Recyklace pracích vod z výroby viskózních vláken

Libor Dušek, Petr Mikulášek, Petr Herink

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

Souhrn

Příspěvek je věnován čištění odpadních vod z výroby viskózních vláken zatíženích emisemi zinku (jeho koncentrace dosahuje 8 - 105 mg) a dále vysokými hodnotami CHSK (7 – 9,5 g/l) respektive TOC (2,5-3,1 g/l). Během regenerace pískových filtrů a iontoměničových kolon vzniká značné množství odpadních promývacích vod, které představují zátěž pro životní prostředí. Organická matrice tvořila jak pevný, tak i rozpuštěný podíl a proto byla pro předúpravu vod použita filtrace. Ta sama o sobě snížila organické znečištění o cca 40 - 50% v závislosti a porozitě použitého filtru. Předupravená odpadní voda byla dále oxidována pomocí Fentonovy oxidace, kdy byl použit 30 % peroxid vodíku a elektrochemicky generovaný katalytický Fe^{2+} ion v molárním poměru 1:10 a 1:100. Fentonova oxidace se ukázala jako vysoce účinný nástroj pro snížení CHSK i TOC již během 5 – 7 h trvání oxidace, kdy bylo dosaženo poklesu CHSK až o 95 % a TOC o 83 - 91 %. Zajímavou možnost zvýšení účinnosti rovněž přinesla regenerace katexových kolon odpadní kyselinou sírovou, což zvýšilo jejich užitnou kapacitu v případě náplně ionexu Lewatit Mono Plus S108 pro záchyt Zn^{2+} o cca 25 %.

Klíčová slova: *Fentonova oxidace, snižování CHSK, záchyt zinečnatých iontů, katex Lewatit Mono Plus S108*

Úvod

Tato práce vznikla díky záměru společnosti Glanzstoff Bohemia spol. s r.o. minimalizovat množství oxidovatelné organické matrice přítomné v promývací odpadní vodě a snaze o její recyklaci. Přestože je odpadní voda čištěna centrálně v mechanicko-biologické čistírně odpadních vod, způsobuje diskontinuální vypouštění odpadních v důsledku vysokých hodnot lokálních změn CHSK a TOC dílčí problémy a může být také důvodem výjimečného překročení povolených maximálních hodnot[1]. Pro odebrané vzorky promývací odpadní vody z pískových filtrů byly charakteristické hodnoty CHS_{Cr} v rozmezí 7 600-9 500 mg/l a TOC v rozmezí 2 500-3 100 mg/l a celková koncentrace dusíku (TN) se pohybovala od 140 na 175 mg/l. Pozorovaný podíl BSK_5/COD= 0,29 naznačuje obtížnější biologickou rozložitelnost. Celková koncentrace Zn^{2+} (8,5-105 mg/l) byla stanovena pomocí ICP-AES.

Vysoká koncentrace Zn^{2+} souvisí s technologií separace zinku v odpadních vodách, jež je založena na iontové separaci ve dvou iontoměničových kolonách, které se střídají v regeneračním a promývacím cyklu [2]. Kolony jsou naplněny silně kyselým katexem Lewatit MonoPlus S108, dosud pracujícím v Na^+ - cyklu. Voda z oplachování viskózového vlákna se zde regeneruje od zbytků zvlákňovací a plastifikační lázně. Používána promývací voda je kontaminována síranem zinečnatým, kyselinou sírovou, celulózou, hemicelulózou a zbytky povrchově aktivních látek. Před vstupem do iontoměniče je promývací voda odplyněna od rozpuštěného oxidu uhelnatého a sirovodíku (ty jsou od roku 2004 katalyticky oxidovány technologií SULFOX) a poté filtrována na pískovém filtru. Zde jsou zachyceny zbytky celulózových vláken a hemicelulózy, které by jinak zanášely iontoměničovou vrstvu a tím zvyšovaly hydraulické ztráty.

Prací voda OV1 a OV2, která byla analyzována a testována, pochází z regeneračního mytí těchto pískových filtrů. Voda OV3 pocházející z praní viskózního vlákna vykazovala pH 6,2 a vodivost 1463 mS/m. Shromážděné vzorky promývací odpadní vody z pískových filtrů vykazovaly vždy přítomnost pevné filtrovatelné frakce, pH v rozmezí 4,7-5,2 a také značnou elektrolytickou vodivost k = 1 000-1 400

mS/m v způsobenou z větší míry přítomnosti síranu zinečnatého a sodného. Proto byla napřed voda předupravena filtrací a posléze oxidována Fentonovou oxidací, aby byla následně ověřena možnost zvýšení užitné kapacity náplně ionexu Lewatit Mono Plus S108 pro záchyt Zn^{2+} přechodem na H^+ - cyklus, kdy je pro regeneraci katexových kolon využita odpadní kyselinou sírová.

