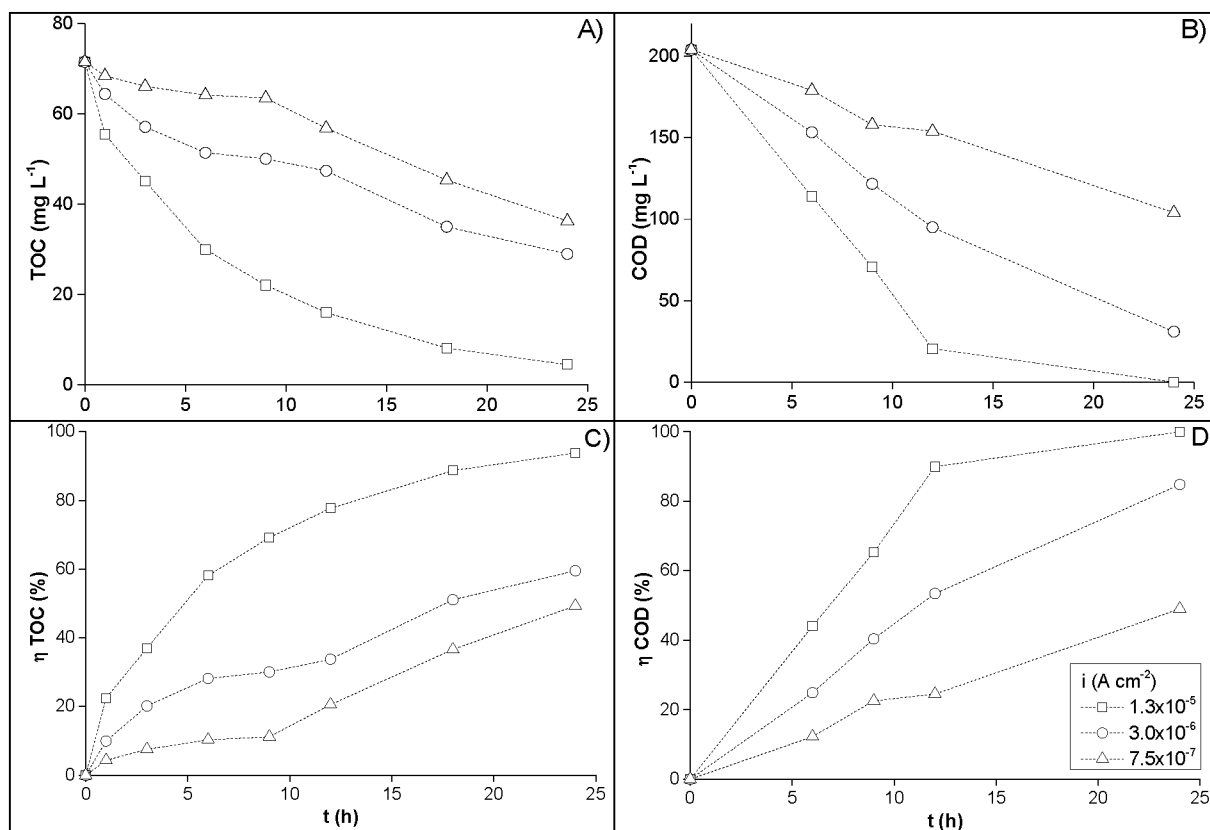
Obr. 67A-D: Časové závislosti poklesu A) TOC, B) CHSK a účinnosti oxidace C) TOC, D) CHSK během elektro-Fentonové oxidace WWW1-2-F15, WWW2-2-F15 a WWW3-2 za použití obětované anody z oceli 11320 a AISI304.

Vzhledem k požadované aplikaci nižších hodnot proudové hustoty musely laboratorní testy, které využívaly planární a makroporézní průtokové BDD elektrody, prodloužit dobu oxidační reakce na 24 hodin. Po předchozí filtrační předúpravě zachycené jako časově závislé změny CHSK, TOC, η_{CHSK} a η_{TOC} ukazují relativně lineární pokles závislé proměnné, viz obr. 68A-D.



