



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA CHEMICKÁ**

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí

FACULTY OF CHEMISTRY

Institute of Chemistry and Technology of Environmental Protection

## **PRAKTICKÉ ASPEKTY HODNOCENÍ ODPADNÍCH VOD Z POKOVOVACÍCH PROCESŮ**

THE PRACTICAL ASPECT FOR EVALUATION OF WASTE-WATER FROM METAL  
PLATING

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Bc. Roman Válek

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

Mgr. Helena Doležalová Weissmannová Ph.D.

BRNO 2010

## **ABSTRAKT**

Technologie galvanického pokovování je využívána v mnoha průmyslových oborech. Odpadní vody jsou nedílnou součástí galvanických výrob a vzniká jich velké množství. Obsahují spektrum látek nebezpečných pro životní prostředí. Tato práce se zabývá sledováním úrovně a charakteru znečištění odpadních vod z galvanických výrob. Bylo vybráno několik ukazatelů kvality odpadní vody, které byly stanovovány dle uvedených postupů. Z výsledků byla diskutována možnost sledování kvality procesu na základě hodnot znečištění vystupující odpadní vody.

## **ABSTRACT**

The Galvanic Plating Technology is used by many branches of modern industry. Sizeable amounts of waste water are an integral part of plating technologies. It contains a versatile spectrum of chemical substances hazardous to the environment. This work focuses on monitoring the level and nature of waste water pollution resulting in primary production. Several indicators were selected to appreciate the quality of the effluent, which were defined according to the procedures. The possibility of quality monitoring process based on values of pollution was discussed after evaluating the results.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Odpadní vody, pokovování, galvanický průmysl

## **KEYWORDS**

Waste water, Galvanic Plating, Galvanic industry

VÁLEK, R. Praktické aspekty hodnocení odpadních vod z galvanických procesů, 2010. 57 str. Diplomová práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí diplomové práce: Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis

## **PODĚKOVÁNÍ**

Na tomto místě bych chtěl poděkovat především vedoucí této práce Mgr. Heleně Doležalové Weissmannové Ph.D. za vstřícnost, pochopení, cenné rady a pomoc při tvorbě celé práce. Také bych chtěl poděkovat všem ostatním pracovníkům Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí FCH VUT v Brně, s kterými jsem měl tu čest se za dobu mého studia setkat.

## OBSAH

1	Úvod.....	8
2	Teoretická část.....	9
2.1	Galvanické pokovování .....	9
2.1.1	Princip galvanického pokovování .....	9
2.1.2	Kvalita galvanické vrstvy.....	10
2.1.3	Využití galvanického pokovení .....	11
2.1.4	Příklady pokovených výrobků .....	11
2.1.5	Galvanické linky.....	12
2.1.5.1	Máčecí linka .....	13
2.1.5.2	Bubnová linka .....	13
2.1.5.3	Průběžná linka .....	14
2.2	Galvanické lázně .....	15
2.3	Odpady .....	16
2.3.1	Zacházení s odpady .....	17
2.3.2	Transport odpadů .....	17
2.3.3	Odpady z galvanických výrob .....	18
2.3.3.1	Tuhé odpady .....	19
2.3.3.2	Kapalné odpady .....	19
2.3.3.3	Vzdušina .....	20
2.3.3.4	Odpadní teplo .....	21
2.4	Voda v galvanických provozech .....	21
2.4.1	Deionizovaná voda .....	21
2.4.2	Technická voda.....	22
2.4.3	Dešťové vody.....	22
2.4.4	Splaškové vody.....	22
2.5	Odpadní voda v galvanických provozech .....	22
2.5.1	Kyselé nebo alkalické odpadní vody.....	22
2.5.2	Kyanidové odpadní vody .....	23
2.5.3	Odpadní vody s obsahem drahých kovů .....	23
2.5.4	Koncentrát z reversní osmózy .....	23
2.5.5	Odpadní vody chromové.....	23
2.6	Jímání a zpracování odpadních vod - neutralizační stanice.....	23
2.6.1	Způsoby čištění odpadních vod .....	24
2.7	Vybrané ukazatele pro hodnocení odpadní vody .....	25
2.8	Metody vhodné pro stanovení .....	25
2.8.1	Odběr vzorku .....	25
2.8.2	Transport vzorku do laboratoře.....	26
2.8.3	Uchování vzorků v laboratoři .....	26
3	Metodická část .....	27
4	Experimentální část.....	28
4.1	Pracovní postupy .....	28
4.2	Vzorkování.....	28
4.2.1	Místa reálného odběru vzorků odpadní vody.....	28
4.2.2	Postup.....	28
4.2.3	Výsledky měření 2007 .....	29

4.2.4	Výsledky měření 2008 .....	33
4.2.5	Výsledky měření 2009 .....	37
5	Výsledky a diskuze.....	41
5.1	Shrnutí naměřených dat .....	41
5.1.1	Srovnání naměřených dat.....	41
6	Závěr .....	47
7	Seznam použitých zdrojů .....	48
8	Seznam použitých zkratk a symbolů .....	51
9	Seznam příloh .....	52
10	Přílohy .....	53

# 1 ÚVOD

Jedním z velmi rychle se rozvíjejících průmyslových odvětví je technologie povrchových úprav. Tato disciplína je průmyslově hojně využívána jak ve světě kovových, tak nekovových materiálů, jako jsou například plasty. Mezi hlavní účely povrchových úprav patří zlepšení odolnosti základního materiálu vůči okolnímu prostředí, nebo zlepšení jeho funkčních vlastností. S povrchově upravenými materiály se setkáváme denně v celé řadě aplikací, například ve formě nátěrů, nástřiků, barev, pokovení atd.

Jako každá průmyslově využívaná technologie i technologie povrchových úprav materiálů produkuje různé odpady. Jejich druh, množství a vlastnosti závisí na použité technologii a jejím zvládnutí. Stále se zpřísnující legislativa a zvyšující se nároky na minimalizaci environmentálních dopadů výroby, je i pro obor povrchových úprav důvodem k neustálému zlepšování samotných procesů a minimalizaci všech druhů odpadů.

Tato práce se zabývá specializovaným odvětvím povrchových úprav a to procesem galvanického pokovování. Především pak odpady, které vznikají z těchto výrob a to hlavně odpadními vodami.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

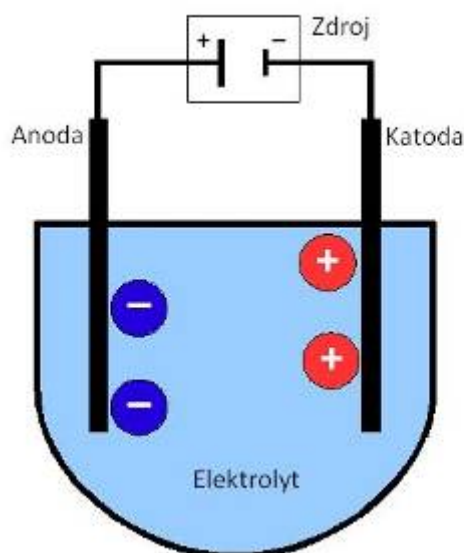
### 2.1 Galvanické pokovování

#### 2.1.1 Princip galvanického pokovování

Principem je vylučování kovu z roztoku (elektrolytu) na pokovovaný předmět, pomocí procházejícího stejnosměrného elektrického proudu. Elektrolyt je tvořen stálou rozpustnou solí využívaného kovu (základní sůl), rozpouštědlem a přídatnými látkami. Rozpouštědlem je nejčastěji demineralizovaná voda o různé kvalitě. Základní sůl je buď zcela, nebo částečně disociována na ionty, které se účastní galvanického děje. Přídatné látky slouží k zlepšení funkčních vlastností elektrolytu [1]. Zvyšují a zlepšují např.:

- vodivost elektrolytu,
- disociaci základní soli,
- vzhled výsledné vrstvy,
- zrnitost, pórovitost, tvrdost výsledné vrstvy,
- odolnost vrstvy vůči externím vlivům,
- udržují potřebné pH lázně; atd.

Pokovovaný předmět je zapojen jako katoda (viz obr.č. 1). Anodou je často kov, kterým pokovujeme a to v ryzí podobě – cínové, niklové, stříbrné anody. Průchodem stejnosměrného elektrického proudu elektrolytem, dochází k složitému elektro-chemickému ději. Látky v elektrolytu se během něj vynášejí na pokovovaný materiál, interagují, reagují mezi sebou a disociují do roztoku (rozpuštění anod) [1]. Koncentrace látek musí být neustále kontrolována a upravována.



Obr. č. 1 Zapojení stejnosměrného zdroje při galvanickém pokovování [2]

### 2.1.2 Kvalita galvanické vrstvy

Kvalita povrchové úpravy galvanickým pokovením, je dána kvalitou vrstvy, tedy její tloušťkou, krystalickou strukturou, přilnavostí, drsností, velikostí zrna, leskem atd. [12]. Tloušťka vzniklé vrstvy je velmi dobře kontrolovatelná a pohybuje se v rozmezí  $\mu\text{m} - \text{mm}$  [3]. Potřebné tloušťky vrstvy se dosahuje regulací parametrů, které jsou do jisté míry teoreticky zjištělné. Průběh pokovování se řídí Faradayovy zákony.

1. Faradayův zákon zní:

Hmotnost látky vyloučené na elektrodě závisí přímo úměrně na elektrickém proudu procházejícím elektrolytem a na čase, po který elektrický proud procházel.

$$m = A \cdot I \cdot t \quad (1)$$

kde  $m$  je hmotnost vyloučené látky,  $A$  je elektrochemický ekvivalent látky,  $I$  je elektrický proud,  $t$  je čas. Nebo též:

$$m = A \cdot Q \quad (2)$$

kde  $Q$  je elektrický náboj prošlý elektrolytem.

2. Faradayův zákon zní:

Látková množství vyloučená stejným nábojem jsou pro všechny látky chemicky ekvivalentní, neboli elektrochemický ekvivalent  $A$  závisí přímo úměrně na molární hmotnosti látky.

$$A = Mm / (F \cdot z) \quad (3)$$

kde  $F$  je Faradayova konstanta ( $F = 9,6481 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $M$  je molární hmotnost a  $z$  je počet elektronů, které jsou potřeba při vyloučení jedné molekuly.

Reálně, ve srovnání s teoretickými hodnotami, se v průmyslových aplikacích dosahuje poměrně odlišných výsledků. Podmínky použití stejně jako samotné nastavení (koncentrační rozmezí látek) lázně je z velké části empirické [1]. Děj ovlivňuje řada faktorů, které jsou dynamické a proto těžko odhadnutelné. Lázně jsou výrobci testovány pro různé podmínky. Při různém nastavení mají lázně odlišné výkony a tudíž odlišnou kvalitu vzniklé vrstvy.

Mezi hlavní faktory ovlivňující průběh pokovování patří:

- Proudová hustota – intenzita proudu na jednotku plochy katody ( $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ), má velký vliv na kvalitu vrstvy, dosahuje hodnot až stovek  $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ .
- Distribuce proudu – problematický aspekt u větších výrobců.
- Teplota lázně – zvýšená teplota podporuje rozpustnost solí, ne vždy je však vhodná.
- Koncentrační rozhraní hlavních a přídatných látek v elektrolytu.
- Doba pokovování.
- Homogenita elektrolytu atd.

Tloušťka výsledné vrstvy se kontroluje měřením pomocí rentgenových zářičů. Lze tak měřit různé druhy kovů s velkou přesností. Pomocí látek, které specificky odstraňují vyloučené kovy (tzv. strippery), je možné změřit výšku vrstev i při pokovení několika různými vrstvami na sobě. Často se využívá kombinace několika vrstev různých kovů na sobě [3].

### 2.1.3 Využití galvanického pokovení

Tato metoda povrchové úpravy materiálu je známa již několik desítek let a její průmyslové využití je rozšířeno v různých oborech. Mezi hlavní patří: elektrotechnika, strojírenství, automobilový průmysl, zbrojní průmysl, chemický průmysl, optický průmysl atd. Nově se využívá této techniky např. v restaurátorství (galvanoplastika). Pokovovat lze výrobky po celém svém povrchu (tzv. all-over), nebo selektivně, tedy pouze na místech, kde je pokovení potřeba. Šetří se tak spotřeba např. u drahých kovů. Selektivní pokovení je technicky náročnější a vyžaduje specializované technologie, instalované do výrobního zařízení. Pro dosažení selektivního pokovení jsou používány i maskovací pásy, fólie a další pomocné techniky, které zabraňují nechtěnému pokovení. Tyto maskovací pomůcky jsou po procesu pokování odstraněny [1].

V galvanickém průmyslu se můžeme setkat zhruba s 47 z 94 známých, přirozeně se vyskytujících chemických prvků. Funkční povlaky jsou však tvořeny pouze prvky kovovými. Galvanicky lze využít celou řadu kovů. Mezi nejběžnější patří: Zn, Sn, Ag, Cr, Ni, Au, Pd, Pt, Rh, Ru, Co, Cu, Cd atd. Používají se také kombinace kovů např. Sn-Pb, Ni-Au, Sn-Zn, Ni-Sn, Zn-Co, Cu-Sn, Au-Co, Sn-Co, Zn-Fe, Zn-Ni atd. Úpravy galvanizací jsou často využívány pro dekorativní účely. Povlaky chrómu, niklu, mědi, stříbra atd. lze nanášet v různých stupních lesku a odstínech. Základní (pokovovaný) materiál je jakýkoliv pevný, elektricky vodivý materiál a nejrůznější slitiny kovů. Mezi nejběžnější kovové základní materiály patří: nerezová ocel, bronz, měď, mosaz, železo, hliník atd. Při pokovování nevodivých základních materiálů, např. plastů, se nejprve chemicky nanese vodivá vrstva, která slouží jako podklad a na ni se galvanicky nanese požadovaný povlak [20].

### 2.1.4 Příklady pokovených výrobků

S galvanickými povlaky se můžeme setkat v řadě aplikací. Na obr. č 2 je příklad dekorativního využití. Na obrázcích č. 3 - 5 jsou příklady vrstev, zlepšujících funkční vlastnosti. Na obrázcích č. 6 a 7 jsou příklady využití barevných variant povlaků.



Obr. č. 2 Povlaky firmy Atotech [4]



Obr. č. 3 Aplikace firmy Bárta a Cihlář [5]



Obr. č. 4 Pomědění firmy Atotech [4]



Obr. č. 5 Pozinkovaný spojovací materiál povlaky firmy Atotech [4]



Obr. č. 6 Varianty chromátování [6]



Obr. č. 7 Odstíny žlutého chromátu [7]

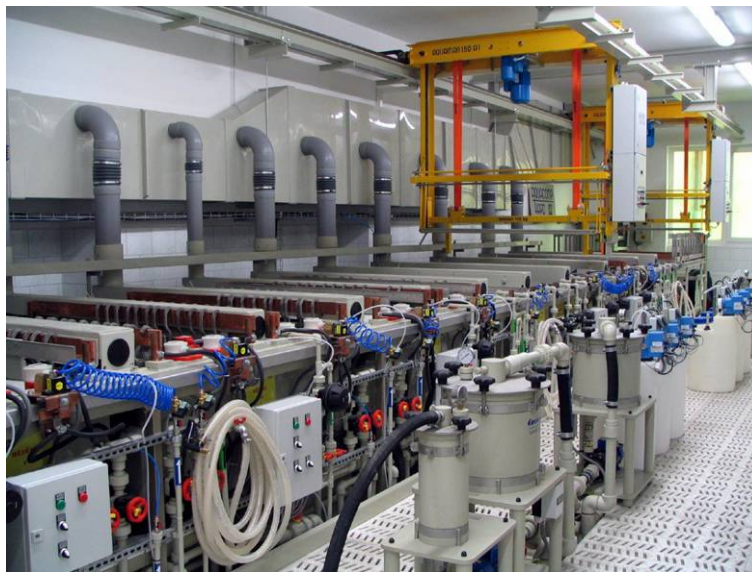
### 2.1.5 Galvanické linky

Pro využití principu galvanického pokovení byly navrženy galvanické výrobní linky. Jsou to technologické celky skládající se z jednotlivých na sebe navazujících výrobních uzlů (galvanických lázní), které mohou být v případě potřeby aktivní, či neaktivní. Tím se dosahuje možnosti variabilní výroby. Výrobní linky mají většinou více funkčních lázní za sebou. Ať už pro větší výkon, nebo pro možnost pokovení více druhy povlaků. Využívá se tak podobné před-přípravy materiálu s následným pokovením různými druhy povlaků. Výrobní uzly jsou od sebe odděleny oplachovými sekcemi a ofuky tlakovým vzduchem, které zabraňují znečišťování jednotlivých lázní mezi sebou. Oplachové sekce mohou mít více stupňů, ke zvýšení účinnosti oplachu. Výrobek je po pokovení vyňat z lázně a opláchnut. Pro účinnější a rychlejší odstranění zbytkového elektrolytu je poté opláchnutý výrobek ofouknut tlakovým vzduchem. Součástí výrobní linky bývá i konečná ochrana vzniklé vrstvy v podobě nanesení ochranné (nekovové) vrstvy určené především k ochraně před oxidací a působením

povětrnostních vlivů při přepravě a následném použití výrobku. Technické řešení a uspořádání výrobních linek je dáno především požadovanými parametry výroby. Existuje široká řada variant uspořádání galvanických linek.

#### **2.1.5.1 Máčecí linka**

Nejstarší uspořádání, kde jsou výrobky máčeny do funkčních lázní a to většinou jednotlivě, nebo po malých sériích. Závěsné zařízení slouží zároveň jako kontaktování. Konstruováno je v podobě závěsných háků částečně pokrytých plastem, nebo gumou. Lze takto pokovovat výrobky velkých rozměrů (řádově až metry). Manipulace je časově náročná. Na obrázku č. 8 je zobrazena část máčecí linky s několika lázněmi.



Obr. č.8 Část máčecí linky s manipulačním zařízením [8]

#### **2.1.5.2 Bubnová linka**

Typově obdobná jako máčecí. Výrobky se nacházejí v otočném bubnu, který je ponořen v lázni, kde pomalu rotuje. Tím je zabezpečeno stejnoměrné pokovení na celém povrchu. Přívod proudu je řešen vloženou katodou, která prochází středem ložiska bubnu. Tento způsob je vhodný zvláště pro malé díly, které se vyrábějí po sériích. Příklad bubnové lázně je na obrázku č. 9.



Obr. č. 9 Bubnové zařízení pro povrchové úpravy [9]

### **2.1.5.3 Průběžná linka**

Jedno z neefektivnějších uspořádání (tzv. real-to-real) z hlediska vyráběného množství. Výrobky jsou spojeny „nekonečným pásem“ a je tak umožněna nepřetržitá výroba [20]. Toto uspořádání je zvláště vhodné pro malé výrobky např. kontakty. Takto je možno vyrábět milionové série v řádech několika hodin. Jako příklad je v tabulce č. 1 uveden technologický postup kroků výroby v uspořádání linky real-to-real se základními údaji (objem a pracovní teplota).

Výrobní kapacita se u galvanických linek uvádí v metrech čtverečních za jednotku času [29]. Jako příklad je uveden výkon linky jejíž uspořádání je v tabulce č.1. Výkon činí 2 500 000 m<sup>2</sup> / rok. Tento parametr je orientační a je závislý na mnoha faktorech. Možnosti pokovení udávají také rozměry van ve kterých jsou funkční lázně. Tyto rozměry jsou limitující pro rozměry výrobků. Popis zařízení také obsahuje celkové množství (v metrech krychlových) funkčních lázní. Každá z uvedených variant uspořádání má specifické přednosti, které předurčují jejich průmyslové použití [29]. V současné době existuje velké množství firem specializujících se na tuto problematiku a výrobní linky se dodávají na zakázku vyrobené přesně podle specifikace dané cílové skupiny výrobků.