Experimentální část

Experimenty byly prováděny na reálných odpadních vodách, dále označovaných jako OV1 a OV2, odebraných po 1 minutě ustálení toku z výpusti obou používaných střídavě pracujících pískových filtrů. Pro předúpravu OV1 a OV2 filtrací za laboratorního tlaku byly použity skládané filtry Filpap K2, průměr 150 mm určeného pro hrubou a rychlou filtraci (32 s dle ČSN 50 0338), zachycující částice nad 8 μm.

Odpadní vody OV1 a OV2 byly po předcházející filtrací podrobeny oxidaci pomocí kontinuálně generovaného Fentonova činidla. Toto činidlo se připravovalo z průběžně přidávaného 30% peroxidu vodíku, průtok 1mL/h a Fe^{2+} ionů, které byly dodávány z elektrochemicky rozpouštěné obětované anody. Koncentrace Fe^{2+} byla řízena proudovou hustotou obětované anody. Tato anoda byla buď z nerezové austenické oceli AISI304 (C 0,08 max.%, Cr 18-20%, Fe 66,345-66,374%, Mn 2,0 max.%, Ni 8-10,5%, P 0,045%, S 0,03max.%, Si 1,0 max.%), nebo byla použita nízkouhlíková ocel třídy 11320 (složení C 0,05%, Mn 0,30%, Si 0,05%, P 0,011%, S 0,011%). V případě anody z AISI304 byl molární poměr Fe^{2+}/H_2O_2 1:100, u anody z Steel 11 373 (DIN USt 37-2) byl tento poměr cca 1:10. Použitá tyčová katoda o průměru 6 mm byla vyrobena z 99,95 Ti (dodavatel Alfa Aesar). Vzdálenost obou elektrod byla 2 cm. pH odpadních vod bylo předem upraveno na výchozí hodnotu 2,8.

Oxidace probíhala po dobu 5-7 h v temperovaném neděleném míchaném jednokomorovém elektrolyzéru o objemu 250 mL při teplotě 25 °C. Elektrolyzér napájel spínaný laboratorní lineární zdroj DC Power Supply SDP–2210 (Manson, Kwai Chung, N.T., Hong Kong). Poté byla oxidovaná voda ještě 2h míchána a následně byla zalkalizována přídavkem 0,5 mol/l roztoku hydroxidu sodného na pH= 7,25. Následně byl odfiltrován vysrážený železito-železitý hydratovaný kal. Případný zbylý peroxid vodíku, jež by ovlivňoval stanovení CHSK testu, byl odstraněn ohřátím vzorku na 65-70 ^oC po dobu 15 min v přítomnosti platinové černě, katalyzující jeho rozklad. U takto vyčištěné odpadní vody byla následně změřena vodivost a vzorek byl předán na analýzu parametrů $CHSK_{Cr}$, TOC, TC, IC a TN. Kromě toho byl také pomocí ICP-AES stanovena koncentrace celkového zinku a železa.

Při testech sorpce a regenerace katexových kolon bylo vycházeno z provozních dat pracovních režimů a pro testy byla použita prací voda z promývání viskózních vláken OV3. Laboratorní testy byly koncipovány tak, aby ve zmenšeném měřítku odpovídaly stávajícímu provozu sorpce/regenerace Zn. Objem ionexů a objemy a průtoky kapalných fází byly v rámci laboratorních testů ekvivalentně zmenšeny v poměru 1: 3 333 333. Časy pracovních a regeneračních cyklů byly zachovány. Objem ionexu pro laboratorní testy byl zvolen 3 ml, byla použita skleněná kolona o průměru 2 cm s výškou ionexového lože 1 cm, tak aby byla zachováno geometrické uspořádání poměru 1:2. odpovídající stávajícím provozním katexovým filtrům v Glanzstoff Bohemia. Průměrný průtok prací vody OV3 činil 72 ml/h (provozní rozmezí 65 – 80 ml/h), koncentrace Zn^{2+} činila 105,4 mg/l při TOC = 84 mg/l. Jeden pracovní cyklus zahrnoval vždy 10 hodinovou sorpci, po které následovala 3 hodinová nebo 4,5 hodinová regenerace v závislosti na použité koncentraci regeneračního roztoku H_2SO_4. Po regeneraci byl proveden rychlý proplach ionexu vyčištěnou prací vodou. Celkem byl cyklus sorpce/regenerace 20 krát opakován. Během sorpce byla na výstupu z kolony stanovována koncentrace Zn, ve směsném vzorku výstupu z kolony byl kromě koncentrace Zn stanoven i TOC a $CHSK_{Cr}$. Během regenerace byl v roztoku H_2SO_4 po regeneraci stanoven obsah Zn a $CHSK_{Cr}$, stanovení TOC zde nebylo vzhledem k vysokému obsahu H_2SO_4 možné.

