

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ÚPRAVA LABORATORNÍCH ODPADNÍCH VOD OBSAHUJÍCÍCH OLOVO

MODIFICATION OF LABORATORY WASTE WATER CONTAINING LEAD

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MIROSLAVA HAJDÚCHOVÁ

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

RNDr. IVANA PILÁTOVÁ, CSc.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0402/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Miroslava Hajdúchová	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	RNDr. Ivana Pilátová, CSc.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Úprava laboratorních odpadních vod obsahujících olovo

Zadání bakalářské práce:

Teoretická část - literární rešerše:

- a) olovo a jeho sloučeniny v odpadních vodách z anorganické laboratoře, ekologické aspekty,
- b) stanovení koncentrace olova v odpadních vodách,
- c) možné způsoby izolace sloučenin olova z odpadních vod.

Využití dostupných databází a knihovních fondů VUT v Brně a Moravské zemské knihovny.

Experimentální část:

- a) stanovení koncentrace olova v odpadních vodách z anorganické laboratoře,
- b) návrh úpravy odpadních vod vedoucí ke snížení koncentrace olova
- c) ekonomický efekt úpravy.

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Miroslava Hajdúchová
Student(ka)

RNDr. Ivana Pilátová, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Hlavním tématem bakalářské práce je úprava laboratorních odpadních vod obsahujících olovo. Práce se zabývá olovem a jeho sloučeninami v odpadních vodách z anorganické laboratoře. Hledá vhodný způsob stanovení koncentrace olova a její následné snížení. Pojednává o výhodách a nevýhodách různých látek použitých na srážení olova z odpadních vod. V závěru poukazuje na ekonomický efekt úpravy kapalného odpadu na odpad pevný.

ABSTRACT

The Bachelor Thesis deals with the treatment of laboratory waste water containing lead. The thesis examines the lead and its compounds in waste water from an inorganic laboratory and tries to find a suitable way of stating the lead concentration and its follow-up reduction. The advantages and disadvantages of various substances used in participation of lead in waste water are considered. In conclusion the thesis emphasizes the economic effectiveness of the treatment of liquid waste into a solid waste.

KLÍČOVÁ SLOVA

anorganická chemie, chelatometrická titrace, odpadní vody, olovo

KEYWORDS

inorganic chemistry, chelatometric titration, waste water, lead

HAJDÚCHOVÁ, M. *Úprava laboratorních odpadních vod obsahujících olovo*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 47 s. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Ivana Pilátová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Miroslava Hajdúchová

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat všem, kteří mi jakýmkoliv způsobem pomohli při vypracování bakalářské práce. Především chci poděkovat za odborné vedení, cenné rady a připomínky vedoucí bakalářské práce, RNDr. Ivaně Pilátové, CSc.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1	Odpadní vody	8
2.1.1	Zacházení s nebezpečnými chemickými látkami, přípravky a předměty na Fakultě chemické VUT v Brně.....	8
2.1.2	Limitní hodnoty	9
2.2	Zdroje znečištění	9
2.2.1	Dopady na životní prostředí	10
2.2.2	Dopady na zdraví člověka, rizika	10
2.3	Vlastnosti olova.....	11
2.3.1	Použití.....	11
2.4	Sloučeniny olova	12
2.4.1	Přehled vlastností sloučenin olova	13
2.4.2	Přehled cen výchozích látek pro vznik sraženin	15
2.5	Stanovení koncentrace těžkých kovů	15
2.5.1	Chelatometrické stanovení olova	15
2.5.1.1	Postup stanovení koncentrace	16
2.5.2	Konduktometrická titrace	17
2.5.3	Potenciometrická titrace	18
2.6	Způsoby izolace sloučenin olova z odpadních vod.....	18
2.6.1	Srážení	19
2.6.2	Filtrace.....	19
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	20
3.1	Zdroje odpadních vod zimního semestru	20
3.2	Zdroje odpadních vod letního semestru	20
3.2.1	Teoretické výtěžky	20
3.2.2	Praktické výtěžky	21
3.2.3	Množství olova v odpadních vodách letního semestru	22
3.3	Postup stanovení olova v odpadních vodách.....	22
3.3.1	Úprava odpadních vod	22
3.3.2	Příprava roztoků na standardizaci chelatonu 3.....	24
3.3.3	Standardizace chelatonu 3 na dusičnan olovnatý	25
3.4	Stanovení koncentrace olova v odpadních vodách ze zimního semestru.....	26
3.5	Stanovení koncentrace olova v odpadních vodách z letního semestru	26
3.5.1	Jodometrické stanovení koncentrace jodu v odpadních vodách	28
3.6	Úprava kapalného odpadu na pevný	30
3.6.1	Úprava kapalného odpadu ze zimního semestru	30
3.6.2	Úprava kapalného odpadu z letního semestru.....	33
3.7	Celkové množství pevného odpadu.....	33
3.8	Ekonomický efekt úpravy odpadních laboratorních vod	34
3.8.1	Ekonomický efekt v zimním semestru	34
3.8.2	Ekonomický efekt v letním semestru	34
3.8.3	Ekonomický efekt úpravy odpadů za školní rok.....	35
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	36

5	ZÁVĚR.....	39
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	40
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	42
8	PŘÍLOHY.....	43
8.1	Příloha 1 – Dotazník.....	43
8.2	Příloha 2 – Návod pro úpravu laboratorních odpadních vod s obsahem olova.....	45

1 ÚVOD

Studenti Fakulty chemické VUT pracují v Praktiku z anorganické chemie I a II s látkami škodlivými životnímu prostředí, jako je například olovo.

V zimním semestru je vyučována laboratorní technika, do odpadních vod se dostává dusičnan olovnatý a jodid olovnatý ze stanovení součinu rozpustnosti. V letním semestru díky syntéze sloučenin obsahují odpadní vody dusičnan olovnatý, trijodoolovnatý draselný a jodid olovnatý.

Protože vznikající vody obsahují nepovolené množství těžkých kovů, jsou dané látky slévány do nádob na to určených. Hromadně se pak dávají k odborné likvidaci. Negativním znakem je skladování (a tím zabírání místa), a také náročnost ekonomické stránky.

Cílem bakalářské práce bylo zaměřit se na odpadní vody obsahující olovo. Vybrat vhodný způsob stanovení koncentrace a následné izolace, a tím snížit množství odpadních vod na minimum. Olovo se řadí mezi toxické kovy, a proto je potřebné při manipulaci s ním mít dostatečné vědomosti. V příloze 1 je vypracován a vyhodnocen dotazník, který jsem dala vyplnit studentům prvního ročníku, abychom si utvořili představu o znalostech týkajících se toxického olova.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Odpadní vody

Jedním ze zákonů zabývajícím se problematikou odpadních vod je zákon č. 254/2001 ze dne 28. června 2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon)

Díl 5, § 38 odstavec I

Odpadní vody jsou vody použité v obytných, průmyslových, zemědělských, zdravotnických a jiných stavbách, zařízeních nebo dopravních prostředcích, pokud mají po použití změněnou jakost (složení nebo teplotu), jakož i jiné vody z nich odtékající, pokud mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod. Odpadní vody jsou i průsakové vody z odkališť nebo ze skládek odpadu.

Díl 5, § 38 odstavec III

Kdo vypouští odpadní vody do vod povrchových nebo podzemních, je povinen zajišťovat jejich zneškodňování v souladu s podmínkami stanovenými v povolení k jejich vypouštění. Při stanovování těchto podmínek je vodoprávní úřad povinen přihlížet k dostupným technologiím v oblasti zneškodňování odpadních vod. Ten, kdo vypouští odpadní vody do vod povrchových nebo podzemních, je povinen v souladu s rozhodnutím vodoprávního úřadu měřit objem vypouštěných vod a míru jejich znečištění a výsledky těchto měření předávat vodoprávnímu úřadu, který rozhodnutí vydal, a příslušnému správci povodí a pověřenému odbornému subjektu. Vodoprávní úřad tímto rozhodnutím stanoví místo a způsob měření objemu a znečištění vypouštěných odpadních vod a četnost předkládání výsledků těchto měření.

Díl 5, § 38 odstavec III

Při povolování vypouštění odpadních vod do vod povrchových stanoví vodoprávní úřad nejvýše přípustné hodnoty jejich množství a znečištění. Přitom je vázán ukazateli vyjadřujícími stav vody ve vodním toku, ukazateli a hodnotami přípustného znečištění povrchových vod, ukazateli a přípustnými hodnotami znečištění odpadních vod a náležitostmi a podmínkami povolení k vypouštění odpadních vod, které stanoví vláda nařízením. [1]

2.1.1 Zacházení s nebezpečnými chemickými látkami, přípravky a předměty na Fakultě chemické VUT v Brně

Provozní pokyny FCH v příloze 11 - chemické odpady a jejich likvidace pojednávají o zacházení s nebezpečnými látkami na VUT v Brně

- Do výlevky lze vylévat jen zbytky chemických látek mísitelných s vodou v množství neohrožujícím vodní toky a odpadní potrubí, dále ve vodě rozpustná rozpouštědla do 0,5 dm³ (nejméně 10krát zředěná), kyseliny a hydroxidy (30krát zředěné, pH se musí pohybovat v rozmezí 6,5 – 8,5). Žíraviny, kyseliny a hydroxidy se mohou vylévat jen do výlevky, do které teče současně i voda.

- Jednotlivé odpadní nádoby určené pro sběr určitého druhu odpadu je nutno řádně označit nesmazatelným štítkem.
- Do nádob na odpadky se nesmí dát látky požárně nebezpečné.
- Sypké, neškodné materiály (např. chromatografické nosiče) se do odpadních košů ukládají pouze zabalené v papíře nebo sáčku.
- Každé pracoviště (sekce, ústav, samostatné pracoviště) si zřídí centrální sběr odpadu. Organizace sběru a likvidace chemického odpadu je v kompetenci sekci, samostatných pracovišť, příp. ústavů.
- Každé pracoviště chemický odpad v pravidelných intervalech zneškodňuje či likviduje dodavatelským způsobem. [2]

2.1.2 Limitní hodnoty

Limitní hodnoty těžkých kovů obsažených v odpadních vodách z fakulty chemické jsou uvedeny v tab. 2.1. Tato tabulka obsahuje dva číselné údaje - průměrné a maximální limitní hodnoty:

- **Průměrné** – porovnáván s výsledky rozboru dvacetičtyřhodinového směšného vzorku získaného sléváním dvanácti objemově stejných dílčích vzorků vypouštěných odpadních vod odebíraných v intervalu dvou hodin.
- **Maximální** – porovnáván s výsledky rozboru dvouhodinového směšného vzorku získaného sléváním osmi objemově stejných dílčích vzorků vypouštěných odpadních vod odebíraných v intervalu patnácti minut. [3]

Tabulka 2.1 Limitní hodnoty znečištění průmyslových odpadních vod vypouštěných ze zdrojů těžkých kovů

Ukazatel znečištění	Limitní hodnoty (mg·dm ⁻³)	
	průměrné	maximální
Chrom	0,05	0,1
Měď	0,1	0,5
Stříbro	0,05	0,1
Kadmium	0,005	0,05
Olovo	0,05	0,1
Rtuť	0,001	0,01

2.2 Zdroje znečištění

Olovo se může do ovzduší dostávat přirozeně ve formě prachu, kouře a aerosolu mořské vody a může se také uvolňovat při lesních požárech. Antropogenní emise olova jsou významnější. Odhaduje se, že jsou 17,5krát vyšší než zdroje přirozené. Hlavním antropogenním zdrojem jsou spalovací procesy (spalování odpadu a olovnatého benzínu),

k lokálnímu znečištění dochází i při těžbě a zpracování olova. V současné době dochází ke snižování množství olova vstupujícího do atmosféry hlavně z důvodu náhrady olovnatého benzínu bezolovnatým.

Zdrojem olova ve vodách mohou být odpadní vody ze zpracování rud, z barevné metalurgie, z výroby akumulátorů a ze sklářského průmyslu, dále také důlní vody. V důlních vodách se olovo většinou hromadí poměrně málo, protože galenit na rozdíl od jiných sulfidických rud nepodléhá chemické a biochemické oxidaci. V případě, že jsou přítomny ještě jiné sulfidické rudy, vzniká jejich oxidací kyselina sírová, která mobilitu olova zvyšuje.