Tabulka č. 1 Příklad uspořádání výrobní linky typu real-to-real [10]

Poř. č.	Operace	Pracovní teplota (°C)	Objem nádrže (litry)
1	Odvíjení	-	-
2	Napínání pásu	-	-
3	El. anodické odmašťování	60 °C	2 x 165
	Ultrazvukový filtr	60 °C	165
4	Oplach – I - 6°- kaskáda	tepl. místnosti	131
5	Moření		186
6	Oplach – II - 6°- kaskáda	tepl. místnosti	131
7	Niklování – lázeň 1- proces I	55 - 65 °C	405
8	Niklování – lázeň 2 – proces II	55 - 65 °C	405
9	Oplach III - 6°- kaskáda	tepl. místnosti	131
10	Zlacení – strike Au	60 °C	169
11	Oplach IV - 6°- kaskáda	tepl. místnosti	131
12	Zlacení – procesní lázeň 1 Au	60 °C	280
13	Oplach V – 4°- kaskáda	tepl. místnosti	89
14	Otáčení	-	-
15	Zlacení – procesní lázeň 2 Au	60 °C	280
16	Oplach VI – 6°- kaskáda	tepl. místnosti	131
17	Stáčení – překlopení pásu	-	-
18	Stahování nadbytečného zlata	40 °C	169
19	Oplach VII – 6°- kaskáda	tepl. místnosti	131
20	Cínování lázeň Sn – lázeň 1	20 - 60 °C	510
21	Oplach VIII – 4°- kaskáda	tepl. místnosti	89
22	Cínování lázeň Sn – lázeň 2	20 - 60 °C	510
23	Oplach IX – 6°- kaskáda	tepl. místnosti	131
24	Horký oplach	70°C	165
25	Ofoukání vzduchem	tepl. místnosti	-
26	Vedení a napínání	-	-
27	Spojovací zóna, lubrikace	tepl. místnosti	-
28	Navíjení pásu	-	-

## 2.2 Galvanické lázně

Galvanické lázně (elektrolyty) jsou poměrně složité směsi organických a anorganických látek, speciálně vyvinuté pro potřeby povrchových úprav galvanickou technologií [21]. I přes řadu výrobců mají lázně pro stejné použití, velmi podobné složení. Liší se pouze v aditivech zlepšujících vlastnosti výsledné vrstvy. Přehled složení a nebezpečných vlastností (označených dle zákona 356/2003 sb.) některých galvanických lázní je uveden v tabulce č. 2. Z environmentálního hlediska představují galvanické lázně pro životní prostředí velké nebezpečí. Jedná se o vysoce koncentrované roztoky.

Tabulka č. 2: Přehled složení a nebezpečných vlastností některých lázní [11]

Proces	Účinné látky	Nebezpečné vlastnosti
ultrazvukové čištění	hydroxid sodný a draselný, detergenty, uhličitan sodný	C, Xi, Xn
anodické / katodické	fosforečnany, metakřemičitany, hydroxid sodný a draselný, fosfáty, tenzidy, uhličitan sodný	C, Xi, Xn
aktivace	kyseliny: sírová, amidosulfonová, chlorovodíková, fosforečná, hydrogen síran sodný, fluorid sodný, peroxid vodíku	C, Xn
niklovací lázeň	sulfamát nikelnatý, chlorid nikelnatý, kyselina boritá, kyselina amidosulfonová, organické, uhličitan nikelnatý	T, Xn, N, Xi
mědicí lázeň - kyanidová	kyanid draselný, kyanid měďný	T+, Xn
mědicí lázeň - kyselá	kyselina sírová, síran měďnatý	C, Xi
cínovací lázeň	kyselina methansulfonová, 1,2-benzendiol, methansulfonát cínatý	C, Xn
stříbřicí lázeň	kyanid stříbrný, dikanostříbrnan draselný, kyanid draselný, sloučeniny selenu	T+, O
zinkovací lázeň - bezkyanidová	sodné a draselné soli zinku, hydroxid sodný, chloridy	C, Xn, Xi
zlatý strike	kyselina sírová, tetrakyanozlatnan draselný, kyselina fosforečná, síran kobaltnatý	T+, N, C
zlatíci lázeň	dikyanozlatnan draselný, kyselina citrónová, kyselina sírová	T+, N, C, Xi
chromovací lázeň	kyselina chromová, chromité a chromové soli v podobě dusičnanů, chloridů a fosforečnanů	T+, Xi, Xn, O

### 2.3 Odpady

Odpadem je věc, které se chce její majitel zbavit, nebo též movitá věc, jejíž odstranění je nutné z hlediska péče o zdravé životní podmínky a ochrany životního prostředí. Všechny vznikající odpady podléhají zákonu o odpadech č. 185/2001 sb. ve znění pozdějších předpisů. Tento zákon ukládá řadu povinností původci odpadu. Původce je povinen:

- Zpracovat v rozsahu stanoveném zvláštním předpisem program odpadového hospodářství a předložit jej příslušnému orgánu státní správy ke schválení.
- Vzniklé odpady shromažďovat utříděně podle druhů a zabezpečit je před znehodnocením, odcizením nebo jiným nežádoucím únikem.
- Odděleně shromažďovat nebezpečné odpady podle jejich druhů, označovat je stanoveným způsobem a nakládat s nimi podle zvláštních předpisů.

- Ohlašovat vznik, množství, charakter a způsob využití, popřípadě zneškodnění zvláštního odpadu orgánu státní správy příslušnému podle sídla původce.
- Využívat vzniklé odpady jako zdroj druhotných surovin nebo energie, především při své vlastní činnosti, odpady takto nevyužité nabídnout jinému.
- Zajistit zneškodnění odpadů v případě, že jejich využití není možné.
- vést a uchovávat evidenci o druzích a množství vzniklých odpadů, jejich uskladnění a využití nebo zneškodnění.
- Umožnit kontrolním orgánům přístup do objektů, prostorů a zařízení a na vyžádání předložit dokumentaci a poskytnout pravdivé a úplné informace související s odpadovým hospodářstvím.

### 2.3.1 Zacházení s odpady

Zákon o odpadech obsahuje Katalog odpadů dle přílohy č.1 vyhlášky MŽP 381/2001 Sb., ve znění vyhlášky č. 503/2004 Sb. dle kterého se odpady řadí do kategorií, pod kterými jsou dále evidovány. Součástí vyhlášky je rovněž Seznam nebezpečných odpadů. V případě sporné kategorizace odpadů rozhoduje příslušný úřad. S vzniklým odpadem se poté nakládá jedním z níže uvedených způsobů [30].

- **Odstraňování odpadů**
  - a) shromažďování
  - b) svoz
- **Zneškodnění odpadů**
  - a) skládkování
  - b) zpracování
- **Využití odpadů**
  - a) sběrný druhů surovin
  - b) recyklace
  - c) třídění

První skupina - odstraňování odpadů, označuje ty činnosti, při nichž jsou odpady shromažďovány a odváděny k dalším činnostem. Dojde pouze k malým změnám fyzikálním a chemickým, způsobených převážně biologickým odpadem a hnilobným procesem látek.

Druhá skupina - zneškodňování je tvořena dvěma základními procesy - skládkováním a zpracováním. Skládkováním rozumíme postupy, při kterých nejsou způsobeny škody na životním prostředí, tj. na ovzduší, litosféře a hydrosféře. Zpracováním rozumíme takovou řízenou deponii odpadů, kde dochází k jejich třídění, úpravám, k přeměnám fyzikálních a chemických skladeb odpadů a posléze k jejich zpracování.

Třetí skupinu tvoří přímé využití některých součástí odpadu, jež mohou být využity i vícekrát, tzn. separaci využitelných složek z odpadů s jejich případným přepracováním.

### 2.3.2 Transport odpadů

Velká část vznikajících odpadů je odvážena na likvidaci do specializovaných zařízení (např. spalovny nebezpečných odpadů). Likvidace odpadů je nákladná a proto se firmy snaží předcházet vzniku odpadů, nebo alespoň minimalizovat množství vznikajících odpadů [31]. Čím větší je množství a potencionální riziko odpadu, tím nákladnější je jeho likvidace. Náklady na odvoz a likvidaci odpadů představují pro větší firmy položky v řádech až milionů

korun. Odpady s nebezpečnými vlastnostmi spadají pod přepravu ADR. ADR (z angl. Accord Dangereuses Route) - Evropská dohoda o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí, ukládá podmínky přepravy nebezpečného nákladu. Upravuje jakým způsobem je možno zboží přepravovat, bezpečnostní normy apod. Rozděluje zboží podle tříd nebezpečnosti. Podobnou dohodou je RID (z angl. International Rule for Transport of Dangerous Substances by Railway) - dohoda o přepravě nebezpečných věcí po železnici.

### 2.3.3 Odpady z galvanických výrob

Níže (tab. č. 3) jsou uvedeny příklady odpadů z galvanických výrob. Některé přebírají nebezpečné vlastnosti látek a lázní z kterých vznikají. Je tak značně obtížné odpady z galvanických výrob zpracovávat a likvidovat. Odpady jsou tvořeny směsí různých látek, různých vlastností. Druhy odpadů zde uvedených spadají do dvou základních kategorií a to nebezpečný odpad (značen N) a druhotná surovina (značen D).

Tabulka č. 3 Příklady odpadů vznikajících z galvanických výrob [13]

Kód odpadu	Název odpadu	Druh odpadu
08 04 09	Odpadní těsnící materiály	N
11 01 06	Kyseliny blíže nespecifikované	N
11 01 07	Alkalické mořicí roztoky	N
11 01 09	Kaly a filtr. koláče obsahující neb. látky	N
11 01 13	Odpady z odmašťování	N
11 01 16	Nasycené nebo upotřebené pryskyřice iontoměničů	N
11 03 01	Odpady obsahující kyanidy	N
15 01 07	Skleněné obaly znečištěné škodlivinami	N
15 01 10	Obaly obsahující zbytky nebezpečných látek nebo obaly těmito látkami znečištěné	N
15 02 02	Absorbční činidla, filtrační materiály (vč. olej. filtrů jinak blíže neurčených), čisticí tkaniny a ochranné oděvy znečištěné nebezpečnými látkami	N
16 05 06	Laboratorní chemikálie a jejich směsi, které jsou nebo obsahují nebezpečné látky	N
16 06 01	Olověné akumulátory	N
16 02 13	Vyřazená zařízení obsahující nebezpečné složky (PC, monitory atd.)	N
19 02 05	Kaly z fyzikálně-chemického zpracování	N
20 01 21	Zářivky a jiný odpad obsahující rtuť (cena za ks)	N
12 01 05	Strečová fólie	D
15 01 01	Papírové a lepenkové obaly	D
15 01 02	Plast - PET lahve	D
15 01 03	Palety	D
17 04 01	Měď, bronz, mosaz	D
17 04 05	Železo a ocel	D
17 04 07	Směsné kovy	D
17 04 02	Hliník	D
17 04 06	Cín	D
17 04 11	Kabely	D
20 01 01	Papír	D
07 02 13	Plastový odpad	D

### **2.3.3.1 Tuhé odpady**

#### Obalové materiály

Velkou část odpadů tvoří obalové materiály z výrobků, které jsou transferovány do a z výroby. Galvanické pokovování je často finální povrchovou úpravou a proto je hotový výrobek nutno chránit před mechanickým poškozením při přepravě. Z tohoto důvodu je množství používaného obalového materiálu velké [27]. Používá se především:

- Dřevo – palety,
- Plasty – různé druhy folií, sáčků atd.,
- Prokladový materiál – papír, pěnové hmoty; plastové vystýlky atd.,
- Papírové obaly – kartony, krabice.

#### Galvanické kaly

Kaly vznikající z úpravy odpadních vod z galvanických procesů. Obsahují velké množství těžkých kovů a vznikají ve velkých množstvích (až desítky tun za rok). Ve velké většině se zpracovávají jako druhotná surovina.

#### Sorbenty

Galvanický průmysl pracuje s vodnými roztoky solí, provozy jsou označovány jako tzv. „mokrý“. Při úkapech, únicích, haváriích, manipulaci s materiálem a nastavování procesu dochází k vynášení funkčních roztoků mimo technologické zařízení. K likvidaci těchto situací slouží celá řada sorbentů. Sorbenty mohou být univerzální, nebo navržené speciálně pro dané typy používaných lázní. Používají se ve formě rohoží, utěrek, hadů, polštářů a nebo jsou sypké. Materiál převažující k jejich výrobě je celulóza, polypropylén, křemík, aktivní uhlí aj.

#### Části výrobních zařízení

Při výrobě dochází k opotřebením různých částí galvanických linek. Zařízení jsou značně namáhána vlivem agresivního prostředí výroby (pH, teplota, korozivní vlastnosti). Opotřebovávají se mechanicky i procházejícím proudem. Mezi typické „spotřební“ části zařízení patří: plastové a kovové vany, potrubí, úchyty, ventily, elektromotory, čerpadla, trysky, kabeláže, kontaktování, anody a anodické koše, senzory, ovládací prvky, hadice, spojovací materiál aj.

#### Ostatní tuhé

Hlavní složkou této skupiny jsou nekvalitní výrobky – zmetky (scrap). Ty vznikají při každém prvotním nastavování výroby, případně během výroby. Často při skokových změnách v procesu dochází k prudkému poklesu kvality a výrobky se musí vyřadit. Dále zde spadá odpad z kanceláří, laboratoří a přidružených pracovišť galvanických výrobních.

### **2.3.3.2 Kapalné odpady**

#### Vyřazené lázně

Galvanické lázně mají omezenou životnost, danou především obsahem nečistot. Tyto nečistoty se do lázně zanášejí během výroby. Část pochází ze základního materiálu, který je pokovován, část z okolního prostředí. Pokud se jedná o proces s víceúrovňovým pokovením, může být původ nečistot v nedokonalém odstranění zbytků lázně z předchozího stupně pokovování. Rovněž se také nečistoty nacházejí v chemikáliích přidávaných do lázní k udržení provozních parametrů jednotlivých součástí lázně. I samotné výrobní zařízení je

zdrojem nečistot. Funkční lázně jsou často velmi agresivní a zařízení narušují. Existuje velké množství doplňkových technologií, které slouží k čištění, dočišťování a regeneraci znečištěných lázní [26]. Lze takto podstatně, až mnohonásobně, prodloužit použitelnost lázně. Pokud ani pomocí těchto technologií nelze lázeň upravit do provozních parametrů, stává se tak koncentrovaným roztokem galvanických solí, nepoužitelným k výrobě. Tyto roztoky označujeme jako tzv. scrapované lázně (z anglického „scrap“ = šrot). Jejich likvidace je velmi obtížná, jelikož se jedná o složitou směs látek organického i anorganického původu. Mají také různý charakter z pohledu jejich fyzikálních a chemických vlastností. Galvanické výroby mnohdy nejsou na likvidaci takto složitých a koncentrovaných směsí vybaveny. Likvidaci tak zajišťují jiné soukromé subjekty. Vyřazené lázně mohou obsahovat drahé kovy. Takové lázně jsou zpracovávány s ohledem na jejich cenu. Před likvidací je drahý kov z lázně separován a dále zpracováván jako druhotná surovina, která se po přečištění a převedení do použitelné formy, vrací zpět do procesu [24]. O toto přečištění a převedení do znovu použitelné formy (soli) se starají specializované firmy. Ty vykupují koncentrované lázně za cenu obsaženého drahého kovu, což je oboustranně výhodné. Galvanovna nemusí platit za likvidaci nebezpečného koncentrátu a přitom nevykazuje ztrátu vlivem nutného nákupu drahého kovu.

#### Čistící a odmašťovací kapaliny, kapalná maziva, rozpouštědla

Při průmyslové výrobě nachází v procesu uplatnění celá řada chemických přípravků, sloužících pro obsluhu, údržbu a čištění výrobních zařízení. Mezi tyto odpady lze zařadit i látky sloužící k čištění výrobních i nevýrobních prostor. Tato skupina látek představuje z hlediska množství zanedbatelnou část. Z hlediska environmentálního nebezpečí jsou však oleje, ropné látky, organická rozpouštědla a ostatní podobné přípravky přísně hlídány.

#### Odpadní vody

Voda je nepostradatelnou součástí galvanických výrob. Celý galvanický průmysl je doslova na vodě „závislý“ a voda je v něm spotřebovávána ve velkých množstvích. Odpadním vodám je věnována tato práce především. Rozdělení a další informace o odpadních vodách z galvanických výrob jsou rozvedeny v samostatné kapitole (2.4).

### **2.3.3.3 Vzdušina**

#### Vzdušina z lázní

Prostory výroby podléhají kontrole státních úřadů a musí splňovat podmínky dané zákoníkem práce. V případě, že je prokázána expozice nebezpečnými látkami v míře překračující limity pro bezpečný provoz, musí být provoz klasifikován dle příslušného paragrafu jako nebezpečné prostředí se všemi důsledky z toho plynoucími. Toho se snaží všichni provozovatelé vyvarovat a proto jsou výrobní linky i výrobní prostory vybaveny různými technologiemi na čištění vzduchu a odsávání nebezpečných par z lázní. Pokud je to technologicky možné, jsou lázně vybaveny kryty a tento uzavřený prostor je odsáván. Vzdušina je čištěna pomocí praček vzduchu. Zkrápění v pračkách vzduchu je prováděno vodou, nebo roztoky účinných látek, které zvyšují procento odstraněných látek ze vzdušiny. Míha je dále hnána přes odlučovače kapek, kde dochází k oddělení plynného a kapalného podílu. Z odlučovačů kapek je zachycená kapalina odváděna do neutralizační stanice kde se dle druhu a obsahu škodlivin likviduje. Odsávání a pračky vzduchu jsou rozděleny na několik samostatných okruhů aby nedocházelo k nechtěným reakcím vzdušiny [29].

## Lubrikanty a laky

Povrchovou vrstvu vytvořenou galvanickým pokovením lze dále ošetřit a zvýšit tak její odolnost. Tyto úpravy se provádějí běžně lakováním, natíráním, pasivací, chromátováním atd. Jednou z dalších možností ochrany nově nanesené vrstvy je nanesení slabé vrstvy antioxidační látky [17], [18]. Pro ochranu vzniklé vrstvy se na konci výrobního procesu zařazuje aplikační jednotka. Např. speciálně pro elektrotechnické aplikace se používají lubrikanty. Jsou to látky sloužící k ochraně pokovených materiálů. Jedná se nejčastěji o vodné, nebo alkoholové roztoky organických látek zabraňující, nebo zpomalující oxidaci vrstvy a zlepšující některé vlastnosti např. snižují zásuvné síly [15]. Jednou z mnoha používaných látek je např. butylglykol. Je nutné zvážit použití lubrikantů vzhledem k dalšímu nakládání s výrobky. Při použití dodatečných povrchových úprav, uniká část aplikovaných látek do ovzduší. Tyto, většinou organické páry, jsou jednou z hlídaných složek emisí do ovzduší a spadají do kategorie VOC (z angl. Volatile Organic Compounds).

### **2.3.3.4 Odpadní teplo**

Jako zdroje odpadního tepla jsou identifikovány kompresorovny a kotelny. Odpadní teplo se využívá k dotápění, případně k předehřevu technologické vody, která je doplňována do lázní.