Vodivost odpadních vod z OV1 a OV2 byla měřena konduktometry (WTW Cond 340i a WTW Cond 3210, Německo). Kontrola a úprava pH byla prováděna pomocí automatického titrátoru TitraLab 856 (Radiometer analytický, Lyon, Francie) nebo pH metru (Accumet AB15 Basic, Fisher Scientific, USA). Kyselina sírová (96% H2SO4) a hydroxid sodný, které byly použity pro úpravu pH, byly dodány společností Lach-Ner, s.r.o. (Česká republika), s analytickou čistotou (p.a.). Stanovení celkového obsahu uhlíku, TC, TIC a TN bylo provedeno pomocí analyzátoru TOC/TN FormacsHT / TN (Skalar Company, Nederland), s použitím ČSN EN 1484, Ref.[13]. Standardní roztoky pro kalibraci analyzátoru TOC/TN byly připraveny podle pravidel v metodách EPA 415.2 a EPA 9060A[14-15].

Elementární analýza zinku a železa byla provedena pomocí atomového emisního spektrometru INTEGRA XL 2 (GBC, Dandenong Australia) s ICP (Inductively Coupled Plasma). Pro stanovení Zn byla použita analytická linie 213,856 nm pro železo 259.940 nm. Provozní podmínky analýzy ICP-OES jsou charakterizovány průtokem vzorku 1,5 ml/min, plazmovým výkonem 1 000 W, průtokem plazmy, pomocného a nebulizačního plynu 10,0 0,6 a 0,65 l/min, respektive napětím fotonásobiče 600 V. Pro instrumentální kalibraci byly použity kalibrační standardy: 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 Zn a Fe obsahujících 1 g/l (SCP, Baie D'Urfé, Kanada). Meze detekce (koncentrace rovnající se trojnásobku standardní odchylky v místě korekce pozadí) byly 5 µg/l pro Fe a 2 µg/l pro Zn.

K měření CHSK byl použit přenosný spektrofotometr DR 2800 (Hach Lange GmbH) s vlnovým rozsahem vlnových délek 340 až 900 nm (halogenová žárovka wolframu) a referenční paprsek pro kompenzaci opotřebení a kolísání výkonu. Zařízení má integrovaný systém pro čtení čárových kódů připravených testů, s deseti měřeními rotace a eliminace nesprávného čtení způsobeného plýtváním připravenými kyvetami. Metoda pro stanovení CHSK[16] ve vzorcích odpadních vod pomocí kyvetových testů je založena na přidání 2 ml vzorku do kyvety, která je zahřívána v LT 200-termo-reaktoru (Hach Lange GmbH) po dobu 2 hodin při 148 ± 3 ° C. Po ochlazení se kyveta vloží do spektrofotometru a změří se. V závislosti na koncentraci se používají kyvetové testy na CHSK LCK 914 (5 až 60 g/l) a LCK114 (150 až 1000 mg/l). Pro validační měření byl použit standardní roztok COD 1000 ± 1 mg/l COD (Hach-Lange GmbH).

