

Problematika likvidácie odpadových vôd v aplikácii vodouriediteľných náterových hmôt

Problems of waste water liquidation in water born paint application

Zuzana Holbová

Diplomová práce
2006



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Ďakujem Ing. Ivovi Bětákovi za odborné vedenie a výbornú spoluprácu v priebehu vypracovania tejto diplomovej práce. Ďalej ďakujem p. Martine Tomancovej a p. Alene Fialovej za neoceniteľnú pomoc pri riešení problémov súvisiacich s touto prácou.

Súhlasím s tým, že s výsledkami mojej diplomovej práce môže byť naložené podľa uváženia vedúceho diplomovej práce a riaditeľa ústavu. V prípade publikácie budem uvedená ako spoluautorka.

Prehlasujem, že som na celej diplomovej práci pracovala samostatne a použitú literatúru som len citovala.

V Zlíne dňa 26.5.2006

.....

Abstrakt

Kyslíkové pomery sú dôležitými ukazateľmi znečistenia pitnej, povrchovej vody i odpadových vôd. Medzi ďalšie ukazatele znečistenia patrí pH a sušina.

Cieľom tejto diplomovej práce bolo dokázať stanovením týchto ukazateľov, že priemyselné odpadové vody z aplikácie vodou riediteľných náterových hmôt upravené klasickou metódou obsahujú zvyškové akrylátové spojivo, ktoré následne odchádza do recipientu, tzn. dokázať, že nahradením rozpúšťadlových náterov vdouriediteľnými prechádza znečistenie z ovzdušia do vody.

Oxygen ratios are important indicators of pollution of drinking, surface and sewage water. Another pollution indicators are pH and solids.

The goal of this dissertation was to prove, by appointing these indicators, that industrial sewage waters from application of adulterated coatings altered by classical method containing acrylate agglutinant, which gets into recipient, i. e. prove that by replacing diluent paints by adulterated ones, the contamination gets from air to water.

In text, there are also described genome methods of sewage purification from application of adulterated paint

OBSAH

OBSAH	5
ÚVOD	8
I. TEORETICKÁ ČASŤ	9
1. PRIEMYSELNÉ ODPADOVÉ VODY	9
1.1 Čistenie priemyselných odpadových vôd	9
1.2 Posúdenie stupňa znečistenia priemyselných odpadových vôd	10
1.3 Kyslíkové pomery v priemyselných odpadových vodách	11
1.3.1 Chemická spotreba kyslíka	11
1.3.2 Biochemická spotreba kyslíka	11
1.4 Emisné štandardy ukazateľov prípustného znečistenia priemyselných odpadových vôd	12
2. VODOURIEDITEĽNÉ NÁTEROVÉ HMOTY (VRNH)	14
3. UPRAVY PRIEMYSELNÝCH ODPADOVÝCH VOD	16
3.1 Systémy čistenia priemyselných odpadových vôd	17
3.1.1 Odparovanie pri nízkej teplote	17
3.1.2 Ultrafiltrácia	17
3.2.3 Elektroforetické odlučovanie	18
3.2.4 Hybridný postup	18
3.2.5 Neutralizácia	19
3.2.6 Koagulácia	19
3.2 Výhody a nevýhody niektorých technológií používaných k úprave priemyselných odpadových vôd	23
3.2.1 Odparovanie pri nízkych teplotách	23
3.2.2 Ultrafiltrácia	23
3.2.3 Elektroforetické odlučovanie	23
3.2.4 Zrážanie a koagulácia	23
3.2.5 Zneškodnenie formou preklasifikácie na odpad	24

II. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	25
4. STANOVENIE UKAZATEĽOV ZNEČISTENIA V SUROVEJ ODPADOVEJ VODE	25
4.1 Stanovenie pH	25
4.1.1 Činidlá	25
4.1.2 Prístroje a vybavenie	25
4.1.3 Postup	25
4.2 Stanovenie CHSK_{Cr}	26
4.2.1 Činidlá	26
4.2.2 Prístroje a vybavenie	25
4.2.3 Postup	27
4.2 Stanovenie BSK_5	28
4.3.1 Činidlá	28
4.3.2 Prístroje a vybavenie	29
4.3.3 Postup	29
4.3.4 Výpočet BSK_5	30
4.4 Stanovenie rozpusteného kyslíka	31
4.4.1 Činidlá	31
4.4.2 Prístroje a vybavenie	31
4.4.3 Postup	31
4.4.4 Výpočet	32
4.5 Stanovenie sušiny	33
4.5.1 Prístroje a vybavenie	33
4.5.2 Postup	33
4.5.3 Výpočet	33
5. ÚPRAVA ODPADOVÝCH VOD Z APLIKÁCIE VRNH	34
5.1 JAR- test	34
5.1.1 Činidlá	34
5.1.2 Prístroje a vybavenie	34
5.1.3 Postup	34
5.2 Vlastná koagulácia	36
5.2.1 Činidlá	36

5.2.2	Prístroje a vybavenie	36
5.2.3	Postup	36
5.3	Neutralizácia	37
5.3.1	Činidlá	37
5.3.2	Prístroje a vybavenie	37
5.3.3	Postup	37
6.	STANOVENIE UKAZATEĽOV ZNAČISTENIA V UPRAVENEJ ODPADOVEJ VODE	38
6.1	Stanovenie pH	38
6.2	Stanovenie CHSK _{Cr}	38
6.3	Stanovenie BSK ₅	38
6.4	Stanovenie sušiny	38
IV.	DISKUSIA VÝSLEDKOV	39
7.	VSTUPNÉ HODNOTY	39
8.	ÚPRAVA SUROVEJ ODPADOVEJ VODY	40
8.1	JAR- test	40
8.2	Vlastná koagulácia	40
9.	VÝSTUPNÉ HODNOTY	41
9.1	Prehľad stanovených hodnôt	41
9.2	Vyhodnotenie z hľadiska prípustných limitov pre vypúšťanie do povrchových vôd	42
9.2.1	Prípustné hodnoty znečistenia pre vypúšťanie odpadových vôd	42
9.2.2	Porovnanie limitných a nameraných hodnôt	42
ZÁVER		43
ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY A ZDROJOV		44
ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A ZNAČIEK		47
ZOZNAM PRÍLOH		48

ÚVOD

Vody znečistené ľudskou činnosťou (v domácnostiach, v komunálnom hospodárstve, priemysle a poľnohospodárstve), ako aj zrážkové vody, stekajú buď priamo alebo prostredníctvom kanalizačnej siete do recipientov. Recipientami použitých- odpadových vôd sú prevažne povrchové vody, zriedkavejšie aj horné vrstvy pôdy alebo podzemné vody.

Odvádzanie odpadových vôd bez ich predchádzajúceho čistenia zapríčiňuje vznik nežiadúcich zmien v recipiente. Prejavujú sa zmenou vzhľadu recipientu a jeho okolia, únikom nepríjemných zápachov, ako aj zánikom biologického života v recipiente. Vnikanie organických a minerálnych nečistôt do povrchových vôd sťažuje alebo priamo znemožňuje ich využívanie.

V podmienkach osobitne silného znečistenia odpadové vody môžu byť príčinou zjavných ťažkostí pre okolie. Znečistené tečúce vody môžu ovplyvňovať recipient mnoho kilometrov pod miestom vtoku odpadových vôd. Odpadové vody alebo znečistené povrchové vody môžu prenikať do podzemných vôd a sú príčinou zníženia ich hodnoty ako zdrojov zásobovania obyvateľstva a priemyslu vodou. Rozsah znečistenia môže byť pritom veľmi veľký a smer rozšírenia sa ťažko predvída.

Zneškodňovanie odpadových vôd, a tak predchádzanie nepríjemným účinkom, ktoré spôsobujú odpadové vody v prírodných vodách a prírodnom prostredí, sa zakladá na ich odkanalizovaní a ich čistení v rozsahu zabezpečujúcom udržanie správnej kvalita povrchových tokov vymedzenej zákonom a triedou čistoty recipientu.

TEORETICKÁ ČASŤ

1. PRIEMYSELNÉ ODPADOVÉ VODY

Priemyselné odpadové vody sú vody kontaminované znečisťujúcimi látkami, ktoré vznikajú pri získavaní organických a anorganických surovín a pri ich priemyselnom spracovaní. Ich množstvo a znečistenie závisí od druhu výroby a často aj od technologického procesu.

Pred ich vypustením do recipientu ich treba čistiť, čo znamená znížiť v nich obsah škodlivých znečisťujúcich látok pod limity stanovené vodohospodárskymi orgánmi. Súčasťou čistenia odpadových vôd je zneškodňovanie čistiarenských kalov, zachytenie a využitie cenných látok z odpadových vôd alebo kalov a likvidácia škodlivých a toxických odpadov [1], [2].

1.1 Čistenie priemyselných odpadových vôd

Čistiarenské technológie sa musia prispôbiť špecifickým vlastnostiam vôd určitého priemyselného odvetvia zavádzaním špeciálnych postupov čistenia, ale aj bežne používané procesy musia byť prispôbené koncentračnému rozmedziu znečisťujúcich látok a nerovnomernosti znečistenia.

Na čistenie priemyselných odpadových vôd sa všeobecne používajú spôsoby mechanické, fyzikálno-chemické, chemické alebo biologické, prípadne vhodné kombinácie týchto spôsobov.

Mechanické spôsoby využívajú cedenie vody, usadzovanie látok ťažších ako voda, vzplývanie látok ľahších ako voda, prípadne flotáciu nerozpustených častíc.

Medzi chemické metódy patria neutralizácia, zrážanie, oxidácia, redukcia a spaľovanie. Na rozdiel od biologického čistenia sú výhodnejšie- okamžitá účinnosť, nízke investičné náklady, avšak nevýhodou sú vysoké prevádzkové náklady (spotreba chemikálií, likvidácia kalu).

Fyzikálno-chemické procesy, ako napr. iónovú výmenu, membránové procesy, adsorbciu, destiláciu, extrakciu, elektrochemické a radiačnochemické procesy možno použiť na odstránenie rozpustených látok.

Biologické čistenie je najvýznamnejším spôsobom čistenia, pretože umožňuje odstránenie organických rozpustených látok biochemickým rozkladom s vysokou účinnosťou a je možné ho uplatniť pri zneškodňovaní toxických a biologicky ťažko rozložiteľných látok. Podstatou väčšiny biologických metód sú aeróbne biochemické procesy podmienené činnosťou mikroorganizmov. Predpokladom úspešného biologického čistenia je čo najdokonalejšie mechanické, prípadne chemické predčistenie [2].

1.2 Posúdenie stupňa znečistenia priemyselných odpadových vôd

V zdravotno-vodohospodárskej praxi sa posudzuje stupeň znečistenia odpadovej vody vo vzťahu k recipientu, do ktorého sa odpadové vody vypúšťajú. Vplyvom vypúšťania odpadových vôd dochádza v recipientoch k zmenám: fyzikálnych vlastností (teplota, farba, zápach, priehľadnosť atď.), ďalej chemických vlastností (pH, salinita, tvrdosť vody atď.) a k zmenám biologických vlastností (druh a koncentrácia biologického osídlenia). Vzhľadom na uvedené zmeny, ku ktorým v recipientoch dochádza, sa škodlivé látky obsiahnuté v odpadových vodách zatrieďujú najčastejšie do troch skupín, ich poradie dôležitosti závisí od toho, ktorá skupina látok sa najviac prejavuje.

I. skupina- látky rozpustené a nerozpustené (nesedimentujúce), ktoré vplývajú na kyslíkovú bilanciu;

II. skupina- látky nerozpustené, sedimentujúce; ak sú organického charakteru, podliehajú tzv. anaeróbnemu rozkladu, pričom ich rozkladné produkty zapríčiňujú druhotné znečistenie;

III. skupina- látky toxické; vplývajú najmä na flóru a faunu a často spôsobujú biologickú sterilizáciu vody. [1]

1.3 Kyslíkové pomery v priemyselných odpadových vodách

Organické látky tvoriace podstatnú súčasť znečistenia odpadových vôd sú viac či menej odstrániteľné oxidačnými pochodmi. Ich obsah sa pohybuje vo veľmi širokom koncentračnom rozmedzí. Toto platí aj o ich počte a miere odstrániteľnosti vzhľadom k chemickému zloženiu. Izolácia, identifikácia a kvantitatívne určenie jednotlivých látok pre stanovenie miery znečistenia nepripadá do úvahy. Preto sa hľadali kritériá, ktoré by určovali celkový obsah organických látok ako hodnotu udávajúcu stupeň znečistenia odpadovej vody. Sú to tzv. skupinové stanovenia, medzi ktoré patria dve zásadného významu:

1.3.1 Chemická spotreba kyslíka (oxidovateľnosť)

Oxidovateľnosť je definovaná ako redukčná schopnosť vody, daná obsahom redukujúcich organických a anorganických látok. Keďže pre znečistenie znečistenie vody je často rozhodujúci obsah látok organických, je snahou, aby oxidovateľnosť vyjadrovala len (alebo predovšetkým) podiel organických substrátov. Eliminácia vplyvu anorganických látok sa prevádza výpočtom alebo úpravou stanovenia.

