ODPADNÍ VODY Z KLIHÁREN

VÁCLAV KUBELKA
Ústav koželužstva a chémie vody pri Slovenskej vysokej škole technickej v Bratislave

Na základě literárních rešerší, technických zpráv z provozu a výsledků předběžných pokusů, které provedli Ing. Dr. A. Byčichin, Ing. Dr. C. Halámek, K. Hlaváček, Ing. Dr. V. Kubelka ml., Ing. F. Peroutka, Ing. Fr. Střelba.*

Každá experimentální výzkumná práce, zejména technická, má býti založena a plánována na základě dokonalé znalosti všech positivních i negativních výsledků, kterých bylo v řešení zkoumaného problému až dosud u nás i v cizině dosaženo. Neznalost dosavadních výsledků vede ke zbytečnému opakování nákladných a často dlouhodobých pokusů, jejichž výsledek jest buď negativní, anebo vede k „objevení" skutečností již známých (i když o nich autor nevěděl).

Proto určila Komise pro čistotu vod při Ministerstvu stavebního průmyslu v Praze, že výzkum odpadní vody v každém průmyslovém odvětví má v prvním plánovaném roce ještě před zahájením vlastních pokusných prací započíti vyhledáním a sestavením úplné literatury o předmětu výzkumu s přihlédnutím k vlastním, již osvědčeným a ověřeným zkušenostem, pokud ovšem u nás byly již bezpečně získány.

Použil jsem při sestavování tohoto referátu všech zdrojů poznatků, které jsem mohl v našem státě o kliháreňských vodách získati:

a) *technických zkušeností* podle sdělení praktických kliháreňských odborníků;

b) *studia literatury*, hlavně zahraniční, jejíž podrobný seznam uvádím v přehledu na konci referátu;

c) *výsledků pokusných prací* uvedených spolupracovníků, které byly provedeny převážně ve Výzkumném ústavě koželužském v Gottwaldově-Otrokovicích.

Pokusil jsem se sestaviti poznatky čerpané z uvedených zdrojů v souvislou zprávu tak, aby badatel, který bude plánovati výzkum kliháreňských odpadních vod, měl přehledný základ pro posouzení problematiky čištění těchto vod se všech směrodatných hledisk: s hlediska vodohospodářské důležitosti,

* Někteří z uvedených spolupracovníků uveřejnili částečné výsledky práce již v odbor. listech; pokud se tak stalo, jsou příslušné publikace uvedeny v citátech literatury.

technické, po př. technologické proveditelnosti čištění a konečně i s hlediska hospodářské únosnosti pro klihárenský závod.

Bibliografie na konci referátu poslouží k ověření obsahu textu; není úplná, neboť změny, jež nastaly na Vysoké škole technické v Brně a přenesení pracoviště na SVŠT do Bratislavy, znemožnily dokonalé prohlédnutí veškeré světové literatury; doufám však, že se podařilo zachytiti skoro všechny prameny důležitější a významnější.

Rozvrh látky

I. Všeobecný popis odpadních vod klihárenských a jejich závadnost. Přehled výroby klihu kožního a kostního s ohledem na odpadní vody z jednotlivých oddělení.

II. Množství potřebné a odpadní vody v klihárnách.

III. Celková odpadní voda při dnešním kanalisování kliháren a možnosti jejího čištění a zužitkování.

IV. Dočišťování celkové odpadní vody.

V. Čištění, po př. zužitkování dílčích odpadů od jednotlivých zařízení.

VI. Bibliografie (seřazená chronologicky).

Kapitola I

Přehled výroby klihu s ohledem na vody odpadající z jednotlivých oddělení

Odpadní vody z kliháren jsou látkově podobné odpadním vodám koželužským; obsahují v podstatě škodlivé látky stejné nebo chemicky podobné jako odpadní vody z koželužen: organický podíl jejich nečistot pozůstává z dusíkatých bílkovin a jejich štěpných zplodin; anorganický podíl jest složen hlavně z hydroxydu vápenatého a jeho solí. Zhruba asi polovina organické hmoty jest obsažena v obojích těchto odpadních vodách v podobě nerozpustného, poměrně snadno sedimentujícího kalu. Druhá polovina pak jest „rozpuštěna", t. j. nachází se v různém stupni disperse ve vodě; semikoloidní, koloidní i molekulární částice organické hmoty nelze z vody odděliti běžným technickým usazováním. Všechny organické látky v obou druzích odpadních vod podléhají snadno hnilobě a působí proto zhoubně na kyslíkové hospodářství veřejných toků.

O odpadních vodách koželužských byl u nás již proveden dosti rozsáhlý výzkum teoretický i částečně praktický, jakož i podrobná literární rešerše. Výsledky těchto prací byly uveřejněny a mají význam i pro průzkum otázky odpadních vod klihárenských.

Proto jsem sestavil tento referát o vlastních a cizích zkušenostech o odpadních vodách klihárenského průmyslu tak, že vycházím z referátu o výzku-

mech v oboru vod koželužských [92, 93] a srovnávám obě tyto odpadní vody zejména v těch bodech, kde z výsledků výzkumu o vodách koželužských lze činiti závěry a úsudky pro methody čištění, po př. zužitkování klihárenských vod.

V našem státě vyrábí se klih a želatina hlavně z odpadků kůže a chromitých usní a dále z kostí. Dle toho rozeznávají se klihárny buď kožní, nebo kostní. V dalších odstavcích podávám přehledné vylíčení principu výroby za tím účelem, aby bylo zřejmo, jaké druhy dílčích odpadních vod při tom vznikají.

Přehled výroby klihu a želatiny z kůže

Hlavní surovinou pro výrobu kožní želatiny i klihu jsou různé druhy klihovky, t. j. zbytků kožního vaziva, které odpadají od zpracování kůže na useň v koželužnách. Klihovka jest podle obsahu vody buď sušená (vápněná), nebo mokrá. V našich poměrech bývá dodávána obyčejně mokrá s obsahem vody až přes 80%, takže klihodárné hmoty v ní bývá pouze 15—18%. Při dopravě, skladování a manipulaci odtéká z ní *odpadní voda z klihovky*.....(A).

Klihovka se před zpracováním pere v různých zařízeních, nejlépe v proudu tekoucí vody, která pak odtéká jako *odpadní voda z praní klihovky*.....(B).

Vypraná klihovka se „louží" v jamách ve vápenném mléce o obsahu 2—5% CaO; vápno se občas vypouští a tvoří *vápenný luh z klihovky*.....(C).

Podobným způsobem se louží i ossein z kostí (viz dále). Praním klihovky po loužení vzniká „*prací voda z vápněné klihovky*".....(D).

Při odvápnění a příp. bílení klihovky ve zředěné kyselině solné, siřičité a pod. odpadají občas použité roztoky jako kyselá *odpadní lázeň odvápňovací*(E), načež se opět při praní v tekoucí vodě tvoří „*prací vody z odvápněné klihovky*"(F).

Pak se čistá klihovka vyluhuje a vyváří vodou; řídký roztok klihu (želatiny) se oddělí od zbytků masa a j. ustáváním, filtrací atd. Z těchto manipulací odpadá odpadní voda *splašková od mytí a čištění přístrojů*.....(G), zahušťování řídkých klihových břeček na vakuových odparkách dává vznik poměrně čisté teplé *vodě kondensační*.....(H).

Klihové vody se ochladí, až vznikne rosol; při řezání rosolových bloků na desky a sušení v sušárnách odpadají splachové odpadní vody umývací..(G), a ovšem opět vody kondensační.....(H).

V různých výrobních stádiích se zachycuje značné množství tuku; tento se čistí vyvařováním s kyselými roztoky, které pak odpadají jako kyselé *odpadní vody z rafinace kožního tuku*.....(I).
Z kotelny a od pohonných, topných a j. zařízení odpadají čisté, avšak teplé vody kondesační .....(H).

Všechny tyto *dílčí* odpady klihárny stékají z jednotlivých oddělení do kanálového sběrače (stoky) a odtékají z továrny, tvoříce *úhrnnou čili celkovou odpadní vodu z klihárny.*

Nežli se počneme zabývati touto celkovou odpadní vodou, zmíníme se ještě stručně o odpadech při zpracování jiných surovin, nežli je kožní klihovka.

Při výrobě klihu z postružin a usňových zbytků vznikají mimo výše uvedené dílčí odpadní vody ještě *odpadní lázně z odchromování*.....(K), které mívají velmi různý obsah chemikálií (solí Cr) a bývají někdy intensivně zbarveny. Ostatní dílčí odpady jsou obdobné jako při zpracování klihovky.

Přehled výroby klihu a želatiny z kostí

Surové kosti se ukládají ve skladištích, z nichž odtéká občas voda splachová, která odpovídá s hlediska čištění asi odpadní vodě z jatek — obsahuje krev, chlupy a pod. Jelikož skladiště se umývají pouze občas, nebývá třeba zvláštních opatření pro čištění této vody. Její množství, počítáno na 1 kg vyrobeného kostního klihu, je malé (asi 2 l). Kosti ze skladiště se třídí, drtí a extrahují organickými rozpustidly. V extrakci vzniká odpadní voda z chladičů (1) a z děličů (2). Tato voda obsahuje veškerou vodu z kostí a vodu ze sprch na srážení čpavku.

Odtučněné kosti se *omítají* otíráním v bubnech; přitom nevzniká odpadní voda. Získaný tuk se rafinuje kyselinou sírovou často s přísadou okysličovadel; z tohoto oddělení odpadá voda silně kyselá (3).

Další zpracování odtučněných a omítnutých kostí (t. zv. *kostní drtě omítnuté)* se dělí na dva způsoby:

A. *Kostní klih.* Kostní drť se maceruje slabou kyselinou siřičitou, proplachuje se dekantací a pere v pračkách. Z macerace odpadá voda jednak koncentrovaná z lázní, jednak zředěná od proplachování (4) a dále voda z praní drtě v pračkách (5).