Dalším zdrojem může být koroze olovených částí vodovodního potrubí a pájené spoje měděného potrubí. Tento zdroj ale přestává být v našich podmínkách významný. Voda může být kontaminována také úniky ze špatně zabezpečených skládek a atmosférickou depozicí. Do půdy se olovo dostává emisemi z hutí zpracovávajících olovenou rudu, z výfukových plynů a aplikací čistírenských kalů a průmyslových kompostů do půdy. Olovo se do prostředí přirozeně dostává zvětráváním minerálů s obsahem olova (hlavně galenitu), avšak antropogenní zdroje jsou až 100krát významnější.

Mezi nejvýznamnější antropogenní emise olova patří:

- těžba a zpracování olova,
- výroba a zpracování akumulátorů,
- spalování odpadu,
- aplikace čistírenských kalů a průmyslových kompostů do půdy.

2.2.1 Dopady na životní prostředí

Olovo se ve vzduchu váže na prachové částice, které mohou být inhalovány, smyty deštěm do půdy či vody nebo se mohou usazovat na vegetaci. Přibližná doba setrvání olova v atmosféře je asi 10 dní. V neznečištěných vodách je koncentrace olova poměrně nízká z důvodu malé rozpustnosti sloučenin olova. V podzemní i povrchové vodě jsou koncentrace také nízké a obvykle nejsou hlavním expozičním zdrojem. Olovo je toxické pro zooplankton a zoobentos (dnovní živočichové). U ryb dochází po akutní intoxikaci k poškození žáber a následně k úhynu udušením.

Do půdy a prachu se olovo dostává z primárních zdrojů emisí nebo může být půda kontaminována olovem ze vzduchu. V půdě se olovo váže na půdní částice v povrchové vrstvě (2-5 cm). Transport do nižších vrstev se příliš neuskutečňuje, pokud není překročena pufrční schopnost půdy. Nejvyšší obsahy olova se proto nacházejí ve svrchních vrstvách půd, orbou se však mohou dostat hlouběji.

Olovo má vysoký akumulační koeficient a významně se proto hromadí nejenom v sedimentech a kalech, ale i v biomase organismu. Popsanou vlastnost lze nazývat bioakumulací. Přítomnost olova v půdě je proto zdrojem expozice pro rostliny a zvířata. Olovo se kontaminací surovin může dostat i do potravin. Do potravin se olovo může dostat také kontaminací z obalů (konzervy, smalt, olovnaté sklo - zvláště vykazuje-li obsah kyselou reakci) nebo použitím kontaminované vody při přípravě.

2.2.2 Dopady na zdraví člověka, rizika

Olovo se může do lidského organismu dostávat ze vzduchu plicní inhalací. Odhaduje se, že 30 % olova v krvi se dostalo do těla inhalačně. Další cestou je příjem prostřednictvím potravin. Příjem potravou je zodpovědný za přibližně 60 % olova, dalších 10 % se do těla

dostane s pitnou vodou. Příjem z půdy lze uvažovat pouze u malých dětí. U dospělých osob se trávicím ústrojím vstřebává až 20 % přijatého množství. U těhotných žen a malých dětí vstřebávání roste až na 70 %. Olovo prochází placentou, a proto je při expozici matky exponován i plod. V krvi olovo zůstává 28–36 dní. Poločas setrvání olova v kostech je řádově desítky let. Depozice v kostech je potenciálním zdrojem nebezpečí, protože z kostí olovo snadno přechází zpět do krve - zejména při změně fyziologického stavu (těhotenství, laktace, chronická onemocnění). Dospělý člověk je schopen vyloučit 50–60 % vstřebaného olova za dobu řádově týdnů a z dlouhodobého hlediska může vyloučit až 99 %. U dětí je schopnost vylučování olova výrazně snížena. U dětí do 2 let zůstává v těle přibližně třetina vstřebaného olova.

Expozice olovem vede k poškození celé řady orgánů: ledvin a jater, nervového systému, červených krvinek, cév a svalstva. Akutní poškození nervové soustavy nastává při koncentraci olova v krvi v rozsahu $0,5\text{--}3\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Poškození nervové soustavy se projevuje podrážděností, poruchami pozornosti a paměti, bolestmi hlavy, svalovým třesem, halucinacemi, prodloužením reakčního času, poklesem IQ a rychlosti vedení nervového vzruchu. U dětí může být koncentrace olova v krvi nad $0,8\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ příčinou akutní encefalopatie a v krajním případě může způsobit i smrt. Při nižších koncentracích dochází k neurologickým poruchám a poškození rozpoznávacích funkcí (koncentrace $< 0,25\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Při velkých expozicích dochází k oslepnutí, poškození mozku, křečím i ke smrti. Olovo negativně zasahuje do vývoje plodu a patrně ovlivňuje i jeho životaschopnost. Expozice plodu nízkými dávkami olova se projevuje poklesem porodní váhy, předčasnými porody, zpožděním vývoje a změnami chování dítěte. Expozice olovem u mužů (koncentrace $> 0,66\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) způsobuje velký pokles počtu spermií (patrně v souvislosti s negativním působením na metabolismus testosteronu).

Je pravděpodobné, že olovo nepříznivě ovlivňuje imunitní systém. Olovo je klasifikováno jako pravděpodobný lidský karcinogen plic a ledvin.

V České republice platí pro koncentrace olova a jeho sloučenin následující limity v ovzduší pracovišť: PEL = $0,05\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, NPK - P = $0,2\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. [4]

2.3 Vlastnosti olova

Olovo – lesklý, měkký, stříbrošedý kov s velkou odolností vůči korozi. Je velmi kujný a tažný, špatně vede elektrinu. Má poměrně velkou hustotu ($11,34\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Taje již při teplotě $327,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Přídavkem malého množství jiného kovu, např. antimonu, se stává tvrdším.

Olovo vytváří sloučeniny s oxidačním číslem II a IV. Nejstálější jsou přitom sloučeniny s oxidačním číslem II.

2.3.1 Použití

Vzhledem k prokázané toxicitě se v poslední době projevuje snaha o co největší omezení využívání olova a jeho slitin. Avšak ještě v první polovině 20. století bylo olovo velmi běžným kovem. Vysoké odolnosti olova vůči korozi vodou bylo využíváno ke konstrukci části vodovodních rozvodů z prakticky čistého olova. Dodnes je řada těchto instalací plně funkčních. I dnes existují oblasti, kde má olovo výhradní uplatnění a zatím nebylo nahrazeno jinou látkou. Jedním z největších zpracovatelů olova je do současné doby průmysl vyrábějící elektrické akumulátory. Přes svoji vysokou hmotnost a obsah vysoce žíravé kyseliny sírové

jsou technické parametry olovených akumulátorů natolik dobré, že ve vybavení především nákladních automobilů mají stále většinové zastoupení.

Olovo je i stále převažujícím materiálem pro výrobu střeliva, a to především pro svoji vysokou specifickou hmotnost, která poskytuje olovené střele vysokou průraznost. Většina nábojů do lehkých palných zbraní (pistole, revolvery, pušky, samopaly) se skládá z oloveného jádra, které je pokryto ocelovým nebo měděným pláštěm. Střelivo pro brokové zbraně tvoří obvykle drobné kuličky z čistého olova, případně slitin olova s arzenem.

Olovo velmi účinně pohlcuje rentgenové záření a gama paprsky a slouží proto jako ochrana na pracovištích, kde se s tímto vysoce energetickým elektromagnetickým zářením pracuje. Konstrukce velkoobjemových nádob na uchovávání koncentrované kyseliny sírové využívá faktu, že olovo je vůči působení této mimořádně silné minerální kyseliny vysoce rezistentní. Olovo přitom slouží pouze pro pokrytí vnitřních stěn ocelových nádrží. Přidávky olova do skla zvyšují značně jeho index lomu a olovnaté sklo je prakticky výhradní surovinou pro výrobu skleněných lustrů i řady dekorativních skleněných předmětů (vázy, popelníky, těžítka). [4]

2.4 Sloučeniny olova

Olovo vytváří sloučeniny s oxidačním číslem II a IV. Nejstálější jsou sloučeniny olova s oxidačním číslem II, sloučeniny olova s oxidačním číslem IV jsou vesměs oxidačními činidly. Z velké řady sloučenin byly vybrány ty, se kterými se mohou setkat studenti v praktikách, nebo byly užitečné při mé práci.

- **Chlorid olovnatý (PbCl₂)** – bílá krystalická látka, rozpustná v horké vodě, nerozpustná v amoniaku. Připravuje se reakcí oxidu olovnatého s kyselinou chlorovodíkovou (2.1)



- **Síran olovnatý (PbSO₄)** – bílá hutná sraženina, rozpustná v alkalických hydroxidech, v přítomnosti NH₄HS zčerná. Připravuje se reakcí oxidu olovnatého se zředěnou kyselinou sírovou (2.2)

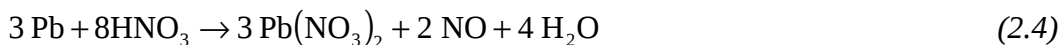


- **Hydroxid olovnatý (Pb(OH)₂)** – tvoří s kyselinami olovnaté soli, při zahřívání se rozkládá dle rovnice (2.3)

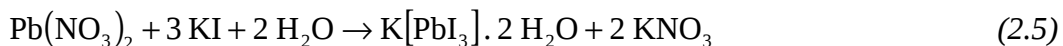


- **Sulfid olovnatý (PbS)** – černá, silně nerozpustná sloučenina kovového lesku. Velmi čistý PbS je citlivým detektorem infračerveného záření a vykazuje fotoelektrickou vodivost. Tyto vlastnosti jsou využívány při výrobě fotografických expozimetrů a fotočlánků.

- **Chroman olovnatý (PbCrO₄)** – žlutá sraženina, která je nerozpustná ve vodě, ale rozpustná v 2 M kyselině dusičné a v alkalických hydroxidech.
- **Dusičnan olovnatý (Pb(NO₃)₂)** – bílá krystalická látka, jedna z nejlépe rozpustných sloučenin olova. Při zahřívání nad 350 °C se rozkládá na oxid olovnatý, oxid dusičitý a kyslík. Slouží také jako výchozí látka pro výrobu ostatních sloučenin. Připravuje se reakcí olova se zředěnou kyselinou dusičnou (2.4)



- **Dihydrát trijodoolovnatanu draselného (K[PbI₃].2H₂O)** – světle žlutá látka připravovaná reakcí dusičnanu olovnatého a jodidu draselného. Reaguje s vodou za vzniku jodidu olovnatého (2.5)



- **Jodid olovnatý (PbI₂)** – je krystalická polymorfní látka, ve vodě málo rozpustná. Připravuje se obvykle srážením roztoků olovnatých solí roztoky jodidů, nebo rozkladem dihydrátu trijodoolovnatanu draselného (2.6)



- **Uhličitan olovnatý (PbCO₃)** - je ve vodě nerozpustná látka, snadno rozložitelná zahřátím. Je součástí barviva olovnaté běloby (Pb₃(OH)₂(CO₃)₂), používané jako malířská barva. V přítomnosti sulfanu tmavne za vzniku PbS (nevýhoda). [5]

2.4.1 Přehled vlastností sloučenin olova

V tab. 2.2 je uveden přehled reakcí olova a vznikající sraženiny, kterými lze snadno dokázat přítomnost olova v odpadních vodách. Pro úplnost jsou uvedeny i barvy vznikajících sloučenin. [6]

V tab. 2.3 jsou uvedeny hodnoty součinu rozpustností sloučenin olova a z nich vypočítané rozpustnosti těchto sloučenin. [7]

Tabulka 2.2 Skupinové reakce olovnatého kationtu

reakce Pb s:	sraženina	barva	rozpustnost
HCl*	PbCl ₂	bílá	(+)
H ₂ SO ₄ *	PbSO ₄	bílá	+
NH ₃	Pb(OH) ₂	bílá	+
NaOH	Pb(OH) ₂	bílá	++
H ₂ S	PbS	černá	+
(NH ₄) ₂ HS	PbS	černá	+
Na ₂ CO ₃	PbCO ₃	bílá	+

- + vzniká sraženina, nerozpustná v nadbytku srážedla
- ++ vzniká sraženina, rozpustná v nadbytku srážedla
- (+) neúplné srážení

* z důvodu konverze (podvojně záměny) lze použít např. sodnou sůl daného aniontu. Výhodou je bezpečnost i ekonomičnost práce.