Ako oxidačné činidlo sa používa dichroman draselný alebo manganistan draselný. Oxidovateľnosť dichromanom draselným je označovaná tiež ako chemická spotreba kyslíka (CHSK) [2], [22].

1.3.2 Biochemická spotreba kyslíka

Biochemická spotreba kyslíka vyjadruje obsah biologicky rozložiteľných organických látok v odpadových vodách. Rovná sa množstvu rozpusteného molekulárneho kyslíka spotrebovaného za určitý časový interval mikroorganizmami pri biochemickom rozklade organických látok vo vode. Zisťuje sa v pôvodnej alebo zriedenej vzorke z rozdielu koncentrácií kyslíka pred inkubáciou a po nej a vyjadruje sa v mg/l, príp. mg/g. Štandardne sa stanovuje BSK₅, tj. prevádza sa inkubácia 5 x 24 hodín za štandardných podmienok

(20°C, vylúčenie prístupu svetla a atmosferického kyslíka). V iných krajinách a pre špeciálne účely sa používa iná doba inkubácie, až do BSK₇.

Pomer CHSK/BSK vyjadruje stupeň biologickej rozložiteľnosti organických látok. Nízke hodnoty pomeru CHSK/BSK (≤ 2) ukazujú na prítomnosť ľahko rozložiteľných látok, zatiaľ čo vysoké hodnoty tohoto pomeru znamenajú prítomnosť látok rozložiteľných veľmi obtiažne. [4]

1.4 Emisné štandardy ukazateľov prípustného znečistenia priemyselných odpadových vôd

Tab.I: Prípustné hodnoty znečistenia pre vypúšťanie odpadových vôd
- Príloha č. 1 k nariadeniu vlády č. 61/2003 Sb

1. Výroba náterových hmôt	
CHSK _{Cr}	200 mg/l
BSK ₅	30 mg/l
2. Drevospracujúci priemysel	
NEL	3 mg/l
PAU	0,01 mg/l
3. Strojársky priemysel	
3.1 Povrchová úprava kovov a plastov	
CHSK _{Cr}	300 mg/l
pH	6-9
NEL	2 mg/l
NL	30 mg/l
3.2 Elektrotechnická výroba	
CHSK _{Cr}	300 mg/l
pH	6-9
NEL	2 mg/l
NL	20 mg/l

Symboly a skratky:

CHSK_{Cr} - chemická spotreba kyslíka dichrómanovou metódou;

BSK₅ - biochemická spotreba kyslíka päťdenná s potlačením nitrifikácie;

NL - nerozpustené látky

NEL – nepolárne extrahovateľné látky, doporučená metóda je ČSN 75 7505;PAU -

polycyklické aromatické uhľovodíky vyjadrené ako súčet koncentrácií šiestich

zlúčenín: fluoranthen, benzo[*b*]fluoranthen, benzo[*k*]fluoranthen, benzo[*a*]pyren,

benzo[*g,h,i*]perylene a ideno[1,2,3-*c,d*]pyren; (5)

2. VODOURIEDITEĽNÉ NÁTEROVÉ HMOTY (VRNH)

Podstatou vodouriediteľných náterových hmôt je nahradenie organických rozpúšťadiel vodou. To má výhody jednak ekonomické a jednak pri spracovaní a používaní. Znižuje sa nebezpečie požiaru, zlepšuje sa hygiena na pracovisku, pri skladovaní, transporte apod. a taktiež vplyv na životné prostredie je nižší ako u riedidlových náterov. [6]

Existuje široká škála VRNH, preto použijeme vzorovú receptúru postavenú na akrylátovom spojive s prevahou anorganických pigmentov a plnív.

Vzorová receptúra VRNH

Vodouriediteľná náterová hmota pozostáva z týchto zložiek:

- 1) Rozpúšťadlo- používa sa na rozpúšťanie filmotvorných látok pri výrobe náterových hmôt (demineralizovaná voda: 41%)
- 2) Akrylátové spojivo- filmotvorná látka alebo zmes filmotvorných látok, ktoré viažu rozptýlené (dispergované) častice pigmentov a plnív v uschnutom stave (Sokrat TM 6492, Acronal*4L APP: 30%)
- 3) plnivo- jemne rozomletá minerálna látka, nerozpustná v spojive alebo v roztokoch spojiva, má malú farbivosť a kryvosť, ktorá vhodne upravuje technologické vlastnosti náterových hmôt (mastenec: 13%)
- 4) pigment- farebný prášok, nerozpustný v spojive alebo v roztoku spojiva, dodáva náterovej hmote požadovaný farebný odtieň, ďalej spravidla aj kryvosť a iné vlastnosti, napr. odolnosť proti korózii (PRETIOX- Titánová beloba: 10%)
- 5) aditíva- látky zlepšujúce vlastnosti náterových hmôt (6%); [6]

Demineralizovaná voda je voda temer či úplne zbavená rozpustených minerálnych látok (obsah rozpustených látok nie je zvyčajne vyšší než niekoľko mg/l, často < 1 mg/l), či už pomocou destilácie, deionizácie, membránovej filtrácie (reverzní osmózy, nanofiltrácie), elektrodialýzy apod. [7]

Mastenec je priemyselný minerál s širokým spektrom použitia. Jeho dopyt má v priemysle stúpajúcu tendenciu. Chemicky je mastenec vodnatý, bez prímеси biely šupinovitý silikát horčíka s chemickým vzorcom $Mg_3 SiO_4 O_{10} (OH)_2$. Základom použitia mastenca je jeho chemická odolnosť voči kyselinám a alkalickým lúhom, nízka elektrická

a tepelná vodivosť, vysoká absorpčná schopnosť pre viazanie tukov, olejov, farieb a živíc,
- výborná štiepatelnosť, čistá biela farba u kvalitných odrôd. [8]

Titánová beloba- TiO_2 , je jemný kryštalický prášok bielej farby, bez zápachu a nerozpustný vo vode, alkáliách, zriedených kyselinách a organických rozpúšťadlách. [9]

3. ÚPRAVY PRIEMYSELNÝCH ODPADOVÝCH VÔD

Pri štandardne používaných aplikáciách v drevárskom, priemysle alebo strojárskom priemysle, ako sú : polievanie, navaľovanie, striekanie v striekacích kabínach a máčanie v prejazdnych máčacích vaniach, dochádza vzhľadom k použitej technológii po určitej početnosti cyklov k nutnosti použiť zariadenie očistiť a uviesť do technologicky prijateľného stavu, pri tomto procese dochádza k vzniku tzv. oplachových vôd z použitia vodouriediteľných náterových hmôt:

- drevospracujúci podnik – 30 t OV / rok
- Škoda, a.s.– 1000 t OV / rok
- Volkswagen- 1500 t OV / rok

Tieto oplachové vody majú bližšie nešpecifikovanú sušinu od 5 do 30% a je nutné ich vhodným spôsobom odstrániť. Pre veľké priemyslové podniky sú navrhnuté a prevádzkované čistiarne odpadových vôd s rôznorodou účinnosťou. Podniky strednej veľkosti, kde dochádza k produkcii týchto odpadových vôd riešia túto problematiku najmä týmito spôsobmi:

1/ Odvoz veľkého množstva celého objemu odpadových vôd k osobe oprávnenej túto operáciu vykonávať. Väčšinou sa tak deje na technológiách navrhnutých pre iný účel.

2/ Vlastným procesom chemického zrážania za pomoci organických alebo anorganických kyselín a následného vypúšťania tohoto predčisteného produktu do vnútrozávodnej kanalizácie, kde dochádza k nariedeniu, čím je dosiahnuté splnenie limitu pre vypúšťanie odpadových vôd.

Tieto spôsoby v sebe skrývajú nebezpečenstvo:

A/ Pri nadmernej produkcii odpadových vôd plnia producenti veľmi obtiažne limity znečistenia pre vypúšťanie do povrchových tokov v ukazateli CHSK atd.

B/ Dochádza k zanášaniam (zakomatovaniu) kanalizácie a vodného toku v blízkosti výustenia závodnej kanalizácie.

C/ Po zrážaní za použitia kyselín sa väčšinou už pH nevracia k neutrálnym hodnotám.

D/ Zvyšujú sa náklady podniku na zneškodnenie odpadových vôd.

3.1 Systémy čistenia priemyselných odpadových vôd

Za priemyselným vývojom v oblasti aplikačného využitia VRNH dnes začína zaostávať a je zatiaľ mimo oblasť odbornej verejnosti vývoj následného čistenia, prípadne zneškodnenia oplachových vôd.

V pôvodných začiatkoch priemyselného použitia bola doporučovaná metóda zrážania pomocou organických kyselín, kedy došlo k sedimentácii anorganického podielu a po následnej neutralizácii došlo k vypusteniu do recipientu, kde došlo k nariadeniu odpadovej vody na povolenú úroveň.

Priemysel má dnes k dispozícii tieto základné systémy čistenia- zneškodnenia odpadových vôd:

3.1.1 Odparovanie pri nízkej teplote

Špeciálne u UV- vytvrdzovaných vodných náterov je regenerácia pomocou odparovania pri nízkej teplote overená v praxi: odpadová voda z vymývania striekacích kabín sa v dávkach alebo prúdom privádza k odparovači, na ktorom sa odparí hlavná časť vody pri 40- 50°C a potom sa znova kondenzuje. Kondenzát tečie späť do premývania, zatiaľ čo vzniknutý koncentrát, obohatený náterovou sušinou od dodávateľa náteru, sa použije znova k výrobe náteru.

3.1.2 Ultrafiltrácia

Pri spätnom získavaní vodného náteru ultrafiltráciou voda z premývacej kabíny, obohatená prestrekom, je preháňaná kontinuálne prúdom alebo diskontinuálne po ukončení výroby tak dlho cez filtračné membrány, pokým obsah sušiny v zostávajúcom koncentráte nezodpovedá čo najviac originálnemu náteru, príp. striekacej viskozite. Permeát (odfiltrovaná spätne získaná voda) ide späť do vymývania.

Recyklát, tj. látky obsiahnuté v nátere a zakoncentrované bez prísady chemikálií, je vedený späť do lakírnického procesu po kondicionovaní výrobcom náteru, príp. po zriedení

originálnym náterom podľa získaného množstva prestreku alebo za najpriaznivejších predpokladov i priamo, teda bez prísady nového náteru.

3.1.3 Elektroforetické odlučovanie

Ako ďalšia cesta spätného získavania vodného náteru zo systému vymývania striekacích kabín sa v súčasnosti skúma jedna forma elektroforézy. Týmto procesom môžu byť odlučované vo vysoko koncentrovanej forme vodné nátery na báze vodou riediteľných spojív, ktoré vyskytujú napr. vo vodných základných náteroch.

Náterové zložky (pigmenty, spojivá, aditíva) z prestrekov sa odlučujú na pomaly rotujúcej elektróde (valec, kotúč alebo cirkulujúci nekonečný pás) a pod hladinou kúpeľa sa stierajú. Odlúčený materiál sa kondicionuje, zmieša sa s originálnym materiálom podľa množstva prestreku a znova sa zavádza do lakovacieho procesu.

Jednotka môže byť prevádzkovaná kontinuálne, paralelne s lakovaním. Teplo, vznikajúce pri odlučovacom procese, sa musí odvádzať chladením. Straty odparením sú koncentrované dokonale odsolenou vodou.

Výhodou elektroforetického odlučovania sa už dnes musí konštatovať, že vo veľmi krátkom čase je možné získať z veľkého prúdu kvapaliny o nízkej koncentrácii náterový koncentrát s vysokým podielom sušiny. Pretože s klesajúcou koncentráciou kúpeľa stúpa energetická spotreba, nemala by sa prekročiť určitá spodná východisková koncentrácia [11], [12]

3.1.4 Hybridný postup

Pomocou hybridného postupu ku spätnému získavaniu napr. vodných základných náterov pomocou ultrafiltrácie a elektroforézy, sa má zaistiť, aby elektroforéza pracovala i pri veľmi nízkych východiskových koncentráciách v optimálnom rozsahu.