## **2.4 Voda v galvanických provozech**

V galvanickém průmyslu se spotřebovává velké množství vody a velké množství odpadní vody v něm vzniká. Voda je základní rozpouštědlo pro přípravu galvanických lázní. Používá se k oplachům v mezistupních výroby, pro udržení stálé hladiny odpařujících se lázní, pro udržení čistoty vstupního materiálu atd. Zdrojem vody (vstupní zdroj) jsou městské vodovody, případně samostatné studně.

### **2.4.1 Deionizovaná voda**

Pro přípravu a doplňování lázní se používá nejčastěji deionizovaná voda připravovaná přímo v provozech resp. v neutralizačních stanicích z vody pitné. K výrobě slouží jednotky využívající princip reversní osmózy (RO). Pitná voda je za zvýšeného tlaku hnána přes polopropustné membrány a zbavuje se tak až 99 % rozpuštěných látek [22]. Kvalitu vzniklé vody určuje typ membrán, její stáří, zatížení a kvalita vody vstupní. Konduktivita takto vyrobené vody se pohybuje v řádech  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  až desítek  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Pro speciální aplikace je nutná voda do několika málo  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Voda takových parametrů je připravována dočištěním vody z RO přes ionexové pryskyřice. Ionexové patrony, plněné směsnými ionexy jsou pak schopny produkovat vodu o konduktivitě pod  $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Výměnná kapacita ionexových patron je omezená a ty se musí měnit a regenerovat. Po regeneraci jsou opět schopné provozu. Dočišťovací ionexové zařízení je většinou osazeno více patronami. V případě vzrůstu konduktivity (nasycení ionexu), zařízení automaticky přepne na další patronu, a tím je zajištěn stálý přísun vysoce čisté vody do procesu.

### **2.4.2 Technická voda**

Pro některé lázně a operace není potřeba na přípravu ani na provoz voda tak čistá jako deionizovaná. Bývá používána i voda pitná, nebo voda pitná upravená změkčením. Je možné rovněž využívat vodu oplachovou pro přípravu a doplňování lázní, z nichž voda oplachová pochází. Tento způsob použití je rizikový vzhledem k možnému zakoncentrování prachových a jiných hrubších částic. Některé procesy to však dovolují. Snižuje se tak množství odpadní, nebo zpracovávané vody [19].

### **2.4.3 Dešťové vody**

Dešťové vody jsou svedeny z ploch a střech do dešťové kanalizace, která je součástí širšího okolí výroby, tedy budovy, ve které se výroba nachází. Kanalizace je napojena na kanalizační síť, případně na příslušnou vodoteč.

### **2.4.4 Splaškové vody**

Pro splaškové vody platí územní rozhodnutí, které určuje kam jsou svedeny a napojeny. Většinou se využívá stávající městské kanalizace (pokud je v dosahu), případně je záводу uložena povinnost splaškové vody likvidovat ve vlastní čističce odpadních vod.

## **2.5 Odpadní voda v galvanických provozech**

Pro odpadní vody v galvanických procesech lze použít několik základních hledisek, podle kterých je lze rozdělit. Děje se tak především na základě jejich fyzikálních a chemických vlastností. Tyto vlastnosti určují následné možné použití a technologii zpracování nebo likvidace. Níže je uvedeno dělení podle zastoupení závadných složek v odpadních vodách [22]:

### **2.5.1 Kyselé nebo alkalické odpadní vody**

Kyselé vody - Především z procesu aktivace materiálu a z kyselých lázní. Jsou závadné především svojí nízkou hodnotou pH. V přehledu lázní jsou uvedeny nejběžnější případy kyselých lázní. Aktivační lázně mají vysoký obsah kyselin. Např. aktivace používané pro bronzové materiály mají běžně mezi 100 – 150 g kyseliny sírové na litr lázně. Pokud je to možné, kyselé vody se neutralizují přidávkem hydroxidů (nejčastěji sodný, nebo draselný). Někdy lze část, případně celé množství, neutralizovat smícháním s vodami zásaditými. Výsledné produkty neutralizace se filtrují. Vzniklý odvodněný kal se likviduje jako odpad.

Zásadité vody - Pochází převážně z procesu odmaštění materiálu a hrubého čištění. Používají se roztoky hydroxidů (sodný, draselný) s příměsí emulgátorů, detergentů a odpěňovačů. Závadné jsou především svým vysokým pH. I některé lázně mají alkalickou reakci (viz. Přehled lázní kap. 2.2). Zásadité vody se převážně neutralizují přidávkem roztoků kyselin. Lze využít rovněž postupu nastíněného u kyselých vod.

### 2.5.2 Kyanidové odpadní vody

Hlavní závadnost je způsobena obsahem vysoce toxických kyanidových sloučenin a v neposlední řadě také vyšší hodnotou pH. Mnohé kovy jsou v galvanotechnice využívány v podobě kyanidových solí. Kovy v této podobě jsou rozpustné ve vodě a proto vhodné k využití.

Speciálním druhem vod kyanidových jsou tzv. „stripperové vody“ [21]. Stripping, neboli zpětné rozpouštění kovů, probíhá ve dvou variantách:

- a) pomocí elektrického proudu, kdy je zapojení elektrických pólů opačné než u pokovování,
- b) pouze fyzikálně – chemickou cestou pomocí rozpouštědla.

Stripping se používá při odstraňování vyloučené vrstvy na místě, kde kov nemá technický význam (především u drahých kovů) a technicky nelze, nebo je značně obtížné, pokovovat specificky pouze potřebnou část. Běžným příkladem je „vodící proužek“ u pokovování kontaktů. Tedy část základního materiálu, která spojuje kontakty do pásu a která je před použitím kontaktu odstraněna [24].

### 2.5.3 Odpadní vody s obsahem drahých kovů

Tyto vody jsou vzhledem k obsahu drahých kovů (DK – Au, Ag, Pd, Pt atd.) velmi pečlivě monitorovány. Zbytkové množství DK je zpracováváno. Obsahují drahé kovy v minimálních koncentracích (řádově jednotky až desítky mg/l). Při jejich velkých množstvích jsou však nezanedbatelným zdrojem uvedených kovů. Tyto vody se buď zahušťují na vakuových odparkách, nebo se čistí elektrolyticky, případně prochází přes selektivní ionexy, kde jsou kovy zachycovány. Ionex a materiál z elektrolyz je pak dále zpracován jako druhotná surovina.

### 2.5.4 Koncentrát z reversní osmózy

Při výrobě deionizované vody pomocí reversní osmózy (RO) vzniká permeát a koncentrát. Koncentrát obsahuje všechny rozpuštěné soli z původního objemu zpracované vody. Vzniká tak odpadní roztok obsahující velké množství iontů. Tento roztok je nutné před výpustí do vodoteče upravit, případně naředit odpadními vodami z neutralizační stanice (NS). Proces RO vyrábí běžně deionizovanou vodu v poměru 50:50. Tento poměr znamená, že 50 % vstupní vody prochází membránou a 50 % odchází jako koncentrát. Dochází tak k zdvojnásobení obsahu iontů v koncentrátu oproti vodě vstupní.

### 2.5.5 Odpadní vody chromové

Nebezpečné hlavně svým obsahem šestimocného chromu a nízkým pH. Povrchové úpravy nanášením chromu jsou velmi rozšířené.

## 2.6 Jímání a zpracování odpadních vod - neutralizační stanice

Nedílnou součástí galvanických výroby jsou neutralizační stanice (NS), které kumulují a čistí odpadní vody (OV). Stupeň čištění je dán technologiemi instalovanými v NS. Fungují jako technologické celky společně s vlastní galvanickou výrobou. Obvykle je odpadní voda

rozdělena dle chemických vlastností a obsaženého znečištění na několik základních druhů. Ty jsou pak odděleně upravovány a likvidovány. Předchází se tak nekontrolovaným bočným reakcím látek obsažených ve vodách. Separace např. kyanidových odpadních má velmi vysokou prioritu. Při smíchání kyanidových vod s vodami kyselými by došlo k uvolnění prudce jedovatého kyanovodíku (HCN). Běžně jsou NS vybaveny řadou sběrných (kumulačních) nádrží, reakčními nádržemi (oxidační, neutralizační), elektrolýzami pro likvidaci vod s obsahem drahých kovů, vakuovými odparkami (pro snížení objemu odpadní vody), filtračními zařízeními (kalolisy, odstředivky) a dalšími technologiemi pro zpracování odpadních vod. Žádný ze systémů NS není univerzální [35].

### **2.6.1 Způsoby čištění odpadních vod**

#### Odstavný způsob čištění

Zneškodňování OV probíhá při přerušovaném přítoku i odtoku. Při nutnosti zpracovávání OV kontinuálně jsou nutné nejméně dvě nádrže pro každý druh OV. V jedné probíhá zneškodňování a druhá se plní. Délka cyklu závisí na druhu OV a na kapacitě NS. Následná sedimentace probíhá buď v reakčních jímkách, nebo samostatných usazovacích nádržích. Tento způsob je projekčně i provozně nejjednodušším systémem, umožňuje úpravu koncentrovaných OV bez zvláštních opatření a nákladných technologických zařízení [22], [31].

#### Průtočný způsob čištění

Probíhá za stálého přítoku a odtoku OV. Pro tento způsob je nutné automatické řízení zneškodňovacího procesu. Všechny hodnoty důležité pro proces čištění je nutné měřit automaticky. Tento způsob je výhodný svým kapacitním výkonem. Lze tak zpracovávat relativně velké množství OV na malém prostoru. Náročný je tento systém na obsluhu a je rovněž nákladný při pořízení. Průtočný systém nedosahuje tak vysoké účinnosti jako ostatní systémy.

#### Přímý způsob čištění

Zneškodňování vany jsou zařazeny přímo v technologickém procesu pokovování. Princip spočívá v tom, že se vnesený roztok likviduje chemickým oplachem, který je většinou zařazen za úsporným oplachem. Teprve po zneškodnění následuje další oplach čistou vodou. Jakost zneškodněného roztoku je třeba kontrolovat.

#### Přerušovaný způsob čištění

Od průtočného systému se liší tím, že OV se přivedou do zásobní nádrže a z té se přečerpají do reakční nádrže, kde se provede úprava. Úprava se tedy provádí za automatické kontroly složení OV a automatického dávkování, ale v odstavné nádrži. Po úpravě a kontrolách se teprve OV vypouštějí z reakční nádrže. Výhodou oproti čištění v odstavném systému je rychlejší detekce koncentrace zneškodňovaných látek, rychlejší dávkování potřebného množství činidel a tudíž nižší objem potřebný pro reakční nádrže. Dostatečná je jedna nádrž pro každý druh OV.

## Čištění pomocí iontoměníčů

Princi spočívá ve využití ionexové technologie. Odpadní vody procházejí ionexem, dochází k demineralizaci a vyčištěná voda se vrací do technologického procesu. Po nasycení ionexu se z filtru získá koncentrát, který se pak likviduje odstavným způsobem. Tento systém šetří velké množství vody. Lze takto čistit směsné vody a zachycovat drahé kovy. Ionexové stanice jsou většinou automatické.

Hlavním podkladem pro vhodně zvolené uspořádání neutralizační stanice je projekt samotné galvanovny. Pro volbu nejvhodnější technologie je nutné znát použité galvanické procesy a složení odpadních látek [16]. V příloze č.III je uvedeno řídicí schéma neutralizační stanice pro likvidaci kyselých, zásaditých, kyanidových a vod s obsahem chromu.

## **2.7 Vybrané ukazatele pro hodnocení odpadní vody**

Vypouštění odpadních vod z galvanických výroby se řídí platnou legislativou a konkrétní případy jsou řešeny v rámci kanalizačního řádu dané lokality či města. Ten stanoví přípustné limity znečištění. Kontrolu dodržování stanovených limitů provádí stanovená akreditovaná laboratoř dle frekvence určené rozhodnutím na základě kanalizačního řádu. V příloze č. IV je uvedena příkladová tabulka kontrolovaných ukazatelů pro reálnou neutralizační stanici, která je součástí galvanické výroby. Pro tuto práci byly zvoleny ukazatele s použitelnými hodnotami pro grafické znázornění a to tyto: biochemická spotřeba kyslíku (BSK<sub>5</sub>), chemická spotřeba kyslíku (CHSK-Cr), nerozpuštěné látky (NL), rozpuštěné látky (RL), rozpuštěné anorganické soli (RAS), síranové ionty (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), celkové kyanidy (CN celk.), chloridové ionty (Cl<sup>-</sup>), rtuť (Hg), měď (Cu), zinek (Zn), kadmium (Cd), olovo (Pb), stříbro (Ag), cín (Sn), chrom (Cr) a nikl (Ni).

## **2.8 Metody vhodné pro stanovení**

Použité metody stanovení jednotlivých ukazatelů (uvedených v kap. 2.7) odpovídají metodám používaným akreditovanými laboratořemi pro stanovení ukazatelů v reálném prostředí. Principy stanovení jsou shrnuty v metodické části této práce. Pro získání pravdivých výsledků je nutné zvládnout celou řadu operací, týkajících se práce se vzorkem určeným pro samotnou analýzu, včetně samotné analýzy [34].

### **2.8.1 Odběr vzorku**

Hlavní vlastností odebíraných vzorků je jejich reprezentativnost. Správný odběr vzorků vod je nezbytnou podmínkou výsledku, který skutečně odpovídá reálnému složení analyzované vody. Zásady odebírání vzorků vod jsou shrnuty v normě ČSN EN 5667 (části 1-21). Pro odběr vod jsou nejdůležitější tyto odstavce z uvedené normy:

ČSN EN ISO 5667-1 Jakost vod – Odběr vzorků – Část 1: Návod pro návrh programu odběru vzorků a pro způsoby odběru vzorků.

ČSN EN ISO 5667-3 (75 7051) Jakost vod – Odběr vzorků – Část 3: Návod pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi.

ČSN ISO 5667-10 (75 7051) Jakost vod – Odběr vzorků – Část 10: Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod.

ČSN EN ISO 5667-14 (75 7051) Jakost vod – Odběr vzorků – Část 14: Pokyny pro zabezpečování jakosti odběru vzorků vod a manipulace s nimi.

### **2.8.2 Transport vzorku do laboratoře**

Transport vzorku by měl být proveden v co nejkratším čase a za podmínek, které neovlivní stav analytů. Pro transport odpadní vody platí pokud možno transport provést rychle a nevystavovat vzorky vyšším teplotám. Konkrétní podmínky jsou uvedeny v normě [37].

### **2.8.3 Uchování vzorků v laboratoři**

Po dopravení do laboratoře by měly být vzorky v co nejkratším čase zpracovány a analyzovány. Někdy je nutné vzorky uchovat a analyzovat později. Skladování vzorků odpadní vody probíhá v nádobách, do kterých byl vzorek odebrán. Tím je zamezeno dalším ztrátám a možným chybám při manipulaci se vzorkem. Vzorky by měly být skladovány v chladu a temnu. Nízká teplota eliminuje ztráty vypařováním a biodegradaci analytu, uchování v temnu pak eliminuje možnosti fotodegradace analytu [32].

### 3 METODICKÁ ČÁST

Pro praktické stanovení vybraných ukazatelů znečištění, byly použity metody odpovídající stanovení u reálných vzorků, tedy metody předepsané legislativně. Níže (v tabulce č.4) je uveden přehled principů a souvisejících norem k stanovení jednotlivých ukazatelů. Stanovení vyžadují instrumentaci na různých úrovních náročnosti a především akreditaci příslušného státního orgánu. Těchto laboratoří existuje v České republice několik desítek a většinou jsou schopny pokrýt široké spektrum analýz o různé náročnosti.

Tabulka č.4 Přehled použitých metod stanovení [38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48]

č. metody	ukazatel	jednotka	princip stanovení	související norma
1	BSK5	mg/l	Ve vzorku vody se měří kyslíkovou sondou úbytek koncentrace rozpuštěného kyslíku za dobu 5-ti dnů	ČSN EN 1899-1,2
2	CHSK-Cr	mg/l	Oxidací organických látek ve vzorku vody dochází k spotřebě oxidačního činidla, jehož nespotebovaný zbytek se stanoví titračně	ČSN ISO 6060
3	NL	mg/l	Po filtraci známého množství vzorku na předepsaném filtru se filtr suší při 105 °C. Po vysušení do konstantní hmotnosti se váží a stanoví obsah nerozpuštěných látek	ČSN EN 872
4a	RL	mg/l	Známé množství vzorku po stanovení nerozpuštěných látek se žihá a váží	ČSN 757346
4b	RAS	mg/l	Vypočítává se z výsledků chemického rozboru odpadní vody - jedná se o součet koncentrací tuhých látek ve vodě	TNV 757347
5	Cl-	mg/l	Argentometrické stanovení s chromanovým indikátorem (metoda podle Moohra)	ČSN ISO 9297
6	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	Využívá se metoda kapalinové chromatografie	ČSN EN ISO 10304-1
7	CN celk.	mg/l	Kyanidy se ze vzorku separují po okyselení a vznikající kyanovodík se zachytává v roztoku hydroxidu sodného, v němž se stanoví potenciometricky	ČSN 757415
8	Hg	µg/l	Stanovení využívající princip atomové absorpční spektrometrie (AAS ETA)	ČSN EN 1483
9-a	Cd	mg/l	Využitím indukčně vázané plasmy v režimu optické emisní spektrometrie (ICP OES) se stanoví tyto prvky	ČSN EN ISO 11885
9-b	Ni	mg/l		
9-c	Cr	mg/l		
9-d	Cu	mg/l		
9-e	Zn	mg/l		
9-f	Pb	mg/l		
9-g	Ag	mg/l		
10	Sn	mg/l		

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části jsou uvedeny stručné pracovní postupy pouze pro některé operace týkající se odběru vzorku a manipulace se vzorkem. Níže (kap. 4.2.3; 4.2.4 a 4.2.5) je uvedeno grafické znázornění naměřených dat z let 2007-9. Některé grafy obsahují i přímkou souběžnou s osou x, která představuje maximální povolenou koncentraci ukazatele znečištění. Je tak velmi přehledně zjištěl počet a míra překročení povolených hodnot. Některé grafy tuto přímkou povoleného maxima neobsahují. Je to z důvodu velkého rozdílu naměřených hodnot a hodnoty povolené jako maximální přípustná, při zařazení přímkou povoleného maxima by došlo k znemožnění čitelnosti grafů. Grafy rovněž obsahují chybové úsečky, znázorňující procentuální nejistotu stanovení. Nejistota stanovení byla vypočítána v relativní podobě jako rozšířená nejistota koeficientu rozšíření  $k=2$ , což odpovídá úrovni spolehlivosti 95 % a nezahrnuje nejistotu odběru vzorku. Výpočty nejistot nejsou součástí této práce. Jsou obsaženy v metodách použitých pro stanovení.

### 4.1 Pracovní postupy

Veškeré pracovní postupy (příprava pomocných roztoků, roztoků standardů, nastavení měřících přístrojů, kalibrace, vyhodnocení, výpočty, atd.) jsou podrobně popsány v příslušných normách, z kterých vychází metody pro stanovení použité při měření. Přehled těchto norem je v kapitole 3 (Metodická část). Přesné podmínky v této práci nejsou uvedeny z důvodu rozsáhlosti.

### 4.2 Vzorkování

Pro reálné provozy je z rozhodnutí příslušného úřadu určena technika, místo, četnost a další parametry týkající se vzorkování pro kontrolní i ostatní rozborů. Z pravidla jsou to místa na výstupu ze samotné výroby, tedy odtok z neutralizační stanice (NS) a na odtoku ze závodu. Odběr vody musí být proveden akreditovanou osobou, která používá akreditované metody odběru. Akreditované odběry vzorků, z kterých byly získány data uváděná v této práci, se řídily těmito předpisy: ČSN EN ISO 5667-1,3 a ČSN ISO 5997 – 10,14.