Obr. 68 A-D: Výsledky A) TOC, B) CHSK s odpovídající účinností odstranění pro C) TOC, D) CHSK získané během 24 h elektrooxidace WWW1-F15, WWW2-F15 a WWW3-F15 na rovině ($i=1 \times 10^{-2} \text{ Acm}^{-2}$) a průtokovou ($i=7,5 \times 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$) elektrodou BDD.

Vliv zvýšené proudové hustoty ze $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ na $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$ na rychlost oxidace byl pozorován pouze u WWW1-15F a makroporézní makroporézní BDD anody a byl doprovázen poklesem CHSK a TOC, viz obr. 69 A-D.

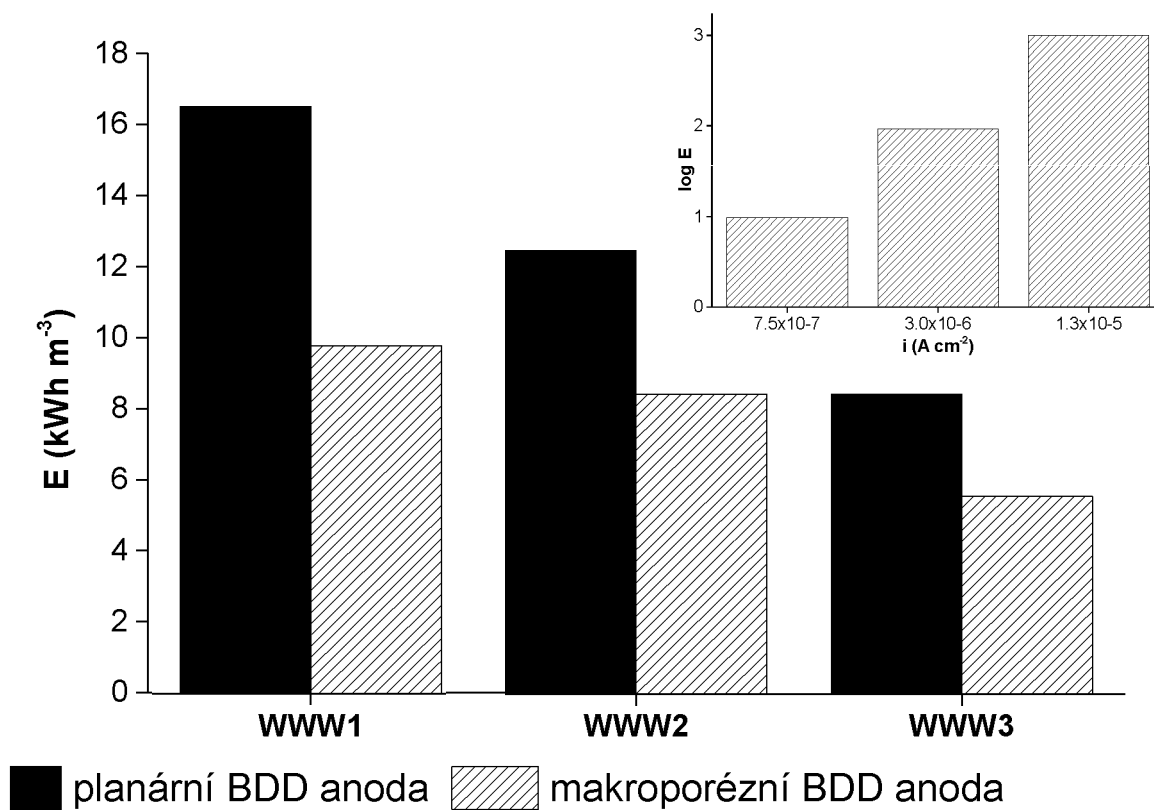


Obr. 69 A-D: Výsledky A) TOC, B) CHSK s odpovídající účinností odstranění pro C) TOC, D) CHSK získané během elektrooxidace WWW1-F15, WWW2-F15 a WWW3-F15 na průtokové elektrodě BDD s konstantním $i = 7,5 \times 10^{-7}$, 3×10^{-6} a $1,3 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$.