V prvom stupni dochádza cez ultrafiltráciu k obohateniu na obsah sušiny 5 - 15%, optimálny pre elektroforetické odlučovanie. Ako druhý krok sa z pracovného zásobníka ultrafiltrácie kontinuálne dávkuje do odlučovacieho zásobníku elektroforézy. Tu sa náterové zložky (filmtvorné prísady, pigmenty, aditíva) anodicky odlučujú na pomaly rotujúcej elektróde a stierajú sa pod úrovňou kúpeľa. Odlúčený materiál (recyklát) sa

kondicionuje, mieša s novým náterom podľa množstva prestreku a je vedený späť do lakovacieho procesu.

Takéto zariadenia môžu byť prevádzkované kontinuálne, paralelne s lakovaním. Teplo vznikajúce pri odľučovacom procese sa musí odvádzať chladením.

3.2.5 Neutralizácia

Neutralizácia predstavuje chemickú reakciu medzi kyselinou a zásadou, pri ktorej vzniká soľ a voda. K úprave pH sa používajú rôzne činidlá.

Činidlá zvyšujúce pH

Hydroxid vápenatý sa do vody nesmie pridávať v pevnej forme, ale ako max. 10% vápenné mlieko. Jeho príprava je pracná a pri neutralizácii vznikajú málo rozpustné vápenaté soli a veľké množstvo kalov.

Hydroxid sodný je možné použiť v roztoku (až 60%) , prípadne v pevnom stave. Výborne sa rozpúšťa a nestačí sa preto obaliť nerozpustnou vrstvou hydroxidov. Jeho nevýhodou je značná leptavosť roztokov.

Uhličitan sodný je biely prášok, ktorý pohlcovaním vlhkosti tvorí tvrdé a zle rozpustné kusy. Dávkuje sa do intenzívne miešanej reakčnej nádrže. Rozpustenie sódy vo vode je pomerne malé a jej roztok je málo účinný.

Činidlá znižujúce pH

Kyselina sírová môže byť odpadová, technická alebo použitá. Dobre sa navažuje, dávkuje, pričom dávkovaná by mala byť do dobre miešanej nádrže. Je silne leptavá, preto treba dodržiavať príslušné bezpečnostné opatrenia a používať ochranné pomôcky.

Kyselina chlorovodíková pri dávkovaní sa vyparuje a obťažuje okolie agresívnymi a nedýchateľnými výparmi. Dávkuje sa rovnako ako kyselina sírová, používa sa pri jej nedostatku. [10]

3.2.6 Koagulácia

Cieľom koagulácie je premeniť rôzne druhy znečistenia na takú formu, ktorá môže byť z vody ľahko odstránená. Pretože je všeobecne ľahšie oddeľovať veľké častice než častice malé, veľa procesov a zariadení má za cieľ zhlukovať (agregovať) nečistoty do čo najväčších vločiek, ktoré je možné oddeľovať sedimentáciou.

Veľkosťou častíc znečistenia je dané to, či sú:

- rozpustené v roztoku (veľkosť častíc $\leq 10^{-9}$ m)
- v koloidnej forme (veľkosť častíc 10^{-9} - 10^{-6} m)
- vo forme suspenzie (veľkosť častíc $\geq 10^{-6}$ m)

Koloidné systémy

Koloidné stabilné systémy je možné rozdeliť na dva hlavné typy, podľa typu častíc koloidnej disperzie:

A) Hydrofilné koloidné častice

V odpadových vodách sa tieto častice najčastejšie vyskytujú vo forme bielkovín, škrobov a sacharidov, ďalej vo forme humínových látok. Tieto častice sa navzájom odpudzujú a dávajú prednosť väzbe s molekulami vody pred väzbou vzájomnou. Môžeme povedať, že tvoria stabilné koloidné disperzie a stabilizované hydrataciou.

A môže byť vyvolaná výraznou teplotou. Koagulácia týchto hydrofilných koloidných častíc môže byť ovplyvnená len zmenou vlastností povrchu molekúl a častíc. Tá môže byť vyvolaná výraznou zmenou teploty alebo prídavkom veľkého množstva solí. Môže byť rovnako ovplyvnená špecifickou adhéziou látky vytvárajúcou s molekulami nerozpustné komplexy.

Molekuly, resp. povrchy častíc môžu mať elektrický náboj. Náboj je u tohoto typu látok väčšinou záporný a vplyvom elektrostatických odpudivých síl zvyšuje stabilitu koloidov. Väčšina znečistenín vo vodách- vrátane vôd odpadových- patrí medzi hydrofilné častice a koloidy.

B) Hydrofóbne koloidné častice

Skupinu týchto častíc vo vodách predstavujú najmä íly a tuky, ktoré sú vo vode nerozpustné. Vplyvom pôsobenia elektrostatických odpudivých síl sa vo vode vyskytujú vo forme suspenzie.

Koagulácia v koloidných systémoch- destabilizácia

Veľkosť malých a stabilných častíc je najskôr nutné zväčšiť ich vzájomnou koaguláciou, aby mohli byť odstránené sedimentáciou, flotáciou, alebo inými separačnými

metódami. Stálosť systému je treba výrazne znížiť, aby častice mohli byť navzájom priťahované príťažlivými silami (van der Waalsove sily).

Ak sú ku koloidnému systému pridané kovové ióny s vysokým nábojom (napr. Al alebo Fe), sú tieto ióny adsorbované na povrchu koloidných častíc za predpokladu, že tieto kovové ióny sú pri danom pH vody schopné vytvárať komplexné hydroxidy alebo polymérne látky.

Táto reakcia prebehne v priebehu intervalu asi jednej desatiny sekundy. Homogenizácia, tj. prídavok koagulantu do prúdu upravovanej vody, musí byť teda prevedená v čo možno najkratšom čase, čo vyžaduje do danie veľkého množstva energie.

Vplyvom tejto zmeny na povrchu častice dôjde k obmedzeniu jej stability vo vodnom prostredí. Jednotlivé častice sa potom navzájom spojujú napríklad prostredníctvom vločiek vzniknutých hydroxidov kovov.

Faktory ovplyvňujúce destabilizáciu

A) Chemické faktory

Pri koagulácii dochádza k príľnutiu koagulantu k povrchu častice. Ak chceme, aby koagulácia bola dostatočne účinná, je nutné zaistiť, aby koagulant a znečistenie boli "chemicky kompatibilné". Niektoré druhy znečistenia majú totiž tendenciu reagovať s koagulantami na bázy železa, zatiaľ čo iné preferujú hlinité koagulanty.

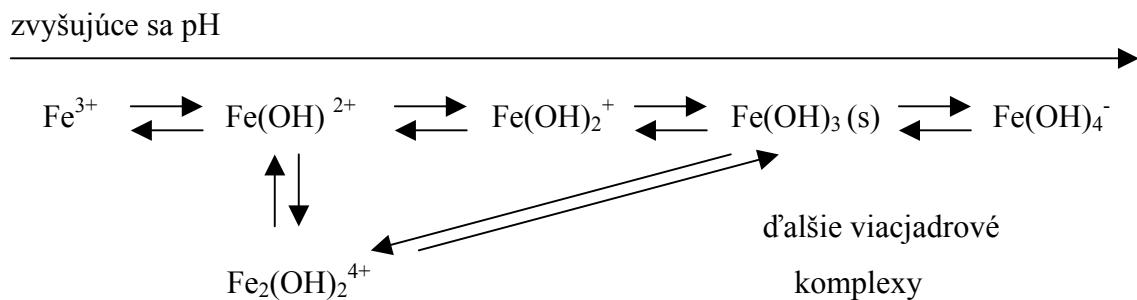
Vzájomná afinita koagulantu a častíc znečistenia je ovplyvňovaná aj prítomnosťou niektorých iných iónov v odpadových vodách, najmä vápnika a horčíka. Taktiež niektoré

rozpustené komplexotvorné látky (humínové látky, polysacharidy, biopolyméry, fosfáty apod.) ovplyvňujú aktivitu základného hlinitého alebo železitého koagulantu.

B) Vplyv pH

Podmienkou pre efektívnu koaguláciu a vytvorenie dobre separovateľných vločiek je optimálne pH. Hodnota pH ovplyvňuje koaguláciu dvoma spôsobmi. Po prvé výrazne ovplyvňuje stabilitu koloidov, ktorá je veľmi závislá na pH. Koloidy s veľmi podobnými povrchovými vlastnosťami môžu spontánne agregovať vo vodnom systéme pri dosiahnutí hodnoty pH, ktorá zodpovedá ich izoelektrickému bodu. V prírodných vodách a vodách odpadových je vzhľadom k širokej palete znečistenín situácia o mnoho komplikovanejšia a tieto vody v podstate nemajú žiaden izoelektrický bod. V niektorých prípadoch sa však môžu vlastnosti niektorých skupín znečistenín priblížiť napríklad prídavkom organických polymérov.

Po druhé je sám účinok koagulantu veľmi závislý na pH. Po prídavku hlinitého alebo železitého koagulantu prebiehajú paralelne i následne veľmi zložité reakcie. Zjednodušené znázornenie vplyvu pH na vznikajúce produkty je na schéme



Obr.1: Závislosť stupňa hydrolyzy na pH

V prípade železa je možné povedať, že pri hodnotách pH pod 4 je najvýznamnejšie zastúpený ión Fe^{3+} . V oblasti hodnôt pH 4 – 6 sa tvorí množstvo viacjadrových komplexov, ako napr. $\text{Fe}_{13}(\text{OH}_{34})^{5+}$. Hydroxid je najvýznamnejšie zastúpený pri hodnotách pH 6 – 8, zatiaľ čo $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ je zastúpený pri hodnotách vyšších než 8.

Agregácia nečistôt môže prebiehať pomerne odlišnými mechanizmami a to od agregácie po neutralizáciu náboja, až po spoluzrážanie s vločkami vznikajúcich vločiek

hydroxidov kovov. Pre dobrý výsledok koagulácie a následnej separácie je preto dodržanie pH jednou z kľúčových podmienok. [4]

3.2 Výhody a nevýhody niektorých technológií používaných k úprave priemyselných odpadových vôd

3.2.1 Odparovanie pri nízkej teplote

Odparovanie pri nízkej teplote je jednou z veľmi sľubných metód so slabou stránkou vysokých energetických nákladov a možnosti súčasného vytekania zložiek aditívnych prísad do ovzdušia.

3.2.2 Ultrafiltrácia

Najmodernejšia metóda, kedy dochádza k zachytenou zvyškov náterových hmôt na membráne a je možné ich využiť späť k aplikačnému procesu, bohužiaľ je tento prvok nepoužiteľný v okamihu, kedy v procese dochádza k striedaniu odtieňov a typov VRNH (väčšina priemyselných prípadov) a je sprevádzaná vysokými investičnými nákladmi.

3.2.3 Elektroforetické odlučovanie

Zatiaľ nie je ako účinná metóda opísaná a z fyzikálne- chemického hľadiska je u nej účinok predpokladaný len na anorganickú zložku. Náklady na použitie tejto technológie v režime čistenia odpadových vôd sú jedny z najvyšších.

3.2.4 Zrážanie a koagulácia

Z hľadiska daného podniku najjednoduchšia metóda, pretože ich valná časť bola už z predchádzajúcej doby vybavená príslušným technickým zariadením. Väčšina takto vybavených ČOV ale nedokáže z oplachovej vody odstrániť zvyšky spojív, ktoré sú nútené za pomoci riedenia ďalej vypúšťať.

Na českom trhu existuje jedna technológia, ktorá sa pokúsila z nevýhody urobiť výhodu, kedy takto predčistenú vodu doporučuje k opätovnému využitiu v aplikačnej technológii k riedeniu penetračnej vrstvy. Bohužiaľ je možné túto technológiu využiť len tam, kde použité materiály nemajú vyššie technologické nároky z hľadiska dodržania odteňov alebo sprievodných parametrov (oter, ohyb. UV stálosť a pod.)

3.2.5 Zneškodnenie formou preklasifikácie na odpad

Veľká skupina výrobných technológií rieši túto problematiku koncovou zbernou nádržou, ktorej výstup je klasifikovaný ako odpad a je predaný firme oprávnenej tento odpad zneškodniť. Bohužiaľ sa problém len prenáša o jeden stupeň ďalej a v skutočnosti nie je dokonale riešený.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

4. STANOVENIE UKAZATEĽOV ZNEČISTENIA V SUROVEJ ODPADOVEJ VODE

4.1 Stanovenie pH

4.1.1 Činidlá

- Tlmivý roztok- pufer pre pH 4 a 9

4.1.2 Prístroje a vybavenie

pH meter – Inolab pH, WTW

4.1.3 Postup

Kalibrácia pH – metra

Kalibrácia sa prevádza použitím štandardných roztokov o známom pH v blízkosti meraných hodnôt.