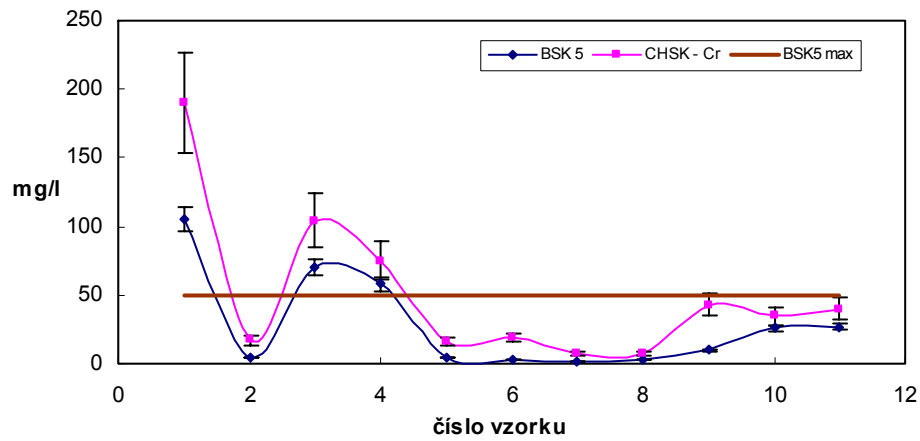
#### 4.2.1 Místa reálného odběru vzorků odpadní vody

Při odběrech z odtoku NS byl použit odběr v podobě bodového prostého vzorku. Pro odběry na výstupu ze závodu je předepsán odběr směsného osmi hodinového vzorku, odebíraného pomocí automatizovaného odběrového zařízení Sigma 900 MAX [36]. Toto zařízení umožňuje různé nastavení odběru vzorku (časové a proporcionální řízení odběru) [36]. Fotografie odběrového místa v neutralizační stanici je uvedena v příloze V.

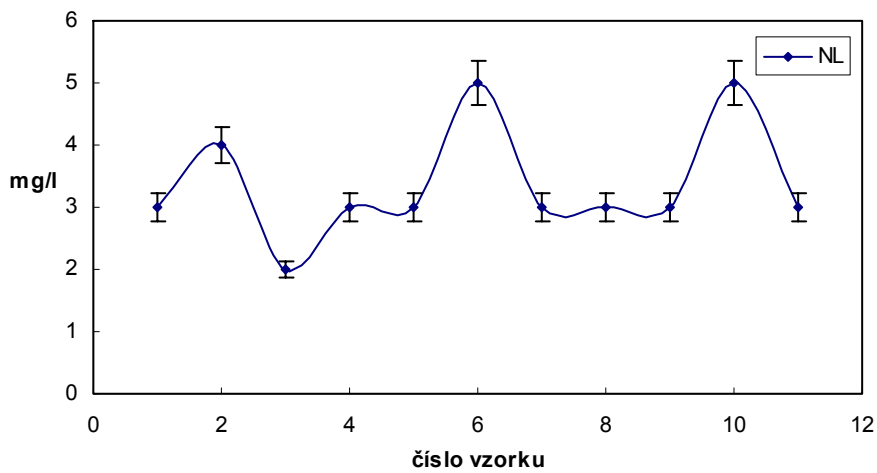
#### 4.2.2 Postup

Dle uvedených norem v metodické části byly vzorky odpadní vody odebírány do tmavých skleněných láhví o objemu 0,5 l; při odběru byly naplněny po okraj a pevně uzavřeny víčkem. Vzorky byly dopraveny do laboratoře a byly buď ihned zpracovány, nebo uchovávány v ledničce při teplotě do 4 °C. Stanovení BSK<sub>5</sub> a CHSK-Cr bylo prováděno z homogenizovaného vzorku.

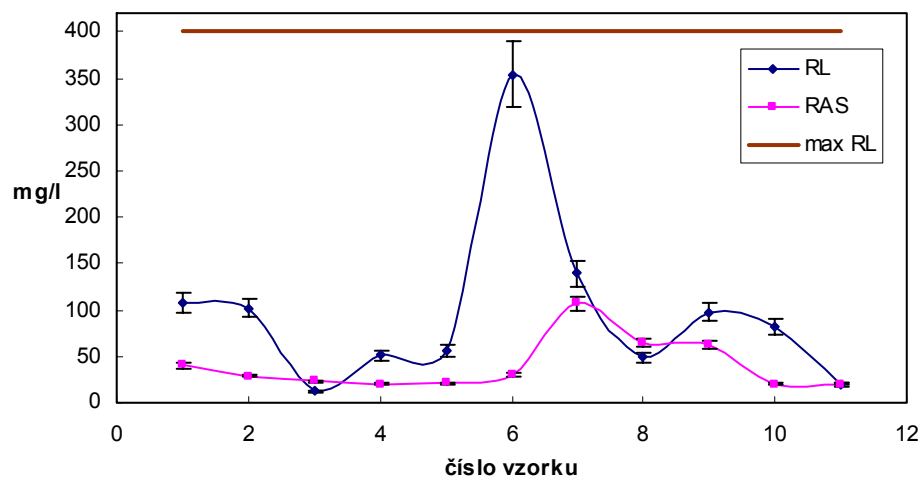
### 4.2.3 Výsledky měření 2007



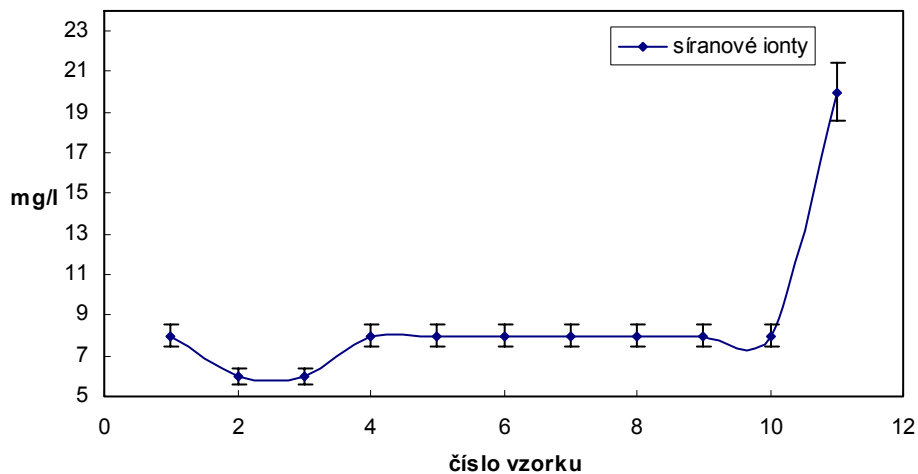
Graf č.1: Křivky hodnot biochemické a chemické spotřeby kyslíku (rok 2007)



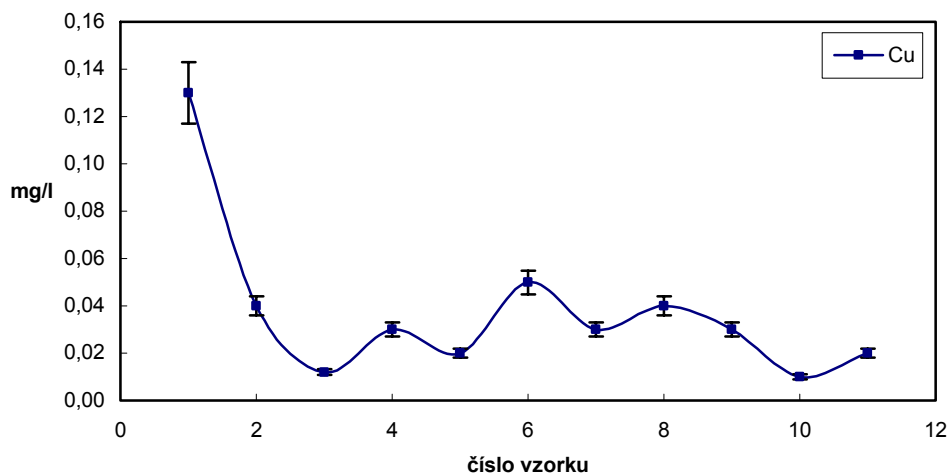
Graf č.2: Křivka hodnot nerozpuštěných látek (rok 2007)



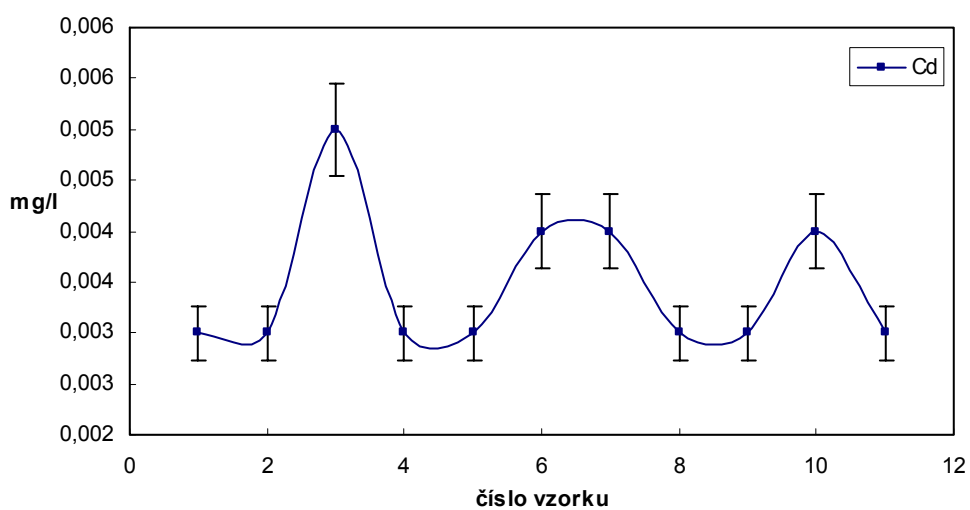
Graf č.3: Křivky hodnot rozpuštěných látek a rozpuštěných anorganických solí (rok 2007)



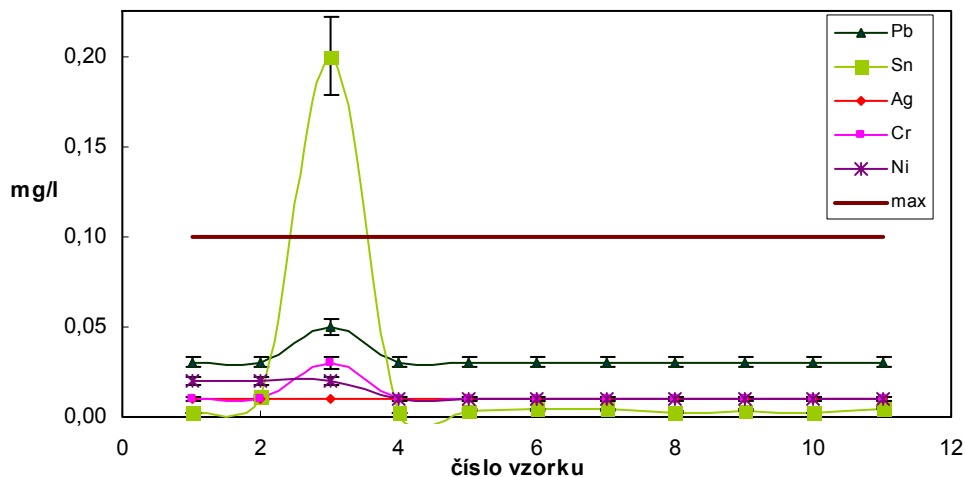
Graf č. 4: Křivka hodnot síranových iontů (rok 2007)



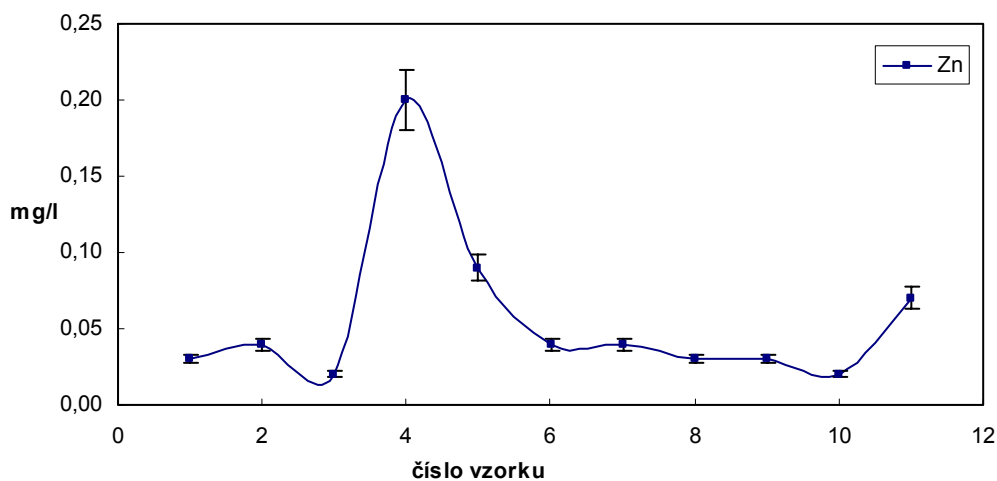
Graf č.5: Křivka hodnot mědi (rok 2007)



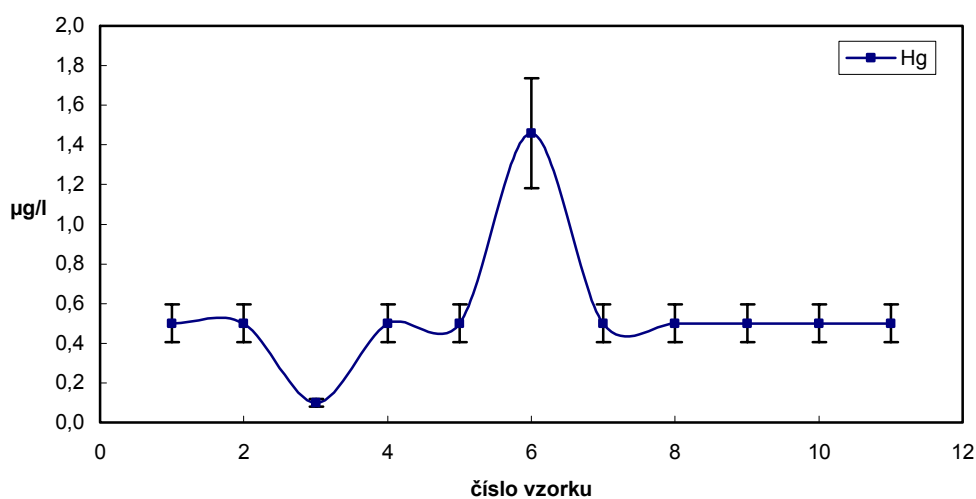
Graf č.6: Křivka hodnot kadmia (rok 2007)



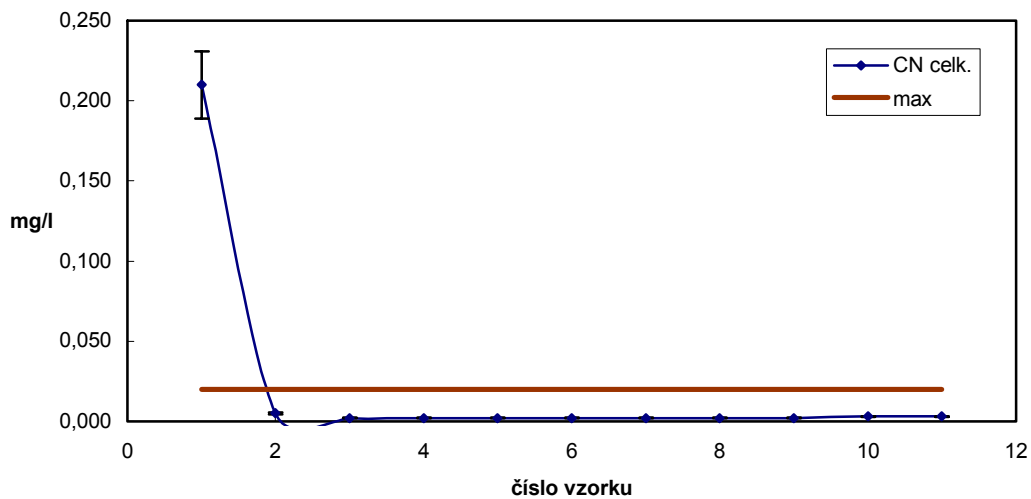
Graf č.7: Křivky hodnot olova, cínu, stříbra, chromu a niklu (rok 2007)



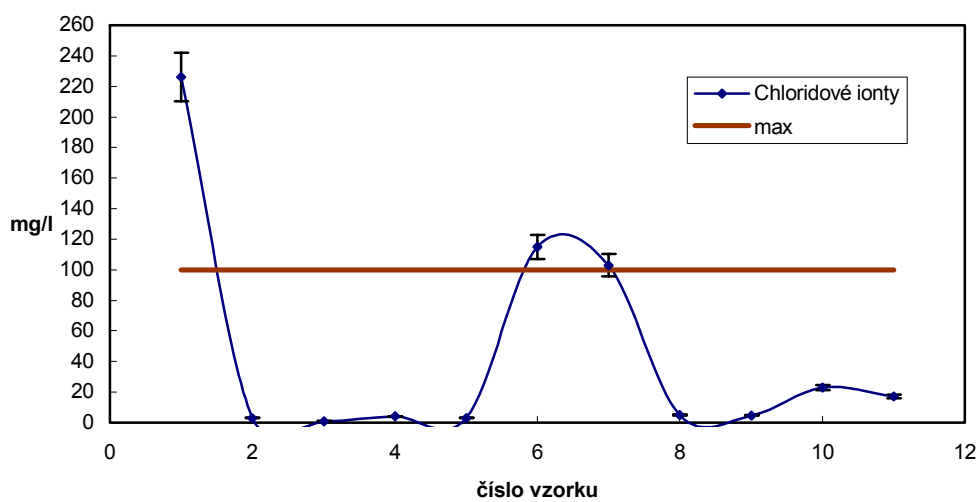
Graf č.8: Křivka hodnot zinku (rok 2007)



Graf č.9: Křivka hodnot rtuti (rok 2007)

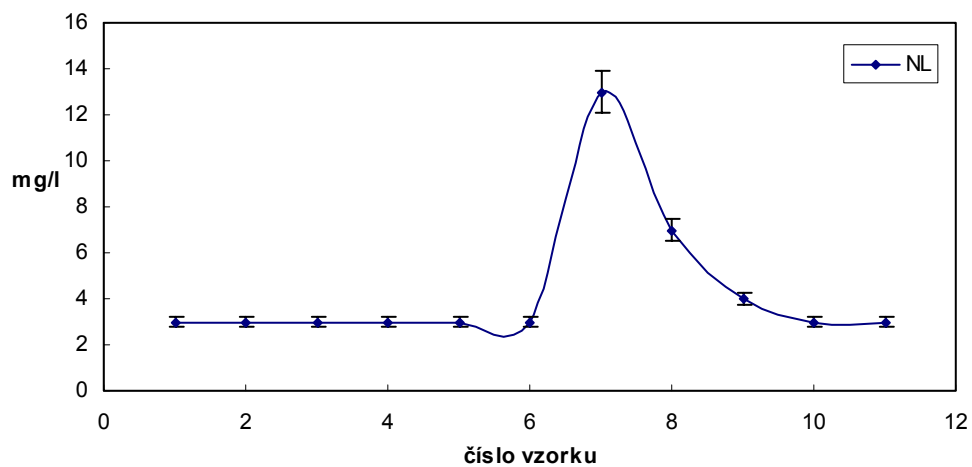


Graf č.10: Křivka hodnot celkových kyanidů (rok 2007)