Tabulka 2.3 Málo rozpustné sloučeniny olova

sloučenina	pK _s	S 20°C (g látky/100g vody)	S 20°C (mol.dm ⁻³)	m _{Pb} (g.dm ³)
PbSO ₄	7,82	2.10 ⁻⁴	1,2303.10 ⁻⁴	2,55.10 ⁻²
PbI ₂	8,15	6,8.10 ⁻²	7,0795.10 ⁻⁹	1,47.10 ⁻⁶
PbS	26,61	1,20.10 ⁻¹²	5,0120.10 ⁻¹⁴	1,04.10 ⁻¹¹
PbCO ₃	13,13	7,28.10 ⁻⁶	7,4131.10 ⁻⁴	0,1536
Pb(OH) ₂	16,79	3,85.10 ⁻⁵	1,5824.10 ⁻⁶	3,28.10 ⁻⁴
PbCl ₂	4,79	0,99	1,5946.10 ⁻²	3,304

Příklad výpočtu hmotnosti rozpuštěného olova v roztoku při srážení síranem olovnatým



$$[\text{Pb}^{2+}] = s \quad [\text{SO}_4^{2-}] = s$$

$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \quad (2.8)$$

$$K_s = s \cdot s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} \quad (2.9)$$

$$\text{p}K_s = -\log K_s \quad (2.10)$$

dosazením rovnice (2.10) do rovnice (2.9) byla vypočtena rozpustnost

$$s = \sqrt{10^{-\text{p}K_s}} \quad (2.11)$$

$$s = \sqrt{10^{-7,82}} = 1,2303 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$$

Hmotnost olova rozpuštěného v 1 dm³ roztoku byla vypočtena podle rovnice (2.12)

$$m_{\text{Pb}} = s \cdot M_{\text{Pb}} \quad (2.12)$$

$$m_{\text{Pb}} = 1,2303 \cdot 10^{-4} \cdot 207,2 = 0,0255 \text{ g.dm}^{-3}$$

2.4.2 Přehled cen výchozích látek pro vznik sraženin

Výchozí látka byla zvolena tak, aby po smíchání s olovnatým kationtem vznikla sraženina. Pro představu byly uvedeny ceny jednotlivých chemikálií. Protože byla požadována co nejvýhodnější úprava odpadních vod, bylo možné některé z nich vyloučit. Zajímavé proto byly látky ekonomicky nenáročné, a to chlorid sodný a síran sodný.

Tabulka 2.4 Přehled cen výchozích látek [8]

Sloučenina	Výchozí látka	Cena bez DPH (CZK)	
		500 g	1000 cm ³
PbI ₂	KI	627	-
PbS	K ₂ S	-	2 020
PbCO ₃	Na ₂ CO ₃	139	-
Pb(OH) ₂	NaOH	79	-
	NH ₃ 25% roztok	-	57
PbCl ₂	NaCl	34	-
	HCl 35 - 38%	-	55
PbSO ₄	H ₂ SO ₄ 96%	-	74
	Na ₂ SO ₄	28,5	-

2.5 Stanovení koncentrace těžkých kovů

Cílem bylo navrhnout vhodnou, přístrojově a metodicky nenáročnou, analytickou metodu ke zjištění koncentrace těžkých kovů v odpadních vodách. S pomocí známé koncentrace bylo zjištěno množství látky potřebné k vysrážení iontu kovu z roztoku.

2.5.1 Chelatometrické stanovení olova

Stanovované olovnaté ionty reagují s činidlem chelatonu 3 (CH₃) za vzniku málo disociovaného, ve vodě rozpustného komplexu, vždy v molárním poměru 1:1 (2.13). Chelaton 3 – disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA) – Na₂H₂Y



Při reakci se uvolňují protony, takže průběh reakce je ovlivněn hodnotou pH. Reakce se provádí v přítomnosti tlumiče tak, aby pH spadalo do oblasti maximální stability daného komplexu. Komplexy dvojmocných kovů jsou stále v alkalickém a slabě kyselém prostředí, komplexy vícemocných kovů jsou stále i v kyselém prostředí. Jednomocné kationty tvoří jen velmi slabé komplexy a nelze je tudíž titrovat.

Vizuální indikace bodu ekvivalence se provádí pomocí tzv. metalochromových indikátorů, které tvoří s kovovým kationtem slabý barevný komplex [MInd]. Ke konci titrace (v okamžiku, kdy je veškerý volný kation vázán do komplexu s chelatonem) je barevný indikátor vytěsňován z komplexu [MInd] chelatonem 3 (vzniká stabilnější komplex).

Volná forma metalochromního indikátoru (slabá kyselina) musí mít zřetelně odlišné zbarvení svého komplexu [MInd]. Roztoky metalochromních indikátorů jsou obvykle nestálé, proto se indikátory přidávají v pevném stavu. Barevný přechod indikátorů v bodě ekvivalence je tím ostřejší, čím se méně přidává. Aby bylo možné indikátor jemně dávkovat, ředí se stonásobným přebytkem indiferentní soli chloridu sodného anebo dusičnanu draselného.

Chelatometrické titrace se provádějí ve větších objemech titračního roztoku (100-150 cm³) v 250 cm³ titračních bankách. Při tomto zředění není možná tvorba kineticky stabilnějších komplexů indikátoru se stanovovaným kationtem, které způsobují neostrý barevný přechod v bodě ekvivalence. [9]

2.5.1.1 Postup stanovení koncentrace

Výpočet navážky chelatonu 3 o koncentraci 0,05 mol.dm⁻³

$$M_{(\text{CH}_3)} = 372,1 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$m_{(\text{CH}_3)} = c_{(\text{CH}_3)} \cdot V_{(\text{CH}_3)} \cdot M_{(\text{CH}_3)} \quad (2.14)$$

Navážka chelatonu 3 byla rozpuštěna v destilované vodě (malé množství) a kvantitativně převedena do odměrné baňky. Baňka byla doplněna po rysku destilovanou vodou a roztok řádně promíchán.

Standardizace chelatonu 3 na dusičnan olovnatý

Navážka dusičnanu olovnatého byla rozpuštěna ve vodě, předem okyselené 2-3 kapkami 2 M kyseliny dusičné (zabrání hydrolýze olovnatých iontů, které znemožňují úplné rozpuštění dusičnanu olovnatého). Roztok byl převeden do odměrné baňky a doplněn po rysku destilovanou vodou. Do titrační baňky bylo odpipetováno 10 cm³ roztoku, zředěno vodou na 100-150 cm³, přidáno 5 cm³ 10% roztoku urotropinu (nebo 0,5g pevné látky) a indikátor xylenolovou oranž do slabě fialového zbarvení. Titrovalo se 0,05 M roztokem chelatonu 3 do citronově žlutého zbarvení.

Výpočet navážky dusičnanu olovnatého

$$M_{(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)} = 331,2 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\frac{n_{\text{Pb}^{2+}}}{n_{\text{CH}_3}} = \frac{1}{1} \Rightarrow n_{\text{Pb}^{2+}} = n_{\text{CH}_3} \quad (2.15)$$

$$m_{(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)} = c_{(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)} \cdot V_{(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)} \cdot M_{(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)} \quad (2.16)$$

Z titrace byl získán objem chelatonu 3, pomocí kterého byla vypočtena přesná koncentrace roztoku chelatonu 3. Poměr látkových množství vycházel z rovnice (2.15).

$$c_{\text{CH}_3} = \left(\frac{m}{M} \right)_{\text{Pb}^{2+}} \cdot \left(\frac{1}{V} \right)_{\text{CH}_3} \cdot f_z \quad (2.17)$$

$$f_z = \frac{10}{100}$$

Při zjišťování koncentrace olova v neznámém vzorku bylo postupováno stejným postupem jako při standardizaci. Výsledný vzorec pro koncentraci pak měl tvar:

$$c_{\text{Pb}^{2+}} = (c \cdot V)_{\text{CH}_3} \cdot \left(\frac{1}{V} \right)_{\text{Pb}^{2+}} \cdot f_z \quad (2.18)$$

f_z - závisí na velikosti objemu vzorku na titraci a celkovém objemu zásobního roztoku

2.5.2 Konduktometrická titrace

Konduktometrie je jedna z nejstarších elektrochemických metod, jejíž pomocí se měří elektrická vodivost elektrolytů. Měření vodivosti, jehož cílem je stanovení koncentrace roztoku, se nazývá konduktometrie přímá. Měření změn vodivosti v závislosti na objemu přidávaného titračního činidla je principem konduktometrické titrace.

Přímá konduktometrie je elektrochemická metoda, která je založena na měření elektrické vodivosti roztoků elektrolytů. Elektrický proud je v roztocích přenášen migrací iontů rozpuštěného elektrolytu.

Vodivost G vyjadřuje schopnost elektrolytu vést elektrický proud.

$$I = \left(\frac{1}{R} \right) \cdot U \quad (2.19)$$

Vyjadřuje konstantu úměrnosti v Ohmově zákoně, a je převrácenou hodnotou odporu. Její jednotkou je siemens $S = \Omega^{-1}$.

$$G = \frac{1}{R} \quad (2.20)$$

Po dosazení rovnice (2.20) do rovnice (2.19) a úpravě dostaneme vztah (2.21)

$$G = \frac{I}{U} \quad (2.21)$$

Vodivost je závislá na geometrických vlastnostech vodiče (na ploše elektrod A a jejich vzdálenosti l), proto byla zavedená měrná vodivost (konduktivita) κ .

$$\kappa = G \cdot \left(\frac{l}{A} \right) \quad (\text{S} \cdot \text{m}^{-1}) \quad (2.22)$$

Měrná vodivost je převrácená hodnota měrného odporu. Závisí nejen na druhu iontu, ale také na množství jeho částic, tedy koncentraci. Proto byla zavedena veličina molární vodivost Λ ,

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (2.23)$$

κ – měrná vodivost

c – molární koncentrace

kteřá by měla charakterizovat schopnost roztoku příslušného elektrolytu vést elektrický proud bez ohledu na jeho koncentraci. Avšak v důsledku vzájemného ovlivňování nabitých částic (iontů) v roztocích silných elektrolytů a v důsledku různého stupně disociace v roztocích slabých elektrolytů, závisí molární vodivost na koncentraci. [9]

Měrná vodivost se stanovuje po vypočítání konstanty vodivostní nádoby na základě měření vodivosti roztoku známé měrné vodivosti. Pod vlivem elektrického pole kationty migrují ke katodě a anionty k anodě. Přístroje, na které jsou napojeny vodivostní nádoby, se nazývají konduktometry a přímo poskytují naměřené hodnoty elektrické vodivosti. [10]

2.5.3 Potenciometrická titrace

Potenciometrická titrace je nejrozšířenější elektrochemickou metodou kvantitativního stanovení látek. Princip metody spočívá v tom, že do titrovaného roztoku je ponořena elektroda měrná (indikační), jejíž potenciál je citlivý na koncentraci některé ze složek titrační směsi a jejíž koncentrace se v průběhu titrace mění. Rovněž je do roztoku ponořena elektroda srovnávací (referentní), jejíž potenciál je stálý a v průběhu titrace se nemění. Mezi těmito elektrodami je měřeno napětí, které při konstantním potenciálu referentní elektrody odpovídá potenciálu elektrody indikační. [9]

Titrační činidlo je do směsi přidáváno po malých podílech a po každém přidavku je odečten potenciál a zaznamenán do grafu. V ekvivalentním bodě dojde k prudkému potenciálovému skoku. Přesnou polohu ekvivalentního bodu je možno na základě naměřených dat a grafu vyhodnotit graficky i výpočtem za použití příslušného software.

Metoda na rozdíl od vizuální indikace umožňuje objektivní vyhodnocení ekvivalentního bodu a je možno provádět také titrace, kde potenciálový skok není tak výrazný (např. titrace velmi slabých bází a velmi slabých kyselin), kde by vizuální indikace nebyla možná. [11]

Z popsaných metod bylo pro zjištění koncentrace olova (vzhledem na náročnost a přístrojové vybavení) upřednostněno chelatometrické stanovení.

2.6 Způsoby izolace sloučenin olova z odpadních vod

Cílem práce je izolace sloučenin olova z odpadních vod. Pro izolaci se využívají různé technologie a postupy. Mezi nejznámější, nejjednodušší a finančně nejméně náročnou operaci patří srážení a následná filtrace.