Vlastné meranie vzorky

Elektróda sa pred meraním opláchne destilovanou vodou a vzorkou. Vzorka vody sa naleje do kadičky o objeme 150 ml, vloží sa elektróda tak, aby bola ponorená asi 2 cm pod hladinou. Meranú hodnotu pH odčítame po ustálení [13].

Výsledky sú uvedené v Prílohe 1.

4.2 Stanovenie CHSK_{Cr}

4.2.1 Činidlá

- Riediace činidlo (destilovaná voda)
- Manganistan draselný, zásobný roztok o koncentrácii $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$: $3,2 \text{ g KMnO}_4$ sa rozpustí v 1000 ml destilovanej vody;
- Oxidačný roztok: do destilovanej vody o objeme 500 ml sa pridá $10,2148 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (vopred vysušeného, 2 h pri 105°C), 167 ml koncentrovanej H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ g.cm}^{-3}$), $33,33 \text{ g HgSO}_4$ a po dokonalom rozpustení a ochladení sa roztok doplní destilovanou vodou na objem 1000 ml ;
- Katalyzátorový roztok v koncentrovanej H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ g.cm}^{-3}$) o objeme 1000 ml sa rozpustí $4,76 \text{ g Ag}_2\text{SO}_4$, roztok musí byť číry;
- Hydrogénftalát draselný - štandardný zásobný roztok o $\text{CHSK}_{\text{Cr}} 1000 \text{ mg.l}^{-1}$: $0,8510 \text{ g KHF}$ (vysušeného do konštantnej hmotnosti pri 120°C) sa rozpustí v destilovanej vode a doplní sa na objem 1000 ml ;

4.2.2 Prístroje a vybavenie

- Termokúpeľ s nastaviteľnou teplotou $150 \pm 2^\circ\text{C}$;
- Skúmavky o priemere 20 mm a výškou 180 mm so závitovým uzáverom s tesnením s kyselinovzdorného materiálu, ktoré nesmú mať vady v skle ani praskliny;
- Spektrofotometer s možnosťou nastavenie vlnovej dĺžky 600 nm ;
- Kyvety o dĺžke 5 cm ;
- Dávkovacie fľaše na chemikálie
- Odmerné banky na prípravu vzoriek o objeme $100, 250, 500$ a 1000 ml ;
- pipety o objeme $1, 2, 5, 10 \text{ ml}$;

4.2.3 Postup

Kalibrácia- Spekol 11

Zo štandardného zásobného roztoku hydrogénftalátu draselného sa pripravia riedením destilovanou vodou kalibračné roztoky o CHSK_{Cr} 10-800 mg.l^{-1} a spracujú sa mineralizáciou. [14], [15]

Vo firme Colorlak Staré Město, a.s. sa kalibrácia prevádza raz za 12 mesiacov, z nameraných hodnôt sa vypočíta faktor podľa rovnice

$$f = \frac{\sum(A_i - S_l) \cdot \sum X_i}{\sum(A_i - S_l)^2} \quad (1)$$

kde A_i – absorbanca i-teho kalibračného roztoku

S_l – absorbanca slepej vzorky

X_i – CHSK_{Cr} i-teho kalibračného roztoku.

S týmto faktorom sa pracuje do nasledujúcej kalibrácie. Výsledky sú uvedené v Prílohe 2.

Príprava vzorky

Do odmernej banky o objeme 100 ml sa odpipetuje 1 ml vzorky a doplní po rysku destilovanou vodou.

Vlastná mineralizácia

Do skúmavky so závitovým uzáverom sa odpipetuje 2,5 ml vzorky vody (100 krát zriedenej), 1,5 ml oxidačného roztoku a 3,5 ml katalyzátorového roztoku a zmes sa po dôkladnom uzavretí premieša. Skúmavka sa vloží do termokúpeľa a zahrieva sa 2 hodiny pri 150°C (teplota nesmie prekročiť 155°C – vznik pretlaku).

Po dokonalom vychladnutí sa skúmavka otvorí, jej obsah sa zriedi 5 ml destilovanej vody, opäť sa uzavrie a premieša sa prevracaním.

Meria sa absorbanca pri vlnovej dĺžke 600 nm v kyvete o dĺžke 5 cm proti destilovanej vode, zároveň sa rovnaký postup uplatní u slepej vzorky s riediacou vodou. [14], [15]
Keďže sa absorbanca meria u upravenej vzorky, CHSK_{Cr} pôvodnej vzorky sa vypočíta zo vzťahu:

$$\text{CHSK}_{\text{Cr}} = A \cdot X \quad (\text{mg.l}^{-1}) \quad (2)$$

kde A - absorbanca zriedenej vzorky

X - riedenie vzorky, $X = 100$

Výsledky sú uvedené v Prílohe 3.

4.3 Stanovenie BSK₅

4.3.1 Činidlá

- Destilovaná voda k príprave k príprave roztokov a zriedovacej vody;
- Destilovaná voda nasýtená kyslíkom: prevzdušňuje sa po dobu 24hodín;
- Fosforečnanový tlmivý roztok o pH 7,2: 8,5 g KH_2PO_4 , 21,75 g $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 1,7 g NH_4Cl sa rozpustí v asi 500 ml destilovanej vody a doplní sa na 1000 ml;
- Síran horečnatý, roztok: 22,5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sa rozpustí v destilovanej vode a doplní na 1000 ml;
- Chlorid vápenatý, roztok: 27,5 g CaCl_2 sa rozpustí v destilovanej vode a doplní na 1000 ml;
- Chlorid železitý, roztok: 0,25 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sa rozpustí v destilovanej vode a doplní na 1000 ml;
- Zriedovacia voda: k destilovanej vode nasýtenej vzdušným kyslíkom o objeme 1000 ml sa pri teplote 20°C pridá po 1 ml fosforečnanového tlmivého roztoku, roztoku MgSO_4 , roztoku CaCl_2 a roztoku FeCl_3 ; pripravuje sa v deň použitia a kontroluje sa slepým pokusom (viz 1.2.3.1);
- Očkovaná (inokulovaná) zriedovacia voda: tesne pred použitím sa pridá k asi 500 ml zriedovacej vody 10-20 ml inokula, po premiešaní sa doplní vodou na 1000 ml
- Síran manganatý, zrážací roztok: 400 g $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sa rozpustí v destilovanej vode, doplní na 1000 ml a sfiltruje sa papierovým filtrom;
- Hydroxid draselný, jodid draselný, azid sodný, zrážací roztok: 700 g KOH a 150 g KI sa rozpustí v 500 ml destilovanej vody, 10 g NaN_3 sa rozpustí asi v 40 ml destilovanej vody, oba roztoky sa zmiešajú a doplnia na 1000 ml;
- Kyselina sírová, zriedená v objemovom pomere 1:4;

- Tiosíran sodný, odmerný roztok o koncentrácii $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$: 12,4 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 0,2 g Na_2CO_3 sa rozpustí v destilovanej vode a doplní na 1000 ml; 1 ml odpovedá asi 0,4 mg O_2 ;
- Dichroman draselný, štandardný roztok I o koncentrácii $1/24 \text{ mol.l}^{-1}$: 12,2577 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (vopred vysušeného, 2h pri 105°C) sa rozpustí v zriedovacej vode a doplní sa na 1000 ml;
- Dichroman draselný, štandardný roztok II o koncentrácii $1/120 \text{ mol.l}^{-1}$: 200 ml štandardného roztoku $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ I sa doplní riediacou vodou na 1000 ml;
- Škrob, 0,5 %- ný indikátorový roztok: 5 g rozpustného škrobu sa zmieša s 5é ml vriacej destilovanej vody [16], [17];

4.3.2 Prístroje a vybavenie

- Kyslíkové fľaše o objeme cca 300 ml so zabrúsenou zátkou kalibrované na desatiny ml
- Termostat TCH 100, Laboratorní přístroje Praha
- Prevzdušňovacie zariadenie
- Rýchlofiltračné nálevky

4.3.3 Postup

Slepý pokus

Zriedovacou vodou sa naplnia 3 inkubačné kyslíkové fľaše. V jednej sa stanoví obsah rozpusteného kyslíka v deň nasadenia (nultý deň). Ďalšie dve fľaše sa uchovávajú v termostate spolu so vzorkami a rozpustený kyslík sa stanoví v piaty deň.

Príprava vzorky inokula

Zriedovaciu vodu a inokulum zmiešame v pomere 1:1 a naplníme 3 kyslíkové fľaše. V jednej sa stanoví obsah rozpusteného kyslíka v deň nasadenia (nultý deň). Ďalšie dve fľaše sa uchovávajú v termostate spolu so vzorkami a rozpustený kyslík sa stanoví v piaty deň.

Príprava vzorky

Do odmernej banky o objeme 1 l odmeriame 20 ml inokula, podľa predpokladanej BSK_5 určité množstvo vzorky, doplníme na objem 1000 ml a naplníme 3 kyslíkové fľaše. V jednej sa stanoví obsah rozpusteného kyslíka v deň nasadenia (nultý deň). Ďalšie dve

fľaše sa uchovávajú v termostate spolu so vzorkami a rozpustený kyslík sa stanoví v piaty deň.

Inkubácia a stanovenie kyslíka nultý a piaty deň

U všetkých variantov sa prevedie stanovenie rozpusteného kyslíka a zaznamená sa

4.3.4 Výpočet BSK₅

BSK₅ v mg.l⁻¹ sa vypočíta podľa vzorcov:

a) pre neriedenú vzorku:

$$BSK_5' = c_{m0} - c_{m5} \quad (3)$$

b) pre vzorku riedenú zriedňovacou vodou bez inokula:

$$BSK_5'' = \frac{c_{m0} - c_{m5} - BSK_5' \cdot (10^3 - V_v) \cdot 10^{-3}}{V_v \cdot 10^{-3}} \quad (4)$$

c) pre vzorku riedenú inokulovanou zriedňovacou vodou:

$$BSK_5 = \frac{c_{m0} - c_{m5} - BSK_5' \cdot (10^3 - V_v - V_i) \cdot 10^{-3} - BSK_5'' \cdot V_i \cdot 10^3}{V_v \cdot 10^{-3}} \quad (5)$$

kde BSK₅ - päťdenná BSK vzorky (mg.l⁻¹)

BSK₅' - päťdenná BSK zriedňovacej vody (mg.l⁻¹)

BSK₅'' - päťdenná BSK inokula (mg.l⁻¹)

c_{m0} - koncentrácia rozpusteného kyslíka nultý deň (mg.l⁻¹)

c_{m5} - koncentrácia rozpusteného kyslíka piaty deň (mg.l⁻¹)

V_v - objem pôvodnej vzorky v 1 l zriedeného roztoku (ml)

V_i - objem inokula v 1 l zriedeného roztoku (ml) [16], [17].

Výsledky sú uvedené v Prílohe 4.

4.4 Stanovenie rozpusteného kyslíka

4.4.1 Činidlá

- Síran manganatý, zrážací roztok: 400 g $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sa rozpustí v destilovanej vode, doplní na 1000 ml a sfiltruje sa papierovým filtrom;
- Hydroxid draselný, jodid draselný, azid sodný, zrážací roztok: 700 g KOH a 150 g KI sa rozpustí v 500 ml destilovanej vody, 10 g NaN_3 sa rozpustí asi v 40 ml destilovanej vody, oba roztoky sa zmiešajú a doplnia na 1000 ml;
- Kyselina sírová, zriedená v objemovom pomere 1:4;
- Tiosíran sodný, odmerný roztok o koncentrácii $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$: 12,4 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 0,2 g Na_2CO_3 sa rozpustí v destilovanej vode a doplní na 1000 ml; 1 ml odpovedá asi 0,4 mg O_2 ;
- Dichroman draselný, štandardný roztok I o koncentrácii $1/24 \text{ mol.l}^{-1}$: 12,2577 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (vopred vysušeného, 2h pri 105°C) sa rozpustí v zriedovacej vode a doplní sa na 1000 ml;
- Dichroman draselný, štandardný roztok II o koncentrácii $1/120 \text{ mol.l}^{-1}$: 200 ml štandardného roztoku $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ I sa doplní riediacou vodou na 1000 ml;
- Škrob, 0,5 %- ný indikátorový roztok: 5 g rozpustného škrobu sa zmieša s 5é ml vriacej destilovanej vody. [18]

4.4.2 Prístroje a vybavenie

- Delené pipety
- Titračné banky
- Byreta

4.4.3 Postup

Fixácia vzorky

Fixáciu vzorky prevedieme pridaním 2 ml zrážacieho roztoku MnSO_4 (asi 1 cm pod hladinu) a následne sa pridajú rovnakým spôsobom 2 ml zrážacieho roztoku KOH + KI +

NaN₃. Fľaša sa opatrne uzavrie, aby pod zátkou nezostala vzduchová bublina. Hrdlo fľaše sa opláchne pod tečúcou vodou a obsah sa dôkladne premieša prevracaním fľaše.