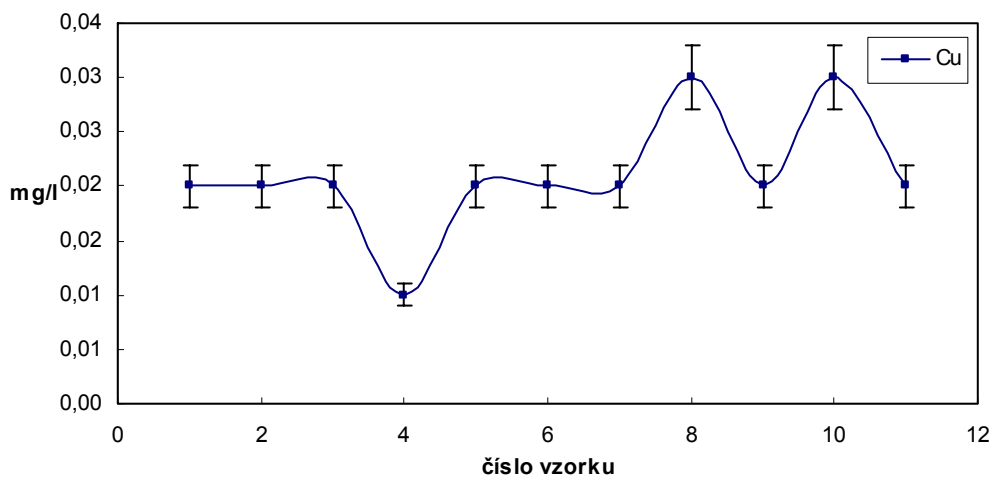


Graf č.11: Křivka hodnot chloridových iontů (rok 2007)

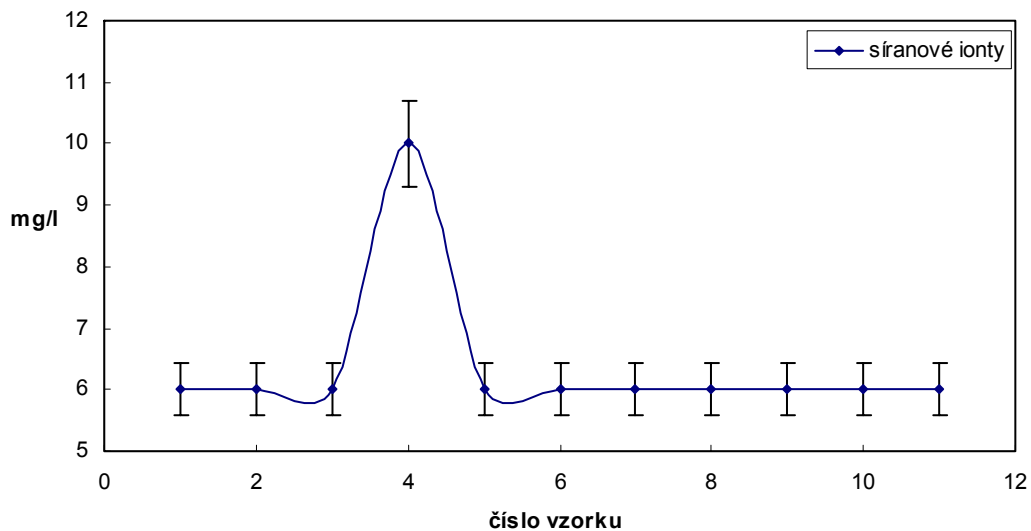
#### 4.2.4 Výsledky měření 2008



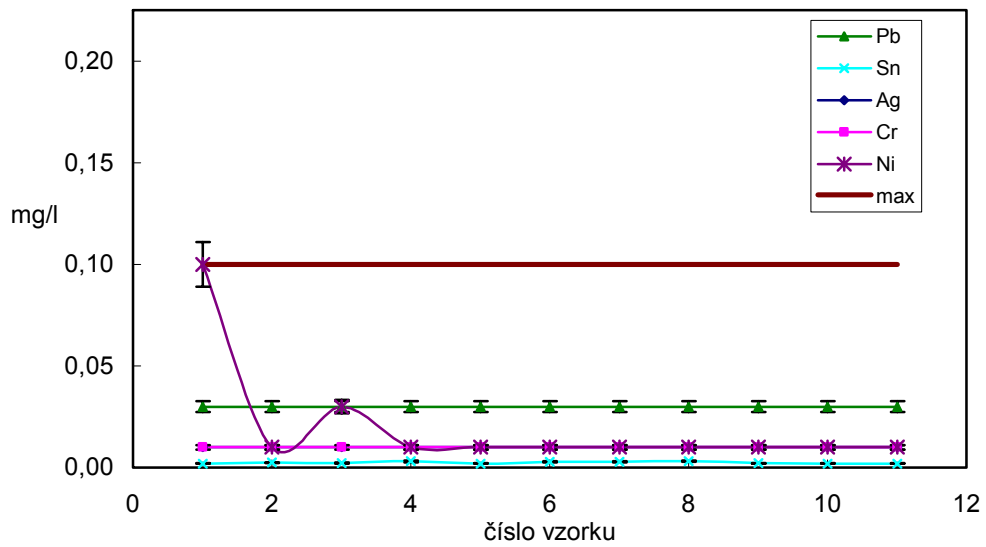
Graf č.12: Křivka hodnot nerozpuštěných látek (rok 2008)



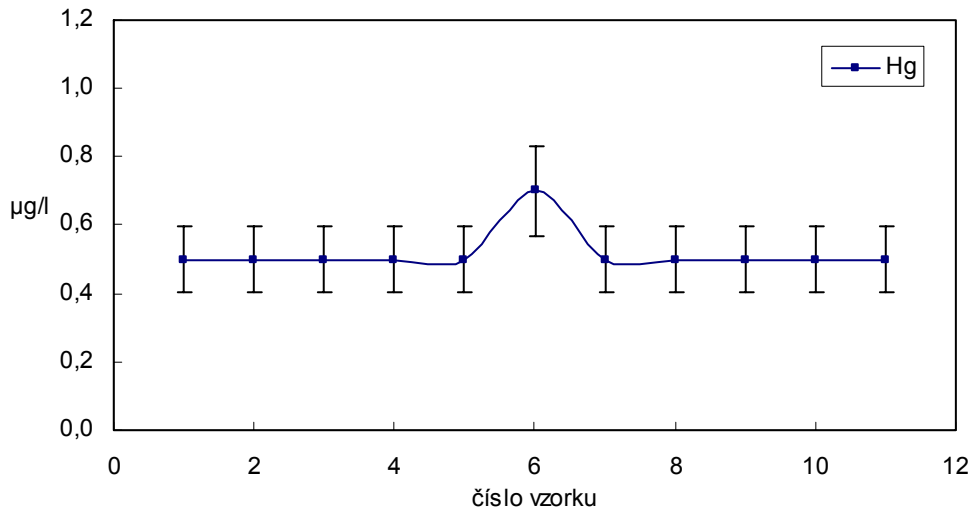
Graf č.13: Křivka hodnot mědi (rok 2008)



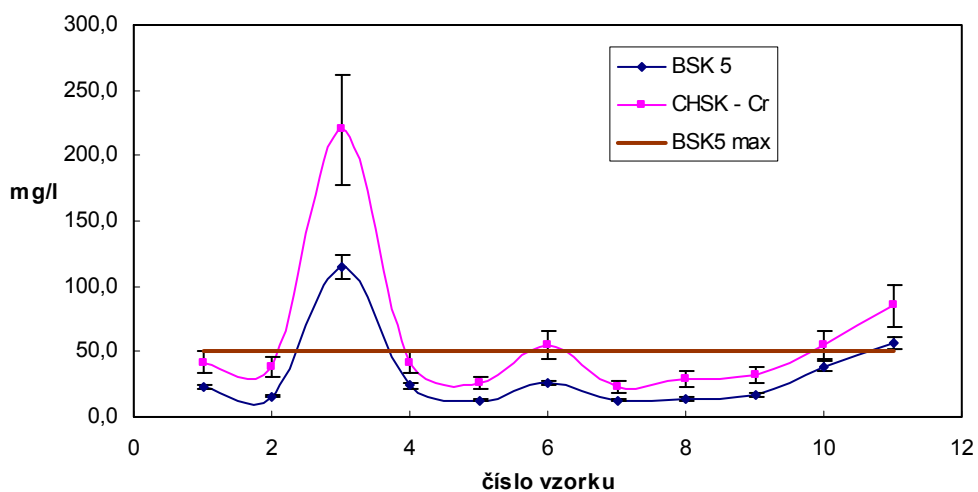
Graf č.14: Křivka hodnot síranových iontů (rok 2008)



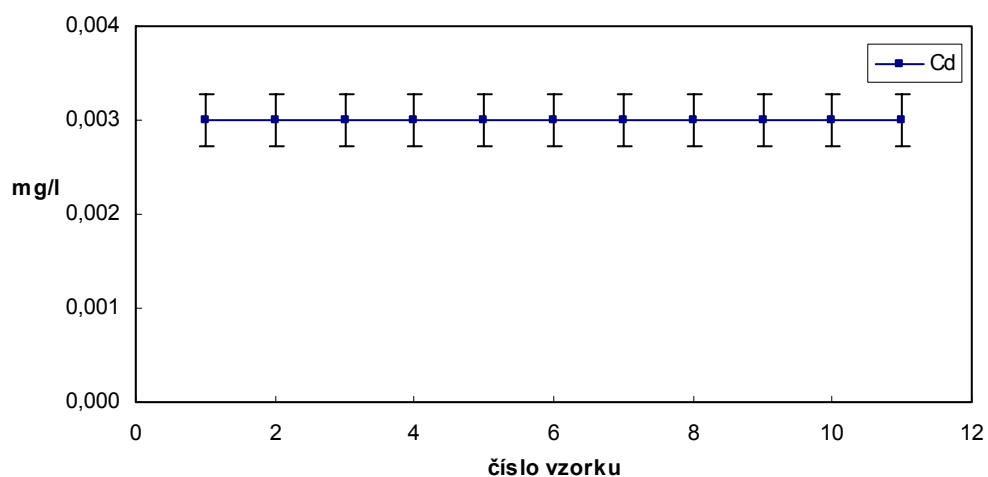
Graf č.15: Křivky hodnot olova, cínu, stříbra, chromu a niklu (rok 2008)



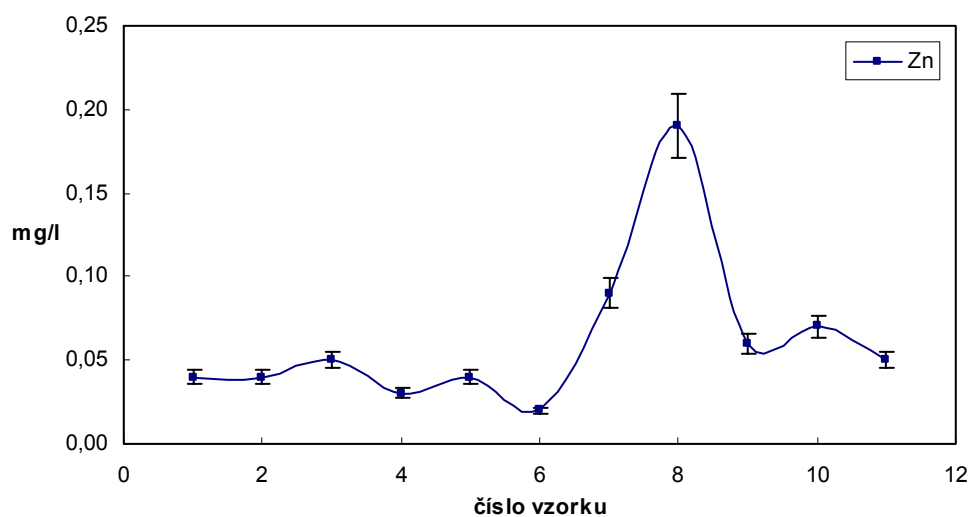
Graf č.16: Křivka hodnot rtuti (rok 2008)



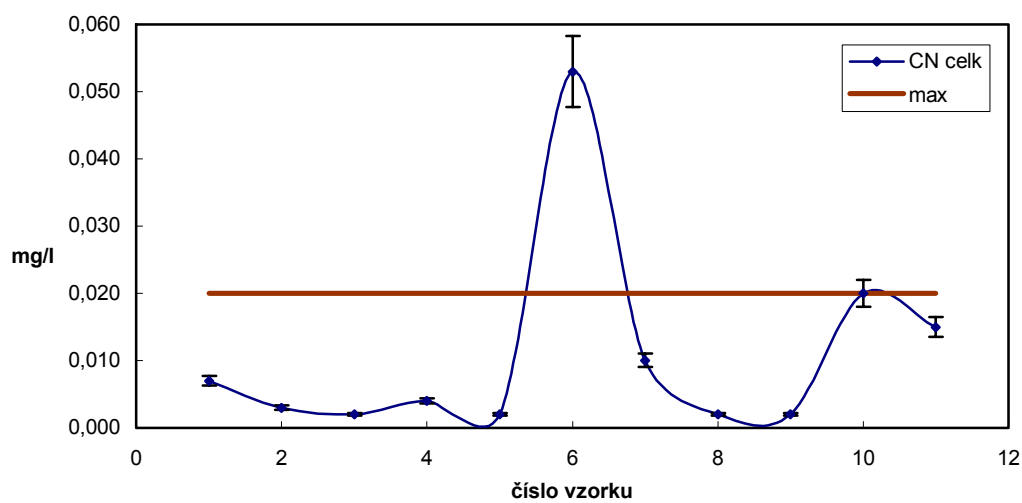
Graf č.17: Křivky hodnot biochemické a chemické spotřeby kyslíku (rok 2008)



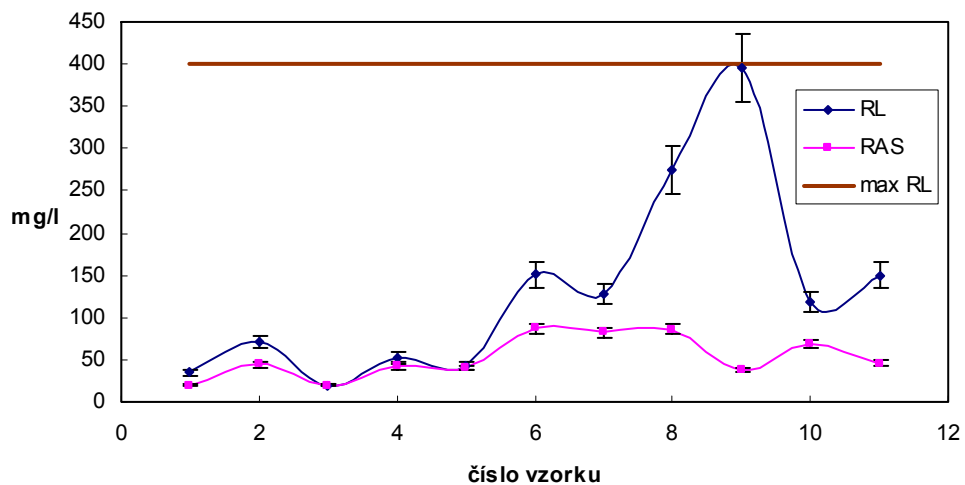
Graf č.18: Křivka hodnot kadmia (rok 2008)



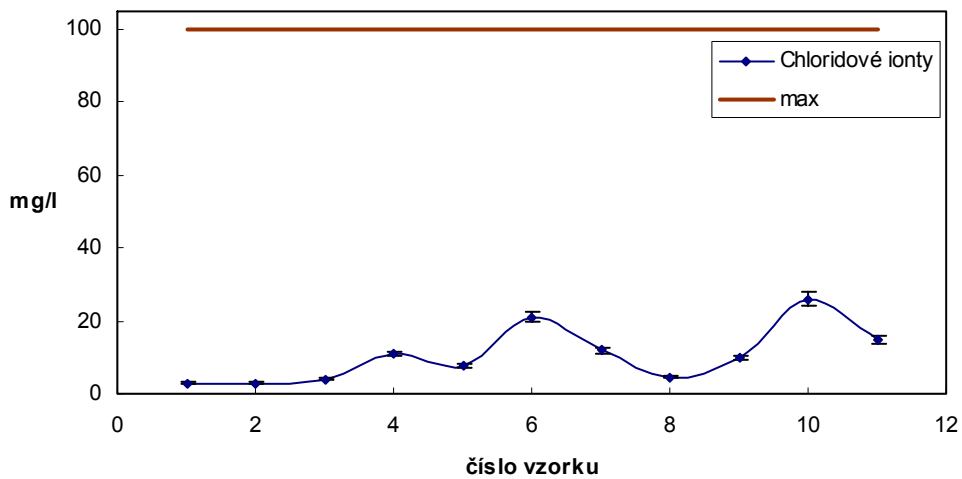
Graf č.20: Křivka hodnot zinku (rok 2008)



Graf č.21: Křivka hodnot celkových kyanidů (rok 2008)

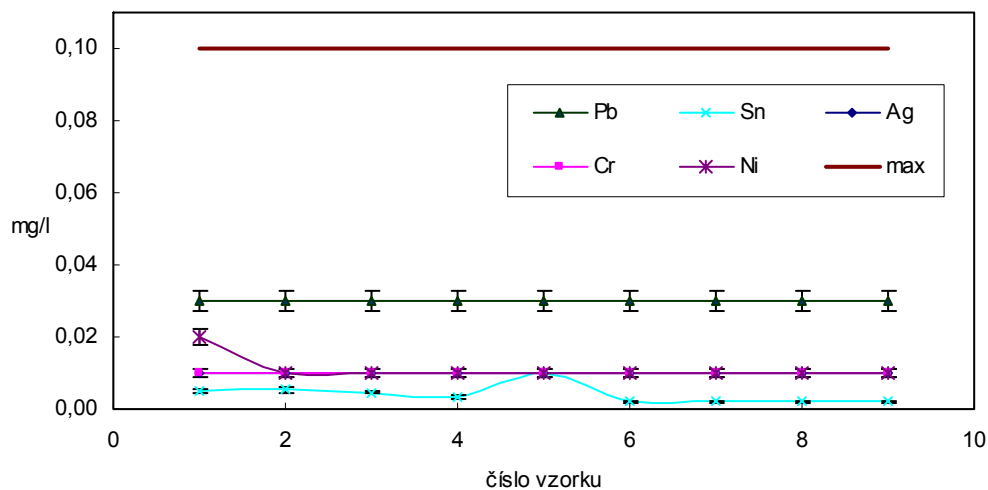


Graf č.22: Křivky hodnot rozpuštěných látek a rozpuštěných anorganických solí (rok 2008)

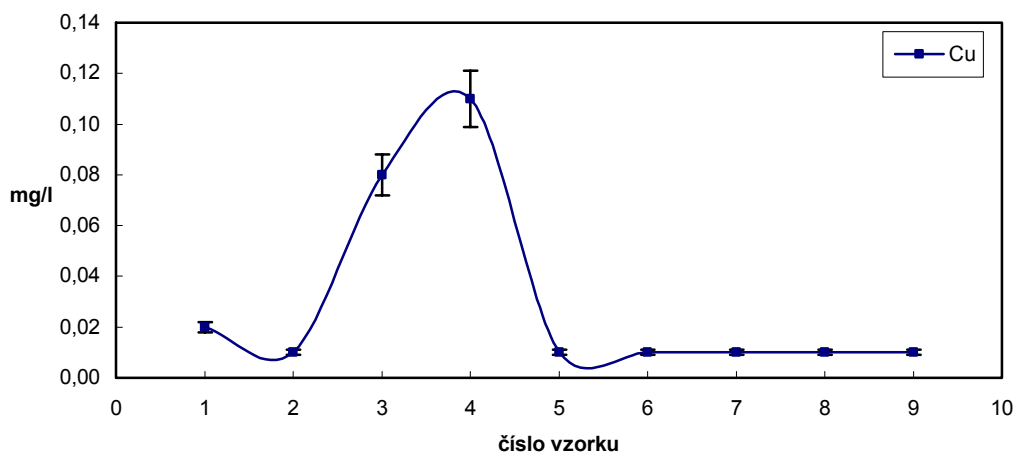


Graf č.23: Křivka hodnot chloridových iontů (rok 2008)