Výhody průtočných anod BDD s makroporézním povrchem jsou zřejmé při průchodu stejného náboje; zahrnují dramatický nárůst aktivní plochy, který je doprovázen odpovídajícím snížením proudové hustoty. Tomu odpovídá snížení spotřeby elektřiny nebo naopak zvýšení proudové účinnosti E (kWh/m^3), viz obr. 70, vypočteno na základě vztahu (42):

$$E \left(\frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} \right) = \frac{U I t}{V_r} \quad (42)$$

Kde U je napětí článku elektrolyzéry U (V), I protékající proud (A) a t je čas vyjádřený v (h). V souvislosti s tímto experimentem lze konstatovat, že cca. 17násobné zvýšení proudové hustoty vedlo ke 40-50% zvýšení rychlosti degradace organických polutantů, bylo však doprovázeno zvýšením spotřeby energie z $9,5 \text{ kWh/m}^3$ na cca 1000 kWh/m^3 . Průmyslové aplikace nově vyvíjených makroporézních průtokových BDD elektrod jsou zatím limitovány jejich velikostí nebo nedostatečnou aktivní plochou, která by musela dosahovat minimálně stovek m^2 . Přesto lze s potěšením konstatovat, že během experimentů nebyly zjištěny žádné změny v povrchu a provozních vlastnostech nově testovaných průtokových elektrod BDD.



Obr. 70: Spotřeba energie získaná během elektrooxidace WWW1-F15, WWW2-F15 a WWW3-F15 na rovinné ($i = 1 \times 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$) a průtokové ($i = 7,5 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$) elektrodě BDD s vložkou zobrazující závislost $\log E$ na různých $i = 7,5 \times 10^{-7}$, 3×10^{-6} a $1,3 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ na průtokové elektrodě BDD při elektrooxidaci WWW1-F15.

8 ZÁVĚR

Po ročním monitoringu a bilancování toků provozních odpadových vod jsme pro tři nejproblématictější vody WWW1-WWW3 navrhli filtraci na 10-15 μ filtru. Tato předúprava u laboratorních a pilotních testů snížila hodnotu CHSK u WWW1 cca o 7-9 %. Při ročním průtoku 1.796 milionů m^3 to redukuje organického znečištění o 53-68 t, vyjádřeno v CHSK. Chemická i elektrochemická oxidace těchto vod je problematická z důvodu minimálně osmihodinové reakční doby a průtoku cca 250 m^3/h . V laboratorních a poloprovozních podmínkách bylo u těchto vod dosaženo po osmi hodinách snížení CHSK o 66-88 % a TOC o 42-71 %. Záchyt emisí Zn^{2+} se navýšil zvětšením sorpční kapacity katexu díky změně způsobu jeho regenerace s využitím odpadní kyseliny sírové. Koncentrace Zn^{2+} na výstupu katexových filtrů oscilovala mezi 0.5-2.0 mg/L. Regenerací katexu vzniká síran zinečnatý využitelný ve spřádací lázni, přičemž koncentrace regenerující kyseliny klesla z 18 na 15 obj. %.

Vody WWW2 a WWW3 vznikají diskontinuálně, což poskytuje dostatečný čas pro filtraci i chemickou oxidaci. V laboratorním měřítku jsme našli a poloprovozně ověřili technologickou sekvenci čištění těchto vod. Průměrná hodnota CHSK u WWW2 byla 10.740 ± 1.319 g/l a průměrné TOC bylo 2.459 ± 0.292 g/l. U WWW2-1 filtrací klesla CHSK o 23.4-37.3 % a TOC o 9.0-27.3 %. To představuje při objemu 40000 m^3/rok snížení CHSK o 186,6 t. Následující Fentonova oxidace zvýšila účinnost odstranění CHSK na výsledných 96.4-98.0 %. V podnikovém měřítku to snižuje CHSK o 414-421 t, při spotřebě cca 1420 t 35 % H_2O_2 v ceně přibližně 568 000 €.