Spracovanie zafixovanej vzorky

Po dokonalom usadení zrazeniny hydroxidov sa fľaša otvorí a pridá sa pod hladinu 10 ml zriedenej H₂SO₄. Fľašu uzavrieme, opláchneme pod tečúcou vodou a obsah premiešame. Po rozpustení zrazeniny necháme fľašu asi 5 min stáť v tme. Obsah fľaše prelejeme do titračnej banky o objeme 500 ml a destilovanou vodou spláchneme zvyšky z kyslíkovej fľaše i zátky. Titrujeme odmerným roztokom Na₂S₂O₃ do svetložltého sfarbenia, po pridaní 5 ml škrobového indikátora je treba dotitrovať do odfarbenia. [18]

4.4.4 Výpočet

Hmotnostná koncentrácia rozpusteného kyslíka vo vzorke sa vypočíta podľa vzorca:

$$c_m (\text{O}_2) = \frac{V_e \cdot c (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 8000}{V_k - V_\xi} \quad (6)$$

kde $c_m (\text{O}_2)$ – hmotn. koncentrácia rozpusteného kyslíka vo vzorke (mg.l⁻¹)

V_e - spotreba Na₂S₂O₃ (ml)

$c (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ - titračný prepočítavací faktor

- rok 2005: $c (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0485$

rok 2006: $c (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0481$

$V_k - V_\xi$ - objem vzorky, v ktorej bol stanovený obsah kyslíka (ml)

V_k - objem kyslíkovej fľaše (ml)

V_ξ - objem činidiel pridaných do kyslíkovej fľaše, $V_\xi = 4$

Výsledky sú uvedené v Prílohe 4.

4.5 Stanovenie sušiny

4.5.1 Prístroje a vybavenie

- Petriho misky
- Vodný kúpeľ s destilovanou vodou
- Sušiareň s nastaviteľnou teplotou 110°C
- Exikátor
- Laboratórne váhy Sartorius

4.5.2 Postup

Do vopred vyžihanej a zvaženej misky sa odváži alebo odmeria primerané množstvo homogenizovanej vzorky (pevnej alebo suspenzie). Voda sa odparí najskôr na vodnom kúpeli a vzorka sa dosuší v sušiarňi pri 110°C. Po ochladení na laboratórnu teplotu v exikátore sa váži.

4.5.3 Výpočet

Hmotnostná koncentrácia všetkých látok sa vypočíta podľa vzorca:

$$c_m \text{ (VL)} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 10^6}{V_0} \quad (7)$$

kde $c_m \text{ (VL)}$ - koncentrácia (sušina) všetkých látok (mg.l^{-1})

m_1 - hmotnosť misky (g)

m_2 - hmotnosť misky s odparkom (g)

V_0 – pôvodný objem odparovanej vzorky (ml) [19]

Výsledky sú uvedené v Prílohe 5.

5. ÚPRAVA ODPADOVEJ VODY Z APLIKÁCIE VRNH

5.1 JAR- test

5.1.1 Činidlá

- Flokulačné činidlo: Prefloc, 43%- ný síran železitý, $\rho = 1,550 \text{ g.l}^{-1}$
- Hydroxid sodný, koncentrovaný roztok NaOH

5.1.2 Prístroje a vybavenie

- Miešačky
- Delené pipety o objeme 1, 2, 5 a 10 ml
- Kadičky o objeme 1500 ml
- pre stanovenie CHSK_{Cr} :
 - Termokúpeľ s nastaviteľnou teplotou $150 \pm 2^\circ\text{C}$;
 - Skúmavky o priemere 20 mm a výškou 180 mm so závitovým uzáverom s tesnením s kyselinovzdorného materiálu, ktoré nesmú mať vady v skle ani praskliny;
 - Spektrofotometer s možnosťou nastavenie vlnovej dĺžky 600 nm;
 - Kyvety o dĺžke 5 cm;
 - Dávkovacie fľaše na chemikálie
 - Odmerné banky na prípravu vzoriek o objeme 100, 250, 500 a 1000 ml;

5.1.3 Postup

JAR- test

Previedol sa až v roku 2006 len u Preflocu, pretože kyselina octová slúži skôr ako činidlo k úprave pH.

Do kadičiek sa odmeria po 1000 ml odpadovej vody, v ktorej sa prevedie čírenie. Do pripravených nádob sa odmeria flokulačné činidlo, v tomto prípade 0; 0,5; 1; 2; 5 a 10 ml. Spustili sa miešačky a pri 60 – 80 ot.min⁻¹ sa nechá 20 minút miešať. Medzi tým zmeriame pH v pôvodnej vzorke. Po uplynutí danej doby miešania sa kadičky z miešačiek odstavia, nechajú sa 30 minút sedimentovať a potom sa odoberie cca 100 ml vzorky vždy z rovnakej hĺbky reakčnej nádoby. Zmeriame pH a stanovíme spektrofotometricky CHSK_{Cr}.

Než bolo stanovenie stupňa vyčistenia hotové, podľa subjektívneho hodnotenia sa určí vopred optimálna dávka koagulantu, ktorá sa použije pre stanovenie optimálneho pH. Pokus sa pripraví rovnakým spôsobom, len pred prídavkom rovnakého množstva koagulantu do všetkých nádob sa upraví koncentrovaným NaOH pH na hodnoty 6; 7; 7,5; 8 a 9. jednu nádobku sa ponechá bez úpravy, pridá sa koagulant a prevedieme pokus za už opísaných podmienok. [20]

Stanovenie CHSK_{Cr}.

Pripravíme vzorku tak, že do odmernej banky o objeme 100 ml sa odpipetuje 1 ml vzorky a doplní po rysku destilovanou vodou.

Do skúmavky so závitovým uzáverom sa odpipetuje 2,5 ml vzorky vody (100 krát zriedenej), 1,5 ml oxidačného roztoku a 3,5 ml katalyzátorového roztoku a zmes sa po dôkladnom uzavretí premieša. Skúmavka sa vloží do termokúpeľa a zahrieva sa 2 hodiny pri 150°C (teplota nesmie prekročiť 155°C - vznik pretlaku).

Po dokonalom vychladnutí sa skúmavka otvorí, jej obsah sa zriedi 5 ml destilovanej vody, opäť sa uzavrie a premieša sa prevracaním.

Meria sa absorbancia pri vlnovej dĺžke 600 nm v kyvete o dĺžke 5 cm proti destilovanej vode, zároveň sa rovnaký postup uplatní u slepej vzorky s riediacou vodou. Namerané hodnoty sú uvedené v Prílohe 8 [14], [15].

5.2 Vlastná koagulácia

5.2.1 Činidlá

- Činidlo I: kyselina octová: 99% CH₃COOH, $\rho = 1,0524 \text{ g.l}^{-1}$
- Činidlo II: Prefloc, 43%- ný síran železitý, $\rho = 1,550 \text{ g.l}^{-1}$

5.2.2 Prístroje a vybavenie

- Kadičky
- Pipety
- Miešačky

5.2.3 Postup

Rok 2005

K dvom vzorkám odpadovej vody o objeme 500 ml sa v jednom prípade pridá cca 50 ml CH₃COOH a v druhom cca 10 ml Preflocu. Spustia sa miešačky a pri 60 – 80 ot.min⁻¹ sa nechá 20 min miešať. Po uplynutí tejto doby sa miešačky zastavia a kadičky sa z miešačky odstavajú. Nechá sa 30 min sedimentovať a potom sa odoberie cca 100 ml vzorky vždy z rovnakej hĺbky nádoby. Takto sa postupuje u desiatich vzoriek vedľa seba. Zmeria sa pH a zaznamená do tabuľky.

Rok 2006

Na základe JAR- testu sa k dvom vzorkám odpadovej vody o objeme 500 ml v jednom prípade pridá cca 10 ml CH₃COOH a v druhom cca 5 ml Preflocu. Spustia sa miešačky a pri 60 – 80 ot.min⁻¹ sa nechá 20 min miešať. Po uplynutí tejto doby sa miešačky zastavia a kadičky sa z miešačky odstavajú. Nechá sa 30 min sedimentovať a potom sa odoberie cca 100 ml vzorky vždy z rovnakej hĺbky nádoby. Postup sa prevedie u troch vzoriek vedľa seba. Zmeria sa pH a zaznamená do tabuľky, viz. Príloha 6.

5.3 Neutralizácia

5.3.1 Činidlá

- Uhličitan vápenatý, CaCO_3

5.3.2 Prístroje a vybavenie

- Miešačky

- Laboratórne váhy Sartorius

5.3.3 Postup

K oboom vzorkám sa pridalo v prvom prípade cca 40 g, v druhom prípade cca 4 g CaCO_3 tak, aby sa pH po pridaní pohybovalo v neutrálnej oblasti. Množstvo CaCO_3 a konečné pH sú uvedené v Prílohe 7.

6. STANOVENIE UKAZATEĽOV ZNEČISTENIA V UPRAVENEJ ODPADOVEJ VODE

6.1 Stanovenie pH

Vis kap. 4.1, výsledky sú uvedené v Prílohe 9.

6.2 Stanovenie CHSK_{Cr}

Vis kap. 4.2, výsledky sú uvedené v Prílohe 10.

6.3 Stanovenie BSK₅ a rozpusteného kyslíka

Vis kap. 4.3 a 4.4, výsledky sú uvedené v Prílohe 11.

6.4 Stanovenie sušiny

Vis kap 4.5, výsledky sú uvedené v Prílohe 12.

DISKUSIA VÝSLEDKOV

7. STANOVENIE VSTUPNÝCH HODNOT

pH

- rok 2005: $8,39 \pm 0,26$
- rok 2006: $6,36 \pm 0,09$

CHSK_{Cr}

- rok 2005: $127750 \pm 8480 \text{ mg.l}^{-1}$
- rok 2006: $61467 \pm 392 \text{ mg.l}^{-1}$

BSK₅

- rok 2005: $19660 \pm 1900 \text{ mg.l}^{-1}$
- rok 2006: —————

sušina

- rok 2005: $67940 \pm 4600 \text{ mg.l}^{-1}$
- rok 2006: $48130 \pm 160 \text{ mg.l}^{-1}$

Z vyššie uvedeného je zrejmé, že v roku 2005 boli hodnoty CHSK_{Cr} asi dvojnásobne vyššie ako v roku 2006, čo sa prejavilo aj vyššími hodnotami pH a sušiny- Príloha 1,5.

Toto je spôsobené tým, že prísun znečistenej vody nemá konštantnú hodnotu znečistenia ale tieto sa rozchádzajú i v stovkách percent.

Bohužiaľ, z kapacitných dôvodov nebolo možné v roku 2006 stanoviť BSK₅ a preto nie je možné hodnoty porovnať.

8. ÚPRAVA ODPADOVEJ VODY

8.1 JAR- test

Tento test bol použitý až v roku 2006. Určil optimálnu dávku koagulantu- Preflocu v množstve 10 ml na 1 liter odpadovej vody a ako optimálne pH stanovil hodnotu 8.

V roku 2006 sa pri úprave vody bral zreteľ na výsledok JAR- testu, čo sa týka optimálnej dávky koagulantu, avšak dodržať optimálneho pH nešlo z dôvodu nutnosti vychýliť pH do kyslej oblasti kvôli dokonalejšej sedimentácii.

8.2 Vlastná koagulácia

Rok 2005

Množstvo flokulantov bolo volené tak, aby došlo k vychýleniu pH upravovanej vody do kyslej oblasti a to z dôvodu lepšej sedimentácie.

V prílohe 6 je vidieť, že k tomuto postačí 10 krát menšia dávka Preflocu ako kyseliny octovej.

Rok 2006

Na základe prevedeného JAR- testu sa použilo 10 ml na úpravu 1 l odpadovej vody, čo spôsobilo vychýlenie pH upravovanej vzorky odpadovej vody na hodnotu cca 2. Na vychýlenie pH na približne rovnakú hodnotu u druhej vzorky bolo nutné použiť cca 20 ml kys. octovej.