Výsledky a diskuse

Odebrané vzorky odpadní promývací vody OV1a OV2 vykazovaly přítomnost pevného podílu a po promíchání též známky pěnění. Voda OV3 z promývání viskózních vláken byla čirá, bez viditelného pevného podílu. Ze vstupní analýzy, jejíž výsledky shrnuje Tabulka 1, plyne, že z analyzovaných kovů vzorky obsahují především reziduální zinek v koncentraci cca 8,6 – 105,4 mg/l. Koncentrace chromu, niklu a železa je buď srovnatelná s koncentrací v používané labské vody, nebo je mírně zvýšena v důsledku koroze potrubí a strojního vybavení. Vzorky však obsahují významný podíl organického znečištění a to i v nerozpuštěné formě, jak dokazují stanovené hodnoty $CHSK_{Cr}$ a TOC. Současně s parametrem celkového organického uhlíku byl stanoven i celkový uhlík a anorganický uhlík odpovídající přítomnosti uhličitanů respektive hydrogenuhličitanů. Celkový obsah přítomného dusíku TN, jen dokresluje charakter organické matrice.

Tabulka 1: Souhrn výsledků analýz promývacích vod OV1 a OV2 z výtoku pískových filtrů a OV3-vody z promývání viskózního vlákna.

Vzorek	pH	κ [mS/m]	$CHSK_{Cr}$ [mg/l]	TC [mg/l]	TOC [mg/l]	IC [mg/l]	TN [mg/l]	c_{Zn} [mg/l]
OV1	5,142	1023	7632	2560	2524	36,07	139,08	8,613
OV2	4,668	1402	9369	3123	3082	41,02	174,33	29,60
OV3	6,189	1463	248	84	81	3,17	1,12	105,40

Předúprava filtrací

Před dalším zpracováním OV1 a OV2 byl pevný organický podíl odfiltrován, u OV3 předúpravy filtrací nebylo zapotřebí. Po přefiltrování byly vzorky OV1 a OV2 podrobeny opět analýze pro zjištění parametrů $CHSK_{Cr}$, TOC, TC, IC a TN. Filtrací se podařilo snížit hodnotu CHSK oproti výchozímu stavu u OV1 z 7632 mg/l na 4121 mg/l a pro OV2 z 9369 mg/l na 4754 mg/l, což představuje pokles tohoto kvantitativního parametru o 46% respektive o 50,1%. Dosažené výsledky vzhledem k relativně snadné realizaci tedy opravňují zařazení filtrace odpadních vod jako jejich předúpravu. Vzhledem ke skutečnosti, že během filtrace nedošlo k významné změně pH, a nedošlo k pozorovatelnému srážení iontů kovů,

doprovázeném významnou změnou konduktivity, nebyla jejich koncentrace v odpadních vodách stanovována. Zjištěné výsledky analýz přehledně shrnuje Tabulka 2.

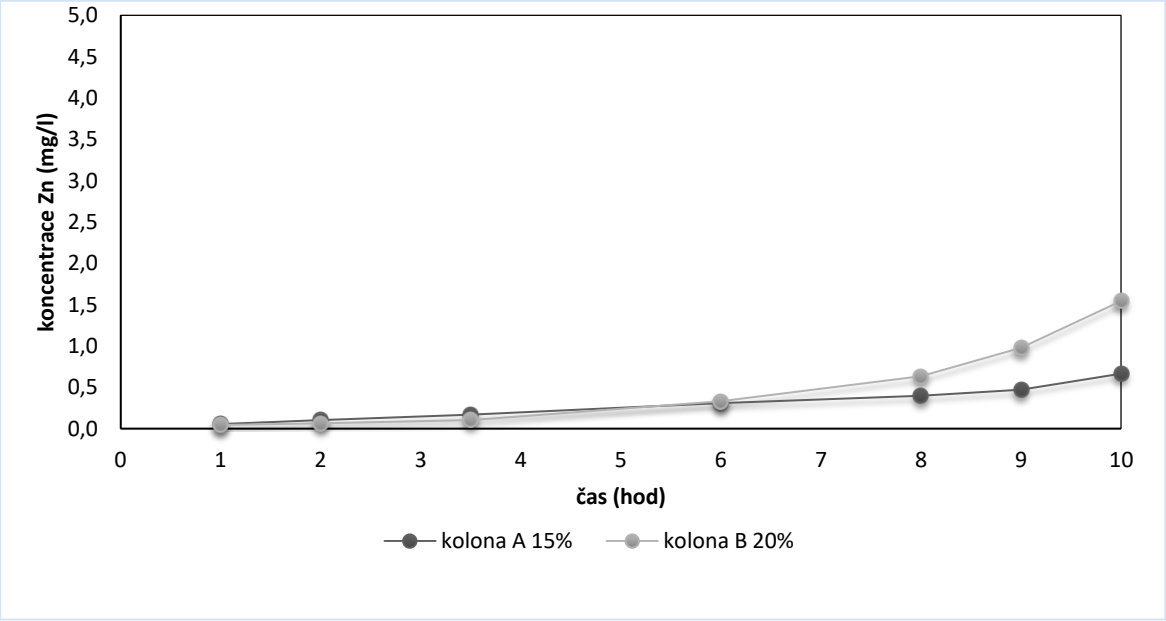
Tabulka 2: Souhrn výsledků vstupních analýz OV1 a OV2 po předúpravě filtrací.