Předčištěná WWW2 mohla být zbavena Zn^{2+} na katexovém filtru, pracujícím v H^+ regeneračním cyklu, aniž by koncentrace emisí Zn^{2+} po 10 h sorpce přesáhla koncentraci 2 mg/l.

U WWW3 bylo průměrné počáteční znečištění CHSK = 22.967 ± 3.981 g/l a TOC = 5.776 ± 0.869 g/l. Po úpravě pH na 2.8 byla u WWW3-1 filtrací snížena výchozí CHSK = 28.5 g/l o 49.9-50.2 % a výchozí TOC = 7.0 g/l klesla o 50.1-50.4 %. Pro závod Glanzstoff Bohemia to při objemu těchto vod 500 m^3 znamená snížení CHSK o cca 5.7 t/rok. Následnou Fentonovou oxidací bylo dosaženo po 8 h snížení CHSK až o 97.5 % (98.0% poloprovozní test). V bilanci závodu to představuje potenciál snížení CHSK o cca 11.2 tun/rok. K tomu je zapotřebí 35.2 t 35 % peroxidu vodíku v ceně cca 14 090 € (výpočet vychází z časově aktuálně platných cen). Z takto předčištěných WWW1-3 může být na katexových filtrech recyklováno cca 40 t zinku/rok, jako ZnSO_4 v ceně cca 140 000 €. To částečně kompenzuje náklady na oxidaci vod WWW2 a WWW3. Zavedením filtrační předúpravy ve výrobním provozu představuje, za současného stavu, potenciál redukce CHSK o cca 245-260 tun/rok. Při diskontinuální oxidaci odpadních pracích vod WWW2 a WWW3 lze organické znečištění snížit o dalších cca 233-240 tun/rok. Po předcházející filtrační předúpravě WWW1-WWW3 to představuje potenciál snížení celkového znečištění CHSK v závodě Glanzstoff Bohemia s.r.o. o cca 500 tun (80 %).

Zhodnocením všech skutečností týkajících se průmyslových odpadních vod vycházejících z výroby viskózního vlákna. Po následné analýze všech proudů různým způsobem znečišťujících vod a následným výzkumem, který obsahoval výše zmíněné metody předúpravy, úpravy odpadních vod. Dále pak zkouškami se zařazením různých technologií čištění odpadních vod, bylo vyhodnoceno, že nejefektivnější ve smyslu nákladů na suroviny a energie spojených se snížením obsahu CHSK se jeví změna technologie regenerace iontoměničů, které jsou využívány v provozu Spřádací lázně pro zpětné zachycování a regeneraci zinku. Zinek je zde recyklován pro jeho následné využití ve výrobě jako vstupní surovina. Regenerace iontoměničů je v současné technologii prováděna odpadním síranem sodným v tzv. Na⁺ cyklu. Síran sodný pro výrobu regeneračního roztoku pochází ze zvláknovací lázně, která obsahuje velké množství TOC/CHSK, a to se následně přenáší do Katexových filtrů a usazuje se na iontoměničích. Tento materiál je následně nutné nápravou regenerací roztokem NaOH vymývat do odpadních vod. Změna technologie spočívá v tom, že nahradíme Na⁺ regenerační systém za H⁺ systém pomocí odpadní zředěné, ale vysoce čisté kyseliny sírové, která je k dispozici v 52-54 % hm. koncentraci jako vstupní surovina pro výrobu viskózního vlákna, ale také jako sekundární produkt katalytické oxidace technologie SULFOX při zpracování odpadního vzduchu zpracovávaného z odtahů jednotlivých výrobních provozů. Pro dlouhodobý bezproblémový provoz katexové náplně je nutné kyselinu sírovou před aplikací doředit na koncentraci 15-18 % hm, aby bylo poškození iontoměniče vlivem bobtnání minimalizováno.

Následně po testech s kapacitou Lewatitu mono plus v laboratorních podmínkách a určení všech parametrů navržené změny regenerace, byla navržena poloprovozní jednotka. Tento poloprovozní model byl zapojen do skutečného provozu v poměru 1:40. PiD schéma zapojení je zobrazeno v příloze 1. Podle výsledků testů bude dále navržena technologie v průmyslovém měřítku včetně parametrů provozu, koncentrací a objemových toků.