Takto připravená kostní drť se vyklíží střídavým pařením a vyluhováním vodou v difusních kotlech, čímž se dostane a) klihový roztok, b) vykližený kostní šrot. Z difuse jsou dva druhy odpadních vod; menší množství vzniká při ohřívání a paření, větší množství při čištění aparátů a při splachování.

Klihové roztoky se pak zahušťují, bělí a síří. Upravený hustý roztok se nalévá do forem a chladí, čímž vzniknou bloky rosolu, které se buď krájejí na tabulky, nebo drobí, suší a melou. V této fási výroby odpadá jednak voda chladící (7 a 9), voda brýdová z odparky (8), voda od řezání rosolu (10) a voda splachová (11). Vykližený kostní šrot se suší, mele (kostní moučka vyklížená), případně se kalcinuje v peci na kostní fosfát. Odpadních vod při tom není.

B. *Kostní želatina.* Na kostní želatinu se zpracovávají mimo kostní drti též rourové kosti, duše z rohů, jakož i odpadky při mechanickém zpracování kostí na kostěné výrobky (knoflíky, brýle, hřebeny atd.).

Při úpravě rourových kostí se vyváří tuk, při čemž vzniká horká odpadní voda, obsahující mnoho bílkovitých látek a tuků.

Pak se kosti macerují v silné kyselině solné, čímž se rozpouští jejich anorganická kostra (fosforečnan vápenatý) v kyselině solné. Po vypuštění kapaliny zůstává *ossein*, t. j. organická hmota z kostí. Při praní osseinu odpadá kyselá voda, obsahující mimo kyselinu chlorid vápenatý a značné množství dusíkatých látek.

Ossein se zpracuje dále stejně jako klihovka.

Kyselý roztok rozpustného fosforečnanu vápenatého z macerace se zpracuje na kostní precipitát (střední fosforečnan vápenatý). Při praní sraženiny vzniká kyselá odpadní voda, celkem podobná jako při praní osseinu. Po posledním srážení vápnem odpadá matečný louh slabě alkalický, obsahující chlorid vápenatý a přebytek vápna.

Tento výpočet dílčích odpadních vod není pochopitelně úplný, neboť v mnohých továrnách jsou s výrobou klihu spojeny vedlejší provozovny, na př. zpracování plných kopyt, výroba kostních a rohových mouček, zpracování žíní, chlupů a štětin, výroba míchaných hnojiv atd. V těchto vedlejších provozech vyskytují se též odpadní vody, ale jejich množství bývá obvykle malé a jejich složení odpovídá vždy některému z popsaných dílčích odpadů.

Kapitola II

Množství celkové odpadní vody z klihárny

Přesná měření odpadních vod provedli v našich poměrech spolupracovníci Byčichin, Halámek, Hlaváček [89] v jedné čs. kožní klihárně. Měření v kostních klihárnách provedl na základě spotřeby vody F. Střelba.

Produkci odpadní vody na 1 kg výrobků uvádějí různí autoři velmi různě.

Ve světové literatuře nacházíme údaje a odhady obyčejně vyšší, nežli bylo nalezeno přímým měřením našich spolupracovníků v domácích poměrech. U nás jest zapotřebí:

na 1 kg kožního klihu 660 l vody,
na 1 kg želatiny asi 1000 l vody,
na 1 kg kostního klihu 250—750 l vody[1].

V zahraniční literatuře uvádí se obyčejně spotřeba vyšší:

na 1 kg kožního klihu 1200—1450 l,

[1] Podle původní zprávy; ve svém pozdějším článku udává Byčichin [89] pro 1 kg klihu 513 l, pro 1 kg želatiny 974 l vody.

na 1 kg kostního klihu 500—1000 l,
na 1 kg želatiny 3000—5000 l.

Údaje z různých pramenů velice kolísají, podle toho, jak se v klihárně čisté teplé kondensáty vracejí do výroby a jak dokonalé má továrna technické zařízení. Rozdíly mezi údaji domácích a cizích autorů lze vysvětliti růzností místních výrobních poměrů, zejména okolností, zda je dostatek vody k disposici anebo zda je potřebné vodou šetřiti. V našich zemích máme všeobecně nedostatek vody, proto se v závodech vodou více šetří nežli v mnohých zemích zahraničních, kde má průmysl k disposici bohatší vodní zdroje.[2]

Výše uvedená množství vody potřebná k výrobě bývají považována ve všech dosavadních pracích též za totožná s množstvím produkované vody odpadní. Předpokládá se, že veškerá voda přivedená do klihárny se změní ve vodu odpadní. To platí však pouze s velmi hrubou přibližností, neboť se při tom nebere zřetel na vodu, která se při výrobě ztrácí v podobě páry, ani na vodu, která do výroby přichází v mokré surovině. Upozorňuji na tuto nepřesnost, protože zmíněné dvě okolnosti mohou býti v různých klihárnách různě závažné. Ztráty vypařováním jsou odvislé od dokonalosti tepelně-technických zařízení (kondensace páry atd.) a jsou proto dle místních poměrů různě veliké. Určité ztráty vypařováním jsou v každé továrně.

Přínos vody do výroby záleží na druhu zapracované suroviny, jak patrno z údajů v tab. 1.

Tab. 1

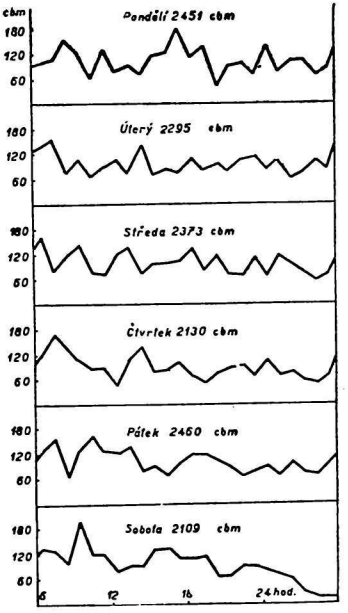
	maximál. obsah vody %	*maximál. výtěžek klihu* %
mokrá ruční klihovka telecí a hovězí	až 80	16
ruční klihovka vápněná a sušená	10—20	80
strojní klihovka mokrá z moderní koželužny	80 i více	4—7
kosti jatečné a řeznické	35	až 15
kosti sběrné z domácností	10—15	až 15

[2] Podobné poměry nacházíme i v jiných oborech průmyslových; na př. v koželužství potřebuje se u nás v domácích závodech na jednotku zapracované kůže vody méně, nežli udává literatura zemí vodou bohatých, na př. SSSR nebo USA. Srv. [93].

Továrna může býti podle toho, jakou surovinu zpracovává, někdy konsumentem vody, t. zn. produkuje odpadních vod méně, nežli čerpá spotřební vody do výroby, jindy producentem, když vypouští odpadní vody více, nežli odebírá vody čisté. Přesné údaje o těchto poměrech nejsou dosud v dostupné literatuře uvedeny a jejich zjištění jest úkolem budoucích průzkumů.

Celkové množství používané vody a tím i odpadních vod kolísá podle ročního období, teploty vody, druhu zpracovaných surovin a podle druhu a množství výrobků. Jemné druhy želatin, jako želatina pro účely fotografické, farmaceutické a potravinářské, vyžadují většího množství prací vody. Tyto druhy výrobků vyžadují také delšího vápnění, což zvyšuje rovněž množství odpadních vod. Klihovka vápněná (suchá) dává odpadní vody méně. Letní období výroby vyžaduje větší koncentrace gelu pro sušení, aby neprotekl na sušicích sítech. Proto se větší díl želatinárenských výrobků v létě zahušťuje na odparce a tím stoupá spotřeba vody na chlazení odparky. Spotřeba vody pro chladicí stoly je v zimě menší; lze používati více vody říční, která je v této době chladnější než voda studniční.

Maxima a minima denní spotřeby vody se nevyskytují v jednotlivých pracovních dnech vždy ve stejnou hodinu, neboť pracovní cyklus výrobní přesahuje časově 24 hodiny; dosti pravidelně bývá však na počátku každého pracovního dne spotřeba vody vysoká; další maxima jsou rozložena v různých denních hodinách podle postupu výrobního procesu. V první denní směně bývá produkce odpadní vody pravidelně vyšší, ve druhé nižší a ve třetí nejnižší.



Obr. 1
Hodinové kolísání množství odtékající odpadní vody v průběhu zkušebního týdne

Hodinové kolísání množství odtékajících odpadních vod průběhem jednoho pracovního týdne ukazuje obr. 1.

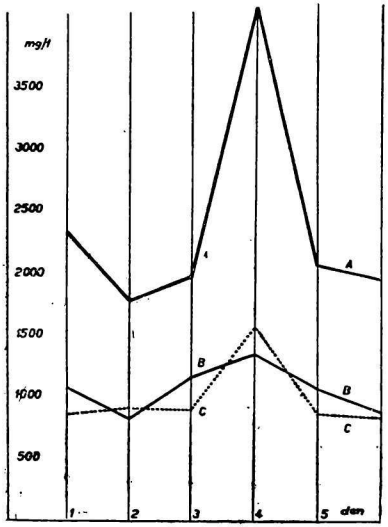
Kapitola III

Složení celkové odpadní vody z klihárny a její čištění

Na zachycování a odvádění dílčích odpadních vod z jednotlivých oddělení mají dnes klihárny v každém oddělení, po př. u každého zařízení (kádě, varny,

stroje atd.) vybudované odpadní kanály, do nichž se vypouští každý dílčí odpad ihned po svém vzniku, takže v nejkratší možné době odteče do hlavní stoky bez ohledu na to, zda a jaké odpady současně vypouštějí ostatní oddělení továrny.