Samples	pH	κ [mS/m]	$CHSK_{Cr}$ [mg/l]	TC [mg/l]	TOC [mg/l]	IC [mg/l]	TN [mg/l]
OV1	5,150	1020	4121	1377	1358	19,5	76
OV2	4,822	1426	4674	1577,5	1520	57,5	91,5

Sorpční a regenerační testy s vodou z promývání viskózních vláken OV3 na katexových kolonách

Celkem bylo provedeno 20 sorpčně-regeneračních testů ve dvou experimentálních řadách A a B, viz Obr. 1. Cílem bylo ověření možnosti záměny dosud používaného roztoku síranu sodného za kyselinu sírovou za účelem zvýšení užitné kapacity náplně ionexu Lewatit Mono Plus S108 pro záchyt Zn^{2+} přechodem na H^+ - cyklus.

Řada A představuje testy, kdy byla pro regeneraci aplikována 15% kyselina sírová, v případě řady B byla její koncentrace 20%. Při všech pracovních cyklech byla pomocí stanovení koncentrace Zn v roztoku H_2SO_4 po regeneraci sledována i účinnost regenerace, která byla vždy dostačující a dosahovala 95-100% výchozí sorpční kapacity ionexu.



Obr. 1: Časová závislost koncentrace Zn^{2+} během sorpčního testu na katexu LEWATIT MonoPlus S 108 při aplikaci 720 ml prací vody OV3 po předcházející regeneraci v H^+ - cyklu za použití 15% a 20% kyseliny sírové.

Oxidace pomocí Fentonova činidla

Přefiltrované vzorky OV1 a OV2 byly podrobeny oxidaci pomocí kontinuálně *in situ* generovaného Fentonova činidla z průběžně dávkovaného 30% peroxidu vodíku a kontinuálně elektrochemicky rozpouštěné obětované anody. V průběhu oxidace byly sledovány změny pH, elektrolytické konduktivity, teploty a současně s dávkováním peroxidu vodíku byl gravimetricky sledován korozní úbytek obětované anody. Z tohoto úbytku byla následně vypočtena koncentrace celkového železa v oxidované vodě a

rovněž poměr této koncentrace ke koncentraci peroxidu vodíku. V případě anody z materiálu AISI 304 byl molární poměr peroxidu vodíku k celkovému železu 1:100. Pokud byla použita anoda z uhlíkové oceli 11373 měl tento poměr hodnotu 1:10. Spotřebu elektrické energie potřebné k elektrochemickému rozpouštění obětované anody lze vypočítat pomocí následující rovnice.

$$E = \frac{U \cdot I \cdot t}{V}$$

kde E je specifická spotřeba elektrické energie vyjádřená v kWh/m^3, U je napětí, I je elektrolyzérem protékající stejnosměrný proud, *t* je čas a V je objem čištěné odpadní vody[17]. Časový průběh změn procesních parametrů během experimentů shrnuje Tabulka 3.

Tabulka 3: Časová změna provozních parametrů (pH, konduktivita, vstupní potenciál, okamžitý proud a příkon), úbytky obětované anody z oceli AISI304 a 11320 a odpovídající koncentrace Fe, a aktuální molární poměr průběžně dávkovaného 30% peroxidu vodíku k celkové koncentraci železa.