2.6.1 Srážení

Principem srážení je oddělení izolované látky ve formě pevné fáze z kapalně. Srážení se provádí ze zředěných, horkých roztoků pomalým přidavkem srážedla za intenzivního míchaní. Vzniká sraženina, která se před vážením musí dostatečně vysušit. [12]

Pro účely této práce byla vybrána jako srážedlo látka, která s olovem tvoří dobrou sraženinu, (tab. 2.2), a látku finančně nenáročnou (tab. 2.4).

2.6.2 Filtrace

Filtrace je oddělování směsí dvou fází – plynné nebo kapalně od pevné, pomocí propustného materiálu, kterým prochází pouze jedna z obou fází. V práci byla použita Büchnerova nálevka díky větší ploše, jemnosti vzniklé sraženiny a snadnější manipulaci s filtračním koláčem. Snadnější manipulace je důležitý faktor, protože se jedná o těžký kov.



Obr. 2.1 Filtrace za sníženého tlaku [13]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Práce byla zaměřena na zpracování odpadních vod obsahujících olovo ze zimního a letního semestru. Cílem bylo navrhnout jednoduché a ekonomicky výhodné stanovení olova v odpadních vodách a jeho následnou izolaci.

3.1 Zdroje odpadních vod zimního semestru

V zimním semestru prvního ročníku studenti prováděli úlohu Stanovení součinu rozpustnosti jodidu olovnatého.

Jeden student při této práci spotřeboval v průměru 100 cm^3 $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku dusičnanu olovnatého. Pro představu, o jaký objem odpadních vod se jednalo, byla tato hodnota vynásobena počtem studentů. Přibližný počet studentů přítomných na praktikách byl zaokrouhlen na 150.

Pomocí těchto hodnot bylo vypočteno přibližné množství olova, které se nacházelo v odpadních vodách (tab. 3.1).

Tabulka 3.1 Množství olova v zimním semestru

	$V_{\text{odpad}} (\text{cm}^3)$	$V_{\text{odpad}} (\text{dm}^3)$	$m_{\text{Pb}} (\text{g})$
1 student	100	0,1	10,36
150 studentů	15 000	15	1 554

$$m_{\text{Pb}} = c_{\text{Pb}} \cdot V_{\text{Pb}} \cdot M_{\text{Pb}}$$

$$m_{\text{Pb}} = 0,5 \cdot 0,1 \cdot 207,2$$

$$m_{\text{Pb}} = 10,36 \text{ g}$$

3.2 Zdroje odpadních vod letního semestru

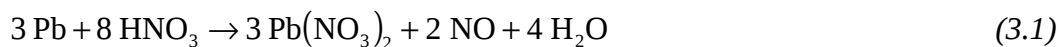
V letním semestru se prováděla úloha, ve které se připravoval dusičnan olovnatý, dihydrát trijodoolovnatanu draselného a jodid olovnatý. Protože byly k dispozici hodnoty praktických výtěžků studentů, mohlo se spočítat, kolik gramů olova se nacházelo v odpadních vodách za celý semestr.

3.2.1 Teoretické výtěžky

Výpočet teoretických množství vycházel z látkových množství reagujících a vznikajících látek. Teoretické množství znamená maximální množství, které lze z počátečních hmotností dosáhnout.

Teoretické výtěžky jsou uvedeny pro dusičnan olovnatý a jodid olovnatý. Tyto hodnoty byly v další kapitole použity pro výpočet procentuálního zastoupení olova v odpadních vodách. Hmotnost trijodoolovnatanu draselného nebyla uvedena, protože celé jeho množství bylo používáno na přípravu jodidu olovnatého.

- **Dusičnan olovnatý $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$** – byl získán z olověných plíšků, jejichž hmotnost byla 20 g. Vypočítané teoretické množství je 31,96 g. Reakce vzniku dusičnanu olovnatého probíhala podle rovnice (3.1)



- **Jodid olovnatý PbI_2** – teoretický výtěžek odpovídá hodnotě 5,58 g. Jodid olovnatý byl závěrečnou fází přípravy, která probíhala podle rovnice (8.2)



Při provádění těchto prací studenti pracovali s olovem a jeho sloučeninami. Protože je olovo považováno za toxický kov, bylo nutné vylévat odpady do nádob na to určených (jsou k dispozici při každém laboratorním cvičení).



Obr. 3.1 Sběrná láhev pro odpadní vody obsahující olovnaté ionty

3.2.2 Praktické výtěžky

K dispozici byly hodnoty praktických výtěžků z letního semestru z roku 2008/2009 a 2009/2010. Při zpracování těchto hodnot byl postup následující:

- všechny získané hodnoty byly sečteny a poděleny počtem studentů, kteří se na vykonávání těchto prací zúčastnili, čímž byla získána průměrná hodnota praktického výtěžku na jednoho studenta. Podělením této hodnoty teoretickou byla získána procentuální výtěžnost daného produktu (tab. 3.2)
- následně bylo vypočteno pomocí rozdílu praktického výtěžku od teoretického množství olova připadající v odpadních vodách na jednoho studenta (tab. 3.3)

Tabulka 3.2 Přehled získaných a vypočítaných hodnot výtěžků dusičnanu a jodidu olovnatého

		2008/2009		2009/2010	
		Pb(NO ₃) ₂	PbI ₂	Pb(NO ₃) ₂	PbI ₂
výtěžek (g)	minimální	11,9	3,8	10,5	4,0
	maximální	37,8	7,1	29,3	6,2
	teoretický	32,0	5,6	32,0	5,6
	praktický	26,0	5,1	25,1	5,1
	procentuální	81,5	91,2	78,4	91,2
	počet studentů	82	82	50	50
	celková výtěžnost	2 135,3	421,5	1 277,6	259,7

3.2.3 Množství olova v odpadních vodách letního semestru

Jak již bylo zmíněno v předcházející kapitole, množství olova v odpadních vodách bylo zjištěno odečtením praktického výtěžku od teoretického. Pro představu, o jaké množství olova v odpadních vodách se jedná, byla tato hodnota vynásobena počtem studentů. Tak jako v zimním semestru byl zvolen počet studentů 150 (tab. 3.3)

Tabulka 3.3 Přehled přibližného množství olova v odpadních vodách letního semestru

		2008/2009		2009/2010	
		Pb(NO ₃) ₂	PbI ₂	Pb(NO ₃) ₂	PbI ₂
množství v odpadech (g)	1 student	6,0	0,5	6,9	0,50
	150 studentů	900,0	75,0	1 035,0	75,0

3.3 Postup stanovení olova v odpadních vodách

Pro stanovení olova v odpadních vodách byla zvolena chelatometrická titrace. Podrobný postup byl uveden v kapitole 2.5.1. Měření bylo prováděno pro zimní i letní semestr.

3.3.1 Úprava odpadních vod

Roztok v každém kanystru byl důkladně homogenizován. Pro další potřeby byly odebrány 2 dm³ roztoku. Před stanovováním koncentrace bylo nutné roztok přefiltrovat. Pro jednoduchost a rychlost filtrace byla zvolena filtrace za sníženého tlaku na Büchnerově nálevce (obr. 2.1) (tab. 3.4 a 3.5).

Tabulka 3.4 Výsledky filtrace - odpadní vody ze zimního semestru

č. měření	V odp. vody (cm ³)	m filt. koláča (g)
1	800	2,7
2	800	1,7
3	400	1,1
Σ	2 000	5,5

Tabulka 3.5 Výsledky filtrace - odpadní vody z letního semestru

č. kanystru	č. měření	$V_{\text{odp.vody}} (\text{cm}^3)$	$m_{\text{filt.koláča}} (\text{g})$
1	1	800	5,9
	2	800	10,0
	3	400	9,0
	Σ	2 000	24,9
2	1	800	5,2
	2	800	10,2
	3	400	8,4
	Σ	2 000	23,8
3	1	800	6,5
	2	800	9,4
	3	400	7,2
	Σ	2 000	23,1
4	1	800	5,7
	2	800	10,4
	3	400	6,4
	Σ	2 000	22,5
5	1	800	6
	2	800	9,8
	3	400	4,9
	Σ	2 000	20,7

Z hodnot uvedených v tab. 3.4 a 3.5 bylo vypočítáno, kolik pevného odpadu se nachází ve všech kanystrech za zimní i letní semestr (tab. 3.6 a 3.7).

Tabulka 3.6 Celkové množství usazeniny v odpadních vodách zimního semestru

zimní semestr	$V_{\text{celk.}} (\text{dm}^3)$	$m_{\text{filt.koláča}} (\text{g})$
	1	2,75
	50	137,5

Tabulka 3.7 Celkové množství usazeniny v odpadních vodách letního semestru

letní semestr	č. kanystru	$V_{\text{kanystru}} (\text{dm}^3)$	$m_{\text{filt.koláča}} (\text{g})$
	1	5	62,3
	2	10	119,0
	3	10	115,5
	4	5	56,3
	5	5	51,8
	Σ	35	404,9



Obr. 3.2 Filtrační koláč po filtraci odpadních vod obsahujících olovo

3.3.2 Příprava roztoků na standardizaci chelatonu 3

Příprava roztoku chelatonu 3

Navážka chelatonu 3 byla vypočtena podle rovnice (2.14) (9,3025 g), navážena a následně převedena do 500 cm³ odměrné baňky. Po úplném rozpuštění byla baňka doplněna po rysku destilovanou vodou a roztok řádně promíchán.

$$m_{(\text{CH}_3)} = c_{(\text{CH}_3)} \cdot V_{(\text{CH}_3)} \cdot M_{(\text{CH}_3)}$$

$$m_{(\text{CH}_3)} = 0,05 \cdot 0,5 \cdot 372,1$$

$$m_{(\text{CH}_3)} = 9,3025 \text{ g}$$

Příprava roztoku dusičnanu olovnatého

Skutečná navážka (1,7012 g) dusičnanu olovnatého byla vypočítána podle vzorce (2.16), navážena na analytických vahách a kvantitativně převedena do 100 cm³ odměrné baňky. Po úplném rozpuštění v destilované vodě okyselené 2-3 kapkami 2 M kyseliny dusičné byla baňka doplněna po rysku destilovanou vodou a roztok řádně promíchán.

$$m_{(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)} = c_{(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)} \cdot V_{(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)} \cdot M_{(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)}$$

$$m_{(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)} = 0,05 \cdot 0,1 \cdot 331,2$$

$$m_{(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)} = 1,656 \text{ g}$$

Příprava 0,5% roztoku xylenolové oranže

$$V_{\text{roztoku}} = 100 \text{ cm}^3$$

$$w_{\text{XO}} = 0,005$$

$$m_{\text{roztok}} = \rho_{\text{roztok}} \cdot V_{\text{roztok}}$$

$$m_{\text{roztok}} = 1 \cdot 100 = 100 \text{ g} \quad (3.3)$$

$$w_{\text{roztok}} = \frac{m_{\text{XO}}}{m_{\text{roztok}}} \Rightarrow m_{\text{XO}} = w_{\text{roztok}} \cdot m_{\text{roztok}}$$

$$m_{\text{XO}} = 0,005 \cdot 100 = 0,5 \text{ g} \quad (3.4)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{roztok}} - m_{\text{XO}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 100 - 0,5 = 99,5 \text{ g} \quad (3.5)$$

Navážka xylenolové oranže byla nejdříve rozpuštěna v malém množství vody a potom doplněna na 100 cm³. Roztok byl důkladně promíchán.

3.3.3 Standardizace chelatonu 3 na dusičnan olovnatý

Do titrační baňky bylo odpipetováno 10 cm³ zásobního roztoku. Roztok byl zředěn vodou na 100-150 cm³ a upraven 5 cm³ 10 % roztoku urotropinu. Jako indikátor byla použita xylenolová oranž, která zbarvila roztok do slabě fialova. Titrovalo se 0,05 M roztokem chelatonu 3 do citronově žlutého zbarvení.