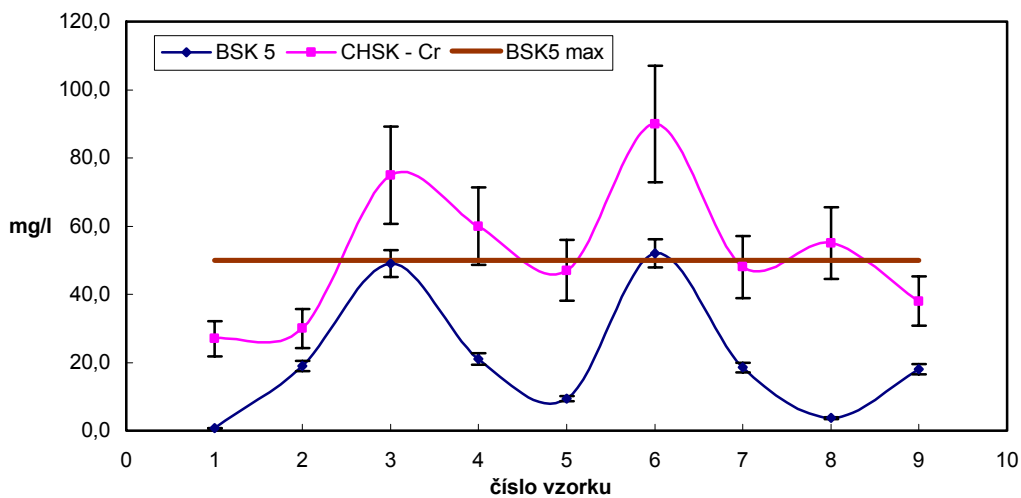
#### 4.2.5 Výsledky měření 2009



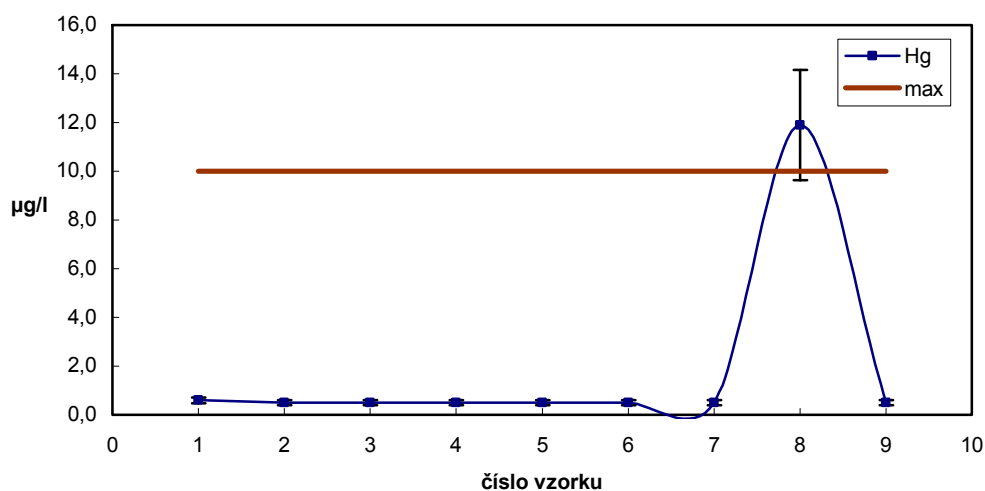
Graf č.24: Křivky hodnot: olova, cínu, stříbra, chromu a niklu (rok2009)



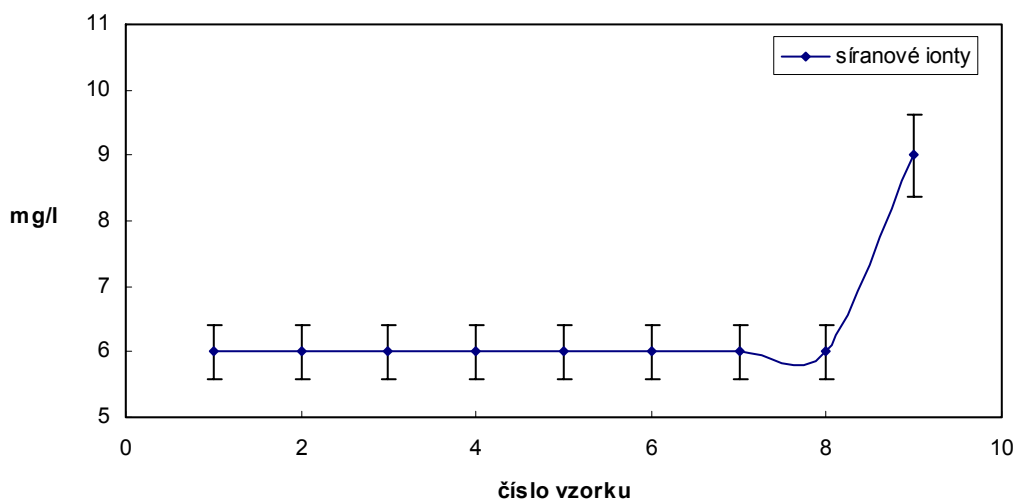
Graf č.25: Křivka hodnot mědi (rok 2009)



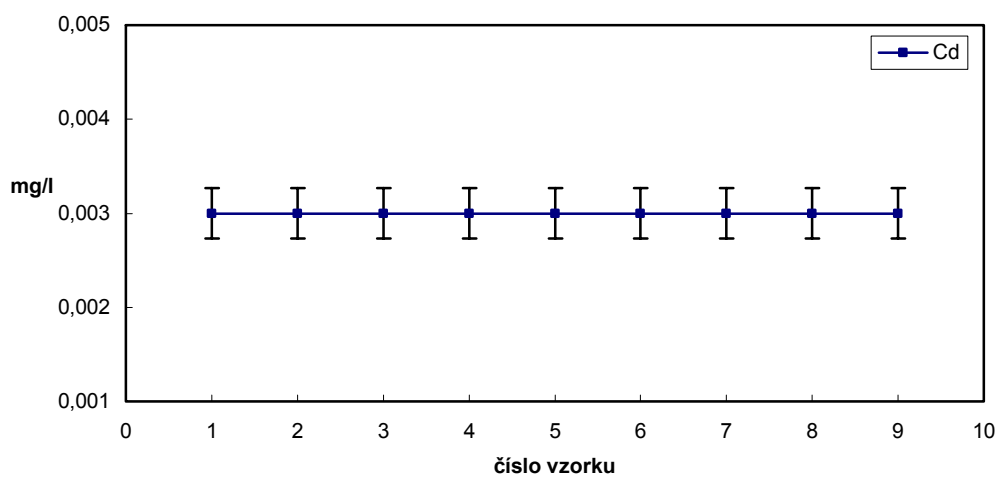
Graf č.26: Křivky hodnot biochemické a chemické spotřeby kyslíku (rok 2009)



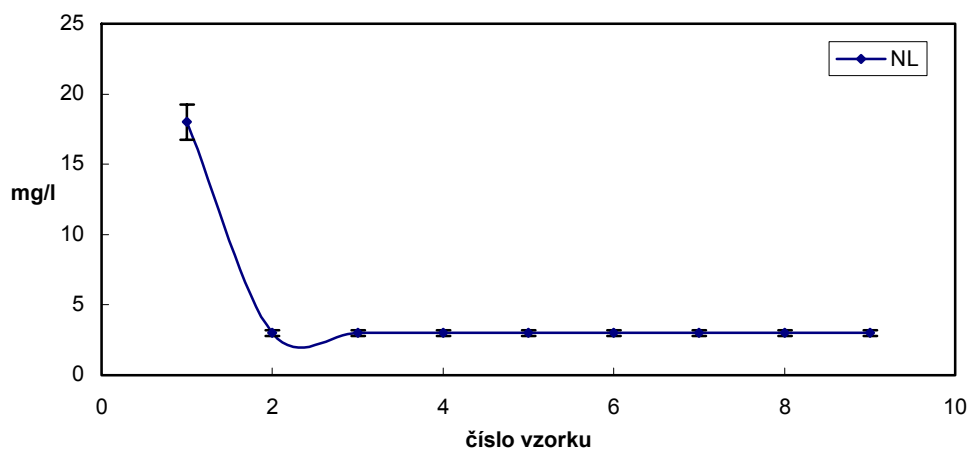
Graf č.27: Křivka hodnot rtuti (rok 2009)



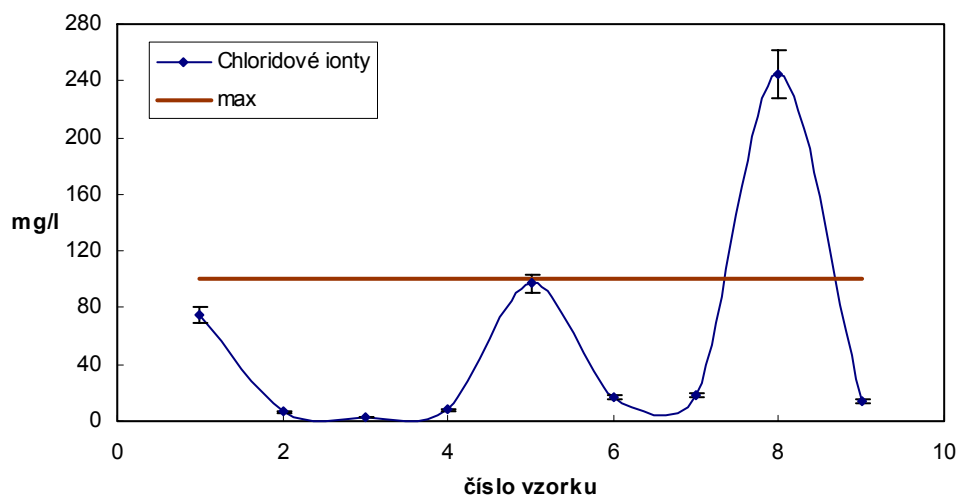
Graf č.28: Křivka hodnot síranových iontů (rok 2009)



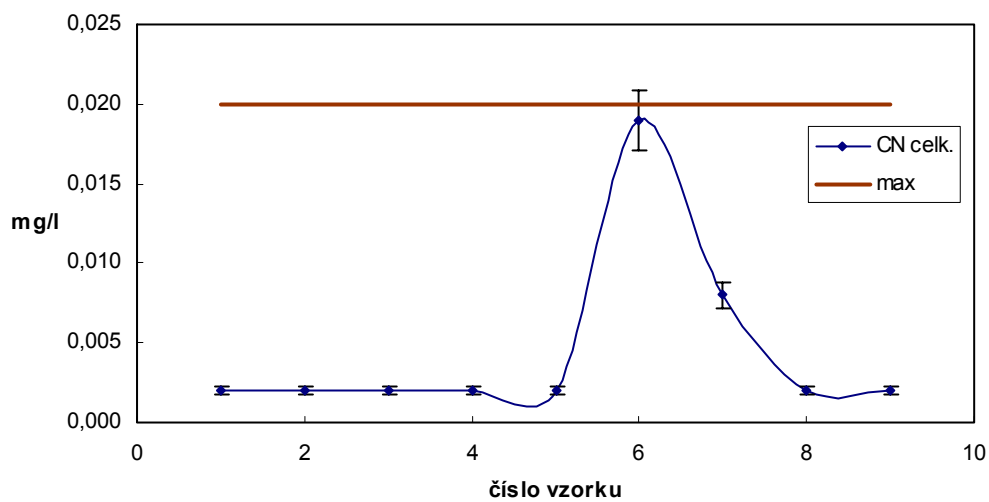
Graf č.29: Křivka hodnot kadmia (rok 2009)



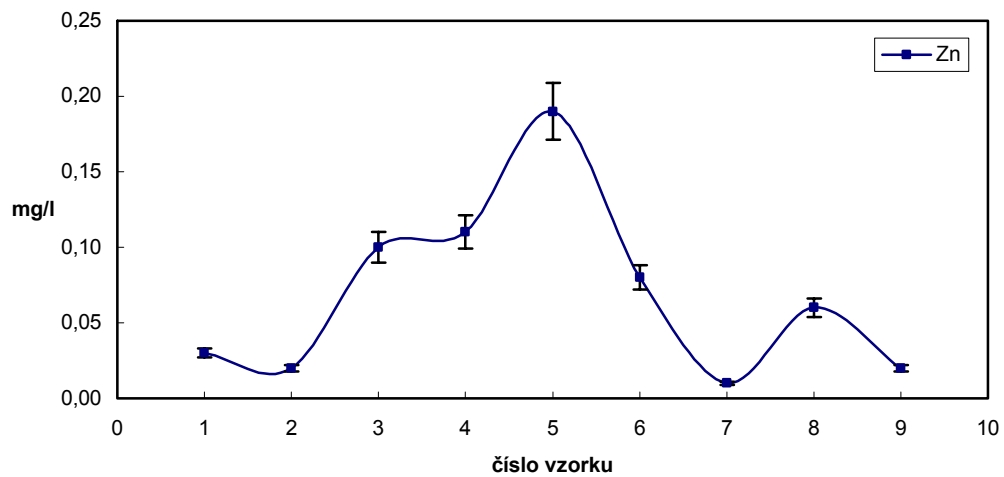
Graf č.30: Křivka hodnot nerozpuštěných látek (rok 2009)



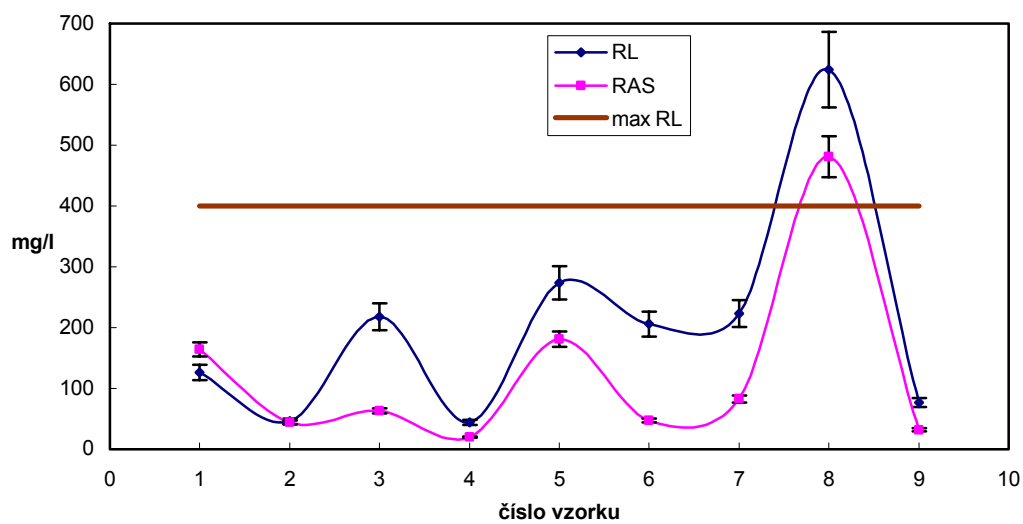
Graf č.31: Křivka hodnot chloridových iontů (rok 2009)



Graf č.32: Křivka hodnot celkových kyanidů (rok 2009)



Graf č.33: Křivka hodnot zinku (rok 2009)



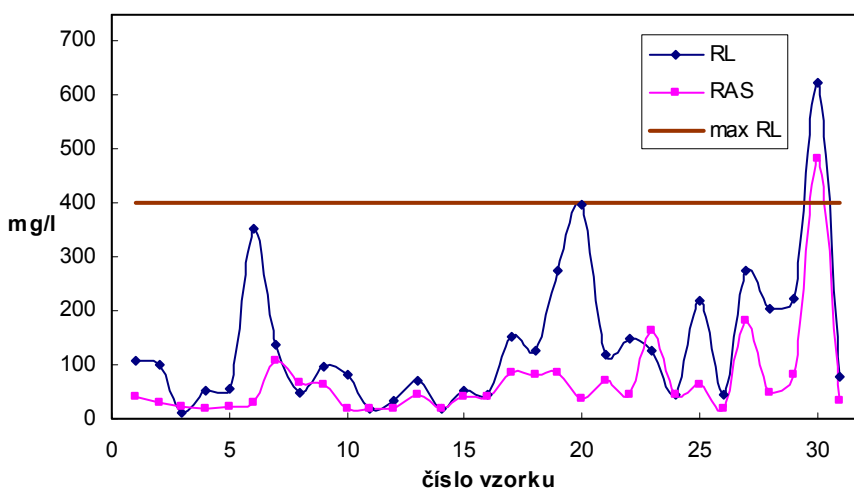
Graf č.34: Křivky hodnot rozpuštěných látek a rozpuštěných anorganických solí (rok 2009)

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Shrnutí naměřených dat

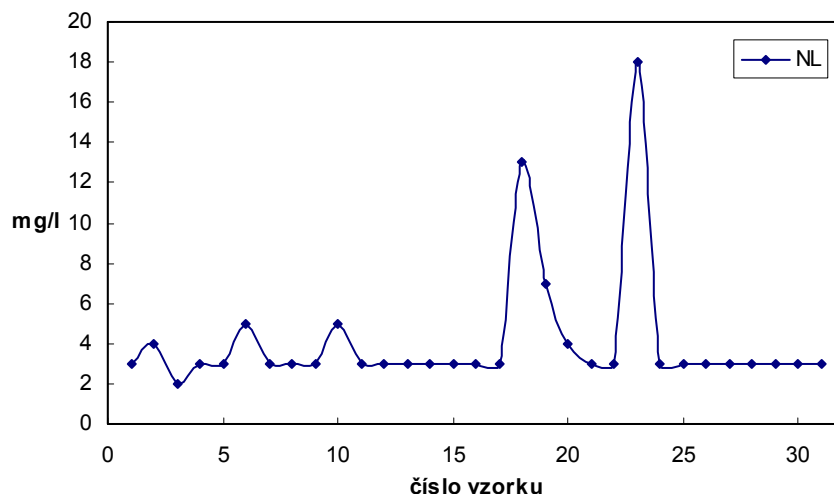
V experimentální části jsou uvedeny výsledky jednotlivých ukazatelů za období let 2007, 2008 a 2009 z neutralizační stanice v galvanickém provozu. Tyto data umožňují zjistit počet a míru překročení v daném období. Pro vzhled do problematiky návaznosti výroby a odpadní vody z neutralizační stanice jsou však tyto data nedostatečná z hlediska své délky trvání. Níže jsou proto uvedena souhrnná grafická zobrazení dat jednotlivých ukazatelů, z nichž je lépe patrný vývoj v delším časovém úseku. Při znalosti zatížení procesu, procesních změn, mimořádných událostí a dalších událostí, které ovlivňují kvalitu výstupní vody z neutralizační stanice, lze poté vyhodnotit pozitivní či negativní dopady těchto změn a událostí.