Čas [h]	pH	κ [mS/m]	U [V]	I [A]	P [W]	CE [kWh/m^3]	m_{anody} [g]	c_{Fe} [mg/l]	n_{H2O2}/n_{Fe}
anoda z oceli AISI304									
0	2,80	1023	5,50	0,095	0,523	0,000	23,5260	0	-
1	2,90	1133	5,60	0,102	0,571	2,285	23,5184	20,52	107
2	2,99	1112	5,62	0,100	0,562	4,496	23,5096	44,28	99
3	3,05	1119	4,81	0,100	0,481	5,772	23,5041	59,13	111
4	3,07	1117	5,20	0,100	0,520	8,320	23,4965	79,65	110
5	3,10	1113	5,40	0,980	5,292	10,584	23,4881	102,3	107
0	2,80	1435	3,60	0,100	0,360	0,000	23,4863	0	-
1	2,83	1432	3,57	0,098	0,350	1,399	23,4782	21,87	100
2	2,88	1431	3,42	0,107	0,366	2,928	23,4699	44,28	99
3	2,92	1427	3,67	0,102	0,374	4,492	23,4637	61,02	108
4	2,98	1424	3,44	0,098	0,337	5,394	23,4566	80,19	109
5	3,06	1427	3,57	0,100	0,357	7,140	23,4476	104,4	105
anody z oceli 11320									
0	2,81	1017	2,84	0,012	0,034	0,000	23,4476	0	-
1	2,88	1013	2,77	0,010	0,028	0,111	23,3712	206,2	11
2	2,94	1021	2,69	0,010	0,027	0,215	23,2954	410,9	11
3	3,06	1026	2,82	0,012	0,034	0,406	23,2211	611,5	11
4	3,17	1024	2,97	0,012	0,036	0,570	23,1392	832,6	11
5	3,24	1021	2,88	0,012	0,035	0,691	23,0471	1081,	10
0	2,78	1499	1,54	0,012	0,018	0,000	22,6048	0	-
1	3,27	1426	1,32	0,120	0,158	0,063	22,5194	230,5	9
2	3,21	1428	0,75	0,012	0,009	0,072	22,4447	432,2	10
3	3,22	1429	0,63	0,012	0,008	0,076	22,3717	629,3	10
4	3,23	1428	0,96	0,012	0,012	0,154	22,3005	821,6	11
5	3,27	1432	1,32	0,012	0,016	0,317	22,2392	987,1	11
6*	3,21	1418	1,17	0,012	0,014	0,337	22,1640	1119	11
7*	3,09	1414	1,21	0,012	0,015	0,407	22,1007	1133	11

*Experiment s odpadní vodou OV2 byl při použití obětované anody z ocele 11320 prodloužen z 5 h na 7 h po průběžném vyhodnocení po 5 h.

Výsledky získané oxidací OV1 a OV2 předem upravené filtrací, jednoznačně prokazují, že vlivem Fentonovy oxidace dochází jak k razantnímu poklesu CHSK, tak i k významnému poklesu TOC, Tabulka 4. To dokazuje, že oxidace probíhá až do stádia mineralizace organické matrice za uvolňování CO_2. Proces byl testován s dvěma typy obětovaných anod a při dvou poměrech H_2O_2:Fe 100:1 a 10:1. Je zjevné, že pro oba vzorky odpadní vody je výhodnější poměr H_2O_2:Fe 1:10 při předcházející úpravě pH na hodnotu 2,8. Pro tento účel se jeví výhodnější dávkovat katalyzující Fe^{2+} průběžně obětovanou anodou z oceli třídy 11320, která koroduje dostatečnou rychlostí již za nízké proudové hustoty i=15 A/m^2.

To v případě oxidovaných vod OV1 a OV2 představovalo spotřebu energie 0,32-0,7 kWh/m^3 během 5 h oxidačního cyklu. Po následné úpravě pH neutralizací oxidované odpadní vody na pH = 7,25-7,5 dochází k vysrážení hydroxidů železa a po jejich filtraci nepředstavuje koncentrace zbývajícího železa <0,06 mg/l ekologický problém. Současně při tomto srážení železa dochází i synergickému srážení Zn^{2+} iontu, jak dokazují výsledky z ICP-AES analýz. Jeho koncentrace po vysrážení rovněž nepřesáhla koncentraci <0,06 mg/l. K dosažení těchto hodnot je však nezbytná úprava pH po oxidaci na 7,25-7,5.