Z titrace byl zjištěn objem chelatonu 3, pomocí kterého byla vypočítána přesná koncentrace roztoku chelatonu 3 (tab. 3.8). Při výpočtu se postupovalo podle rovnice (2.17).

$$c_{\text{CH}_3} = \left(\frac{m}{M} \right)_{\text{Pb}^{2+}} \cdot \left(\frac{1}{V} \right)_{\text{CH}_3} \cdot f_z \quad f_z = \frac{10}{100}$$

$$c_{\text{CH}_3} = \left(\frac{1,7012}{331,2} \right) \cdot \left(\frac{1}{0,0103} \right) \cdot \frac{10}{100}$$

$$c_{\text{CH}_3} = 0,04987 \text{ mol.dm}^{-3}$$

Tabulka 3.8 Naměřené a vypočítané hodnoty pro standardizaci chelatonu 3

	$V_{\text{CH}_3} (\text{dm}^3)$	$c_{\text{CH}_3} (\text{mol.dm}^{-3})$
1	0,0104	0,04939
2	0,0104	0,04963
3	0,0103	0,05011
4	0,0102	0,05036
5	0,0102	0,05036
ϕ	0,0103	0,04987

3.4 Stanovení koncentrace olova v odpadních vodách ze zimního semestru

Při zjišťování koncentrace olova v neznámém vzorku se postupovalo stejným postupem jako při standardizaci. U zimního semestru byl zvolen poměr zředění 1:2, takže 10 cm³ roztoku odpadních vod bylo zředěno 20 cm³ destilované vody. Celkový objem tedy byl 30 cm³. Na titraci bylo odpipetováno 10 cm³ roztoku, z čehož vyplývá, že faktor zředění je roven 3. Toto ředění bylo voleno z důvodu přiměřené spotřeby titračního činidla. Výsledná koncentrace olova v odpadních vodách byla počítána podle rovnice (2.18). Všechny naměřené a vypočítané hodnoty jsou uvedeny v tab. 3.9.

$$c_{\text{Pb}^{2+}} = (c \cdot V)_{\text{CH3}} \cdot \left(\frac{1}{V} \right)_{\text{Pb}^{2+}} \cdot f_z$$
$$c_{\text{Pb}^{2+}} = (0,04987 \cdot 0,01242) \cdot \left(\frac{1}{0,01} \right) \cdot 3$$
$$c_{\text{Pb}^{2+}} = 0,18582 \text{ mol.dm}^{-3}$$

Tabulka 3.9 Naměřené a vypočítané hodnoty stanovení koncentrace olova pro zimní semestr

	V_{CH3} (dm³)	c_{Pb2+} (mol.dm⁻³)	c_{Pb2+} (g.dm⁻³)
1	0,0124	0,18552	38,44
2	0,0123	0,18402	38,13
3	0,0124	0,18552	38,44
4	0,0125	0,18701	38,75
5	0,0125	0,18701	38,75
ϕ	0,01242	0,18582	38,50

3.5 Stanovení koncentrace olova v odpadních vodách z letního semestru

Pro stanovení koncentrace olova v odpadních vodách z letního semestru bylo použito 5 kanystrů s odpadními vodami obsahujícími olovo. Postup stanovení byl stejný jako u zimního semestru. I když byly při titraci nízké spotřeby titračního roztoku, bylo nutné odpadní vody ředit kvůli intenzivní barvě, díky které nebylo možné pozorovat barevnou změnu v bodu ekvivalence. Postup výpočtu byl identický jako u zimního semestru s výjimkou změny faktoru zředění (tab. 3.10). Vzhledem k očekávaným rozdílným koncentracím olova nebyla použita mikrobyreta.

Tabulka 3.10 Naměřené a vypočítané hodnoty stanovení koncentrace olova pro letní semestr

č. kanystru	č. měření	V_{CH_3} (dm ³)	$c_{Pb^{2+}}$ (mol.dm ⁻³)	$c_{Pb^{2+}}$ (g.dm ⁻³)
1 $f_z = 1$	1	0,00025	0,001247	0,26
	2	0,00010	0,000499	0,10
	3	0,00010	0,000499	0,10
	4	0,00005	0,000249	0,05
	5	0,00010	0,000499	0,10
	ϕ	0,00012	0,000598	0,12
2 $f_z = 5$	1	0,00010	0,002494	0,52
	2	0,00010	0,002494	0,52
	3	0,00010	0,002494	0,52
	4	0,00005	0,001247	0,26
	5	0,00010	0,002494	0,52
	ϕ	0,00009	0,002244	0,46
3 $f_z = 10$	1	0,00010	0,005017	1,04
	2	0,00010	0,005017	1,04
	3	0,00010	0,005017	1,04
	4	0,00010	0,005017	1,04
	5	0,00010	0,005017	1,04
	ϕ	0,00010	0,005017	1,04
4 $f_z = 1$	1	0,00030	0,001505	0,31
	2	0,00020	0,001003	0,21
	3	0,00020	0,001003	0,21
	4	0,00030	0,001505	0,31
	5	0,00025	0,001254	0,26
	ϕ	0,00025	0,001254	0,26
5 $f_z = 10$	1	0,00005	0,002509	0,52
	2	0,00005	0,002509	0,52
	3	0,00010	0,005017	1,04
	4	0,00005	0,002509	0,52
	5	0,00010	0,005017	1,04
	ϕ	0,00007	0,003512	0,73

Při zpracování druhého kanystru byla upozorována výrazná barevná změna. Tato změna mohla být způsobena tím, že studenti odpad po naplnění prvního kanystru méně ředili. Tomu odpovídá i výrazně vyšší koncentrace olova v ostatních kanystrech vůči prvnímu.

Dalším možným vysvětlením je, že tuto barevnou změnu mohl způsobit jod, který má dobrou afinitu k etanolu. Rozpustnost jodu v 100 cm³ etanolu je 20,965 g, rozpustnost jodu v 100 cm³ vody je pouze 0,03 g. Etanol se používá k promývání dusičnanu olovnatého, který je v něm nerozpustný.



(a)



(b)

Obr. 3.3 Změna barvy v odpadních vodách z letního semestru

3.5.1 Jodometrické stanovení koncentrace jodu v odpadních vodách

Pro stanovení jodu v odpadních vodách byla zvolena titrace thiosíranem sodným. Z hlediska použitých látek byl tento postup velice výhodný, protože se v jedné z úloh Praktika z anorganické chemie II jodometrická titrace provádí. Roztoky potřebné pro stanovení koncentrace jodu již byly připraveny a thiosíran sodný byl již standardizovaný.

Elementární jod je ve vodě jen nepatrně rozpustný. V přítomnosti nadbytku jodidu se snadno rozpouští za vzniku trijodidového aniontu, což se projevuje červenohnědým zbarvením, ve zředěném roztoku žlutým. V rovnicích však pro názornost píšeme I_2 . Barevnou změnu způsobuje také dobrá afinita jódu k etanolu. [6]

Princip stanovení:



$$\frac{n_{I_2}}{n_{Na_2S_2O_3}} = \frac{1}{2} \Rightarrow n_{I_2} = \frac{1}{2} \cdot n_{Na_2S_2O_3} \quad (3.7)$$

Postup stanovení:

Ze vzorku odpadních vod bylo odpipetováno 20 cm^3 roztoku. K tomuto roztoku bylo přidáno 20 cm^3 4 M HCl. Takto připravený roztok byl ponechán 6 minut na tmavém místě. Poté bylo přidáno 100 cm^3 destilované vody a titrovalo se. Po přechodu tmavé barvy do světlé žlutohnědé se přidalo 5 cm^3 škrobu. Roztok změnil barvu na tmavě modrou. Titrovalo se do světle zelené barvy, nebo do úplného odbarvení. Při výpočtu koncentrace jodu se vycházelo z rovnice (3.7). Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tab. 3.11.

Příklad výpočtu koncentrace v 1. kanystru:

$$c_{I_2} = \frac{1}{2} \cdot (c \cdot V)_{Na_2S_2O_3} \cdot \frac{1}{V_{I_2}}$$

$$c_{I_2} = \frac{1}{2} \cdot (0,1009 \cdot 0,00007) \cdot \frac{1}{0,02}$$

$$c_{I_2} = 0,00017 \text{ mol.dm}^{-3}$$

Tabulka 3.11 Naměřené a vypočítané hodnoty stanovení koncentrace jodu pro letní semestr

č. kanystru	č. měření	$V_{Na_2S_2O_3} \text{ (dm}^3\text{)}$	$c_{I_2} \text{ (mol.dm}^{-3}\text{)}$
1	1	0,00005	0,000126
	2	0,00005	0,000126
	3	0,00010	0,000252
	4	0,00005	0,000126
	5	0,00010	0,000252
	ϕ	0,00007	0,000177
2	1	0,00280	0,007063
	2	0,00285	0,007189
	3	0,00280	0,007063
	4	0,00280	0,007063
	5	0,00285	0,007189
	ϕ	0,00282	0,007113
3	1	0,00055	0,001387
	2	0,00060	0,001514
	3	0,00060	0,001514
	4	0,00055	0,001387
	5	0,00060	0,001514
	ϕ	0,00058	0,001463
4	1	0,00050	0,001261
	2	0,00050	0,001261
	3	0,00050	0,001261
	4	0,00055	0,001387
	5	0,00055	0,001387
	ϕ	0,00052	0,001312
5	1	0,00110	0,005519
	2	0,00120	0,006020
	3	0,00130	0,006522
	4	0,00120	0,006020
	5	0,00120	0,006020
	ϕ	0,00120	0,006020

3.6 Úprava kapalného odpadu na pevný

Jedním z mnoha řešení úpravy kapalného odpadu na odpad pevný je proces srážení. V práci byla pozornost zaměřena na hledání vhodného srážedla.

3.6.1 Úprava kapalného odpadu ze zimního semestru

Jako srážedla byly voleny látky finančně nenáročné, například chlorid sodný, hydroxid sodný a uhličitán sodný a také dekahydrát síranu sodného. Množství srážedla bylo vypočítáno pomocí koncentrace, která byla zjištěna z chelatometrického stanovení (viz. kapitola 3.4). Vzniklá sraženina byla odfiltrována na Büchnerově nálevce. Filtrační koláč (obr. 3.4) byl zvážen a dán do nádoby na pevné odpady, které se budou vyvážet.

Příklad výpočtu hmotnosti chloridu sodného:



$$\frac{n_{\text{Cl}^{-}}}{n_{\text{Pb}^{2+}}} = \frac{2}{1} \Rightarrow n_{\text{Cl}^{-}} = 2 \cdot n_{\text{Pb}^{2+}} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} m_{\text{NaCl}} &= 2 \cdot (c \cdot V)_{\text{Pb}^{2+}} \cdot M_{\text{NaCl}} \\ m_{\text{NaCl}} &= 2 \cdot (0,18582 \cdot 0,05) \cdot 58,443 \\ m_{\text{NaCl}} &= 1,0859 \text{ g} \end{aligned} \quad (3.10)$$