Dílčí odpady dostávají se tudíž do hlavní stoky nárazově, mísí se navzájem, když náhodou vtekou do stoky současně dva neb více dílčích odpadů. Při této soustavě vypouštění často teče po určitou dobu ve hlavní stoce pouze jeden dílčí odpad, na př. silně zásadité vápenné luhy (C podle kap. I). Když tyto odtekou, následují zředěné odpadní vody prací stejného složení (D), aby byly v určitou hodinu vystřídány na př. vysloveně kyselou vodou z odvápňování neb macerace (E). Voda, která teče hlavní stokou, má proto v různých denních hodinách velmi různé složení. Ve skutečnosti nedochází ve stoce k promíchání těchto dílčích odpadů vůbec.



Obr. 2
Průměrný obsah úhrnného odparku v odpadní vodě během zkušebního týdne. *A* = odpadní voda surová, *B* = odpadní voda po sedimentaci, *C* = odpadní voda po filtraci S. S. 879/2

Tyto vody se promíchají teprve v event. sběrných nádržích, v sedimentačních jamách a pod., pokud tyto v továrně existují. I pak jest promíchání obyčejně nedokonalé. Chceme-li zjistiti *průměrné složení* celkové odpadní vody za jeden pracovní cyklus, po př. pracovní den, musíme odebrati z hlavní stoky vzorky k analyse v krátkých časových intervalech (po 1 hod.), a to nikoliv vždy stejné množství; objem každého odebíraného vzorku musí odpovídati poměrnému množství vody, které v daném okamžiku odběru stokou protéká. Smísením takto odebraných hodinových vzorků dostaneme vzorek odpadní vody, který s určitou přibližností odpovídá průměrnému složení denní odpadní vody.

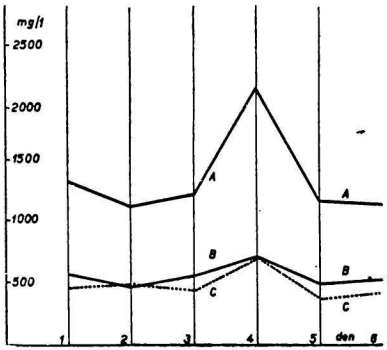
Jelikož se výrobní cyklus obyčejně časově nekryje s dobou jednoho dne (24 hod.), jest nutno toto pracné odebírání vzorků prováděti po několik po sobě jdoucích pracovních dní, nejlépe po celý pracovní týden.

Rozborem denních směsných vzorků zjistíme pak průměrné složení odtékající vody za pracovní den.

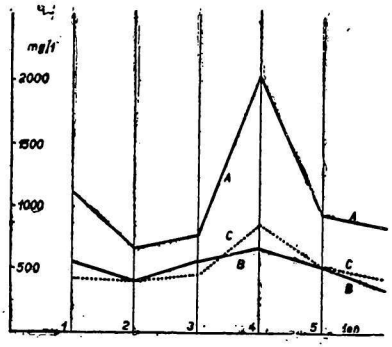
O průměrném složení celkové odpadní vody z kožní klihárny provedli u nás podrobný průzkum Byčichin se spolupracovníky [89] v jedné čs. kožni

klihárně. Brali vzorky vody z hlavního kanálového sběrače za vyústěním všech dílčích kanálů z jednotlivých dílen; každou hodinu bylo odebráno takové poměrné množství vody, jaké odpovídalo průtoku stokou, naměřenému v dané hodině. Měření a odebírání vzorků prováděli po celý normální pracovní týden (6 dní), takže celkem analysovali 6 vzorků, složených z 144 jednotlivých odběrů vody.

Složení průměrné denní odpadní vody kolísalo značně v jednotlivých dnech pracovního týdne. Hlavní výsledky těchto pokusů sestavil jsem přehledně v diagramech, z nichž jest patrno, jak kolísal obsah úhrnného odparku,



Obr. 3
Průměrný obsah anorganických látek v odpadní vodě během zkušebního týdne. *A* = odpadní voda surová, *B* = odpadní voda po sedimentaci, *C* = odpadní voda po filtraci S. S. 879/2



Obr. 4
Průměrný obsah organických látek v odpadní vodě během zkušebního týdne. *A* = odpadní voda surová, *B* = odpadní voda po sedimentaci, *C* = odpadní voda po filtraci S. S. 879/2

úhrnný obsah látek anorganických a úhrnný obsah látek organických v různých dnech *(křivky A* v diagramech 2, 3, 4).

Křivky C (tečkované) v těchže diagramech ukazují kolísání obsahu rozpustných látek výše uvedených druhů v průměrných vzorcích vody v jednotlivých dnech průzkumu.

V tab. 2 jsou pak sestaveny výsledky analys všech smíchaných odebraných vzorků; čísla v tabulce udávají složení odpadní vody z kožní klihárny v průměru za celý pracovní týden.

Celková odpadní voda z kostní klihárny po smíchání všech dílčích odpadů má v průběhu pracovního dne asi toto složení:

barva nažloutlá,

teplota v zimě 15—25° C, v létě 30—35° C,

pH průměrně 6,8 (5—7,8),
suspendované látky průměrně 72 mg/l (1—200),
oxydovatelnost 445 mg/l $KMnO_4$ (67—1480),
BSK 5 průměrně 540 mg/l O_2 (103—1300).

Tab. 2. Průměrné složení celkové odpadní vody z kožní klihárny
Vzorky odebírány každou hodinu po celý pracovní týden (6 dní)

	mg/l	% ze sušiny
celkový odparek	2387	100
odparek anorganický	1053	44,5
odparek organický	1334	55,5
nerozpustných látek (kal) filtr. papír SS 589 (2) celkových	1352	100
anorganických	478	34,2
organických	874	65,8
rozpustných látek celkových	987	100
anorganických	527	53,4
organických	460	46,6

Celková odpadní voda z kostní klihárny bývá méně znečištěná nežli celková odpadní voda z klihárny kožní. To platí zejména o znečištění organickém. Kolísání jejího složení, hlavně reakce (pH) v průběhu jednotlivých hodin pracovního dne jest však velice značné, což má pro event. biologické čištění stejné důsledky, jako popisujeme pro klihárnu kožní (viz kap. IV).

Sedimentací se získá z této odpadní vody poměrně malé množství kalu — asi patnáctkrát až dvacetkrát méně sušiny nežli z celkové vody klihárny kožní. Jeho zužitkování nepůsobí proto velkých obtíží, neboť jest dobrým hnojivem

— obsahuje nejen dusík, ale i fosforečnany. Podrobný průzkum jeho vlastností a chování při zpracování nebyl dosud proveden.

Podrobněji jsme se zabývali se spolupracovníky sedimentačním čištěním odpadních vod klihárny kožní, o jejichž výsledcích pojednám stručně v dalším odstavci.

Z tab. 2 lze vypočítati, že středně veliká moderně zařízená klihárna s výrobní výkonností 10 000 kg klihu a 5 000 kg želatiny týdně vypouští dle výše uvedených analytických výsledků v našich poměrech týdně

6 600 000 + 5 000 000 = 11 600 000 l odpadních vod,

které s sebou nesou úhrnných látek

anorganických asi 12,2 tun týdně,

organických asi 15,5 tun týdně,

t. j. denně zhruba přes 2 tuny anorganických a 2,6 tun organických látek.

Teoreticky lze z toho v dobře provedené usazovací stanici zachytiti v kalu:

sušiny látek anorganických asi $1/2$, t. j. 1 tunu,

sušiny látek organických asi $2/3$, t. j. 1,7 tun;

odpadní voda předčištěná usazováním vnáší do recipientu rozpuštěných:

sušiny anorganických látek 1 tunu,

sušiny organických látek okolo 0,9 tuny.

To jest ovšem výpočet čistě teoretický; nerozpustné látky v odpadní vodě byly stanoveny filtrací; uvedená čísla *(křivky C* v diagramech 2, 3, 4*)* představují tedy nejvyšší teoretickou hranici možného efektu sedimentace těchto vod.

Prakticky dosažitelný čistící efekt usazování byl zjištěn rozborem vzorků odpadních vod, které prošly provozním usazovacím zařízením studované klihárny.

Sedimentace odpadních vod sledovaná Byčichinem a spolupracovníky byla prováděna v jednoduchých usazovacích nádržích („rybníčcích"); rychlost průtoku vody byla podle stupně naplnění nádrží 50—100 m/hod. Bylo to usazování septické, protože dlouhodobé[1] — doba průtoku vody usazovákem

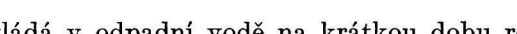
[1] Nádrže bývaly v provozu až do úplného zanešení kalem, což trvalo dle počasí a množství srážek podle autorů 6—10 měsíců, načež byl kal z nádrže vyvezen. Bližší popis viz v cit. původní práci.

byla při prázdných odkalených usazovácích 36 hod., postupně během dlouhodobého provozu za povolného zanášení usazovacího prostoru kalem klesala až na 1 hod.

Výsledky rozboru vody prošlé tímto primitivním usazovacím zařízením jsou zaneseny jako *křivky B* v diagramech 2, 3, 4. Jest z nich patrno, že nerozpustné látky unášené kliháreskými odpadními vodami lze dlouhodobou sedimentací odstraniti skoro kvantitativně, jak patrno ze srovnání s teoretickou *křivkou C*, která udává složení vody po filtraci v laboratoři.

Snadné usazování nerozpustných látek unášených odpadní vodou z kliháren, které je výhodné pro sedimentační předčišťování těchto vod, působí někdy značné obtíže při udržování stok; v klihárnách je nutno zakládati všechny stoky i dílčí kanály s velikým spádem, aby se usazovaným kalem nezanášely.