9. STANOVENIE VÝSTUPNÝCH HODNOT

9.1 Prehľad stanovených hodnôt

pH

- rok 2005 - CH₃COOH: 5,31 ± 0,17
 - Prefloc: 6,30 ± 0,11
- rok 2006 - CH₃COOH: 6,34 ± 0,17
 - Prefloc: 8,10 ± 0,08

CHSK_{Cr}

- rok 2005 - CH₃COOH: 19871 ± 504 mg.l⁻¹
 - Prefloc: 9678 ± 402 mg.l⁻¹
- rok 2006 - CH₃COOH: 36770 ± 601 mg.l⁻¹
 - Prefloc: 17740 ± 500 mg.l⁻¹

BSK₅

- rok 2005 - CH₃COOH: 12420 ± 475 mg.l⁻¹
 - Prefloc: 7680 ± 376 mg.l⁻¹
- rok 2006 - CH₃COOH: 16567 ± 873 mg.l⁻¹
 - Prefloc: 10533 ± 818 mg.l⁻¹

sušina

- rok 2005 - CH₃COOH: 42567 ± 1152 mg.l⁻¹
 - Prefloc: 4269 ± 366 mg.l⁻¹
- rok 2006 - CH₃COOH: 22520 ± 539 mg.l⁻¹
 - Prefloc: 7850 ± 0 225 mg.l⁻¹

Vyššie uvedené hodnoty ukazujú, že použitím Preflocu sa dosiahli o mnoho lepšie výsledky ako pri použití CH_3COOH . Taktiež je zrejmé, že napriek vyšším hodnotám ukazateľov znečistenia v roku 2005 proti roku 2006 pred vstupom do čistiaceho procesu, technologickým postupom použitým v roku 2005 boli dosiahnuté lepšie výsledky. Toto poukazuje na vyšší obsah anorganických zlúčenín v roku 2005

9.2 Vyhodnotenie z hľadiska prípustných limitov pre vypúšťanie do povrchových vôd

9.2.1 Prípustné hodnoty znečistenia pre vypúšťanie odpadových vôd

Príloha č. 1 k nariadeniu vlády č. 61/2003 Sb.:

pH- 6-9

CHSK_{cr}- 300 (mg.l^{-1})

BSK₅ – 30 (mg.l^{-1})

9.2.2 Porovnanie limitných a nameraných hodnôt

Čo sa pH týka, limitné sú hodnoty 6-9. Namerané hodnoty poukazujú na to, že toto kritérium nie je splnené len u vzoriek upravených v roku 2005 kyselinou octovou. Na znečistenie poukazujú ďalšie faktory.

U hodnôt CHSK_{cr} je to podstatne horšie, pretože hodnoty mnou stanovené sú cca 30-60 vyššie ako povoľuje nariadenie.

Limit pre BSK₅ je prísnejší a taktiež nie je splnený, ba dokonca namerané hodnoty sú proti limitu cca 250- 500 krát vyššie.

Nariadenie síce limit pre sušinu neudáva, ale táto poukazuje na vysoké znečistenie.

Dá sa predpokladať, že vysoké hodnoty sušiny poukazujú na únik značného nezachyteného množstva akrylátového spojiva do predčistenej vody.

ZÁVER

Cieľom práce nebola optimalizácia technológie čistenia na ČOV, ale poukázať na dosiaľ zanedbávanú skutočnosť, že použitím bežne používanej metódy k úprave odpadových vôd z aplikácie VRNH nedochádza k dokonalému odstráneniu akrylátového spojiva, ale toto uniká do prečistenej vody.

Výsledky laboratórneho merania skutočne potvrdili nedostatky tejto metódy. Hodnoty ukazateľov znečistenia takto upravených odpadových vôd boli vysoko nad limit a teda nie je možné ich bez ďalšej úpravy vypúšťať do recipientu alebo kanalizácie. Pred ich vypustením je nutné riediť ich úžitkovou vodou v príslušnom pomere.

V praxi často dochádza k ešte horším výsledkom, preto by sa malo sústrediť na samotnú problematiku analýzy spojív v odpadových vodách, čo by mohlo byť predmetom ďalších prác.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY A ZDROJOV:

- [1] Bogatyrev, O., Kerényi, P., Nanáčkova- Zekeová, Z. (1968). Zneškodňovanie a využitie odpadových vôd chemického priemyslu I. SVTL Bratislava.

- [2] Tölgyessy, J., Piatrik, M., Tölgyessy, P., (1989). Ochrana prostredia v priemysle. Alfa, Bratislava.

- [3] Kupec, J., . Technologie odpadních vod. VUT Brno

- [4] Dolejš, P., (1996). Příručka pro čištění a úpravu vod. KEMOFLOK, Přerov.

- [5] Príloha č. 1 k nariadeniu vlády č. 61/2003 Sb.

- [6] Štrumhaus, Z., Hořejš, V., (1965). Nátery od A do Z. SVTL Bratislava.

- [7] www.szu.cz/chzp/voda/pdf/demivoda.pdf. 24.1.2005, 14:05

- [8] <http://actamont.tuke.sk/pdf/2001/n5/2corej.pdf> . 24.1.2005, 14:22

- [9] Bezpečnostní list, podle 91/155/EEC, harmonizovaného MSDS, TDMA, Nařízení vlády č. 25/99 Sb. A Vyhlášky MPO č. 27/99 Sb. Titanová běloba PRETIOX

- [10] Sborník přednášek z kursu obsluhovatелů čistících a neutralizačních stanic (1976).
- [11] Bolk, O., Wasserlack- Recycling aus Sicht des Anlagenherstellers;
Branchentelegramm 10/93.
- [12] Göldner, W., Polymers Paint Colour Journal 3/93; A completely recyclable water-borne paint system
- [13] ČSN 83 0520 Chemický a fyzikální rozbor povrchové vody,
Část 4: Stanovení pH
- [14] ČSN 83 0530 Chemický a fyzikální rozbor povrchové vody,
Část 29: Stanovení oxidovatelnosti
- [15] ČSN 83 0540 Chemický a fyzikální rozbor povrchové vody,
Část 8: Stanovení oxidovatelnosti, CHSK_{Cr}
- [16] ČSN EN 1899-2 - Kontrola akosti vody
- [17] ČSN 75 7517 Kontrola akosti odpadových vod
- [18] ČSN 83 0530 Chemický a fyzikální rozbor povrchové vody,
Část 11: Stanovení rozpustěného kyslíka

- [19] ČSN 83 0530 Chemický a fyzikální rozbor povrchové vody,
Část 3: Stanovení všech látek
- [20] Kupec, J., (1998). Cvičení z technologie odpadních vod, Ediční středisko
Fakulty technologické

ZOZNAM POUŽITÝCH ZNAČIEK A SYMBOLOV

A – absorbanca

apod. – a podobne

atď. – a tak ďalej

BSK₅ – biochemická spotreba kyslíka

CHSK_{Cr} – chemická spotreba kyslíka

ČOV – čistička odpadových vôd

ČSN – české štátne normy

EN – európske normy

JAR-test – koagulačný test, k stanoveniu optimálnych podmienok koagulácie

napr. – napríklad

Obr. – obrázok

príp. – prípadne

Tab. – tabuľka

tzv. – takzvaný

VRNH – vodouriediteľná náterová hmota

ZOZNAM PRÍLOH

- PRÍLOHA 1** Hodnoty pH surovej odpadovej vody
- PRÍLOHA 2** Kalibrácia- Spekol 11
- PRÍLOHA 3** Hodnoty CHSK surovej odpadovej vody
- PRÍLOHA 4** Hodnoty BSK surovej odpadovej vody
- PRÍLOHA 5** Hodnoty sušiny surovej odpadovej vody
- PRÍLOHA 6** Koagulácia- pH a množstvo koagulantov
- PRÍLOHA 7** Neutralizácia- pH a množstvo uhličitanu vápenatého
- PRÍLOHA 8** JAR- test
- PRÍLOHA 9** Hodnoty pH v upravenej odpadovej vode
- PRÍLOHA 10** Hodnoty CHSK_{Cr} upravenej odpadovej vode
- PRÍLOHA 11** Hodnoty BSK₅ upravenej odpadovej vode
- PRÍLOHA 12** Hodnoty sušiny upravenej odpadovej vode

PRÍLOHA 1

Tab. II: Hodnoty pH u vzoriek odpadovej vody, rok 2005

vz	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	8,4	8,6	7,9	8,7	8,3	8,4	8,8	8,0	8,3	8,5

Tab. III: Hodnoty pH u vzoriek odpadovej vody, rok 2006

vz	1	2	3
pH	6,3	6,5	6,3

PRÍLOHA 2

Tab. IV: Kalibrácia- Spekol 11, rok 2005

Vzorka	V _{KHF} (ml)	A	A _i - SI	X _i	(A _i - SI) ²
sl.p.	-	0,007	-	-	-
1	1	0,021	0,014	10	0,000196
2	5	0,070	0,063	50	0,003969
3	10	0,158	0,151	100	0,022801
4	20	0,206	0,199	200	0,039601
5	30	0,318	0,311	300	0,096721
6	40	0,446	0,439	400	0,192721
7	50	0,484	0,477	500	0,227529
8	60	0,583	0,576	600	0,331776
9	70	0,668	0,661	700	0,436921
10	80	0,750	0,743	800	0,552049

$$f = \Sigma(A_i - SI) \cdot \Sigma X_i / \Sigma(A_i - SI)^2 = 1968,29 / 1,904284 = 1033,63 = 1034$$

Tab. V: Kalibrácia- Spekol 11, rok 2006

Vzorka	V _{KHF} (ml)	A	A _i - SI	X _i	(A _i - SI) ²
sl.p.	-	0,004	-	-	-
1	1	0,009	0,005	10	0,000025
2	5	0,056	0,052	50	0,002704
3	10	0,120	0,116	100	0,013456
4	20	0,180	0,176	200	0,030976
5	30	0,282	0,278	300	0,077284
6	40	0,389	0,358	400	0,148225
7	50	0,476	0,472	500	0,222784
8	60	0,568	0,564	600	0,318096
9	70	0,656	0,652	700	0,425104
10	80	0,739	0,735	800	0,540225

$$f = \Sigma(A_i - SI) \cdot \Sigma X_i / \Sigma(A_i - SI)^2 = 1905,65 / 1,778879 = 1071,26 = 1071$$

PRÍLOHA 3

Tab. VI: Hodnoty $CHSK_{Cr}$ u vzoriek odpadovej vody, rok 2005

Vzorka	A ₁	A ₂	A	$CHSK_{Cr}$ (mg.l ⁻¹)
1	1276	1284	1280	128000
2	1350	1354	1352	135200
3	1120	1114	1117	111700
4	1365	1371	1368	136800
5	1276	1272	1274	127400
6	1295	1293	1294	129400
7	1385	1381	1383	138300
8	1135	1135	1135	113500
9	1270	1268	1269	126900
10	1300	1306	1303	130300

Tab. VII: Hodnoty $CHSK_{Cr}$ u vzoriek odpadovej vody, rok 2006

Vzorka	A ₁	A ₂	A	$CHSK_{Cr}$ (mg.l ⁻¹)
1	628	600	614	61400
2	599	619	609	60900
3	587	635	611	61100

PRÍLOHA 4

Tab. VIII: Hodnoty BSK₅ u vzoriek odpadovej vody, rok 2005

vzorka	deň	V _k (ml)	V _e (ml)	c _m (O ₂) (mg.l ⁻¹)	c _m (O ₂) _{pr} (mg.l ⁻¹)	BSK ₅ (mg.l ⁻¹)
riediaca voda	0	301,4	6,4	8,37	8,37	0,06
riediaca voda	5	300,5	6,3	8,25	8,29	
riediaca voda	5	302,5	6,4	8,32		
Inokulum 500 ml	0	301,5	5,9	8,17	8,17	2,74
Inokulum 500 ml	5	301,1	4,85	6,33	6,31	
Inokulum 500 ml	5	300,9	4,8	6,28		
vz 1 0,1 ml inokulum 20 ml	0	300,8	6,1	7,97	7,97	20300
vz 1 0,1 ml inokulum 20 ml	5	301,2	4,65	6,07	5,88	
vz 1 0,1 ml inokulum 20 ml	5	300,9	4,35	5,68		
vz 2 0,1 ml inokulum 20 ml	0	301,4	6,25	8,15	8,15	21600
vz 2 0,1 ml inokulum 20 ml	5	301,8	4,5	5,86	5,93	
vz 2 0,1 ml inokulum 20 ml	5	301,1	4,6	6,0		
vz 3 0,1 ml inokulum 20 ml	0	303,4	6,4	8,29	8,29	17400
vz 3 0,1 ml inokulum 20 ml	5	300,5	4,9	6,41	6,49	
vz 3 0,1 ml inokulum 20 ml	5	301,9	4,9	6,38		
vz 4 0,1 ml inokulum 20 ml	0	303,1	6,35	8,23	8,23	22100
vz 4 0,1 ml inokulum 20 ml	5	302,4	4,55	5,91	6,08	
vz 4 0,1 ml inokulum 20 ml	5	302,7	4,80	6,24		
vz 5 0,1 ml inokulum 20 ml	0	301,5	6,20	8,09	8,09	20200
vz 5 0,1 ml inokulum 20 ml	5	301,8	4,75	6,19	6,01	
vz 5 0,1 ml inokulum 20 ml	5	300,9	4,45	5,82		

vzorka	deň	V _k (ml)	V _e (ml)	c _m (O ₂) (mg.l ⁻¹)	c _m (O ₂) _{pr} (mg.l ⁻¹)	BSK ₅ (mg.l ⁻¹)
vz 6 0,1 ml inokulum 20 ml	0	300,8	6,05	7,91	7,91	21500
vz 6 0,1 ml inokulum 20 ml	5	302,3	4,50	5,85	5,73	
vz 6 0,1 ml inokulum 20 ml	5	301,4	4,25	5,54		
vz 7 0,1 ml inokulum 20 ml	0	303,1	6,35	8,30	8,23	23000
vz 7 0,1 ml inokulum 20 ml	5	303,4	4,75	6,15	5,87	
vz 7 0,1 ml inokulum 20 ml	5	302,8	4,30	5,58		
vz 8 0,1 ml inokulum 20 ml	0	300,9	6,20	8,17	8,17	18600
vz 8 0,1 ml inokulum 20 ml	5	302,0	4,90	6,38	6,25	
vz 8 0,1 ml inokulum 20 ml	5	302,4	4,70	6,11		
vz 9 0,1 ml inokulum 20 ml	0	302,5	6,35	8,25	8,25	20500
vz 9 0,1 ml inokulum 20 ml	5	303,5	4,85	6,28	6,14	
vz 9 0,1 ml inokulum 20 ml	5	301,8	4,60	6,00		
vz 10 0,1 ml inokulum 20 ml	0	303,1	6,30	8,17	8,17	21400
vz 10 0,1 ml inokulum 20 ml	5	302,0	4,75	6,18	5,97	
vz 10 0,1 ml inokulum 20 ml	5	300,8	4,40	5,75		