Z pohledu odbourání organické matrice je rozhodující pokles hodnot $CHSK_{Cr}$ a TOC. Výchozí hodnota $CHSK_{Cr}$ pro OV1 činila 4121 mg/l a pro OV2 pak 4674 mg/l. Po 5h oxidace došlo u OV1 k poklesu na 270 mg/l a u OV2 k poklesu na 1736 mg/l (zjevně již byl vyčerpán veškerý přítomný peroxid vodíku). Pro prodloužení oxidace na 7h v případě OV2 došlo ke konečnému poklesu CHSK na 432 mg/l. To představuje snížení CHSK o 93,4% u OV1 a o 63% u OV2 po 5h a o cca 91% po 7h oxidace. Výchozí hodnoty koncentrace organického uhlíku TOC byly pro OV1 1358 mg/l a pro OV2 1520 mg/l. Po 5h oxidace došlo k poklesu u OV1 na 94 mg/l (93% pokles TOC). U OV2 TOC poklesla na 872 mg/l (42,6%) a na 275 mg/l po 7h oxidace (81,9%). To vše za předpokladu užití molárního poměru H_2O_2:Fe 10:1 při pH 2,8.

Tabulka 4: Souhrn výsledků analýz po Fentonově oxidaci OV1 a OV2.

Vzorek	κ [mS/m]	$CHSK_{Cr}$ [mg/l]	TC [mg/l]	TOC [mg/l]	IC [mg/l]	TN [mg/l]	c_{Zn} [mg/l]	c_{Fe} [mg/l]
$OV1_{steelAISI304}$	1023	2085	870	856	14,0	78,0	11,27	78,03
$OV1_{steel11320}$	1021	270	182	94	87,5	48,5	3,011	<0,01
$OV2_{steelAISI304}$	1463	2349	1101	1076	24,6	79,0	-	-
$OV2_{steel11320/5}$	1432	1736	937	872	65,0	71,5	0,245	0,020
$OV2_{steel11320/7}$	1414	432	339	275	64,0	59,5	0,057	0,056

Závěr

Analýza odpadní promývací vody vytékající z výstupu pískových filtrů prokázala její značné organické znečištění pravděpodobně zbytky viskózových vláken, hemicelulózou a neionogenními tenzidy, čemuž odpovídá vysoká hodnota CHSK v rozmezí cca 7-10 000 mg/l a TOC kolísající v rozmezí 2,5-3 100 mg/l. Také pH okolo 4,7-5,2 a koncentrace reziduálního Zn^{2+}= 8 - 30 mg neumožňuje tuto vodu recyklovat ve výrobě či vypouštět bez předchozího vyčištění. Experimentálně bylo prokázáno, že značná část organického znečištění cca 40-50% je odstranitelná filtrací. To představuje ekonomicky výhodné řešení snížení ukazatele CHSK, přičemž ve stejné míře přímo klesá i parametr TOC, postihující koncentraci organického uhlíku, viz Tabulka 2.

Studie jednoznačně prokázala, že parametr CHSK lze do 12 h snížit až o cca 95% kombinací předúpravy odpadní vody pomocí filtrace a následně její dočištění buď pomocí optimalizovaného procesu Fentonovy oxidace, nebo ozonizací. Současně s poklesem CHSK, se podařilo snížit i koncentraci organického uhlíku, což dokládá pokles *TOC o 83-91%*. Tato skutečnost umožňuje vysoce efektivní řešení problému redukce CHSK v promývacích odpadních vodách pískových filtrů. Účinnějším z tohoto pohledu se jevila oxidace Fentonovým činidlem, která díky vyššímu elektrochemickému potenciálu hydroxylového ionu dosahuje oproti ozonu účinnější mineralizace znečišťujících organických látek. Oxidace Fentonovým činidlem ovšem vyžaduje předcházející úpravu pH odpadní vody okyselením kyselinou sírovou na hodnotu 2,5-2,8 a po oxidaci následnou neutralizaci a filtraci vzniklých kalů.

Současně se s ionty železa však sráží i reziduální zinek a dochází k poklesu jeho koncentrace pod 1 mg/l, což již umožnuje recyklaci promývací vody. Tento vedlejší efekt separace zinku je rovněž vítaný, třebaže původní zadání se týkalo pouze snížení hodnot parametrů CHSK a TOC.

Jako zdroj katylyzujícího Fe^{2+} ionu byly testovány obětované anody vyrobené z austenické AISI 304 nerezové oceli a uhlíkové oceli třídy 11320. Během experimentů se ukázala jako vhodnější obětovaná anoda z uhlíkové oceli, a to z důvodů vyšší proudové efektivity při jejím rozpouštění, respektive levnějšího zdroje Fe^{+2} iontů. Nerezové obětované anody se osvědčily v případě potřeby vysoce přesného dávkování nízkých koncentrací Fe^{2+} iontu při nízkých proudových hustotách[12]. V případě návrhu systémů oxidujících větší množství odpadních vod s vysokou hodnotou CHSK je jejich využití z pohledu pořizovacích i provozních nákladů neekonomické.