Anorganické součásti odparku odpadní vody v průměrném množství přes 1000 mg/l pozůstávají hlavně z vápna a ze solí, které možno považovati za neškodné. Udělují vodě slabě alkalickou reakci, která v říční vodě i při malém zředění se skoro ihned vyrovná s přechodnou tvrdostí říční vody podle reakce:



$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 = 2\ CaCO_3 + 2\ H_2O.$$

Občasně převládá v odpadní vodě na krátkou dobu reakce kyselá (viz *tab. 4*), vyvolaná nárazovým vypouštěním některé kyselé lázně (odvápňování klihovky, macerace kostí atd.), která se v říční vodě rovněž ihned otupí přirozenou alkalitou (tvrdostí) vody:

$$2\ HCl + Ca(HCO_3)_2 = CaCl_2 + 2\ H_2O + 2\ CO_2.$$

Z anorganických složek odpadní vody je zhruba polovina nerozpustných a polovina rozpustných. Z diagramu 2 je patrno, že nerozpustné anorganické látky poměrně rychle sedimentují: ze skoro souběžného průběhu *křivek B, C* vidíme, že je lze *prostou sedimentací odstraniti z vody skoro kvantitativně.* Efekt dlouhodobého usazování na nerozpustné anorganické látky byl v týdenním průměru Byčichinových pokusů 92%. Rozpustných anorganických látek [solí, $Ca(OH)_2$ atd.] zbývá po usazování v odpadní vodě průměrně pouze okolo 300 mg/l, tedy asi tolik jako ve splašcích velkoměstských kanalisací v našich poměrech při 100 l denní spotřeby vody na 1 obyvatele.

Organické součásti odpadní vody pozůstávají vesměs z dusíkatých látek bílkovitých, které snadno zahnívají a které jsou pro toky a recipienty vysoce závadné; je jich v úhrnné celkové odpadní vodě průměrně 1300—1400 mg/l, tedy asi třikrát více nežli v kanálových splašcích městských (300—400 mg/l). Většina z nich je nerozpustná ve vodě (874 mg/l) a lze je sedimentací z valné části odstraniti. Efekt sedimentační stanice byl nalezen v týdnu pokusů asi

70%, kdežto filtrací bylo lze odstraniti ze surové vody asi 76% organických látek, teda o málo více[1] jak jest to vidět z průběhu *křivek B, C*, na obr. 4.

Ve vodě, která prošla usazovací stanicí, zůstává rozpuštěných organických látek teoreticky 460 mg/l, prakticky o něco více. Tedy i dobře vysedimentovaná kliháreneká voda je znečištěna hnilobnými bílkovitými látkami značně víc nežli kanálové městské splašky. Odpadní voda je proto i po dokonalém odstranění nerozpustných látek vysoce závadná a měla by býti před vypouštěním do veřejného toku dočišťována, t. j. zbavena i rozpustných organických látek, které v ní zbývají po sedimentaci. V našich poměrech neleží žádná klihárna na řece tak vodné ani tak čisté, aby bylo možno předpokládati, že rozpustné organické látky z odpadní vody mohou býti stráveny a zneškodněny přirozeným samočištěním.

Srovnáním průměrného složení odpadních vod kliháreneských s výsledky získanými rozborem jim nejpříbuznějších odpadních vod koželužských [92] docházíme k těmto závěrům:

Kliháreneské odpadní vody obsahují průměrně méně úhrnných nečistot, a zejména méně škodlivých látek organických, nežli odpadní vody koželužské. Sedimentací lze z těchto vod skoro úplně odstraniti nerozpustné látky organické; v předčištěné vodě zbývá pak rozpustných ústrojných látek asi jen ¼ toho množství, které zůstává po sedimentaci v odpadní vodě z koželužny.

Tyto výsledky byly potvrzeny již častěji i jinými methodami. Tak na př. dnes hlavní kriterium při posuzování závadnosti odpadních vod pro říční vodu, to jest hodnoty biochemické spotřeby kyslíku byly nalezeny v hrubém průměru pro surové odpadní vody koželužské BSK5 asi 800 mg/l O_2, pro vody kliháreneské asi 230 mg/l O_2. Pro srovnání budiž uvedeno, že domovní splašky při spotřebě 100—200 l vody pro osobu a den mívají BSK5 50—100 mg/l O_2.

Po stránce kvalitativní nutno k výše uvedenému kvantitativnímu srovnání ještě zdůrazniti, že ani nerozpustná, ani rozpustná složka kliháreneských odpadních vod neobsahuje organické tříslovinу (na rozdíl od odpadních vod koželužských). To jest velmi důležitá výhoda pro čištění těchto vod biologickými methodami i pro zemědělské zužitkování kalů z nich usazených, ve srovnání s odpady koželužskými. Tříslovinу ruší často průběh rozkladu organických látek z koželužských vod, jelikož jejich sloučeniny s bílkovitými látkami vzdorují běžné půdní mikrofloře, potřebujíce k svému rozkladu specifických mikroorganismů, které nejsou v půdě vždy přítomny[2].

---

[1] Jak zřejmo z popisu usazovací stanice, jde o sedimentaci dlouhodobou, t. zn. septickou, při níž se pravděpodobně zachycují i některé koloidně rozpuštěné organické látky, čímž lze vysvětliti, že efekt technické sedimentace ve srovnání s analytickými výsledky (filtrací) dosahuje skoro 100% teoreticky možného vyčištění.

[2] Podle nejnovějších údajů sovětských badatelů rozštěpují pouze houby (plísně) v půdě sloučeninu bílkovin s tříslovinami.

Organické látky v klihárenských vodách pozůstávají tudíž skoro výhradně z bílkovité hmoty v různém stadiu odbourání (rozkladu). To platí stejně pro rozpustný jako pro nerozpustný podíl těchto vod. Tato okolnost má velký význam pro všechny způsoby biologického zpracování těchto vod i kalů z nich usazených, stejně jako pro jejich chování v řekách a j. recipientech.

Chromité sloučeniny se zpravidla nedostávají do klihárenských odpadních vod ani v tom případě, když se v klihárně zpracují chromové postružiny. Klihodárná hmota se uvolňuje z chromité usňové hmoty u nás alkalickým odchromováním vápnem a po př. magnesitem. Chrom při tom pracovním postupu zůstává skoro kvantitativně v slabě zásaditých zbytcích po sváření klihoviny, které se nevypouštějí do kanálu, nýbrž vyvážejí jako kal, v němž bývá chromu až 12% Cr_2O_3 v sušině.[1]) Pouze při některých pracovních methodách přechází chrom do odpadní vody, ale jeho množství bývá v normální klihárně nepatrné; v tom případě jest obsažen v dílčím odpadu z odchromovacích lázní (K v kap. II). Regenerace chromu, která se provádí z odpadních lázní koželužských, není v klihárnách ani u nás, ani v cizině nikde zavedena a není ani důležitá vzhledem k poměrně malému množství chromu v klihárenských odpadech.

Sirníky, které jsou obávanou součástí odpadních vod koželužských, nebývají ve vodách klihárenských obsaženy ani tehdy, když se zpracuje klihovka odchlupená rychloloužením za použití poměrně vysokého přídavku sirníku k vápnu. Sirníky jsou poměrně snadno rozpustné ve vodě a vyluhují se z kůže při praní holiny dříve, nežli se z ní odřezává klihovka. V žádném údaji literatury ani při dotazech v provozu jsme nenašli zmínky, že by byl někdy zjištěn sirník v odpadních klihárenských vodách.

Sloučeniny arsenu mohly by se vyskytnouti v klihárenských odpadcích při zpracování klihovky z holin odchlupených t. zv. natíráním jedovou kaší, která vzniká smícháním sirníků arsenu s vápnem [94]. Při tom přechází arsen vesměs ve sloučeniny snadno rozpustné a jest proto při praní holin kvantitativně odstraněn dříve, nežli se od holin oddělí klihovka. Proto prakticky nepřichází arsen ve větších množstvích do kliháren; ani v literatuře není zmínek o jeho výskytu v odpadních vodách. V poslední době nalezl Byčichin se spolupracovníky [89] v odpadní vodě velké kožní klihárny 0,8—1,0 mg/l As_2O_3 methodou kolorimetrickou, která při současné analyse vod z koželužny, v níž nebyl arsen vůbec používán, dala výsledek 0,6 mg/l. Z toho lze souditi, že arsen do odpadních vod klihárenských nepřichází prakticky vůbec, a tudíž ani do kalů z nich usazených. V koželužských odpadních vodách bývá arsen obsažen ve množstvích několika desítek až i set mg/l, takže bývá někdy před-

[2] Tyto zbytky z vařáků nemají se ukládati do kalojemů společně s kalem ze sedimentačního čištění odpadních vod, jinak se ovšem chrom v nich obsažený dostane do hnojivého kalu, který popisujeme v dalších odstavcích.

pokládáno, že arsen v těchto vodách ovlivňuje i biologické poměry v čistících tělesech, po př. v půdě. Takové vlivy se v kliháreneských odpadních vodách nemohou uplatniti.

Tuk se vyskytuje v kliháreneských odpadních vodách v množství větším, nežli ve vodách koželužských; v celkové odpadní vodě jsou to ovšem množství zdánlivě nepatrná; několik mg/l. Tuk jest však v odpadních vodách jemně rozptýlen, emulgován a v této podobě se adsorbuje na povrchu nerozpustných částic kalotvorných látek, takže při sedimentaci vody se nevylučuje na povrchu, nýbrž naopak jest soustřeďován v usazeném kalu, kde jeho množství bývá značné. Někdy dochází v kalojemech po odbourání povrchově aktivních organických hmot k uvolnění tuku z adsorpční vazby, což se projeví vytvořením tukového povlaku na povrchu vysychající kalové vrstvy.

Tato okolnost jest pro zužitkování kalu nevýhodná; tuk působí nepříznivě na půdní mikrofloru a snižuje hnojivou hodnotu kalu. Tuk, který se dostane s odpadními vodami do řeky nebo s kalem na ornou půdu, může za vhodných okolností někdy způsobiti závady zcela neúměrné jeho analyticky nalezenému množství. Při vyšší teplotě se uvolňuje z kalu a tvoří na povrchu vody nebo ornice tenký povlak (film), který může zabrániti přímému styku vodní hladiny se vzduchem a tím zpomaliti reakce, po př. oxydační biologické pochody. Tuto závadu vyvolávají v proudící říční vodě obyčejně jen řídce tekuté oleje; v ohraničených malých vodních nádržích, v půdě, v biologických tělesech atd. může však i tuk z odpadních vod působiti podobně.