PRÍLOHA 5

Tab. IX: Hodnoty sušiny u odpadovej vody, rok 2005

Vzorka	V ₀ (ml)	m ₁ (g)	m ₂ (g)	sušina (mg.l ⁻¹)
1	10	23,8620	24,5482	68620
2	10	24,4074	25,1189	71150
3	10	23,4272	24,0153	58820
4	10	23,2652	23,9855	72030
5	10	24,0901	24,7732	68310
6	10	23,9843	24,6781	69380
7	10	24,2776	25,0102	73260
8	10	24,7746	25,3724	59780
9	10	23,9308	24,6113	68050
10	10	23,1992	23,9898	69970

Tab. X: Hodnoty sušiny u odpadovej vody, rok 2006

Vzorka	V ₀ (ml)	m ₁ (g)	m ₂ (g)	sušina (mg.l ⁻¹)
1	10	24,5268	25,0102	48520
2	10	23,5366	24,0150	47840
3	10	23,3966	23,8769	48030

PRÍLOHA 6

Tab. XI: Hodnoty pH u vzoriek odpadovej vody po pridaní činidiel a množstvo činidiel, rok 2005

vzorka		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	pH	2,3	2,2	1,8	2,3	1,9	2,2	2,0	2,2	2,0	2,3
	V (ml)	50,0	52,5	48,9	53,2	49,8	50,6	54,3	49,7	49,6	51,1
II	pH	2,2	2,2	2,1	2,1	2,0	2,1	2,1	2,0	1,9	2,0
	V (ml)	10,0	11,8	9,7	12,1	9,5	9,7	12,1	9,9	9,4	10,1

kde I - 99% CH₃COOH, $\rho = 1,0524 \text{ g.l}^{-1}$

II - Prefloc, 43%- ný síran železitý, $\rho = 1,550 \text{ g.l}^{-1}$

Tab. XII: Hodnoty pH u vzoriek odpadovej vody po pridaní činidiel a množstvo činidiel, rok 2006

Vzorka		1	2	3
I	pH	2,8	2,9	2,9
	V (ml)	10,1	9,9	10,0
II	pH	2,4	2,6	2,4
	V (ml)	5,2	5,0	5,2

PRÍLOHA 7

Tab. XIII: Hodnoty pH u vzoriek odpadovej vody po pridaní CaCO_3 a množstvo CaCO_3 , rok 2005

Vzorka		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	pH	5,0	5,3	5,5	5,3	5,4	5,2	5,2	5,5	5,1	5,6
	m (g)	40,1	42,2	39,7	42,6	39,8	40,4	43,1	40,4	39,7	40,8
II	pH	6,1	6,2	6,3	6,3	6,4	6,3	6,2	6,5	6,3	6,4
	m (g)	4,21	4,25	4,16	4,34	4,19	4,22	4,35	4,21	4,14	4,17

Tab. XIV: Hodnoty pH u vzoriek odpadovej vody po pridaní CaCO_3 a množstvo CaCO_3 , rok 2006

Vzorka		1	2	3
I	pH	6,5	6,4	6,4
	m (g)	42,3	38,9	41,1
II	pH	8,2	8,1	8,0
	m (g)	4,53	4,38	4,43

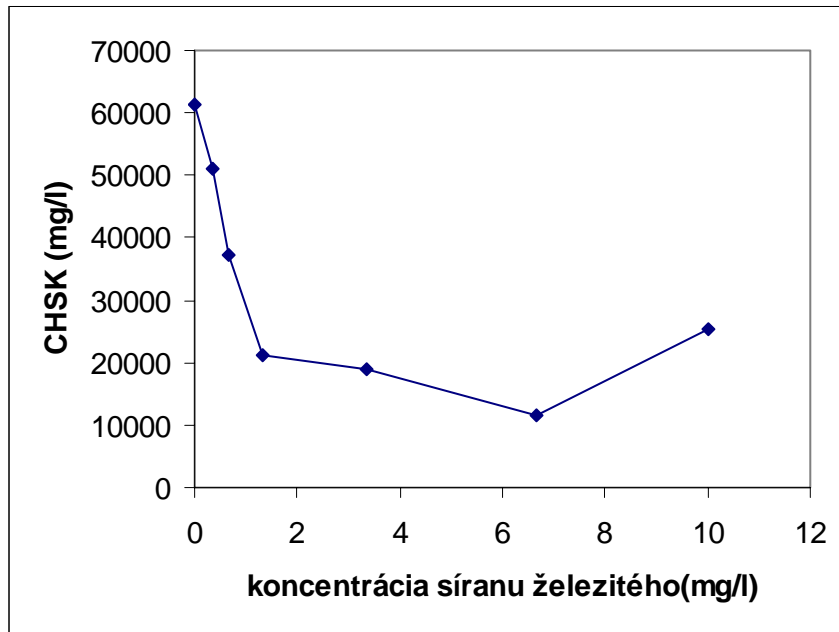
PRÍLOHA 8

Tab.XV: JAR- test, stanovení optimální dávky flokulačního činidla

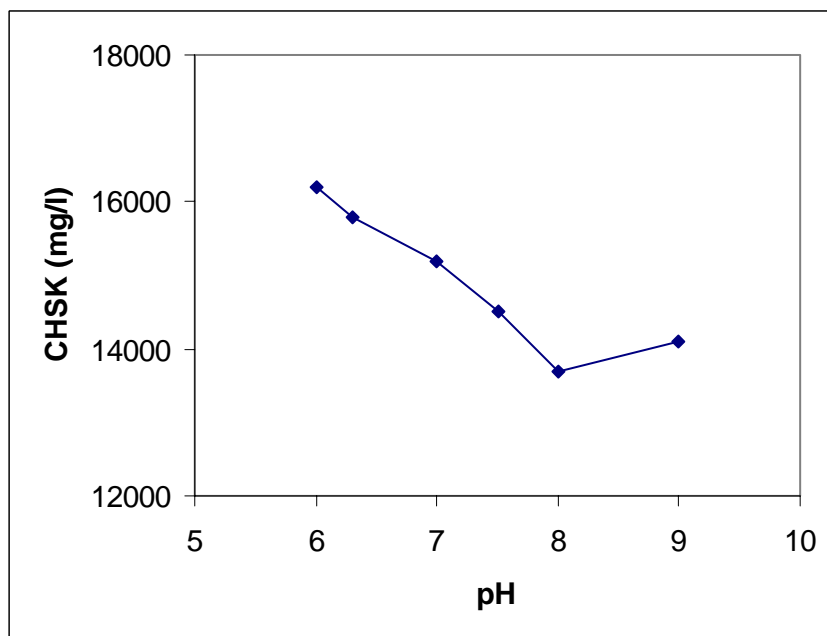
vzorka	V_{Prefloc} (ml)	C_{Prefloc} (mg.l ⁻¹)	pH	A ₁	A ₂	A	CHSK _{Cr} (mg.l ⁻¹)
bez úpr.	0	0	6,3	600	628	614	61400
2	0,5	0,333	4,9	538	480	509	50900
3	1	0,667	4,0	367	381	374	37400
4	2	1,333	2,8	235	189	212	21200
5	5	3,333	2,5	204	176	190	19000
6	10	6,665	2,2	101	129	115	11500
7	15	9,998	2,1	275	231	253	25300

Tab. XVI: JAR- test, stanovenie optimálnej hodnoty pH

vzorka	V_{Prefloc} (ml)	C_{Prefloc} (mg.l ⁻¹)	pH	A ₁	A ₂	A	CHSK _{Cr} (mg.l ⁻¹)
bez úpr.	10	6,665	6,3	157	159	158	15800
2	10	6,665	6,0	160	164	162	16200
3	10	6,665	7,0	156	148	152	15200
4	10	6,665	7,5	140	150	145	14500
5	10	6,665	8,0	139	135	137	13700
6	10	6,665	9,0	145	137	141	14100



Obr.I: JAR- test, stanovenie optimálnej dávky flokulačného činidla



Obr.II: JAR- test, stanovenie optimálneho pH

PRÍLOHA 9

Tab. XVII: Hodnoty pH u vzoriek upravenej odpadovej vody, rok 2005

vz	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	5,0	5,3	5,5	5,3	5,4	5,2	5,2	5,5	5,1	5,6
II	6,1	6,2	6,3	6,3	6,4	6,3	6,2	6,5	6,3	6,4

Tab. XVIII: Hodnoty pH u vzoriek upravenej odpadovej vody, rok 2006

vz	1	2	3
I	6,5	6,4	6,4
II	8,2	8,1	8,0

PRÍLOHA 10

Tab. XIX: Hodnoty $CHSK_{Cr}$ u odpadovej vody upravenej CH_3COOH , rok 2005

Vzorka	A ₁	A ₂	A	$CHSK_{Cr}$ (mg.l ⁻¹)
1	191,0	205,0	1980	19800
2	195,0	210,4	2027	20270
3	202,0	179,0	1905	19050
4	208,6	197,6	2031	20310
5	190,8	204,2	1975	19750
6	204,8	195,4	2001	20010
7	198,2	212,4	2053	20530
8	200,2	185,4	1928	19280
9	188,6	202,8	1957	19570
10	193,0	209,8	2014	20140

Tab. XX: Hodnoty $CHSK_{Cr}$ u odpadovej vody upravenej Preflocom, rok 2005

Vzorka	A ₁	A ₂	A	$CHSK_{Cr}$ (mg.l ⁻¹)
1	105,5	88,9	97,2	9720
2	104,8	95,4	100,1	10010
3	79,8	99,8	89,8	8980
4	106,4	96,2	101,3	10130
5	85,9	103,5	94,7	9470
6	112,4	84,6	98,5	9850
7	91,3	114,3	102,8	10280
8	94,8	87,4	91,1	9110
9	101,6	84,6	93,1	9310
10	89,7	108,7	99,2	9920

Tab. XXI: Hodnoty $CHSK_{Cr}$ u odpadovej vody upravenej CH_3COOH , rok 2006

Vzorka	A ₁	A ₂	A	$CHSK_{Cr}$ (mg.l ⁻¹)
1	380,6	358,4	369,5	36950
2	366,4	342,8	354,6	35460
3	372,7	349,7	361,2	36120

Tab. XXII: Hodnoty $CHSK_{Cr}$ u odpadovej vody upravenej Preflocom, rok 2006

Vzorka	A ₁	A ₂	A	$CHSK_{Cr}$ (mg.l ⁻¹)
1	189,9	174,7	182,3	18230
2	178,7	162,3	170,5	17050
3	167,2	191,6	179,4	17940