10 SEZNAM LITERATURY

- [1] Drozd VI. Bezpečnost práce v chemickém průmyslu a ochrana proti výbuchům a požárům. Závěrečná písemná práce, Pardubice, 1981. Vysoká škola Chemicko – technologická v Pardubicích.
- [2] Koslowski, H.J. Chemiefaser-Lexikon: Begriffe-Zahlen-Handelsnamen, Deutscher Fachverlag 2008, ISBN 3871508764.
- [3] Pitter, P. Hydrochemie, VŠCHT Praha, 5. vydání, 2015, ISBN 978-80-7080-928-0, p. 172.
- [4] Mikulášek, P. a kolektiv. Tlakové membránové procesy. Vyd. 1. Praha: Vysokáškola chemicko-technologická, 2013. ISBN 9788070808627.+C3:C57
- [5] Kebl, F. Technologie chemických vláken. Praha, 1977. Nakladatelství technické literatury, 316 s.
- [6] Pospíšil, Z. et al., Příručka textilního odborníka. Praha, 1981, První vydání, Nakladatelství technické literatury Praha, 773 s.
- [7] Skalová, V. Porovnání mechanických vlastností vláken z regenerované celulózy při různých hodnotách vlhkosti. Liberec, 2011. Bakalářská práce, Technická Univerzita v Liberci, katedra textilní.
- [8] Výskumný ústav umělých vláken vo Svitě. Sůhrn reakcí pri výrobe viskózového vlákna. Svit, 1973, procesní diagram.
- [9] Haq, I., Mazumder, P. , Kalamdhad A.S. Recent advances in removal of lignin from paper industry wastewater and its industrial applications. A review, Bioresource Technology, 312 (2020), 123636. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123636>.
- [10] Kumar, A. , Srivastava, N.K. , Gera P. Removal of color from pulp and paper mill wastewater- methods and techniques. (2021), A review, Journal of Environmental Management, 298, 113527. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113527>.
- [11] Neves, L.C., De Souza, J.B., Vidal, C.M.D.S., Martins, K.G. and Manago B.L. Pulp and paper mill effluent post-treatment using microfiltration and ultrafiltration membranes. Cell. Chem. Technol, 51 (2017), 579-588.
- [12] Kroiss, H., Plahl-Wabnegg, F., Svoldal, K. Anaerobic Treatment of Viscose Wastewater. Water Sci Technol 1 January 1985; 17 (1): 231–239. doi: <https://doi.org/10.2166/wst.1985.0018>.

- [13] Parravicini, V., Svardal, K., Kroiss, H. Application of anaerobic biological treatment for sulphate removal in viscose industry wastewater. *Water Sci. Technol.* 1 March 2007; 55 (6): 181–189. doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2007.227>
- [14] Hofmann, H. , Gloekl, S. State of the art of zinc removal from wastewater of the viscose fiber production, *GWF, das Gas- und Wasserfach: Wasser/Abwasser*136 (1995) 616-24.
- [16] Dušek, L. ,Karásková, A., Kočanová, V., Novotný, L., Mikulášek, P. Galvanostatic removal of zinc using copper cathode from waste waters of a viscose production. *J. Electroanal. Chem.*, 2020, vol. 864, s. 114069-114075.
- [17] Kočanová, V., Cuhorka, J., Dušek, L., Mikulášek, P. Application of nanofiltration for removal of zinc from industrial wastewater, *Desalination and Water Treatment* 75 (2017) 342–347.
- [18] Oturan, M. A., Aaron, J. J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review, 2014 *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44(23), DOI:10.1080/10643389.2013.829765.
- [19] Glaze, W. H., Kang, J. W., and Chapin, D. H. . The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. (1987) *Ozone Sci. Eng.*, 9(4), 335–352.
- [20] Metelitsa, D. I. Mechanisms of the hydroxylation of aromatic compounds. *Russ. Chem. Rev.*, 40(7), 1971, s. 563–580.
- [21] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, 1999, *Catal. Today*, 53(1), 51–59.
- [22] Tarr, M. A. Chemical degradation methods for wastes and pollutants: Environmental and industrial applications, 2003, New York, NY: Marcel Dekker.
- [23] Oturan, M. A. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D. *J.*, 2000, *Appl. Electrochem.*, 30(4), 477–482.
- [24] Brillas, E., Sires, I., and Oturan, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton’s reaction chemistry, 2009, *Chem. Rev.*, 109(12), 6570–6631.
- [25] Pignatello, J. J., Oliveros, E., and MacKay, A., Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. 2006, Environ. Sci. Technol.*, 36(1), 1–84.