Z výše uvedeného přehledu vlastností celkové odpadní vody kliháreneské lze pro princip čištění učiniti tyto závěry:

Kanály dílčí i hlavní stoky v kliháreně mají míti co největší spád a co nejméně mrtvých míst, neboť surová voda unáší s sebou mnoho hrubých součástí, které se velmi snadno usazují a vlivem lepkavé konsistence brzy upevňují na dně kanálů i na klidnějších místech stěn, což má za následek rychlé zanášení a zvýšený náklad na čištění stok.

Na vhodných místech má býti co nejvíce, a to jemných zařízení na zachycení hrubších unášených hmot (česel, pískolapů atd.). V těch se zachytí značný podíl nerozpustných látek anorganických i ústrojných, čímž se odlehčí drahé zařízení čisticí — usazováky atd. Organické látky zachycené v *čerstvém, nezahnilém stavu* na těchto mechanických zařízeních jsou vesměs cennou surovinou, kterou lze znovu vrátiti do výroby (drť z kůže i z postružin). Proto jest doporučitelno, aby tato zařízení byla zapuštěna do vedlejších kanálů, jimiž odtékají dílčí odpady (viz kap. V).

Na vlastní čisticí stanici přicházejí pak pouze vody obsahující látky nerozpustné v jemném rozptýlení a látky rozpustné, neusaditelné. Z výše uvedených výsledků laboratorních pokusů plyne, že dobře provedenou sedimen-

tací lze z odpadní vody zachytiti asi polovinu z celkových nečistot anorganických a až dvě třetiny z celkových nečistot organických.

Z klihárenské vody se vylučuje kal rychle a v poměrně malém objemu. Podle laboratorních pokusů různých autorů vyloučí se za 1—2 hod. klidu z těchto vod při výše udaném čisticím efektu 5—10 objemových procent kalu, což jest poměr pro čištění výhodný. Kal jest hustý, neboť obsahuje značný podíl vápna (až 50% CaO v sušině), což jest též příčinou, že jest poměrně bohatý na pevné látky. Čerstvý kal obsahuje podle souhlasných údajů literatury méně vody, nežli kal usazený z celkové odpadní vody koželužské; původní obsah 90% vody při ležení rychle klesá na 70—80%, čímž se zmenšuje objem kalu na polovinu objemu původního. Jest ovšem samozřejmo, že hrubé složení (vodnatost) kalu závisí především na konstrukci usazovacího zařízení, zejména na tom, probíhá-li sedimentace septicky nebo asepticky, resp. je-li kal odstraňován před zahnitím nebo po zahnití usazované vody.

Jest úkolem budoucích výzkumů, aby bylo zjištěno, který druh sedimentace jest pro tyto vody výhodnější. Různí autoři sledovali při svých průzkumech vždy jen jeden druh usazovacího zařízení, které bylo v jejich závodě k disposici, takže nemáme dostatek srovnávacího materiálu. Nejde totiž jen o samotný efekt sedimentačního předčištění, nýbrž hlavně o otázku, který druh usazováků poskytuje předčištěnou vodu přístupnější dalšímu biologickému dočišťování. Teoreticky se voda ze septické sedimentace lépe biologicky dočišťuje, neboť složité organické látky jsou v ní již hnilobnými procesy částečně „nabourány" a mimo to si přinášejí s sebou již mikroorganismy vhodné pro biologické dočištění. Naproti tomu ruší hnilobný proces usazování některých druhů odpadních vod tím, že se kaly znova peptisují a rozptylují, čímž se efekt usazování snižuje.

Podle dosavadních výsledků u klihárenských odpadních vod toto nebezpečí nehrozí, neboť z obr. 2, 3, 4 jest patrno, že efekt dlouhodobé septické sedimentace v nádržích s pomalým průtokem jest skoro stoprocentní, jak plyne ze srovnání *křivek B, C* v uvedených diagramech. Lze tedy na předčištění klihárenských vod označiti za vhodné usazovací nádrže o velkých rozměrech a s pomalým průtokem celkové vody. Výhodnost tohoto zařízení vidíme mimo výše uvedené důvody zejména v tom, že v takových usazovácích se různorodé dílčí odpady odtékající z dílen v různých denních hodinách dokonaleji vzájemně promísí a otupí, nežli v málo objemných usazovacích studnách Kremerových a j. Odtékající usazená voda má pak po celý den stejnoměrnější složení, nežli voda ze sběrné stoky továrny; zejména kolísání reakce (kyselosti, zásaditosti) se průtokem velkými sběrnými nádržemi skoro úplně potlačuje a tím se odstraňuje hlavní příčina, proč při těchto vodách biologické dočišto-

vání často selhává[1]. Kal usazený v sedimentační stanici z úhrnné odpadní vody se ve vhodných kalojemech částečně odvodní až do dobré rýpatelnosti, t. zn. asi na 70% vody. Bližší podmínky pro kalojemy a úpravu kalu jsou stejné jako pro kaly z vod koželužských; jsou podrobně popsány ve zprávě o odpadních vodách koželužských [93]. Kal usazený z vod kliháreneských se liší od koželužského, vyloučeného ve stejných usazováních především svojí konsistencí; bývá koncentrovanější, neboť mívá vody pod 90%, kdežto kal koželužský okolo 95%.[2] V sušině kalu kliháreneského převládá obsah látek organických (60%) nad anorganickými (40%). Tento poměr závisí ovšem na způsobu práce v klihárně a může býti i obrácený. V průměru lze zhruba počítati asi s poměrem 50 : 50%.

Kliháreneský kal jest mazlavější (lepivější), což jest způsobeno tím, že obsahuje klihovité a bílkovité látky ve stavu nesloučeném, kdežto koželužský kal je obsahuje sražené s tříslovinami po př. solemi chromu, tedy ve stavu méně hydrofilním.

Z téhož důvodu obsahuje kliháreneský kal více dusíku v sušině (průměr 3%), nežli kal koželužský (2%).

Dusíkatá organická hmota kalu jest tvořena bílkovinami nesloučenými s jinými látkami, takže snadno podléhají půdním mikroorganismům a jsou přímým hnojivem, které lze dávati přímo do ornice, neboť neobsahuje žádné rušivé látky (ani třísloviny ani soli chromu), ani choroboplodné zárodky, takže není nebezpečný pro rozšiřování chorob lidských ani zvířecích. Při posuzování hnojivé hodnoty kalu uvádí se někdy též obsah fosfátů, které se vyskytují v kalech z kostních kliháren v malém množství okolo 0,5% P_2O_5. Hlavní podíl fosforečnanů z kostí zachycuje se však při zpracování maceračních lázní a v kostních moučkách, takže do kalů z odpadních vod nepřichází (viz též kap. V).

Vysušiti čili zahustiti kaly na takový obsah vody, aby se daly transportovati, po př. dále zpracovati jest prvním úkolem kalové stanice. Surové kaly zaujímají značný objem a vyžadují proto na ukládání, dopravu i event. další zpracování velmi velikých a proto drahých zařízení. S ubýváním obsahu vody ubývá velmi rychle objemu, jak jest patrno z další tabulky.

Se stupněm vysušení mění se podstatně konsistence kalu:

při obsahu vody 90—97% je kal řídce tekutý, snadno pohyblivý;
do 85% podobá se tekutému bahnu stěží rýpatelnému, které „stéká s lopaty";

---

[1] Doklady o nemožnosti biologického čištění vod, jejichž reakce střídavě přechází z kyslé na alkalickou a naopak, viz v cit. zprávě o koželužských odpadních vodách v kap. VIII, [93].

[2] Obsah vody v kalu závisí ovšem hlavně na použité soustavě usazovacího zařízení, na způsobu oddělení kalu od vody a na způsobu provozu stanice, jak bylo již zdůrazněno výše.

do 75% bahno husté, rýpatelné, ale vylučuje při pohybu vodu;
do 65% husté, mazlavé, dobře rýpatelné mokré bahno;
pod 65% podobá se kypré vlhké ornici.

Tab. 3. Označíme-li objem kalů při obsahu vody 95% hodnotou 100, bude objem odvodňovaných kalů:

při obsahu vody %	95	90	85	80	70	60	50
kubický objem kalu	100	50	33	25	20	12,5	10
nutno odstraniti z původní vody %	—	50	67	75	80	87,5	90
nutno odstraniti vody z původního objemu		1/2	2/3	3/4	4/5	7/8	9/10

Vysoušení kalu lze — pokud jest žádoucí — provésti pouze přirozeným teplem rozprostřením na vzduchu, což jest provázeno značnými závadami hygienickými i estetickými (zápach, hmyz a pod.). Proto se od něho raději upouští a snažíme se kal dodati zemědělcům v tom stavu, jak jej získáme z kalojemů. Umělé způsoby na zahušťování nebo dosušování kalu, na př. filtrace, vakuum, lisování, odstřeďování, sušení s umělým otápěním (i při použití odpadního tepla) jsou vesměs příliš nákladné vzhledem k nepatrné hnojivé hodnotě. Podrobnější údaje o umělém zahušťování kalů, které mají platnost i pro kaly kliháreňské, jsou uvedeny v cit. lit. [93].

Zužitkování kalu z kliháreňských odpadních vod je možné jen v zemědělství. Jest to chudé hnojivo vápenato-dusíkaté; hlavní význam pro ornici má v něm obsah vápna, který upravuje reakci kyselých půd a v určitých poměrech prospívá i struktuře půdy. Přidávání kalu při kompostovaní chlévní mrvy jest doporučitelné. Ohledně jeho používání v zemědělství platí asi totéž, co bylo uvedeno ve zprávě o odpadních vodách koželužských.