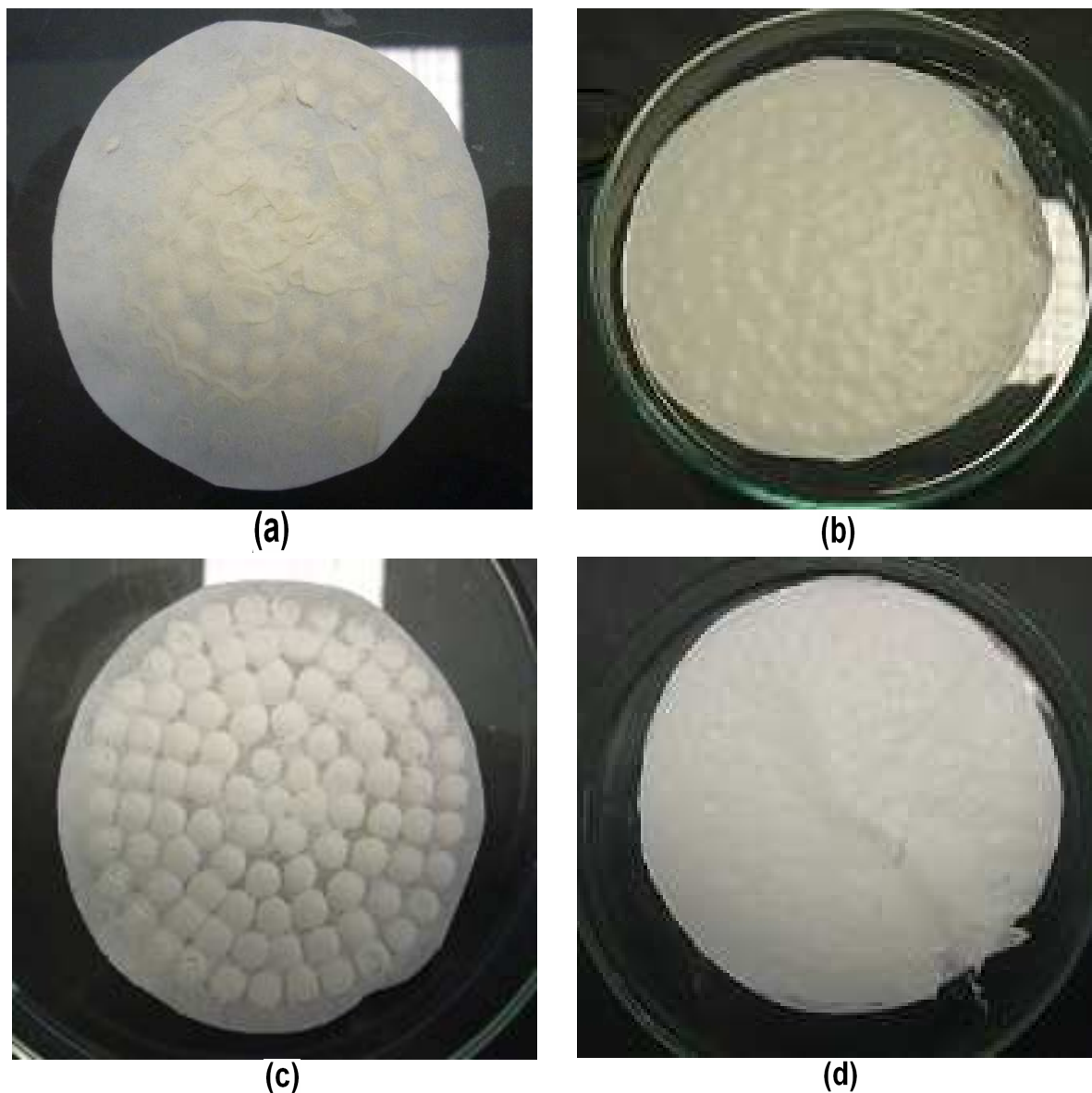
Tabulka 3.12 Filtrace odpadních vod ze zimního semestru

srážedlo	m srážedla (g)	sraženina	rychlost filtrace	hmotnost koláče (g)
NaCl	1,0859	zrnitá, bílá	rychlá	1,4
NaOH	0,7443	lesklá, bílá	pomalá, potřeba 2x filtrovat	5
Na ₂ CO ₃	0,9862	zrnitá, bílá	rychlá	2,5
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	2,9979	lesklá, bílá	pomalá, potřeba 2x filtrovat	5,2

Hmotnost koláče byla udána pro vysrážení 50 cm³ roztoku odpadní vody. V zimním semestru bylo celkem 50 dm³ vod. (tab. 3.13)

Tabulka 3.13 Hmotnost pevného odpadu po vysrážení v zimním semestru

srážedlo	hmotnost koláče (g)	
	0,05 dm ³ odp. vody	50 dm ³ odp. vody
NaCl	1,4	1 400
NaOH	5	5 000
Na ₂ CO ₃	2,5	2 500
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	5,2	5 200



Obr. 3.4 Filtrační koláče: a) chlorid olovnatý; b) hydroxid olovnatý; c) uhličitan olovnatý; d) síran olovnatý

Z tab. 3.12 vyplývá, která srážedla jsou vhodná. Z hlediska rychlosti filtrace a množství filtračního koláče je pro nás nejvíce výhodný chlorid sodný a uhličitan sodný. Dekahydrát síranu sodného se na začátku jevil jako nejlepší, protože se připravoval studenty v prvním ročníku a dále se již nespotřebovával. Hmotnost filtračního koláče byla však vysoká, a protože část sraženiny protékala přes filtrační papír, bylo nutné filtrovat opakovaně. Stejně problémy byly i u hydroxidu sodného.

Pro vysrážení olovnatých iontů z roztoku by bylo vhodné použít mírný nadbytek chloridu sodného. I takto upravený roztok však stále obsahoval olovnaté ionty, což bylo prokázáno titrací. Na titraci nezředěného roztoku se spotřebovalo $8,2 \text{ cm}^3$ chelatonu a výsledná koncentrace byla $0,0409 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. To znamená, že úprava odpadní vody chloridem sodným snížila koncentraci olova v odpadních vodách ze zimního semestru přibližně 5násobně. I když

došlo k výraznému poklesu koncentrace olova, stále tato hodnota nebyla vhodná k tomu, aby byly odpadní vody po úpravě vylévány do kanalizace.

Z tab. 2.3 vyplývá, že hmotnost rozpuštěného chloridu olovnatého v 1 dm³ roztoku při srážení chloridem sodným je 3,304 g. Je tedy zřejmé, že chloridem sodným již z roztoku nebylo možné nic vysrážet, a tím pádem ani nebylo možné snížit koncentraci olova.

Po prozkoumání procesu filtrace (tab. 3.12) a rozpustnosti sloučenin olova v roztoku (tab. 2.3) se nabízí další možnosti, jak ještě snížit koncentraci olova, a to srážením uhličitánem sodným. První možností je provést srážení chloridem sodným a následně uhličitánem sodným (rozpustnost uhličitanu olovnatého je 0,1536 g.dm⁻³). Druhou možností je srážet uhličitánem sodným hned od začátku. Tato práce zkoumala první možnost.

Hmotnost uhličitanu sodného na srážení po chloridu sodném byla vypočítána pomocí rovnice (3.12). Za koncentraci olova v odpadu byla dosažena hodnota po vysrážení chloridem sodným.



$$\frac{n_{\text{CO}_3^{2-}}}{n_{\text{Pb}^{2+}}} = \frac{1}{1} \Rightarrow n_{\text{CO}_3^{2-}} = n_{\text{Pb}^{2+}} \quad (3.12)$$

$$m_{\text{CO}_3^{2-}} = (c \cdot V)_{\text{Pb}^{2+}} \cdot M_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (3.13)$$

$$m_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,0409 \cdot 0,05 \cdot 105,99$$

$$m_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,2167 \text{ g}$$

Rychlost filtrace a forma sraženiny se shodovala s údajem uvedeným v tab. 3.12. Hmotnost filtračního koláče byla 0,6 g. (tab. 3. 14).

Tabulka 3.14 Hmotnost pevného odpadu po následném vysrážení uhličitánem sodným

srážedlo	hmotnost koláče (g)	
	0,05 dm ³ odp. vody	50 dm ³ odp. vody
Na ₂ CO ₃	0,6	600

Po přefiltrování roztoku byla opět stanovena koncentrace olova. Spotřeba činila 0,7 cm³. Po dosazení do rovnice (2.18) byla zjištěna hodnota koncentrace olova v odpadních vodách po dvou úpravách srážením 0,0035 mol.dm⁻³ (tab. 3.15). To znamená, že v porovnání s původní vodou, je koncentrace olova 53krát menší.

Tabulka 3.15 Koncentrace olova v odpadních vodách po úpravách srážením NaCl a následně Na₂CO₃

	původní	srážedlo NaCl	srážedlo Na ₂ CO ₃
koncentrace (mol.dm ⁻³)	0,1861	0,0409	0,0035

3.6.2 Úprava kapalného odpadu z letního semestru

V letním semestru byly koncentrace jak jodu, tak i olova poměrně nízké, přesto jejich hodnoty nesplňovaly kritéria pro vylévání do kanalizace. Na ředění těchto odpadů do povolené hranice by se spotřebovalo mnoho litrů vody, což by se po ekonomické stránce nevyplatilo. Vhodné řešení tohoto problému by mohlo být ve využití vody používané v běžném provozu laboratorních praktik. Tato voda se používá například při průtoku chladiči a při umývání nádobí. Do kanalizace denně odeče několik set litrů vody ze všech laboratoří na fakultě, které by měly stačit na požadované zředění olova v těchto odpadních vodách.

3.7 Celkové množství pevného odpadu

Cílem bakalářské práce bylo upravit odpadní vody tak, aby se mohly vylévat do kanalizace, odkud tečou do neutralizační stanice fakulty. V zimním semestru byla koncentrace olova poměrně vysoká, a proto byl zvolen postup vysrážením (viz kap. 3.6.1).

Aby mohlo být provedeno ekonomické vyhodnocení práce, bylo nutné spočítat celkové množství pevného odpadu (tab. 3.16), a to hmotnost usazeniny v kanystrech (tab. 3.6) a hmotnost sraženiny (tab. 3.13 a 3.14). Jako nejvýhodnější postup bylo zvoleno srážení chloridem sodným a následně uhličitánem sodným, z důvodu nízké ceny a malé hmotnosti vzniklé sraženiny. Proto se další výpočty týkaly pouze chloridu sodného a uhličitanu sodného.

Tabulka 3.16 Množství pevného odpadu v zimním semestru

	m pevného odpadu (g)
usazenina	137,5
sraženina NaCl	1 400
sraženina Na ₂ CO ₃	600
Σ	2 137,5

V letním semestru vznikl pevný odpad pouze při filtraci odpadních vod. V tab. 3.5 byly uvedeny hodnoty hmotností usazenin olova v 2 dm³ odpadních vod. Kanystry na odpadní vody měly objem 5 a 10 dm³. V tab. 3.7 jsou uvedeny vypočtené hodnoty hmotností usazenin pro tyto objemy. Celkové množství usazenin, tedy pevného odpadu v letním semestru, je uvedeno v tab. 3.16.

Tabulka 3.16 Množství pevného odpadu v letním semestru

	m pevného odpadu (g)
usazenina	404,9

Tabulka 3.17 Celkové množství pevného odpadu za jeden rok

	m pevného odpadu (g)
zimní semestr	2 137,5
letní semestr	404,8
Σ	2 542,3

3.8 Ekonomický efekt úpravy odpadních laboratorních vod

Kapitola obsahuje vyhodnocení, zda se úprava kapalných odpadních vod na pevné odpady vyplatí po ekonomické stránce. Do celkové sumy byly započteny ceny za likvidaci pevného odpadu a také finanční prostředky na zakoupení látek potřebných ke srážení. Jak už bylo zmíněno v kapitole 3.6.1, jedná se o látky chlorid sodný a uhličitán sodný.

V tab. 3.18 je uvedena smluvní cena s organizací SITA CZ za likvidaci odpadů z FCH VUT. Cena je jednotná jak pro kapalné, tak i pro tuhé odpady.

Tabulka 3.18 Ceny za likvidaci odpadů

	cena za likvidaci (Kč/t)
odpad	28 000

3.8.1 Ekonomický efekt v zimním semestru

Množství původních kapalných odpadních vod v zimním semestru bylo 50 dm³. Za předpokladu, že 1dm³ odpadních vod je roven 1 kg, cena za likvidaci 50 dm³ činí 1 400 Kč. Cena za likvidaci 2 137,5 g, což představuje hodnotu celkového množství upraveného pevného odpadu v zimním semestru, byla spočtena na 59,9 Kč. K této hodnotě bylo nutno připočítat také nákupní cenu chloridu sodného a uhličitanu sodného (tab. 2.4). Celková cena za likvidaci pevného odpadu v zimním semestru byla vypočtena na 232,9 Kč. Všechny hodnoty pro zimní semestr jsou uvedeny v tab. 3.19.

Tabulka 3.19 Konečný ekonomický efekt úpravy odpadů pro zimní semestr

	Cena za likvidaci (Kč)	
	kapalný odpad	pevný odpad
původní odpad	1 400	-
upravený odpad	-	233
levnější	-	6krát

3.8.2 Ekonomický efekt v letním semestru

V letním semestru by mohly být náklady na likvidaci menší, protože jak bylo uvedeno v kapitole 3.5, byla zjištěná koncentrace olova tak malá, že by bylo možné odpadní vody po filtraci vylévat do výlevky za předpokladu využití vody po destilaci na ředění. Objem původních odpadních vod byl 35 dm³ a za jejich likvidaci by škola zaplatila 980 Kč. Do celkové sumy pro letní semestr byla zahrnuta pouze suma za vývoz pevného odpadu, který vznikl po filtraci původních odpadních vod. Jeho hmotnost byla 404,8 g, což po přepočtu odpovídá 11,3 Kč. Náklady za likvidaci odpadů z letního semestru jsou uvedeny v tab. 3.20.