- [26] Gallard, H., de Laat, J., and Legube, B., Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. 1998, *Mécanismes réactionnels et modélisation*. *New J. Chem.*, 22(3), 263–268.
- [27] Martínez N.S.S., Fernández J.F., Segura X.F., Ferrer A.S.: Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Material B101*, 2003, 315-317
- [28] L. Tomešová, Využití Fentonovy reakce pro rozklad farmak v ekosystému. Praha 2011, Bakalářská práce, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta.
- [29] Barbusiński K., Filipek K. Use of Fenton's Reagent for Removal of Pesticides from Industrial Wastewater. *Polish Journal of Environmental Studies*, (2001), Vol. 10, No. 4, 207–208
- [30] Umar M., Aziz H.A., Yusoff M.S.: Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste Management* (2010), 30, 2113– 2121.
- [31] Bautista P., Mohedano A.F., Casas J.A., Zozo J.A., Rodriguez J.J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83 (2008), 1323-1338.
- [32] Prousek J., Palacková E. Oxidační degradace 1,4dioxanu, morfolinu, cyklohexanonu a herbicidu bentazonu Fentonovou a modifikovanou Fentonovou reakcí. *Chemické listy* (2004). 98, 349–353.
- [33] Reference Library / Applications: Industrial Wastewater - Fenton's Reagent / Iron Catalyzed Hydrogen Peroxide. Dostupné z URL: <http://www.h2o2.com/industrial/fentons-reagent.aspx?pid=143&name=General-Chemistry-of-Fenton-s-Reagent>, [cit. 9.8.2022]
- [34] Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., and Blais, J. F., Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, 2009, *Rev. Sci. Eau*, 22(4), 535–564
- [35] Paillard, H., Brunet, R., and Dore, M., Optimal conditions for applying an ozone-hydrogen peroxide oxidizing system. 1988, *Water Res.*, 22(1), 91–103.
- [36] Buxton, G. U., Greenstock, C. L., Helman, W. C., and Ross, A. B., Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO/O^-) in aqueous solution. 1988, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17(2), 513–886.

- [37] Malato, S., Fernández-Ibañez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends, *Catal. Today* 147 (2009), 1–59.
- [38] Oller I., Malato S., Sánchez -Pérez J.A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination – a review, *Sci. Total Environ.* 409 (2011), 4141–4166.
- [39] Pignatello J.J. , MacKay A. , Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006), 1–84.
- [40] Dušek Libor, “Application of advanced oxidation and electrochemical processes in the treatment and purification technologies of process and wastewater,” Univerzity of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Pardubice, 2022.
- [41] Hernandez R., Zappi M., Colluci J., Jones, R. , Comparing the performance of various advanced oxidation process for treatment of acetone contaminated water. *J. Hazard. Mater.*, (2002), 92(1), 33–50.
- [42] Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J. F. , Procéd´ es d’oxydation ´ avancee dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application ´ a` la degradation des polluants r ´ efractaires. ´ *Rev. Sci. Eau*, 22(4), (2009), 535–564.
- [43] Eckenfelder W., Bowers A. R., Rooth, J. A. Chemical oxidation, *Technologies for the nineties. Proceedings of the first international symposium, (1992).* Vanderbilt University, Nashville, TN. Edited by Lancaster, PA: Technomic Pub. Co.
- [44] Trapido, M., and Kallas, J. Advanced oxidation processes for the degradation and detoxification of 4-nitrophenol. (2000), *Environ. Technol.*, 21(7), 799–808.
- [45] Trapido, M., Hirvonen, A., Veressinina, Y., Hentunen, J., and Munter, R. Ozonation, ozone/UV and UV/H₂O₂ degradation of chlorophenols. (1997), *Ozone Sci. Eng.*, 19(1), 75–96
- [46] Van Craeynest, K., Van Langenhove, H., and Stuetz, R. M. AOPs for VOCs and odour treatment. In S. Parsons (Ed.), *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. London, 2004, IWA Publishing, Alliance House.
- [47] Bhowmick, M., and Semmens, M. J. Ultraviolet photo-oxidation for the destruction of VOCs in air. (1994), *Water Res.*, 28(11), 2407–2415.
- [48] Aaron, J. J., and Oturan, M. A. New photochemical and electrochemical methods for the degradation of pesticides in aqueous media. (2001), *Environmental applications. Turk. J. Chem.*, 25, 509–520.