S hlediska hospodaření surovinou jest hnojení bílkovinami z kůže velmi neekonomické. V tomto ohledu jest podstatný rozdíl mezi zpracováním kůže v koželužnách a zpracováním v kliháreňách. Kdežto pro koželužny jsou drobné kousky kožní hmoty bezcenné, jsou pro kliháreňy i nejmenší částice kožní škáry (drť kožní) cennou surovinou, ze které lze vyrobiti klih, pokud nejsou rozloženy hnilobou. Proto musí býti v budoucnosti v kliháreňách kanalisace zařízena tak, aby i drobná kožní drť byla zachycována z každého dílčího odpadu dříve, nežli podlehne hnilobě v odpadních stokách (viz též kap. V), aby mohla býti vrácena do výroby.

Nejdůležitější okolnosti, které ovlivňují zpracování kliháreneských kalů zachycených v usazovacích stanicích čistíren odpadních vod, jsou — mimo výše probrané výjimky — v postatě totožné jako pro odpadní vody koželužské [93].

Kapitola IV

Dočišťování celkové odpadní vody po odkalení

Odkalení kliháreneských vod v sedimentační čisticí stanici jest nutno považovati vždy pouze za předčištění, tedy za první stadium čištění, po kterém musí v případě potřeby následovati teprve druhé stadium čištění, t. j. dočišťování vody odtékající z usazovací stanice, event. po jejím smíšení se zředěnými odpadními pracími vodami. Dočišťování odstraňuje z odkalené vody *rozpustné látky*, a to hlavně organické, neboť rozpustné anorganické soli lze považovati za neškodné, jak bylo odůvodněno výše. Tyto organické látky sice nezatěžují veřejný tok hromaděním kalů bezprostředně pod vyústěním sběrače,[1] avšak zatěžují řeku na další trati s účinky podobnými jako organické kaly.

Přípustnost nebo závadnost tohoto znečištění jest závislá na vodnosti řeky a na velikosti klihárny. V našich vodních poměrech lze míti za to, že v budoucnosti bude nutno považovati i toto zmenšené znečištění ve všech případech za nepřípustné, neboť po provedené reorganisaci znárodněného průmyslu kliháreneského nebude v provozu žádná klihárna tak malá, aby její odpadní vody mohly býti stráveny bez škodlivých následků kteroukoliv z našich málo vodných řek.

Nutno proto v budoucnosti počítati s tím, že i po provedeném dokonalém usazení odpadních vod bude ve všech případech zapotřebí, aby předčištěná voda byla ještě zbavena zbylých rozpustných (nesražených) ústrojných látek umělým dočišťováním.

Organické látky, které zbývají po usazení kalů, bývají obyčejně označovány jako „rozpustné". Většina těchto látek netvoří však s vodou roztoky molekulární čili pravé[2], nýbrž soustavy hruběji dispersní, od roztoků koloidálních,[3] až po hrubé disperse a emulse[4], které se i samy částečně ještě usazují.

---

[1] Jako se děje při vypouštění nesedimentovaných vod přímo do řeky.

[2] Molekuly látky jsou v nich prostoupeny molekulemi vody tak, že tvoří opticky prázdné soustavy o velikosti částiček řádu asi 10^{-7} cm; takový jest na př. roztok cukru ve vodě.

[3] Koloidální roztoky tvoří ve vodě rozptýlené částečky o rozměrech 10^{-6} až 10^{-4} cm, na př. roztoky škrobu, klihu atd.

[4] Velikost částeček větší nežli 10^{-4} cm.

ke dnu, avšak jejichž sedimentace by vyžadovala tak dlouhé doby, že není technicky vůbec proveditelná.[1]

Na odstranění těchto organických „rozpustných" součastí z kliháreneské vody bylo navrženo několik method, které všechny mají společný princip:

1. buď převádějí „rozpustné" látky do stavu hrubě dispergovaného, t. zn. nerozpustného, aby je bylo lze odděliti od vody opětovanou sedimentací (čiření chemické, adsorpční),

2. anebo je stravují biologicko-chemickými pochody působením různých organismů (čištění biologické).

Ad 1. Koloidálně rozpuštěné i jemně dispergované částice organické hmoty lze z předčištěných vod odstraniti tím, že se k vodě přidá látka, která sama rychle sedimentuje a jejíž částice přitom adsorbují na svém povrchu popsané koloidální organické suspense a strhují je s sebou ke dnu jako kal. Takové „čiřidlo" tím lepší, čím jsou jeho částice povrchově účinnější. Čiřidlo lze přidávati k vodě hotové, avšak nejintensivněji působí čiřidla, která ve vodě samé se tvoří v podobě vloček ve stavu zrodu.

Z mechanických čiřidel byly navrženy na dočišťování kliháreneských i koželužských odpadních vod:

a) koloidální hlinky, kaolin a jiné,

b) práškové odpadní uhlí.

Čiřidla vytvořená ve vodách samotných chemickou reakcí jsou hlavně vločkovitá:

a) uhličitan vápenatý,

b) hydroxyd železitý,

c) hydroxyd hlinitý.

V literatuře nacházíme několik zmínek o adsorpčním čili chemickém čiření kliháreneských vod. Většinou však jsou úsudky autorů odvozeny z analogie podle výsledků pokusů s příbuznými odpadními vodami koželužskými, s nimiž byly vykonány pokusy tohoto druhu i u nás. Adsorpční methody čiřicí nejsou pro budoucí vývoj čištění kliháreneských odpadních vod lákavé z důvodů principiálních, které byly podrobně prostudovány v referátě o odpadních vodách koželužských; jejich účinek na skutečně rozpuštěné (vysoce dispergované) organické látky je malý. Spíše by se hodily na urychlení odkalování v prvním stadiu čištění; při tomto použití mají však nevýhodu, že přivádějí do usazeniny anorganické přísady, čímž snižují hnojivou hodnotu kalu, která je sama o sobě malá.

---

[1] Usazování kalových látek v sedimentačních zařízeních lze v technickém měřítku prováděti pouze po dobu několika málo hodin; delší zdržení odpadů by vyžadovalo jednak příliš velikých nádrží, ale hlavně by mělo za následek zahnívání odpadů, jimž se četné hrubě dispersní částice rozkládají na částice drobnější a tím opět rozptylují v roztok.

Čiření uhelným prachem je v novější době pro *koželužské* vody doporučováno badateli v SSSR proto, že vzniklý kal, který může obsahovati zárodky dobytčích morů, lze pak bezpečně zneškodniti spálením. Tato výhoda při kliháreneských vodách odpadá, neboť jak bylo výše odůvodněno, nákazy se jimi nerozšiřují.

Ad 2. Biologické dočišťování odkalených odpadních vod kliháreneských. Biologické methody na zneškodnění organických rozpustných látek jsou:

a) čištění aktivovaným kalem,

b) dočištění na biologických tělesech,

c) závlahy pozemků, po případě půdní filtrace,

d) dočišťování v rybnících.

V literatuře se nachází množství zmínek o aplikaci těchto method na kliháreneské vody; všeobecně se tvrdí, že tyto vody lze biologickými způsoby úspěšně dočistiti. Nenacházíme však v dostupných pramenech technických dat, která by mohla býti použita při řešení konkretních případů v daných místních poměrech. Naproti tomu mnozí praktikové uvádějí, že biologické dočišťování kliháreneských vod selhává — počáteční úspěchy, které bývají zaznamenány v literatuře, neměly v praxi dlouhého trvání.

Úkolem dalšího výzkumu bude tudíž pokusně vyšetřiti, jaká soustava biologického čištění je pro tyto vody nejvhodnější. Ze srovnání s odpadními vodami koželužskými (viz kap. III) lze teoreticky souditi, že kliháreneské odpadní vody jsou pro biologické dočišťování všemi uvedenými způsoby vhodnější a přístupnější. Neobsahují látky, které v koželužských vodách působí rušivě na průběh biologických procesů, hlavně oxydačních; uplatňuje se při nich okolnost již zdůrazněná, že bílkovité látky v nich jsou volné, nesloučené ani s tříslovinami, ani se solemi chromu. Antibiogenní součásti, jako sirníky, sloučeniny arsenu atd. rovněž nejsou v nich přítomny.

Naproti tomu — podobně jako u odpadních vod koželužských — může biologické čištění kliháreneských vod býti rušeno kolísáním jejich reakce během pracovního dne, které je podle dosavadních pozorování velice značné.

Při dnes obvyklém nárazovém odděleném odvádění jednotlivých dílčích odpadů z jednotlivých dílen do hlavního sběrače kolísá reakce celkového odtoku z kliháreny během pracovního dne velice značně, jak je patrno z tab. 4 a přehledně z diagramu 5. V některých denních hodinách teče kanálem voda velmi silně alkalická; maximum alkality bylo nalezeno ve zkoušený den mezi 10—11 hod. a odpovídalo 2429 mg/l CaO. V jiných denních hodinách byla celková odpadající voda zřetelně silně kyselá, na př. ve zkoušený den mezi 5—8 hod., 18—19 hod. a 24—1 hod.