Tabulka 3.20 Konečný ekonomický efekt úpravy odpadů pro letní semestr

	Cena za likvidaci (Kč)	
	kapalný odpad	pevný odpad
původní odpad	980	-
upravený odpad	-	12
levnější	81,7krát	

3.8.3 Ekonomický efekt úpravy odpadů za školní rok

Jak bylo uvedeno v předcházejících kapitolách, ekonomický efekt byl jak pro zimní tak letní semestr pozitivní. Pro lepší představu byly tyto hodnoty přepočítány na období jednoho školního roku (tab. 3.21).

Tabulka 3.21 Konečný ekonomický efekt úpravy odpadů za jeden školní rok

	Cena za likvidaci (Kč)	
	kapalný odpad	pevný odpad
původní odpad	2380	-
upravený odpad	-	245
levnější	9,7krát	

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V kapitole 3.1 a 3.2.3 bylo výpočtem zjištěno, jaké přibližné množství olova se v odpadních vodách nachází.

Pro stanovení skutečného množství olova v odpadních vodách byla vybrána chelatometrická titrace. Toto stanovení je po časové stránce krátké, a co se týče provedení snadné.

Tabulka 4.1 Stanovení koncentrace olova v odpadních vodách ze zimního semestru

	$V_{CH3} (dm^3)$	$c_{Pb^{2+}} (mol.dm^{-3})$	$c_{Pb^{2+}} (g.dm^{-3})$
ϕ	0,01242	0,18582	38,50

Tabulka 4.2 Stanovení koncentrace olova v odpadních vodách z letního semestru

č. kanystru	f_z	$V_{CH3} (dm^3)$	$c_{Pb^{2+}} (mol.dm^{-3})$	$c_{Pb^{2+}} (g.dm^{-3})$
1	1	0,00012	0,000598	0,12
2	5	0,00009	0,002244	0,46
3	10	0,00010	0,005017	1,04
4	1	0,00025	0,001254	0,26
5	10	0,00007	0,003512	0,73

V odpadních vodách z letního semestru byla pozorována výrazná barevná změna, která byla pravděpodobně způsobena jodem. Proto bylo nutné rovněž stanovit i jeho obsah. Za nejvýhodnější postup bylo vybráno jodometrické stanovení, které se provádí i v běžném cvičení.

Tabulka 4.3 Stanovení koncentrace jodu v odpadních vodách z letního semestru

č. kanystru	$V_{Na_2S_2O_3} (dm^3)$	$c_{I_2} (mol.dm^{-3})$
1	0,00007	0,000177
2	0,00282	0,007113
3	0,00058	0,001463
4	0,00052	0,001312
5	0,00120	0,006020

Avšak i kdyby zjištěná koncentrace jodu povolovala vylévání do kanalizace, je nepřípustné vylévat zbarvené vody. Červenohnědé zbarvení zmizelo při titraci, avšak to by znamenalo přidávání dalších látek do odpadních vod. Jinou možností, jak alespoň částečně stáhnout výraznou barevnou změnu, bylo přidat do odpadních vod nadbytek uhličitanu sodného (obr. 4.1).



Obr. 4.1 Rozdíl barevné změny původních odpadních vod letního semestru (vlevo) a po přidání nadbytku uhličitanu sodného (vpravo)

Barevná změna souvisela pravděpodobně s etanolem (afinita jodu k etanolu). Abychom předcházeli tomuto jevu, bylo by třeba klást větší důraz na oddělení vod obsahujících etanol od ostatních odpadních vod.

Při titraci bylo dokázáno, že odpadní vody ze zimního semestru obsahovaly nadbytek olovnatých iontů a z letního semestru nadbytek jodidových iontů. Z tohoto zjištění se nabízí možnost slévání těchto odpadních vod a jejich vzájemné srážení. Pokud by se dbalo na separaci odpadních vod obsahujících olovo od odpadních vod obsahujících etanol, výsledkem by byl krásně žlutý jodid olovnatý. (obr. 4.2).



Obr. 4.2 Jodid olovnatý po slévání zimního a letního semestru

Bakalářská práce zkoumala úpravu odpadů ze zimního a letního semestru odděleně. Pomocí zjištěného množství olova v odpadních vodách ze zimního semestru byla vypočítána hmotnost látky, pomocí které se olovo z roztoku vysráželo. Byly navrženy dva postupy srážení. Práce zkoumala postup vysrážením chloridem sodným a následně uhličitanem

sodným. Filtrát byl upraven tak, aby se mohl vylévat do výlevky, kde se za předpokladu využití vody v běžném procesu laboratoří dostatečně naředí. Filtrační koláč byl určen k likvidaci firmou, která se likvidací odpadů zabývá.

Tabulka 4.4 Hmotnost pevného odpadu určeného k likvidaci

	m_{pevného odpadu} (g)
zimní semestr	2 137,5
letní semestr	404,8
Σ	2 542,3

V práci byl hodnocen i ekonomický efekt prováděných úprav.

Tabulka 4.5 Ekonomický efekt úpravy odpadů za školní rok

	Cena za likvidaci (Kč)	
	kapalný odpad	pevný odpad
původní odpad	2 380	-
upravený odpad	-	245
levnější	9,7krát	

5 ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo najít vhodný způsob na stanovení koncentrace olova v odpadních vodách, jejich úpravu na pevné odpady a zjistit ekonomický efekt této úpravy.

Pro stanovení olova v odpadních vodách byla vybrána chelatometrická titrace. V zimním semestru bylo jako postup úpravy na snížení koncentrace olova vybráno srážení chloridem sodným a následně uhličitánem sodným. V letním semestru se srážení díky nízké koncentraci olova projevilo jenom ve formě jemného zákalu. Navíc se vyskytla komplikace s barevnou změnou, proto je tady třeba striktně dbát na oddělování vod obsahujících etanol. Upravená voda se může vylévat do kanalizace za předpokladu naředění vodou používanou v běžném chodu laboratoří.

Práce zkoumala i ekonomický efekt úpravy. Po vyhodnocení všech nákladů bylo zjištěno, že úprava kapalných odpadů na pevné kaly se rozhodně vyplatí. Likvidace odpadů za jeden školní rok by vyšla v průměru 9,7krát levněji.

Cíle bakalářské práce byly splněny.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Sbírka zákonů, ročník 2001, předpis číslo 254/2001 [online] [cit. 24. 4. 2010].
Dostupné z: <<http://www.sagit.cz/pages/sbirkatxt.asp?zdroj=sb01254&cd=76&typ=r>>
- [2] VUT: Chemické odpady a jejich likvidace [online] [cit. 24. 4. 2010].
Dostupné z: <https://intranet.fch.vutbr.cz/media/bezpecnost/docs/pokyny_VUT/pokyny/priloha_11.pdf>
- [3] Kanalizační řád pro statutární město Brno [online] [cit. 24. 4. 2010].
Dostupné z: <<http://www.bvk.cz/files/249/kanalrad.doc/>>
- [4] Olovo a jeho sloučeniny [online] [cit. 19. 1. 2010]
Dostupné z: <http://www.irz.cz/repository/latky/olovo_a_jeho_slouceniny.pdf>
- [5] Pilátová, I., Kábelová, B., Richtera, L.: *Praktikum z anorganické chemie II.* 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2006. 122 s. ISBN 80-214-3140-7
- [6] Čáslavský, J.: studijní materiály k Analytická chemie 1 [online] [cit. 20. 11. 2009],
Dostupné z: R\STUDENTI\2.rocnik\Analyticka chemie 1
- [7] Daučík, K. a kolektiv: *Chemické laboratorne tabuľky.* 1. vyd. Bratislava: ALFA, 1984. 328s. ISBN 63-302_84
- [8] Maneko [online] [cit. 12. 3. 2010]
Dostupné z: <<http://www.maneko.cz/cenik-chemikalii-lach-ner-09/>>
- [9] Pavel Klouda: *Moderní analytické metody.* Ostrava: Pavel Klouda, 2003. 132s. ISBN 80-86369-07-2
- [10] Stifner [online] [cit. 2. 12. 2009]
Dostupné z: <www.stifner.sk/skola/doc/hutanal/anal9.doc>
- [11] Ústav inženýrství ochrany životního prostředí [online] [cit. 5. 1. 2010]
Dostupné z: <<http://uiozp.ft.utb.cz/uiozp/studmat/200694132526/uloha10.doc>>
- [12] Mikrobiologický ústav [online] [cit. 5. 1. 2010]
Dostupné z: <http://www.biomed.cas.cz/mbu/gabriel/Repetitorium%20chemie%20III_2009%20%28separace%29.pdf>
- [13] Separační metody [online] [cit. 3. 3. 2010]
Dostupné z: <<http://www.kralupy.cz/dg/www2/stranky/chemie/filtrace.htm>>
- [14] Christian, Gary D.: *Analytical chemistry/5th.* New York: John Wiley & Sons, 1994. 812 s. ISBN 0-471-59761-9

- [15] L. Sommer: *Základy analytické chemie II*/1. vyd. Brno: VUTIUM, 2000. 347 s. ISBN 80-214-1742-0
- [16] Greenwood, N. N.: *Chemie prvků. Svazek II*/1. vyd. Praha: Informatorium, 1993. 794-1635 s. ISBN 80-85427-38-9

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

s_{20}	rozpustnost látky při 20°C [g látky/100g H ₂ O, mol.dm ⁻³]
m	hmotnost látky [g]
K_s	součin rozpustnosti
pK_s	záporný dekadický logaritmus součinu rozpustnosti
M	molární hmotnost [g.mol ⁻¹]
c	molární koncentrace [mol.dm ⁻³]
V	objem [dm ³]
n	látkové množství [mol]
w	hmotnostní zlomek
ρ	hustota [g.cm ⁻³]
f_z	faktor zředění
titr	titrační činidlo
CH3	chelaton 3

8 PŘÍLOHY

8.1 Příloha 1 – Dotazník

Pro představu, jaké znalosti mají studenti prvních ročníků o toxickém olovu, byl sestaven dotazník. Vyplňování se zúčastnilo 162 studentů. Výsledky každé otázky byly podkladem pro samostatný graf.

1. Jaký vzhled a vlastnosti má olovo?

- a) *olovo je modrošedý lesklý kov, tažný a kujný, na vzduchu se pokrývá tenkou vrstvou uhličitanu olovnatého*
- b) *olovo je černý kov, tvrdý a kujný, na vzduchu se pokrývá tenkou vrstvou nitridu*
- c) *olovo je modrošedý kov, měkký a kruchý, na vzduchu se nepokrývá žádnou vrstvičkou*

2. Je olovo pro člověka nebezpečné?

- a) *ano, ale pouze při požití - olovo i jeho sloučeniny působí demenci*
- b) *ano, olovo a jeho sloučeniny působí chronické otravy, hromadí se v kostech, játrech a ledvinách; při vdechnutí jsou nebezpečné i nepatrné stopy olova*
- c) *ne, olovo je kov, který je ve vodě nerozpustný a proto nemá jak vniknout do lidského organismu*