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 více než 1,5 mg/l a to ani ke konci doby sorpce. Průměrná koncentrace Zn 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. Kapacita ionexu resp. účinnost sorpce Zn^{2+} byla při všech dvaceti provedených sorpčních cyklech konstantní a ani v posledních cyklech nedošlo k jejímu snížení. Naopak ve srovnání s dříve používaným Na^{+} cyklem došlo ke zvýšení užitnoé kapacity ionexu Lewatit Mono Plus S108 pro záchyt Zn^{2+} o cca 25 %.

Poděkování

Tato práce byla realizována za finanční podpory MŠMT ČR (studentský grant SGS_2020_003). Autoři rovněž děkují doc. Ing. Anně Krejčové, Ph.D. z Univerzity Pardubice za servisní analýzy ICP-OES a prof. Ing. Jaromíře Chýlkové, CSc. za servisní analýzy TOC, TC a TN.

Literatura

1. *Oznámení záměru zpracovaného dle zákona č. 100/2001 Sb., o posuzování vlivů na životní prostředí, podle přílohy č. 3 GLANZSTOFF–BOHEMIA s. r. o. Rekonstrukce a zvýšení výroby kordového vlákna, 2017.*
2. *Kočanová V., Dušek L.: Tradiční a elektrochemické technologie separace Cu, Pb, Zn a Cd z odpadních vod. Chem. Listy 110, 554–562 (2016).*
3. Kočanová V., Cuhorka J., Dušek L., Mikulášek P.: *Application of nanofiltration for removal of zinc from industrial wastewater.* Desalin. Water Treat.*,75 ,342-347, (2017).*
4. Dušek L.: *Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikál. Chemické Listy, 104 (9), 846 (2010).*
5. Liu, W., Fang, Ch., Huang, Y., Ai L., Yang F., Wang, Z., Liu, J.: *Is UV/Ce(IV) process a chloride-resistant AOPs for organic pollutants decontamination?* RSC Advances 6 (96), 93558-93563, (2016).
6. Dušek L., Vystrčilová B., Novotný L.: *Chlorinated oxidants in wastewater treatment by indirect electrooxidation.* Chemické Listy, 106 (11), 1054 (2012).
7. Baycan N.,Thomanetz E.,Senguel F.: *Influence of chloride concentration on the formation of AOX in UV oxidative system.* J. Hazard. Mater. *143(1-2), 171-176 (2007).*
8. Gombos E., Barkacs K., Felfoldi T., Vertes C., Mako M., Palko G., Zaray G.: *Removing organic matter in wastewater treatment using ferrate.* Microchem. J. *107, 115-120 (2013).*
9. Cotillas S., Clematis D., Canizares P., Carpanese M. P., Rodrigo M. A., Panizza M.: *Degradation of dye Procion Red MX-5B by electrolytic and electro-irradiated technologies using diamond electrodes.* Chemosphere 199, 445-452 (2018).
10. Ma P., Ma H., Sabatino S., Galia A., Scialdone O.: *Electrochemical treatment of real wastewater. Part 1: Effluents with low conductivity.* Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.) *336, 133-140, (2018).*

11. *Garcia-Segura S., Ocon J. D., Chong M. N.:* Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents - A review Process Saf. Environ. Prot. *113, 48-67, (2018).*
12. Kočanová V., Dušek L.: *Electrochemical dissolution of steel as a typical catalyst for electro-Fenton oxidation.* Monatsh. Chem. *147(5), 935-941, (2016).*
13. *ČSN EN 1484 (75 7515) Jakost vod – Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) a rozpuštěného organického uhlíku (DOC). Datum vydání: Červenec 1998.*
14. U.S. EPA 415.1 *Organic Carbon, Total, Combustion or Oxidation.*
15. U.S. EPA 9060A *Total Organic Carbon in water and wastes by Carbonaceous Analyzer*, revision November 2004.
16. TNV 75 7520 Jakost vod – *Stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanem (CHSKCr).* Hydroprojekt Praha 2001.
17. ISO/IEC 15705:2002 (2002).*Water quality-Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD)-Small-scale sealed-tube method,* International Organization for Standardization/International Electrotechnical Commission (IEC), Geneva.