Ukázali jsme pokusně ve studiu o biologickém dočišťování koželužských odpadních vod [93], že takové kolísaní reakce působí zhoubně na biologické

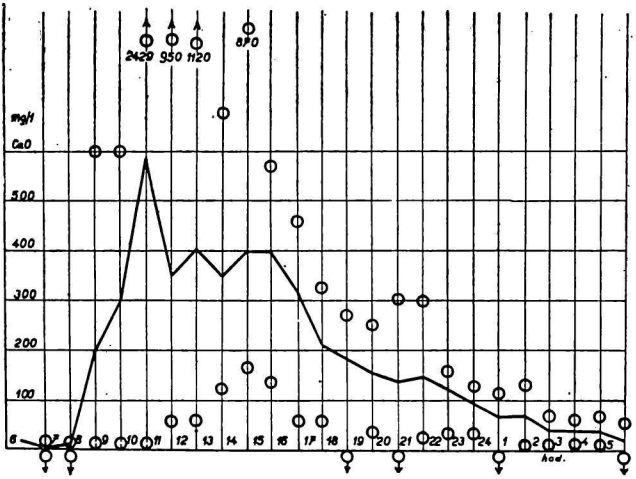
tělesa i na dočišťování aktivovaným kalem a lze bezpečně předpokládati, že je nepříznivé i pro každý jiný způsob biologického čištění. Neboť každá biologická čistící soustava reaguje velmi citlivě na změny reakce, a to nejen po dobu, po kterou se voda se změněnou reakcí v ní nachází, nýbrž ještě dlouho po odtečení této a po obnovení původní příznivé reakce přítoku. To je dáno samou podstatou biologického čištění, které je výsledkem symbiosy velikého množství organismů a postupného působení každého z nich na produkty práce jeho předchůdce. Je-li některý člen tohoto řetězce vyřazen změnou reakce, jsou-li na př. bakterie určitého druhu usmrceny kyselostí prostředí (pH<3), pak přestává fungovati celá soustava a musí se po obnovení původní reakce určitý čas zapracovávati, až se opět vypěstuje dostatečné množství zárodků náhradou za uhynulé bakterie.

Tab. 4. Hodinové kolísání alkality úhrnných odpadních vod z klihárny v průměru 6 pracovních dní vyjádřené v mg/l CaO (K tomu viz obr. 5)

denní čas hod.	mg/l CaO průměr za 6 dní	min. — max.
6—7	7	kys. — 12
7—8	10	kys. — 24
8—9	180	23 — 629
9—10	280	9 — 605
10—11	580	18 — 2429
11—12	357	68 — 950
12—13	400	62 — 1120
13—14	350	128 — 679
14—15	400	161 — 870
15—16	400	128 — 575
16—17	312	68 — 456
17—18	210	67 — 320
18—19	170	kys. — 275
19—20	150	31 — 258
20—21	134	kys. — 314
21—22	147	24 — 314
22—23	120	43 — 166
23—24	90	43 — 135
24—1	60	kys. — 123
1—2	55	2 — 135
2—3	34	18 — 58
3—4	30	6 — 61
4—5	27	6 — 75
5—6	20	kys. — 55

Proto při biologickém čištění kliháreňských odpadních vod bude nutno pečovati o to, aby přitékající vody měly po celý den stejnou reakci. To lze umožniti jen tím, že se vody z celého pracovního dne promísí v dostatečně velké nádrži, ze které pak teprve odtékají na biologickou čistírnu.

Bude nutno při dalším průzkumu věnovati této nezbytnosti pečlivou pozornost. Promísení denních vod může se docíliti i v dostatečně dimensovaných usazovacích kanálech a nádržích, jak bylo již zmíněno výše v kap. III.



Obr. 5
Hodinové kolísání alkality odpadní vody z klihárny; šestidenní průměr zkušebního týdne. Alkalita je vyjádřena v mg/l CaO. Body nad křivkou značí maxima, body pod křivkou značí minima nalezená během zkušebního týdne.

Úkolem dalších výzkumů bude zjistiti, jak kolísá *teplota* odtékající úhrnné odpadní vody po promísení v daném provozním měřítku, neboť udržování stejnoměrné výhodné teploty jest důležitou okolností pro výkonnost každé biologické čistírny. Zejména vliv teploty okolí (v zimě, v létě) na přítokové vedení vody na stanici je důležitým faktorem, který bývá často zanedbáván a působí pak sezonní změny ve výkonnosti čistírny, jimž se musí přizpůsobiti na př. množství, po př. koncentrace (zředění) přiváděné vody.

Koncentraci odpadní vody bude nutno rovněž upraviti nejen podle zvoleného principu biologického čištění, ale i podle místních specifických podmínek terenních atd. Všeobecně čistí se vody tohoto druhu tím lépe, čím jsou zředěnější; zvětšený objem vyžaduje ovšem větší kapacity všech zařízení a tím i zvýšeného nákladu.

Pro dočišťování odpadní vody z kostní klihárny jest vzíti zřetel na to, že pro každý jeden kg vyrobeného kostního klihu přechází do celkové odpadní vody asi 5—6 g dusíku v podobě čpavku, dále 5—8 g síry v podobě kyseliny sírové a stejné množství síry v podobě kyseliny siřičité. Kolísání alkality, po př. kyselosti odpadní vody bude nutno během pracovního období (týdny) při

budoucím průzkumu pečlivě sledovati, neboť možnosti náhlých změn reakce odpadní vody jsou v kostních klihárnách ještě větší, nežli v klihárně kožní, jíž se týkají nálezy uvedené v tab. 4.

Kapitola V

Zneškodnění, po př. zužitkování dílčích odpadů

Obtíže, které se staví v cestu úspěšnému dokonalému čištění a zejména biologickému dočišťování smíšených čili úhrnných odpadních vod klihárenských[1] a zejména zužitkování cenných hmot v nich obsažených, jsou značné, jak bylo naznačeno v předešlých odstavcích. Veliké množství těchto vod vyžaduje velikých a proto drahých čisticích zařízení. Složení odpadní vody produkované během pracovního dne jest v různých denních hodinách velice nestejnoměrné. Odpadní vody z různých oddělení obsahují zcela různé látky, které po smísení jednotlivých odpadů v kanálech spolu navzájem reagují, na př. kyseliny otupují zásady, bílkoviny se srážejí chemikáliemi na nerozpustné ssedliny a záhy se rozkládají vlivem mikroorganismů (hnití, kvašení atd.); tím se vzhled i účinnost úhrnné odpadní vody zhoršuje, ve vodě vznikají kaly, zápachy atd.

Po smíchání dílčích odpadů se znehodnocují všemi zmíněnými pochody zbytky bílkovitých surovin (kůže, kostního osseinu), které byly původně v dílčích odpadech obsaženy v čerstvém stavu; jejich zachycení a uvedení zpět do výroby (regenerace) se stává nemožným.

Tyto obtíže nejsou sice u klihárenské odpadní vody tak veliké, jako u odpadní vody koželužské, jak bylo podrobně popsáno a odůvodněno v referátě o těchto vodách [92], avšak přece se při řešení čisticích stanic uplatňují,

Proto bude při budoucím výzkumu čištění těchto vod nutno sledovati mimo výše nastíněné úkoly i nový směr, který se při řešení problému odpadních vod uplatňuje dnes ve všech oborech průmyslových.

Dříve začínal výzkum průmyslových odpadních vod — obrazně řečeno — po vyústění ústředního kanálového sběrače z továrny, tedy po tom, kdy odpady opouštěly továrnu.

Výzkum odpadních vod děl se mimo tovární provoz bez souvislosti s dílnami a výzkumníci byli často úplně nezkušení v technologii oboru, jehož odpadní vody studovali, byli to biologové a vodohospodářští chemikové, ale často i hygienikové — lékaři a zvěrolékaři atd.

Moderní směr v řešení otázky odpadních vod postupuje směrem opačným — obrazně řečeno — od kanálů proti proudu odpadů až do dílen a snaží se ovliv-

[1] Stejně jako odpadních vod koželužských, vod ze zpracování surové vlny, vod jatečních a j. masných průmyslů vůbec atd.

niti složení odpadů hned při jejich vzniku přímo u příslušných kádí, varen, strojů a j. zařízení.

Za tím účelem je nutno zasáhnouti až přímo do samotného výrobního procesu:

Je nutno kontrolovati, zda-li se neplýtvá vodou, která pak zvětšuje množství odpadních vod; zda při výrobě se neplýtvá surovinami a pomocnými látkami, jejichž přebytky pak zhoršují jakost odpadní vody.

Dále jest nutno pokud možno vyloučiti z výroby chemikálie a látky, které jsou v odpadních vodách vysloveně škodlivé a nahraditi je jinými, méně škodlivými nebo vůbec neškodnými. V některých případech bude třeba změniti v případě potřeby i celý výrobní postup nebo jeho část tak, aby vznikalo odpadní vody méně, na př. aby byla méně znečištěná.

Důležité jest, aby hned u příslušného pracovního zařízení byly zachyceny odpadky od práce, zbytky surovin atd., aby se tyto vůbec do odpadní vody nedostaly. Tím se získají tyto zbytky v čerstvém stavu dříve, nežli se v odpadní vodě počnou rozkládati a lze je lépe zužitkovati, po př. regenerovati. Proto jest nezbytno, upraviti celý technologický postup výroby tak, aby odpady od každého stroje a zařízení byly stále kontrolovány, zda do nich nepřechází z použitých hmot více, nežli je nezbytně nutno.

Zkrátka výzkum nebo průzkum otázky průmyslové odpadní vody znamená dnes výzkum odborně technologický; znamená revisi celého výrobního postupu, jak co do způsobu práce, tak i co do používaných surovin a pomocných látek, revisi zaměřenou však vysloveně i na zlepšení odpadních vod i na lepší využití zbytků látek, které byly až dosud s odpadními vodami vpouštěny do řek. Celkem lze jako konečný cíl stanoviti takovou úpravu technologických postupů, aby veškeré odpadající látky byly zachyceny hned v dílnách tak, aby se do odpadních vod vůbec nedostaly.

Při snahách o opětné zužitkování použitých výrobních hmot a o jejich uvedení z odpadů zpět do výroby dlužno míti na mysli, že nejdůležitější výrobní hmota, o jejíž regeneraci musí výzkum v budoucnosti především usilovati, jest voda sama. Voda již dávno přestala býti statkem obecným, přístupným v neomezené míře každému spotřebiteli. Vodu dnes musí průmysl považovati za cennou surovinu, na jejíž získání musí obětovati určité finanční náklady, právě tak jako na získání a úpravu jiných cenných surovin.