3. Dodržujete vždy vylévání roztoků, které obsahují škodlivé látky pro životní prostředí, do nádob na to určených?

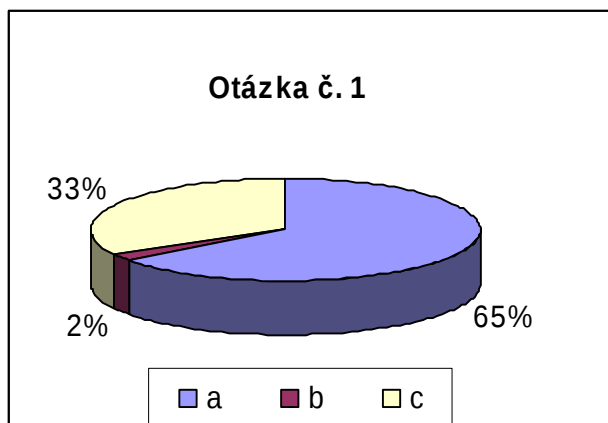
- a) *ano*
- b) *ne*

4. Jak se označují látky škodlivé životnímu prostředí?

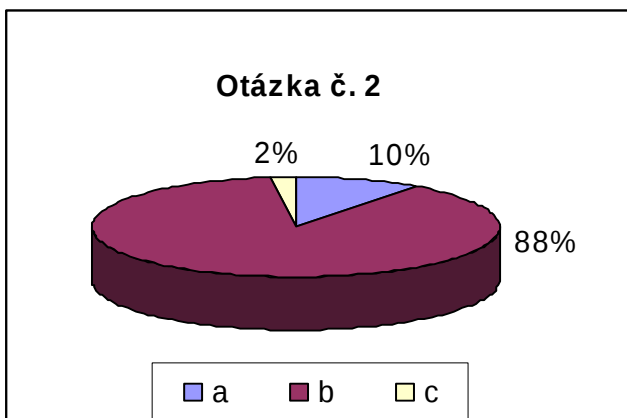
- a) *T*
- b) *N*
- c) *Ž*

5. Roztok obsahující olovo byste vylili do:

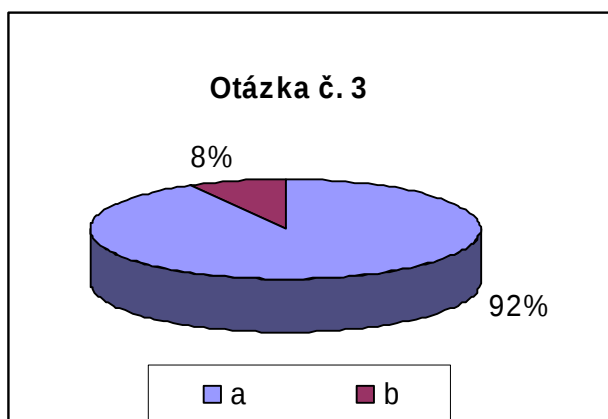
- a) *umyvadla*
- b) *sběrné nádoby*
- c) *naředili a vylili do umyvadla*



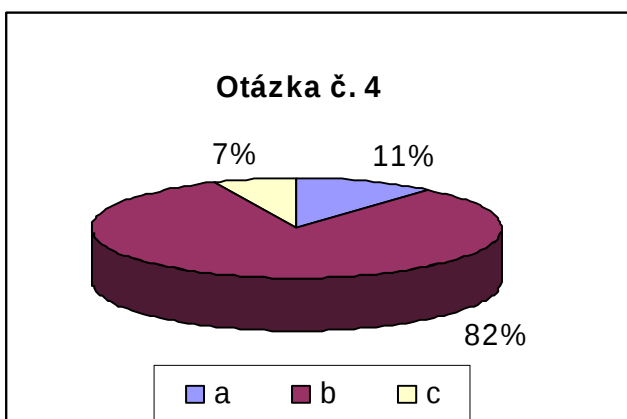
(a)



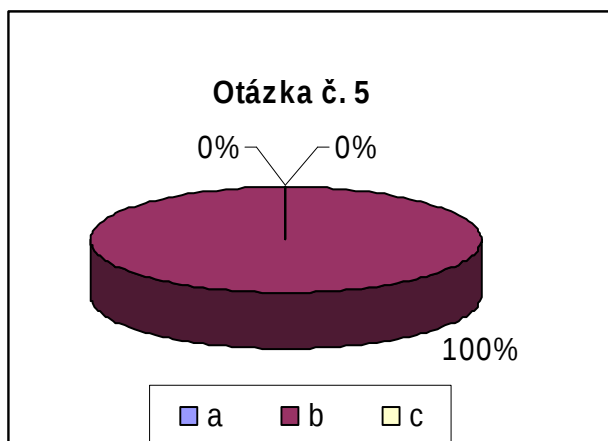
(b)



(c)



(d)



(e)

Cílem tohoto dotazníku bylo zjistit, jaké mají studenti prvního ročníku znalosti o toxickém olovu. I když se studenti v zimním semestru s olovem setkali jen u stanovení součiny rozpustnosti, jejich znalosti jsou dobré. Oproti tomu 33 % studentů neví, jak přesně olovo vypadá a jaké reakce probíhají na jeho povrchu vlivem vzduchu. Co se týká zacházení s roztoky olova, ne všichni dodržují vylévání odpadních vod do sběrných nádob.

8.2 Příloha 2 – Návod pro úpravu laboratorních odpadních vod s obsahem olova

Postup:

1. filtrace odpadu
2. stanovení koncentrace olova chelatometricky – příprava a standardizace roztoků

Příprava roztoku Chelatonu 3

Navážka chelatonu 3 (9,3025 g) se kvantitativně převede do 500 cm³ odměrné baňky. Po úplném rozpuštění se baňka doplní po rysku destilovanou vodou a roztok řádně promíchá. Takto připravený roztok se může používat i s časovým odstupem.

Příprava roztoku dusičnanu olovnatého

Navážka dusičnanu olovnatého (1,6560 g), se kvantitativně převede do 100 cm³ odměrné baňky. Po úplném rozpuštění v destilované vodě okyselené 2-3 kapkami 2 M kyseliny dusičné se baňka doplní po rysku destilovanou vodou a roztok řádně promíchá. Takto připravený roztok se může používat i s časovým odstupem.

Standardizace CH3 na dusičnan olovnatý

Do titrační baňky pipetujeme 10 cm³ zásobního roztoku dusičnanu olovnatého, zředíme vodou na 100-150 cm³, přidáme 5 cm³ 10% roztoku urotropinu (nebo 0,5 g pevné látky) a indikátor xylenolovou oranž do slabě fialového zbarvení. Titrujeme 0,05 M roztokem chelatonu 3 do citronově žlutého zbarvení.

Z titrace zjistíme objem chelatonu 3 a vypočteme jeho přesnou koncentraci.

$$c_{\text{CH3}} = \left(\frac{m}{M} \right)_{\text{Pb}^{2+}} \cdot \left(\frac{1}{V} \right)_{\text{CH3}} \cdot f_z \quad f_z = \frac{10}{100}$$

3. zředění odpadních vod zimního semestru v poměru 1:2, letní semestr se neředí

Stanovení koncentrace olova v odpadních vodách

Při zjišťování koncentrace olova v neznámém vzorku postupujeme stejným postupem jako při standardizaci.

Do titrační baňky pipetujeme 10 cm³ odpadní vody, zředíme vodou na 100-150 cm³, přidáme 5 cm³ 10% roztoku urotropinu (nebo 0,5g pevné látky) a indikátor xylenolovou oranž do slabě fialového zbarvení. Titrujeme 0,05 M roztokem chelatonu 3 do citronově žlutého zbarvení.

4. srážení zjištěného množství olova chloridem sodným a následně uhličitánem sodným

Pro usnadnění práce byla vypracována tab. 1. Její hodnoty odpovídají zjištěným koncentracím odpadních vod ze zimního semestru, které byly zředěny v poměru 1:2. Ředění se provádělo proto, aby se zabránilo vysokým spotřebám titru při titraci. V prvním a druhém sloupci tabulky jsou uvedeny možné hodnoty získané při titraci. Pro představu je uvedena také koncentrace olova v odpadních vodách. Podle srážecích reakcí byla vypočítána hmotnost

srážedla, v našem případě to je chlorid sodný a uhličitan sodný. V tabulce je uvedena pro jednoduchost hmotnost srážedla chloridu sodného jak na 1 dm³, tak i na 5 dm³ odpadu. Po přidání chloridu sodného následuje po chvíli přidání uhličitanu sodného, který se bude přidávat vždy ve stejné hmotnosti, protože srážením určité hmotnosti chloridem sodným získáme vždy stejnou koncentraci rozpuštěného chloridu olovnatého. Hmotnost uhličitanu sodného pro 1 dm³ činí 4,34 g a na 5 dm³ roztoku je to 21,7 g.

Tabulka 1 Hodnoty hmotností chloridu sodného na vysrážení olova z odpadních vod ze zimního semestru

V titru (cm ³)	V titru (dm ³)	c Pb ²⁺ (mol.dm ⁻³)	c Pb ²⁺ (mg.dm ⁻³)	m NaCl (g)	
				V odpadu = 1 dm ³	V odpadu = 5 dm ³
5,0	0,0050	0,0750	15 540	8,77	43,83
5,5	0,0055	0,0825	17 094	9,64	48,22
6,0	0,0060	0,0900	18 648	10,52	52,60
6,5	0,0065	0,0975	20 202	11,40	56,98
7,0	0,0070	0,1050	21 756	12,27	61,37
7,5	0,0075	0,1125	23 310	13,15	65,75
8,0	0,0080	0,1200	24 864	14,03	70,13
8,5	0,0085	0,1275	26 418	14,90	74,51
9,0	0,0090	0,1350	27 972	15,78	78,90
9,5	0,0095	0,1425	29 526	16,66	83,28
10,0	0,0100	0,1500	31 080	17,53	87,66
10,5	0,0105	0,1575	32 634	18,41	92,05
11,0	0,0110	0,1650	34 188	19,29	96,43
11,5	0,0115	0,1725	35 742	20,16	100,81
12,0	0,0120	0,1800	37 296	21,04	105,20
12,5	0,0125	0,1875	38 850	21,92	109,58
13,0	0,0130	0,1950	40 404	22,79	113,96
13,5	0,0135	0,2025	41 958	23,67	118,35
14,0	0,0140	0,2100	43 512	24,55	122,73
14,5	0,0145	0,2175	45 066	25,42	127,11
15,0	0,0150	0,2250	46 620	26,30	131,50
15,5	0,0155	0,2325	48 174	27,18	135,88
16,0	0,0160	0,2400	49 728	28,05	140,26
16,5	0,0165	0,2475	51 282	28,93	144,65
17,0	0,0170	0,2550	52 836	29,81	149,03
17,5	0,0175	0,2625	54 390	30,68	153,41
18,0	0,0180	0,2700	55 944	31,56	157,80
18,5	0,0185	0,2775	57 498	32,44	162,18
19,0	0,0190	0,2850	59 052	33,31	166,56
19,5	0,0195	0,2925	60 606	34,19	170,95
20,0	0,0200	0,3000	62 160	35,07	175,33

V tab. 2 jsou uvedeny hodnoty pro letní semestr, který se neřadí. Tabulka je orientovaná stejně jako u zimního semestru.

Tabulka 2 Hodnoty hmotností chloridu sodného na vysrážení olova z odpadních vod z letního semestru

V titru (cm ³)	V titru (dm ³)	c Pb ²⁺ (mol.dm ⁻³)	c Pb ²⁺ (mg.dm ⁻³)	m NaCl (g)	
				V odpadu = 1 dm ³	V odpadu = 5 dm ³
0,01	0,00001	0,00005	10,36	0,006	0,029
0,05	0,00005	0,00025	51,8	0,029	0,146
0,1	0,0001	0,0005	103,6	0,058	0,292
0,2	0,0002	0,0010	207,2	0,117	0,584
0,4	0,0004	0,0020	414,4	0,234	1,169
0,6	0,0006	0,0030	621,6	0,351	1,753
0,8	0,0008	0,0040	828,8	0,468	2,338
1	0,001	0,0050	1036	0,584	2,922
1,2	0,0012	0,0060	1243,2	0,701	3,507
1,4	0,0014	0,0070	1450,4	0,818	4,091
1,6	0,0016	0,0080	1657,6	0,935	4,675
1,8	0,0018	0,0090	1864,8	1,052	5,260
2	0,002	0,0100	2072	1,169	5,844
2,2	0,0022	0,0110	2279,2	1,286	6,429
2,4	0,0024	0,0120	2486,4	1,403	7,013
2,6	0,0026	0,0130	2693,6	1,520	7,598
2,8	0,0028	0,0140	2900,8	1,636	8,182
3	0,003	0,0150	3108	1,753	8,766
3,2	0,0032	0,0160	3315,2	1,870	9,351
3,4	0,0034	0,0170	3522,4	1,987	9,935
3,6	0,0036	0,0180	3729,6	2,104	10,520
3,8	0,0038	0,0190	3936,8	2,221	11,104
4	0,004	0,0200	4144	2,338	11,689
4,2	0,0042	0,0210	4351,2	2,455	12,273
4,4	0,0044	0,0220	4558,4	2,571	12,857
4,6	0,0046	0,0230	4765,6	2,688	13,442
4,8	0,0048	0,0240	4972,8	2,805	14,026
5	0,005	0,0250	5180	2,922	14,611

5. filtrace vzniklé sraženiny – filtrační koláč umístěn do nádoby na likvidaci

6. přefiltrované upravené odpadní vody vylévány do kanalizace