#### 5.1.1 Srovnání naměřených dat



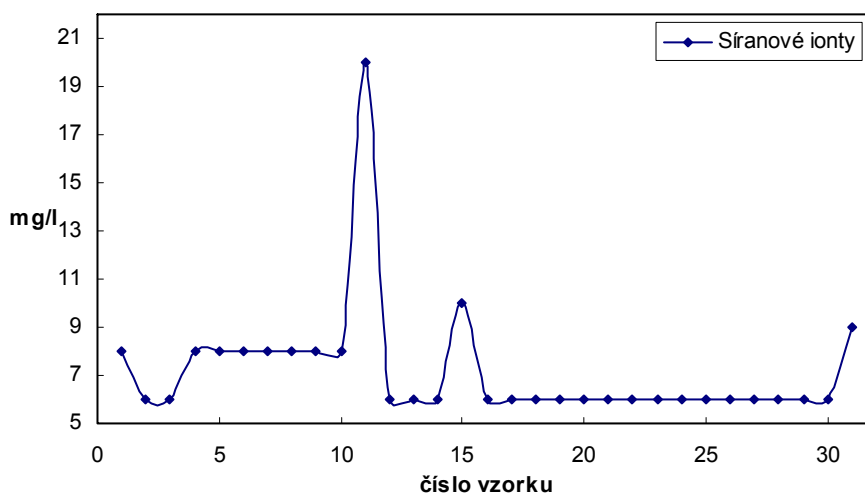
Graf č.35: Křivky hodnot rozpuštěných látek a rozpuštěných anorganických solí (souhrn 2007-2009)

Pro rozpuštěné anorganické soli není stanoven maximální obsah. Z průběhů křivek je patrné, že tyto dva ukazatele spolu do jisté míry korelují. Pro obsah rozpustných látek je stanoven limit 400 mg/l. K překročení došlo pouze výjimečně. Průběh ukazuje, že v poslední době dochází k většímu rozptylu hodnot. Toto je způsobeno zahájením provozu další linky a větším zatížením neutralizační stanice. Zvětšení rozptylu v poslední době je patrné i na dalších grafech níže. Hodnoty rozpuštěných látek a rozpuštěných anorganických solí se dají ovlivnit vstupy koncentrovaných lázní do procesu čištění odpadních vod v neutralizační stanici. Při zvýšení hodnot je nutné eliminovat především vypouštění aktivačních lázní, které obsahují velké množství RL, jak je uvedeno v příloze č. II.



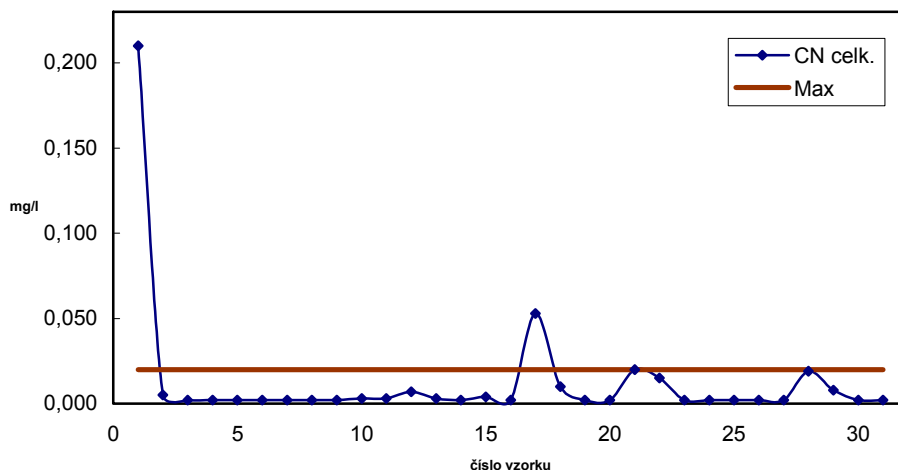
Graf č.36: Křivka hodnot nerozpuštěných látek (souhrn 2007-2009)

Nejvyšší povolená hodnota NL je stanovena na 200 mg/l. Z dlouhodobého sledování tedy vyplývá, že nerozpuštěné látky nejsou problémovým ukazatel. Maximální hodnota dosáhla pouze kolem 10 % povolené hodnoty. Důvodem bezproblémového dlouhodobého průběhu je především zařazení dočišťovacích ionexových kolon, které působí jako fyzikální filtr. Rovněž účinná tlaková filtrace, která je pravidelně čištěna snižuje hodnoty nerozpuštěných látek ve vypouštěné vodě.



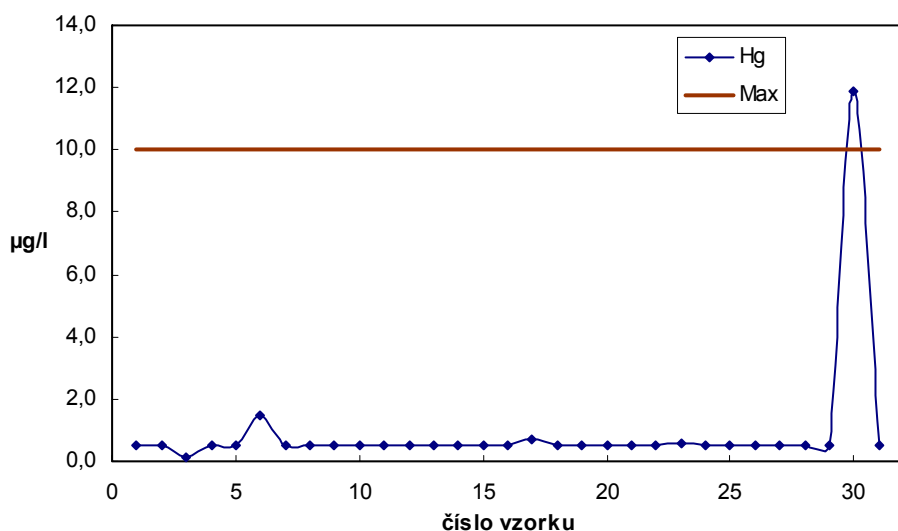
Graf č.37: Křivka hodnot síranových iontů (souhrn 2007-2009)

Nejvyšší povolená koncentrace je stanovena na 120 mg/l. V období 2007-2009 nedošlo k žádnému překročení povolených hodnot. Maximální naměřená hodnota dosáhla zhruba 15% povolené výstupní hodnoty. Minimální zatížení síranovými ionty je způsobeno minimalizováním používaných technologií na bázi síranových solí.



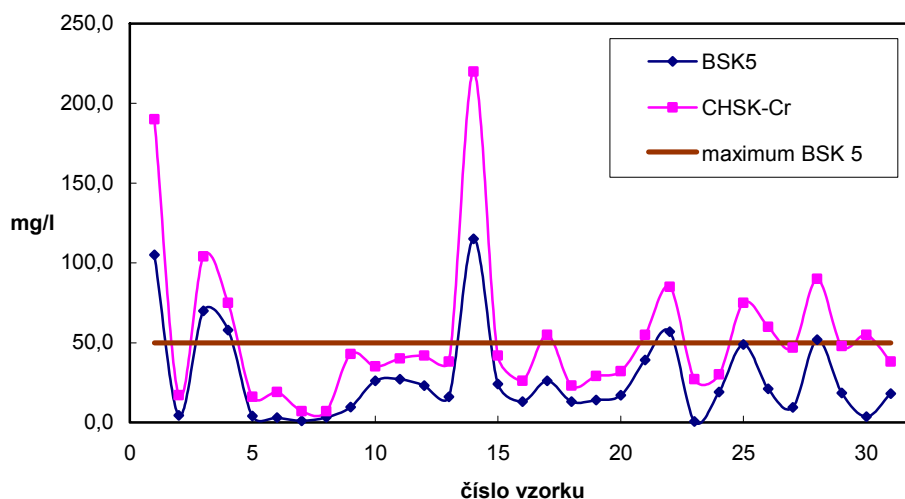
Graf č.38: Křivka hodnot celkových kyanidů (souhrn 2007-2009)

Sledovaný provoz pracoval s kyanidovými lázněmi pro pokovení stříbrnými a zlatými vrstvami. Ve sledovaném časovém období došlo několikrát k překročení maximálních povolených hodnot. Likvidace kyanidů v odpadní vodě je obecně problematická záležitost. Kyanidy lze likvidovat několika metodami z nichž nejčastěji se používá oxidace chlornanem sodným. Kyanidové odpadní vody obsahují velké množství kovových iontů, s kterými kyanidy tvoří poměrně stabilní komplexy. Ty jsou chlornanem sodným obtížně oxidovatelné. Bylo by potřeba dávkovat chlornan sodný ve velkém nadbytku, aby bylo dosaženo maximální oxidace kyanidů. Toto však z technologického hlediska není možné z důvodu velkého navýšeného volného chloru, který se uvolňuje při reakci chlornanu sodného s kyanidovými komplexy. Volný chlor pak způsobuje problémy při dalším zpracování a ovlivňuje hodnotu pH, která negativně ovlivňuje proces čištění. Je tak velmi obtížné najít vhodný stupeň dávkování chlornanu sodného. V současné době se uvažuje o zařazení speciálního zařízení pro specifické odstranění kyanidů ve vypouštěné vodě.



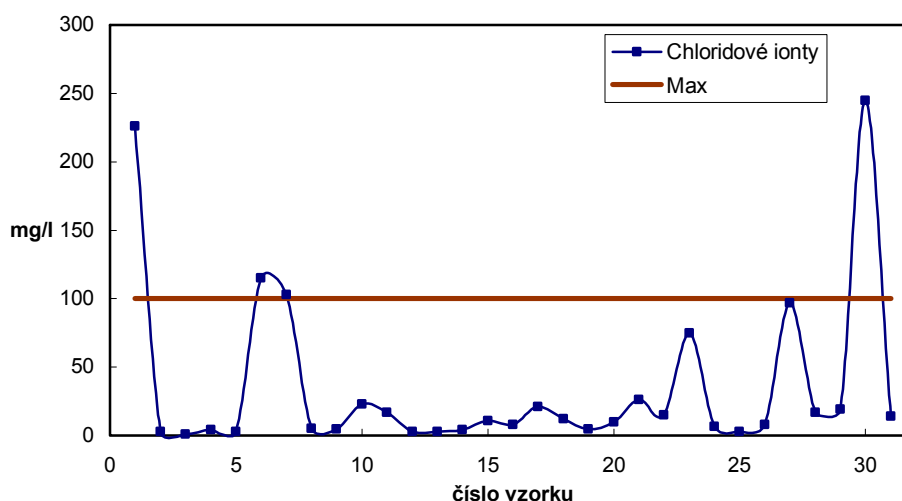
Graf č.39: Křivka hodnot rtuti (souhrn 2007-2009)

Z grafu je patrný hladký průběh mimo jedné extrémní hodnoty, která je rovněž patrná na grafu č.27. Jak plyne z grafu č.27, je nejistota měření pod maximální povolenou hodnotu. Tímto je výsledek diskutabilní a nelze ho jednoznačně označit za překročení povolených hodnot.



Graf č.40: Křivky hodnot biochemické a chemické spotřeby kyslíku (souhrn 2007-2009)

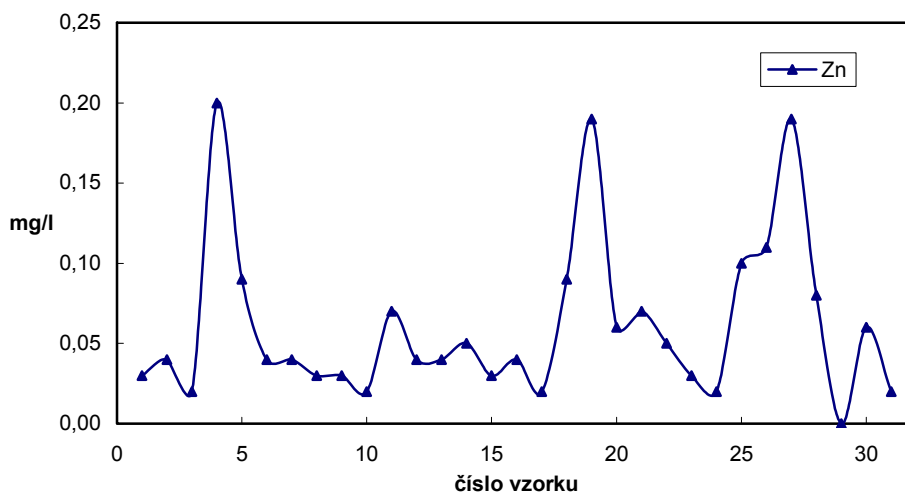
Pro chemickou spotřebu kyslíku není stanoven maximální limit. Biochemická spotřeba by neměla přesáhnout 50 mg/l. Hodnoty BSK 5 byly překročeny jen výjimečně. Trend poslední části však naznačuje, že hodnota je značně nestabilní. To naznačuje rovněž nestabilitu procesu. Je obtížné z tohoto zobrazení udělat konkrétní závěry. Střední část grafu, pomineme-li překročení hodnoty BSK 5 před číslem vzorku 15, naznačuje stabilizaci procesu. Od čísla vzorku 23 je však patrné značné kolísání hodnot. To bylo pravděpodobně způsobeno zatížením procesu provozem nové linky, jak už bylo zmíněno výše.



Graf č.41: Křivka hodnot chloridových iontů (souhrn 2007-2009)

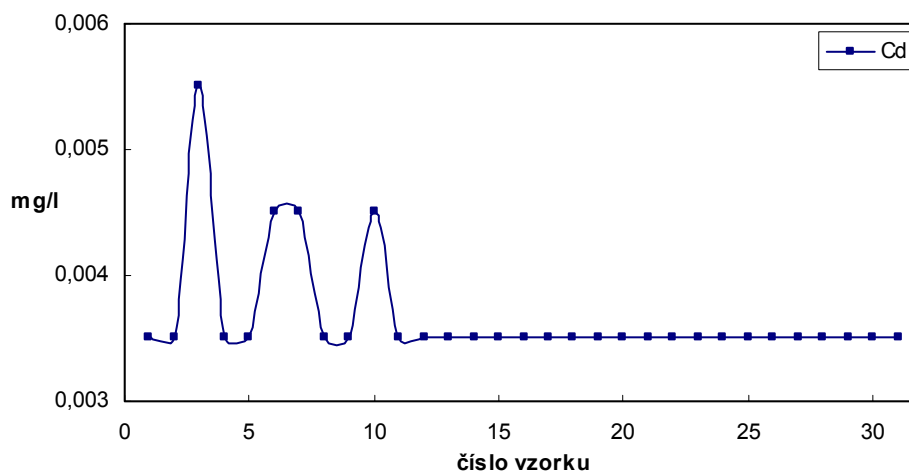
Chloridové ionty vznikají především z regenerace membrán modulu reverzní osmózy při výrobě demineralizované vody. V průběhu roku 2007 byly vyměněny membrány

a hodnoty se dostaly na dlouho dobu do minimálních hodnot. V roce 2009 byla uvedena do provozu nová výrobní linka a stoupla tak spotřeba demineralizované vody, což je patrné z hodnot grafu č.41 od čísla vzorku 20 – výrazně vzrostly naměřená maxima. Tento trend je nutné řešit technologickou změnou, případně výměnou výrobního modulu reverzní osmózy za typ s menší produkcí chloridů.



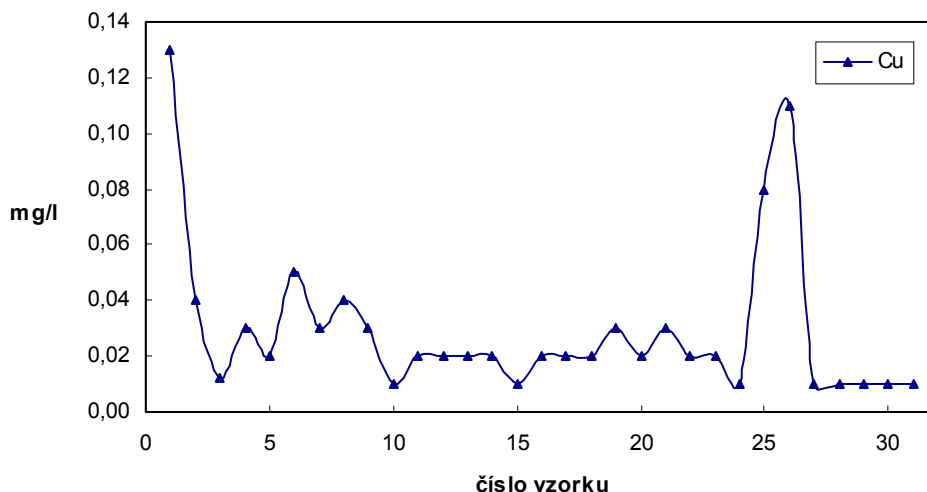
Graf č.42: Křivka hodnot zinku (souhrn 2007-2009)

Maximální koncentrace zinku je stanovena na 2,0 mg/l. Nejvyšší naměřená hodnota dosáhla 10% povoleného limitu znečištění. Zinek tudíž není problémovým ukazatelem.



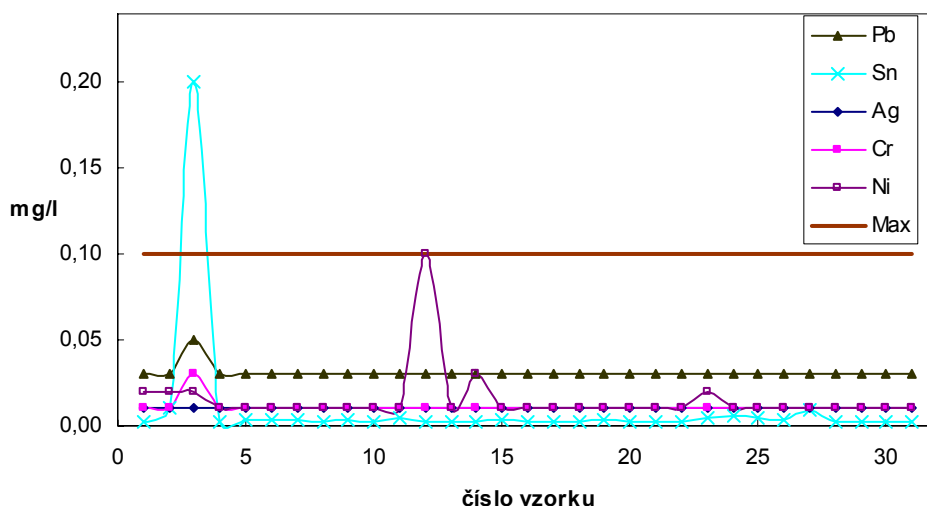
Graf č.43: Křivka hodnot kadmia (souhrn 2007-2009)

Maximální povolená hodnota kadmia je 0,05 mg/l. Průběh grafu naměřených hodnot kadmia ukazuje stabilizaci a minimalizaci obsahu kadmia v odpadní vodě. Toho bylo docíleno zvýšením čistoty vstupních surovin pro výrobu a to především cínových anod, které obsahovaly vyšší procento kadmia.



Graf č.44: Křivka hodnot mědi (souhrn 2007-2009)

Maximální povolená koncentrace je 0,5 mg/l. Měď je dalším bezproblémovým prvkem ve sledovaném galvanickém procesu. Dosahuje maximálních hodnot kolem 20% povoleného limitu.



Graf č.45: Křivky hodnot olova, cínu, stříbra, chromu a niklu (souhrn 2007-2009)

Dlouhodobé sledování koncentrací olova, cínu, stříbra, chromu a niklu ukázalo minimální zatížení odpadní vody těmito kovy. Pouze výjimečně došlo k výkyvu hodnot a pouze jednou byl prokazatelně překročen povolený limit pro obsah cínu. Hodnota niklu v čísle vzorku 12, je po zobrazení chybových úseček (graf č.15) považována za diskutabilní a tudíž není jasně překročen stanovený limit.