- [49] Ruppert G., Bauer R., Heisler G.: The photo-Fenton reaction- an effective photochemical wastewater treatment process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (1993), (73), 75- 78.
- [50] Silva, M. R. A., Trovo, A. G., and Nogueira, R. F. P.. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. *J. Photochem. Photobiol. A*, (2007), 191(2–3), 187–192.
- [51] Malato, S., Blanco, J., Alarcon, D. C., Maldonado, M. I., Fernandez-Ibanez, P., and Gernjak, W. Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. (2007), *Catal. Today*, 122 (1–2), 137–149.
- [52] Oller, I., Malato, S., Sanchez-Perez, J. A., Gernjak, W., Maldonado, M. I., Perez-Estrada, L. A., and Pulgarin, C. A combined solar photocatalyticbiological field system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale. (2007), *Catal. Today*, 122(1–2), 150–159.
- [53] Oturan, M. A. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D. *J. (2000), Appl. Electrochem.*, 30(4), 477–482.
- [54] Brillas, E., Sires, I., and Oturan, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. (2009), *Chem. Rev.*, 109(12), 6570–6631
- [55] Nidheesh, P. V., and Gandhimathi, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment. (2012), An overview. *Desalination*, 299(1), 1–15.
- [56] Sires, I., and Brillas, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies. (2012), A review. *Environ. Int.*, 40(1), 212–229.
- [57] Qian, W., Zhu, J., Chen, F., Ji, X., Wang, X., Wang, L. Water footprint assessment of viscose staple fiber garments, *Water Supply* 21 (2021) 2217–2232. doi: <https://doi.org/10.2166/ws.2021.040>.
- [58] Ma, B., Sun, Q., Yang, J., Wizi, J., Hou, X., Yang, Y. Degradation and regeneration of feather keratin in NMMO solution, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 24 (2017) 17711–17718.
- [59] Křížek M. a Šíma J., *Analytická chemie*. 1. vyd. České Budějovice: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská fakulta, 2015. 214 s. ISBN 978-80-7394-486-5.

- [60] Karlíček, R., et al. Analytická chemie pro farmaceuty. 3. vydání. Praha, 2007. Karolinum.
- [61] Boffito, D. Spectroscopy. Experimental Methods and Instrumentation for Chemical Engineers. Oxford, Elsevier, 2018, 339-383. DOI: 10.1016/B978-0-44-463782-6.00011-2.
- [62] Urgess, CH. The Basis for Good Spectrophotometric UV–Visible Measurements. UVVisible Spectrophotometry of Water and Wastewater. Oxford, Elsevier, 2017, 1-35. DOI: 10.1016/B978-0-444-63897-7.00001-9.
- [63] Němcová, I., Čermáková, L., Rychlovský, P. Spektrometrické analytické metody I.. Praha, 1997. Karolinum.
- [64] ČSN EN 1484 (757515) Jakost vod - Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) a rozpuštěného organického uhlíku (DOC). Praha: Český normalizační institut, 1998.