PRÍLOHA 11

Tab. XXIII: Hodnoty BSK₅ u odpadovej vody upravenej CH₃COOH, rok 2005

Vzorka	deň	V _k (ml)	V _e (ml)	c _m (O ₂) (mg.l ⁻¹)	c _m (O ₂) _{pr} (mg.l ⁻¹)	BSK ₅ (mg.l ⁻¹)
riediaca voda	0	301,4	6,40	8,37	8,37	0,06
riediaca voda	5	300,5	6,30	8,25	8,29	
riediaca voda	5	302,5	6,40	8,32		
Inokulum 500 ml	0	301,5	5,90	8,17	8,17	2,74
Inokulum 500 ml	5	301,1	4,85	6,33	6,31	
Inokulum 500 ml	5	300,9	4,80	6,28		
vz 1 0,1 ml inokulum 20 ml	0	301,4	6,45	8,41	8,41	12500
vz 1 0,1 ml inokulum 20 ml	5	300,5	5,35	7,00	7,10	
vz 1 0,1 ml inokulum 20 ml	5	300,9	5,50	7,19		
vz 2 0,1 ml inokulum 20 ml	0	301,3	6,35	8,29	8,29	13000
vz 2 0,1 ml inokulum 20 ml	5	303,2	5,30	6,87	6,93	
vz 2 0,1 ml inokulum 20 ml	5	303,7	5,40	6,99		
vz 3 0,1 ml inokulum 20 ml	0	301,1	6,30	8,23	8,23	11700
vz 3 0,1 ml inokulum 20 ml	5	302,4	5,45	7,08	7,00	
vz 3 0,1 ml inokulum 20 ml	5	304,1	5,35	6,91		
vz 4 0,1 ml inokulum 20 ml	0	300,9	6,25	8,17	8,17	13200
vz 4 0,1 ml inokulum 20 ml	5	302,7	5,30	6,88	6,79	
vz 4 0,1 ml inokulum 20 ml	5	302,1	5,15	6,70		
vz 5 0,1 ml inokulum 20 ml	0	302,5	6,40	8,32	8,32	12300
vz 5 0,1 ml inokulum 20 ml	5	303,1	5,50	7,13	7,03	
vz 5 0,1 ml inokulum 20 ml	5	300,8	5,30	6,92		

Vzorka	deň	V _k (ml)	V _e (ml)	c _m (O ₂) (mg.l ⁻¹)	c _m (O ₂) _{pr} (mg.l ⁻¹)	BSK ₅ (mg.l ⁻¹)
vz 6 0,1 ml inokulum 20 ml	0	302,4	6,40	8,32	8,32	12500
vz 6 0,1 ml inokulum 20 ml	5	301,8	5,50	7,17	7,01	
vz 6 0,1 ml inokulum 20 ml	5	304,1	5,30	6,85		
vz 7 0,1 ml inokulum 20 ml	0	300,9	6,30	8,23	8,23	12600
vz 7 0,1 ml inokulum 20 ml	5	301,1	5,25	6,86	6,91	
vz 7 0,1 ml inokulum 20 ml	5	305,2	5,40	6,96		
vz 8 0,1 ml inokulum 20 ml	0	301,4	6,20	8,09	8,09	11800
vz 8 0,1 ml inokulum 20 ml	5	300,5	5,15	6,74	6,85	
vz 8 0,1 ml inokulum 20 ml	5	302,5	5,35	6,95		
vz 9 0,1 ml inokulum 20 ml	0	302,3	6,25	8,13	8,13	11900
vz 9 0,1 ml inokulum 20 ml	5	303,1	5,45	7,07	6,88	
vz 9 0,1 ml inokulum 20 ml	5	302,7	5,15	6,69		
vz 10 0,1 ml inokulum 20 ml	0	300,8	6,25	8,17	8,17	12700
vz 10 0,1 ml inokulum 20 ml	5	302,0	5,10	6,64	6,84	
vz 10 0,1 ml inokulum 20 ml	5	304,3	5,40	7,04		

Tab. XXIV: Hodnoty BSK₅ u odpadovej vody upravenej Preflocom, rok 2005

vzorka	deň	V _k (ml)	V _e (ml)	c _m (O ₂) (mg.l ⁻¹)	c _m (O ₂) _{pr} (mg.l ⁻¹)	BSK ₅ (mg.l ⁻¹)
riediaca voda	0	301,4	6,40	8,37	8,37	0,06
riediaca voda	5	300,5	6,30	8,25	8,29	
riediaca voda	5	302,5	6,40	8,32		
Inokulum 500 ml	0	301,5	5,90	8,17	8,17	2,74
Inokulum 500 ml	5	301,1	4,85	6,33	6,31	
Inokulum 500 ml	5	300,9	4,80	6,28		
vz 1 0,1 ml inokulum 20 ml	0	302,7	6,35	8,18	8,18	7700
vz 1 0,1 ml inokulum 20 ml	5	303,4	5,75	7,45	7,35	
vz 1 0,1 ml inokulum 20 ml	5	303,4	5,60	7,25		
vz 2 0,1 ml inokulum 20 ml	0	300,5	6,20	8,11	8,11	7900
vz 2 0,1 ml inokulum 20 ml	5	301,9	5,50	7,16	7,26	
vz 2 0,1 ml inokulum 20 ml	5	301,8	5,65	7,36		
vz 3 0,1 ml inokulum 20 ml	0	301,8	6,25	8,14	8,14	7500
vz 3 0,1 ml inokulum 20 ml	5	305,7	5,80	7,46	7,33	
vz 3 0,1 ml inokulum 20 ml	5	305,6	5,60	7,20		
vz 4 0,1 ml inokulum 20 ml	0	303,4	6,45	8,36	8,36	8200
vz 4 0,1 ml inokulum 20 ml	5	300,8	5,65	7,39	7,48	
vz 4 0,1 ml inokulum 20 ml	5	301,7	5,80	7,55		
vz 5 0,1 ml inokulum 20 ml	0	302,6	6,20	8,06	8,06	7100
vz 5 0,1 ml inokulum 20 ml	5	304,7	5,75	7,42	7,29	
vz 5 0,1 ml inokulum 20 ml	5	302,5	5,50	7,15		

vzorka	deň	V _k (ml)	V _e (ml)	c _m (O ₂) (mg.l ⁻¹)	c _m (O ₂) _{pr} (mg.l ⁻¹)	BSK ₅ (mg.l ⁻¹)
vz 6 0,1 ml inokulum 20 ml	0	303,5	6,35	8,23	8,23	7800
vz 6 0,1 ml inokulum 20 ml	5	302,8	5,80	7,53	7,39	
vz 6 0,1 ml inokulum 20 ml	5	301,6	5,55	7,24		
vz 7 0,1 ml inokulum 20 ml	0	302,7	6,40	8,31	8,31	8000
vz 7 0,1 ml inokulum 20 ml	5	301,6	5,75	7,50	7,45	
vz 7 0,1 ml inokulum 20 ml	5	300,8	5,65	7,39		
vz 8 0,1 ml inokulum 20 ml	0	301,4	6,25	8,15	8,15	7300
vz 8 0,1 ml inokulum 20 ml	5	302,8	5,75	7,47	7,36	
vz 8 0,1 ml inokulum 20 ml	5	302,3	5,65	7,24		
vz 9 0,1 ml inokulum 20 ml	0	301,8	6,40	8,34	8,34	7400
vz 9 0,1 ml inokulum 20 ml	5	300,9	5,85	7,64	7,54	
vz 9 0,1 ml inokulum 20 ml	5	303,8	5,75	7,44		
vz 10 0,1 ml inokulum 20 ml	0	302,5	6,35	8,25	8,25	7900
vz 10 0,1 ml inokulum 20 ml	5	301,8	5,65	7,36	7,40	
vz 10 0,1 ml inokulum 20 ml	5	304,3	5,75	7,43		

Tab. XXV: Hodnoty BSK₅ u odpadovej vody upravenej CH₃COOH, rok 2006

vzorka	deň	V _k (ml)	V _e (ml)	c _m (O ₂) (mg.l ⁻¹)	c _m (O ₂) _{pr} (mg.l ⁻¹)	BSK ₅ (mg.l ⁻¹)
riediaca voda	0	301,8	6,30	8,14	8,14	0,05
riediaca voda	5	304,1	6,30	8,08	8,09	
riediaca voda	5	304,8	6,30	8,10		
Inokulum 500 ml	0	301,9	6,00	7,75	7,75	3,01
Inokulum 500 ml	5	305,7	4,90	6,25	6,22	
Inokulum 500 ml	5	305,6	4,85	6,19		
vz 1 0,1 ml inokulum 20 ml	0	302,5	6,45	8,31	8,31	16800
vz 1 0,1 ml inokulum 20 ml	5	301,9	5,05	6,52	6,58	
vz 1 0,1 ml inokulum 20 ml	5	302,4	5,15	6,64		
vz 2 0,1 ml inokulum 20 ml	0	302,1	6,40	8,26	8,26	15400
vz 2 0,1 ml inokulum 20 ml	5	303,5	5,25	6,74	6,67	
vz 2 0,1 ml inokulum 20 ml	5	301,0	5,10	6,60		
vz 3 0,1 ml inokulum 20 ml	0	302,7	6,35	8,16	8,16	17500
vz 3 0,1 ml inokulum 20 ml	5	303,4	4,85	6,23	6,36	
vz 3 0,1 ml inokulum 20 ml	5	300,9	5,00	6,48		

Tab. XXVI: Hodnoty BSK₅ u odpadovej vody upravenej Preflocom, rok 2006

vzorka	deň	V _k (ml)	V _e (ml)	c _m (O ₂) (mg.l ⁻¹)	c _m (O ₂) _{pr} (mg.l ⁻¹)	BSK ₅ (mg.l ⁻¹)
riediaca voda	0	301,8	6,30	8,14	8,14	0,05
riediaca voda	5	304,1	6,30	8,08	8,09	
riediaca voda	5	304,8	6,30	8,10		
Inokulum 500 ml	0	301,9	6,00	7,75	7,75	3,01
Inokulum 500 ml	5	305,7	4,90	6,25	6,22	
Inokulum 500 ml	5	305,6	4,85	6,19		
vz 1 0,1 ml inokulum 20 ml	0	300,9	6,25	8,10	8,10	10900
vz 1 0,1 ml inokulum 20 ml	5	301,1	5,40	6,99	6,96	
vz 1 0,1 ml inokulum 20 ml	5	301,0	5,35	6,93		
vz 2 0,1 ml inokulum 20 ml	0	302,4	6,40	8,25	8,25	9400
vz 2 0,1 ml inokulum 20 ml	5	303,5	5,70	7,32	7,26	
vz 2 0,1 ml inokulum 20 ml	5	303,5	5,60	7,19		
vz 3 0,1 ml inokulum 20 ml	0	304,1	6,50	8,33	8,33	11300
vz 3 0,1 ml inokulum 20 ml	5	303,2	5,65	7,26	7,15	
vz 3 0,1 ml inokulum 20 ml	5	301,8	5,45	7,04		

PRÍLOHA 12

Tab. XXVII: Hodnoty sušiny u odpadovej vody upravene CH_3COOH , rok 2005

Vzorka	V_0 (ml)	m_1 (g)	m_2 (g)	sušina ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)
1	10	24,3119	24,7372	42530
2	10	23,4471	23,8745	43280
3	10	25,1105	25,5137	40320
4	10	23,4397	23,8743	43460
5	10	24,6033	25,0310	42770
6	10	23,8988	24,3372	43840
7	10	24,6972	25,1354	43820
8	10	24,3995	24,8072	40770
9	10	24,1034	24,5232	41980
10	10	24,2541	24,6831	42900

Tab. XXVIII: Hodnoty sušiny u odpadovej vody upravenej Preflocom, rok 2005

Vzorka	V_0 (ml)	m_1 (g)	m_2 (g)	sušina ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)
1	10	25,4982	25,5381	3990
2	10	24,9521	24,9974	4530
3	10	24,3149	24,3527	3780
4	10	23,8674	23,9135	4610
5	10	25,0467	25,0879	4120
6	10	24,7406	24,7890	4840
7	10	23,2094	23,2563	4690
8	10	24,0849	24,1234	3850
9	10	25,3580	25,3971	3910
10	10	24,8325	24,8762	4370

Tab. XXIX: Hodnoty sušiny u odpadovej vody upravenej CH₃COOH, rok 2006

Vzorka	V ₀ (ml)	m ₁ (g)	m ₂ (g)	sušina (mg.l ⁻¹)
1	10	24,6396	24,8713	23170
2	10	24,1069	24,3254	21850
3	10	25,4025	25,6279	22540

Tab. XXX: Hodnoty sušiny u odpadovej vody upravenej Preflocom, rok2006

Vzorka	V ₀ (ml)	m ₁ (g)	m ₂ (g)	sušina (mg.l ⁻¹)
1	10	23,1765	23,2578	8130
2	10	24,2523	24,3281	7580
3	10	24,0865	24,1649	7840