## 6 ZÁVĚR

Předkládaná diplomová práce byla zaměřena na problematiku hodnocení odpadních vod z procesu pokovování v reálném procesu. Pro účely této studie byly vybrány ukazatele znečištění odpadních vod, které nejlépe reprezentují environmentální nebezpečí, které pokovovací procesy pro životní prostředí představují. V experimentální části byly dlouhodobě sledovány vybrané ukazatele, pomocí metod, které odpovídají stanovení zvolených parametrů dle platné legislativy ČR. Z experimentálně získaných dat a znalosti maximálních přípustných koncentrací zvolených ukazatelů v odpadní vodě, je možné zjistit četnost a míru překročení povolených limitů. Při grafickém zobrazení dlouhodobějšího sledování (v našem případě doba tří let) lze z grafů odhadnout úroveň kontroly a výkon sledované neutralizační stanice. Dochází-li k překročení většího počtu ukazatelů po delší dobu, můžeme pomocí dlouhodobých dat, za podmínky znalosti procesu čištění odpadních vod, detekovat problematické kroky čištění odpadních vod. Jelikož kvalita odpadní vody do jisté míry závisí na kvalitě vody vstupní, tedy vody, která vstupuje do neutralizační stanice z procesu pokovování, můžeme také odhalit různé procesní výkyvy či změny. Při změnách procesu, přetížení neutralizační stanice a jiných mimořádných událostech se tyto změny projeví s velkou pravděpodobností i na kvalitě odpadní vody. Dostatečně přesným sledováním v kombinaci se znalostí procesu čištění odpadních vod a samotné galvanické výroby, lze použít sledování kvality odpadních vod pro stabilizaci a optimalizaci procesu výroby i procesu čištění odpadních vod. Samozřejmou podmínkou je zvládnutí analytických metod, potřebných pro jednotlivá stanovení, včetně metod odběrů vzorků a manipulace s nimi.

Z předkládaných dlouhodobých sledování dat lze identifikovat především celkové „zklidnění“ naměřených maximálních hodnot ve středních částech grafů, které odpovídají roku 2008. Toto je způsobeno několika faktory:

- Neutralizační stanice prošla koncem roku 2007 kontrolou dodržování technologických postupů a byla přijata nápravná opatření, která zefektivnila čištění odpadních vod.
- V roce 2008 došlo k poklesu samotné výroby a tím pádem i k snížení zatížení neutralizační stanice, což potvrzuje snížení celkového množství produkovaných odpadů z výrobního střediska a neutralizační stanice.
- Byl zaveden systém sledování kvality výstupní vody a s jeho pomocí odhaleny problematické kroky při čištění odpadních vod, které byly následně intenzifikovány a optimalizovány.

I přes veškeré zlepšující opatření nebylo možné předejít následnému přetěžování úpravny z důvodu zprovoznění další výrobní linky počátkem roku 2009. Jak potvrzuje většina grafů, došlo k navýšení počtu překročení přípustných maxim především v pravé třetině, která odpovídá právě roku 2009, a to především ve srovnání s relativně „klidnou“ střední částí grafů (rok 2008). V této situaci hraje sledování kvality odpadních vod ještě větší roli. Jelikož již máme k dispozici dlouhodobější věrohodná data, můžeme rychleji a s větší přesností reagovat na nastávající stav. Použití metodik sledování odpadní vody tedy reálně přispívá k zlepšení chodu celé galvanické výroby. Nabízí se celá řada aplikací systému sledování kvality odpadní vody pro další použití. To by přispělo k dalšímu zvýšení kontroly nad celým galvanickým provozem.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] KREIBICH, V.: *Teorie a technologie povrchových úprav*, Praha, ČVUT Praha, 1999, 89 s.
- [2] Elektrolýza In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, , [cit. 2010-05-06]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektrolýza>>.
- [3] KREIBICH, V.; Hoch, K.: *Koroze a technologie povrchových úprav*, skripta FS, ČVUT, 1991.
- [4] *ATOTECH* [online]. 2005 [cit. 2010-05-06]. Produkty - Povrchové úpravy. Dostupné z WWW: <<http://produkty.atotech.cz/gmf.htm>>.
- [5] *Bárta a Cihlář : Povrchove-upravy.cz* [online]. 2009 [cit. 2010-05-06]. Zlacení. Dostupné z WWW: <<http://www.povrchove-technologie.cz/>>.
- [6] *SVÚOM Praha* [online]. 2009 [cit. 2010-05-06]. Povrchové úpravy. Dostupné z WWW: <<http://www.svuom.cz>>.
- [7] *KTL-CZ* [online]. 2010 [cit. 2010-05-06]. Galerie. Dostupné z WWW: <<http://www.ktl-cz.cz>>.
- [8] *Solid Galvanotechnik s.r.o.* [online]. 2008 [cit. 2010-05-06]. Fotogalerie. Dostupné z WWW: <<http://www.solidgalva.cz/>>.
- [9] *Aquacmop Hard : Galvanic lines* [online]. 2006 [cit. 2010-05-06]. Surface treatment systems and Waste water treatment plants. Dostupné z WWW: <<http://www.aquahard.cz>>.
- [10] *J.V.Š.,s.r.o.* [online]. 2007 [cit. 2010-05-06]. Llnky pro galvanické pokovování. Dostupné z WWW: <<http://www.jvs-sro.cz>>.
- [11] *Http://www.rohmhaas.com* [online]. 2007 [cit. 2010-05-06]. Electronics and Electronic Devices. Dostupné z WWW: <[www.rohmhaas.com/](http://www.rohmhaas.com/)>..
- [12] PRŮŠEK, J.: *Hodnocení jakosti a účinnosti protikorozních ochran strojírenských výrobků*, SNTL, Praha 1983.
- [13] ČR. Katalog odpadů. In *Zákon o odpadech*. 2001, vyhláška 381, s. přílohy č.1-2.
- [14] BUMBÁLEK, B.: *Integrita povrchu a její význam pro posouzení vhodnosti dané plochy pro její funkci. Kvalita a geometrické specifikace produktů*. Brno VUT v Brně, 2005. ISSN 1801-5352.
- [15] KNIEWALD, D., GUZANOVÁ, A., BREZINOVÁ, J.: Utilization of fractal analysis in strenght prediction of adhesively-bonded jounts. *Journal of Adhesion Science and Technology*. Vol. 22, no.1 (2008), p.1-13. ISSN 0169-4243.
- [16] NĚMEC,M., Suchánek, J., Šanovec,J.: *Základy technologie I*, skriptum ČVUT, 2006.

- [17] KALEDOVÁ, A.: *Metody testování vlastností organických povrchů*. Universita Pardubice: FChTT, 2001.
- [18] MANG, T., DRESEL, W.: *Lubricants and Lubrication*, Wiley-VCH, New York, 2001.
- [19] Volf, P.: *Funkční niklové povlaky*, ČVUT v Praze, 2003.
- [20] SUCHÁNEK, V. a spol.: *Speciální technologie povrchových úprav*, ČVUT. Praha, 1990.
- [21] ASLUND, J.: *Release rates and environmental impact of coatings in the automotive industry*, Master of Science Thesis, KTH, Stockholm, 2006.
- [22] Červený, J.: *Čištění a neutralizace odpadních vod z procesů povrchových úprav* [online]. [cit. 2008-leden- str.2]. Dostupný z WWW: <[www.povrchari.cz](http://www.povrchari.cz)>.
- [23] NOVOTNÝ Jiljí. *Technologie I: slévání, tváření, svařování a povrchové úpravy*. 2.vyd., Praha; ČVUT, 2001.
- [24] SIFCO Selective Plating, Cleveland, Ohio, USA, [online], Dostupný z WWW: <<http://www.sifcoasc.com>>.
- [25] BEČKA, J.: *Tribologie*. ČVUT, Praha 1997.
- [26] Willard, K.: Golden Ron, UCB Chemicals Corp., *Metal Finishing* 2006.
- [27] BENEŠ, V., MACEK, K., ZILVAR, V., ZUNA, P.: *Nauka o materiálu II*. ČVUT, Praha 1989.
- [28] CURTIS, L.: *Electroforming*. London: A&C Black Publisher Ltd, 2004. 144s.
- [29] NAVINŠEK, B., PANJAN, P., MILOŠEV, I., *Surface Coating Technology*, 116-119 (1999) 476-487.
- [30] Drkal, F. a kol., *Ekologie a ochrana ŽP*, ČVUT, Fakulta strojní. Vydavatelství ČVUT, Praha 1997.
- [31] KALENDA, P. Trendy ve vývoji povrchových úprav a nátěrových hmot ve vztahu k životnímu prostředí. In: *34. International Conference of Coatings technology*. Pardubice, 2003, p. 397-48.
- [32] Horáková, J.: *Analytika vody*, VŠCHT Praha 2003, 1-335. ISBN 80-7080-391-6.
- [33] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 2540. Solids. 19. Ed., Amer. Public Health Assoc, Washington 1995.
- [34] Skácel, F.; Tekác, V.: *Podklady pro Ministerstvo životního prostředí k provádění Protokolu o PRTR - přehled metod měření a identifikace látek sledovaných podle Protokolu o registrech úniku a přenosu znečišťujících látek v únicích do ovzduší*, VŠCHT Praha, MŽP Praha, 2007.
- [35] TU Chemnitz Beschichtungstechnik – skripta k přednáškám ze stejnojmenného předmětu 2007.

- [36] *Aquateam* [online]. 2006 [cit. 2010-05-07]. Odběr vzorků vod v otevřených profilech. Dostupné z WWW: <[www.aquateam.cz](http://www.aquateam.cz)>.
- [37] ČSN EN 5667 (části 1-21) Jakost vod, ČNI Praha 2007.
- [38] ČSN EN 1899-1 - *Jakost vod - Stanovení biochemické spotřeby kyslíku po n dnech (BSKn) - Část 1: Zředovací a očkovací metoda s přidavkem allylthiomocoviny*, Praha: ČNI, 16 s.
- [39] ČSN EN 1899-2 - *Jakost vod - Stanovení biochemické spotřeby kyslíku po n dnech (BSKn) - Část 2: Metoda pro neřaděné vzorky*, Praha: ČNI, 1999, 16s.
- [40] ČSN ISO 6060 - *Jakost vod - Stanovení chemické spotřeby kyslíku*, Praha: ČNI, 2008, 12s.
- [41] ČSN EN 872 - *Jakost vod - Stanovení nerozpuštěných látek - Metoda filtrace filtrem ze skleněných vláken*, Praha: ČNI, 2005, 12s.
- [42] ČSN 75 7346 - *Jakost vod - Stanovení rozpuštěných látek*, Praha: ČNI, 2002, 12s.
- [43] TNV 757347 - *Jakost vod - Stanovení rozpuštěných anorganických solí v odpadních vodách*, Praha: ČNI, 2009, 12s.
- [44] ČSN ISO 9297 - *Jakost vod - Stanovení chloridů. Argentometrické stanovení s chromanovým indikátorem (metoda podle Mohra)*, Praha: ČNI, 1996, 8s.
- [45] ČSN EN ISO 10304-1 - *Jakost vod - Stanovení rozpuštěných aniontů metodou kapalinové chromatografie iontů - Část 1: Stanovení bromidů, chloridů, fluoridů, dusičnanů, dusitanů, fosforečnanů a síranů*, Praha: ČNI, 2009, 20s.
- [46] ČSN 75 7415 - *Jakost vod - Stanovení celkových kyanidů po destilaci - Metoda fotometrická, odměrná a potenciometrická*, Praha: ČNI, 2010, 20s.
- [47] ČSN EN 1483 (75 7439) - *Jakost vod – Stanovení rtuti – Metoda atomové absorpční spektrometrie*, Praha: ČNI, 2002.
- [48] ČSN EN ISO 11885 - *Jakost vod - Stanovení vybraných prvků optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)*, Praha: ČNI, 2009, 28s.
- [49] *AITEC s.r.o.* [online]. 2008 [cit. 2010-05-07]. Výběr z referencí. Dostupné z WWW: <[www.aitec.cz](http://www.aitec.cz)>.
- [50] *Impea s.r.o.* [online]. 2007 [cit. 2010-05-07]. Reference. Dostupné z WWW: <[www.impea.cz](http://www.impea.cz)>.

## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

C	Žiravý
Xi	Dráždivý
Xn	Zdraví škodlivý
T+	Vysoce toxický
O	Oxidující
N	Nebezpečný pro životní prostředí
VOC	Těkavé organické látky
RO	Reversní osmóza
DK	Drahé kovy
NS	Neutralizační stanice
OV	Odpadní vody
HCN	Kyanovodík
BSK5	Biochemická spotřeba kyslíku
CHSK-Cr	Chemická spotřeba kyslíku
NL	Nerozpuštěné látky
RL	Rozpuštěné látky
RAS	Rozpuštěné anorganické soli
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Síranové ionty
CN celk.	Celkové kyanidy
Cl-	Chloridové ionty
Hg	Rtuť
Cu	Měď
Zn	Zinek
Cd	Kadmium
Pb	Olovo
Ag	Stříbro
Sn	Cín
Cr	Chrom
Ni	Nikl

## 9 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha I	Akreditovaný rozbor kapalného odpadu č. 11 01 07 – Alkalické mořící roztoky
Příloha II	Akreditovaný rozbor kapalného odpadu č. 11 01 06 – Kyseliny blíže nspecifikované
Příloha III	Ovládací schéma neutralizační stanice pro likvidaci kyselých, zásaditých, kyanidových a chromových odpadních vod
Příloha IV	Příkladová tabulka kontrolovaných ukazatelů pro reálnou neutralizační stanici
Příloha V	Fotografie odběrového místa v neutralizační stanici sledovaného procesu

## 10 PŘÍLOHY

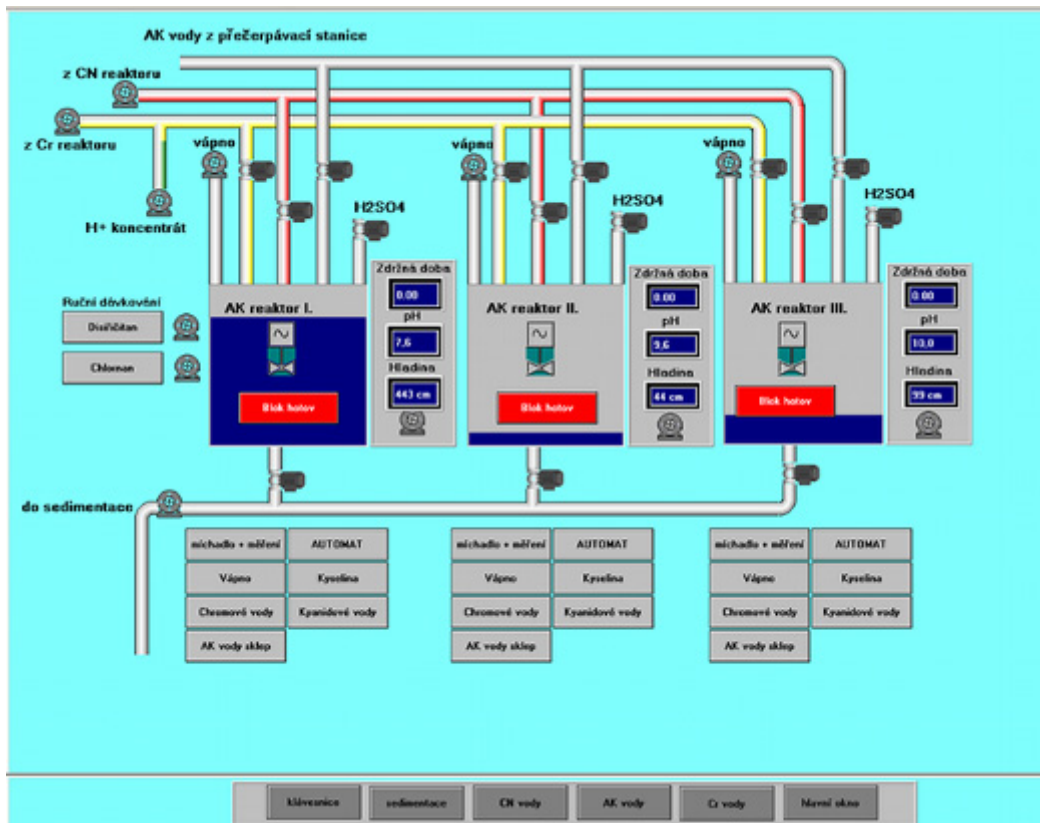
Příloha I: Akreditovaný rozbor kapalného odpadu č. 11 01 07 – Alkalické mořící roztoky

<b>ukazatel</b>	<b>jednotka</b>	<b>obsah</b>
BSK-5	mg/l	205
CHSK - Cr	mg/l	1350
NL	mg/l	57
RL	mg/l	209
KNK 4,5	mmol/l	85,67
ZNK 8,3	mmol/l	0
NH <sub>4</sub>	mg/l	10,3
NO <sub>2</sub>	mg/l	3,95
P celk.	mg/l	3,26
NEL	mg/l	3,6
AOX	mg/l	3,18
TOC	mg/l	357
CN celk.	mg/l	-0,002
Cr 6+	mg/l	-0,01
Hg	µg/l	1
Cd	mg/l	-0,003
Ni	mg/l	0,03
Cr	mg/l	0,32
Cu	mg/l	1,56
Zn	mg/l	0,03
Pb	mg/l	-0,03
Ag	mg/l	0,02
Ba	µg/l	29
Fe	mg/l	0,31

Příloha II: Akreditovaný rozbor kapalného odpadu č. 11 01 06 – Kyseliny blíže nespecifikované

<b>ukazatel</b>	<b>jednotka</b>	<b>obsah</b>
CHSK - Cr	mg/l	400
NL	mg/l	216
RL	mg/l	1112000
KNK 4,5	mmol/l	-0,1
ZNK 8,3	mmol/l	3990
NH <sub>4</sub>	mg/l	14,2
NO <sub>2</sub>	mg/l	1,01
P celk.	mg/l	2062
NEL	mg/l	5,5
AOX	mg/l	0,568
TOC	mg/l	153
CN celk.	mg/l	-0,002
Cr 6+	mg/l	0,53
Hg	µg/l	0,95
Cd	mg/l	0,019
Ni	mg/l	39,6
Cr	mg/l	0,48
Cu	mg/l	8700
Zn	mg/l	31,6
Pb	mg/l	0,25
Ag	mg/l	0,17
Ba	µg/l	26
Fe	mg/l	9,75

Příloha III: Ovládací schéma neutralizační stanice pro likvidaci kyselých, zásaditých, kyanidových a chromových odpadních vod [49]



Příloha IV: Příkladová tabulka kontrolovaných ukazatelů pro reálnou neutralizační stanici [50]

Ukazatel znečištění a jednotka		Maximální povolené hodnoty znečištění dle kanalizačního řádu
BSK 5	mg/l	50
CHSK Cr	mg/l	100
NL	mg/l	200
RL	mg/l	400
RAS	mg/l	250
pH		6,0 – 9,0
Cl-	mg/l	100
NNH4	mg/l	70
EL	mg/l	75
NEL	mg/l	15
PAL-A	mg/l	15
SO4	mg/l	120
CN celk.	mg/l	0,02
Hg	µg/l	10
Cd	mg/l	0,05
Ni	mg/l	0,1
Cr	mg/l	0,1
Cu	mg/l	0,5
Zn	mg/l	2,0
Pb	mg/l	0,1
Ag	mg/l	0,1
Sn	mg/l	0,1

Příloha V.: Fotografie odběrového místa v neutralizační stanici sledovaného procesu