Regenerace vody se musí provésti z dílčích odpadů každé jednotlivé továrny a dílny, dříve nežli se smícháním s odpady z jiných dílen její znečištění zvětší a zkomplikuje tak, že se čištění stane nemožným. Na tomto místě musím uvésti úspěch, jakého v tomto směru dosáhli v průmyslu cukrovarském. Dnes čistí již několik velikých cukrovarů svůj nejškodlivější dílčí odpad — vody difusní i řízkolisové — a vrací je do výroby zpět v nepřetržitém kolo-

běhu tak, že po celou kampaň se od difusérů vůbec žádná odpadní voda nevypouští.[1] Ve většině průmyslů nejsme bohužel ještě tak daleko — zejména v oborech, které produkují nejzávadnější odpadní vody, na př. v klihárenství, můžeme dnes referovati pouze o studiích, jimiž se připravuje půda pro budoucí řešení otázky odpadních vod v tomto naznačeném směru; praktické provozní výsledky přinesly tyto studie v některých detailních otázkách.

Účelem naší práce jest — jak bylo zdůrazněno v úvodu — sestaviti v přehledné exposé nejen údaje literatury a výsledky vlastních pokusů i provozních zkušeností, ale též náměty a popudy pro budoucí plánovaný výzkum odpadních vod klihárenských.

Proto podáváme v dalších odstavcích stručně údaje o složení a vlastnostech dílčích odpadních vod z jednotlivých oddělení klihárny, jak byly uvedeny při popisu technologických výrobních postupů v klihárnách. Označení dílčích odpadů z jednotlivých dílen písmenami A až L odpovídá označení jednotlivých výrobních postupů v kap. I.

Každý dílčí odpad jest v dalších odstavcích stručně popsán. O dílčích odpadech jest dosud v literatuře uveřejněno poměrně málo konkretních údajů; nejen jejich složení bylo dosud sledováno pouze v jednotlivých případech, ale i množství vody odpadající z jednotlivých dílen klihárny nebylo dosud v žádném dostupném prameni podrobně zjištěno a v konkretních číslech vyjádřeno.

Sebrali jsme, pokud to bylo lze při obtížích, které se při provádění této práce vyskytly a o nichž jsem se zmínil v úvodu, data nám přístupná a sestavili je přehledně tak, aby toto sestavení ulehčilo práci budoucích výzkumníků.

Množství jednotlivých dílčích odpadních vod v kožní klihárně u nás nebylo dosud přesně stanoveno přímým měřením. V literatuře uváděná čísla jsou povětšině pouze odhady. Přesněji byla změřena množství vody pro některá technická zařízení kliháren, jako pro kotelnu, pro kondensaci atd., které jsou vesměs málo znečištěny. Jejich celkový podíl v úhrnné odpadní vodě udává Byčichin pro kožní klihárnu na 51%, pro želatinárnu na 33% z celkových odpadních vod. Naproti tomu spotřebu vody pro jednotlivá oddělení vlastní výroby bude nutno budoucím průzkumem provozu teprve přesně změřiti a stanoviti vzájemný poměr jednotlivých dílčích odpadů. Podle sporých, nám přístupných údajů bývá v kožních klihárnách odpadních vod silně znečištěných 60% (A+B+C+E+J+K) a odpadních vod slabě znečištěných asi 40% (B+D+F+G+H+L+voda dešťová a j.).

Množství jednotlivých dílčích odpadních vod v kostní klihárně udává přehledně tab. 5. (F. Střelba.)

---

[1] Methoda Dr. V. Jonáše byla vyznamenána státní cenou za vědu r. 1952.

Tab. 5. Při týdenní výrobě klihu 30—50 t (chyba ± 10%)

druh dílčí odpadní vody	litry vody na 1 kg vyrobeného klihu				
	spotřeba	odpadní voda			čís. podle popisu v kap. I.
		čistá	nečistá	výpar	
extrakce	300	300	2	—	1 a 2
tukárna	4*	—	4	3	3
macerace	50	—	50	—	4
pračka	72*	—	72	—	5
difuse	20*	—	4	—	6
odparka chlazená	192	192	—	—	7
odparka brýdová	—	—	10	—	8
chlazení	50	50	—	—	9
řezání	4	—	4	—	10
splachování	10*	—	10	—	11
hygiena, splašky	10*	—	10	—	12
sušení klihu	—	—	—	1	
sušení šrotu	—	—	—	5	
celkem	712	542	166	6	
z kostí	2	—	—	—	
	714	542	166	6	

* Používá se odpadní vody z extrakce tak, že se spotřeba sníží o toto množství; celková spotřeba je pak 596 l, z toho je čisté odpadní vody 426 l, nečisté odpadní vody 166 l.

Má-li klihárna chladící věž, klesne celková spotřeba vody na 225 l.

A. Odpadní voda ze surové klihovky odtéká z nádrží, po př. z hromad, v nichž se přechovává mokrá klihovka dodaná z koželužny. Její množství pro váhovou jednotku klihovky nebylo dosud ani v literatuře udáno, ani v provozu našich kliháren změřeno. Při zpracování suché klihovky se tento druh odpadních vod nevyskytuje. Jest to odpadní voda koncentrovaná a vysoce závadná. Obsahuje rozpuštěné bílkovité látky pocházející z rozložené kožní hmoty, dále rozpuštěné vápno, vápenaté soli, chlorid, po př. síran sodný. Anorganické škodlivé soli, jako sirníky, sloučeniny arsenu atd. mohou se v této vodě vyskytnouti jen při poruchách ve výrobě nebo následkem nedbalé práce v koželužně, z které klihovka pochází. Jinak jsou anorganické rozpustné součásti v odpadní vodě pro řeku neškodné.

Nerozpustných hmot unáší s sebou tato voda veliké množství, a to hlavně součástí kůže, chlupy, kousky škáry a poškozeného vaziva i s tukem, sražené vločky vápenatých mýdel. Jsou to vesměs hmoty, které při vpuštění do řeky působí četné závady mechanické, chemické i biologické, a proto mají býti zachyceny vhodnými česly, po př. usazovacími jamami přímo při výtoku

z uskladňovacích prostorů; vody zbavené těchto hmot lze pak mísiti s odpadními vodami z praček surové klihovky (B), které mají podobné složení.

B. Odpadní voda z pračky na surovou klihovku. Jest v prvním stadiu praní totožná s odpadní vodou A; s postupem práce, zvláště pere-li se v teplé vodě, ubývá rychle obsahu látek nerozpustných i koncentrace látek rozpustných. Čištění této vody spočívá v zachycení nerozpustných hmot, hlavně kousků kožního vaziva, stejně jako u vody předešlé (A). Na místo jemných česel a sít, po př. nákladných usazovacích nádrží, cedicích bubnů atd. bylo by záhodno vyskoušeti k tomuto účelu třasadlové separátory, kterých se počíná nyní používati v cukrovarství, na př. na oddělování řízkové drti od vody a pod. Tyto přístroje se hodí zejména tam, kde se má z velikého objemu vody odděliti poměrně malé množství pevných hmot; třasadla při poměrně malých rozměrech celého zařízení umožňují rychlé procezení velikého množství vody a automatické oddělení zachycených částic kožní hmoty, které se pak vracejí do výroby s novou surovinou. Tím lze ušetřiti a výrobě vrátiti až 2% zapracované klihovky. Podmínkou ovšem jest, aby tyto zbytky byly zachyceny v čerstvém stavu dříve, nežli podlehnou hnilobě, po př. poškození smícháním s ostatními odpady z jiných dílen klihárny. Třasadla vyrábí náš strojnický průmysl již běžně pro cukrovary a jsou tudíž k pokusnému vyzkoušení snadno přístupná. Odpadní voda z praček měla by býti za účelem dílčího čištění dělena na vodu koncentrovanou z prvního praní a na vodu zředěnou. První podíly prací vody možno čistiti společně s vodou odtékající ze skladiště surové klihovky.

Mimo drobné kousky bílkovitého kožního vaziva proplave pračkami značné množství kousků *tukovitých* tkání a vloček sraženého vápenného mýdla. I tyto zbytky mají býti pečlivě zachyceny a vráceny k využití do výrobního oddělení.

Voda z praní kostí obsahuje podobné znečišťující látky jako předešlá, ale bývá méně koncentrovaná. V kostní klihárně odtéká během pracovního dne v intervalech 4—5 hod., vždy po dobu asi 2 hod. V sedimentačních jamách se z ní oddělí množství kostní drtě, kterou lze v čerstvém stavu vraceti do výroby. Rozpustných organických látek obsahuje poměrně méně nežli voda z praní klihovky. Průměrné složení během pracovního dne bylo v pozorovaném případě:

teplota 35—40° C (vyvolaná tím, že se na praní užívá teplé vody kondensační (H),
barva nažloutlá,
pH průměrně 6,6 (4,2—6,9),
oxydovatelnost průměrně 827 mg/l $KMnO_4$ (211—2650),
BSK 5 průměrně 630 (112—1424),
suspendované látky usaditelné 12 000 mg/l.

Tuto dílčí vodu se doporučuje podrobiti usazování v každém případě před smícháním s ostatními odpady ve zvláštních usazovacích jamách. V těchto se dělí kal na dvě části. V přední části se usadí kostní krupice, která se vrací do výroby. V zadní části se hromadí kal jemný, neupotřebitelný pro další zpracování. Jeho složení je stejné jako u kalu z lapače v extrahárně, ale bez tuku.

C. Vápenné luhy z loužení klihovky i osseinu obsahují silné vápenné mléko (5% CaO i více), dále vápenný písek a zbytky vápna, které se rychle usazují. Nerozpustný podíl pozůstává hlavně z chlupů, kousků kožní, po př. osseinové hmoty, podkožního vaziva a tuku a ze sraženiny vápenatých mýdel. V této odpadní vodě je rozpuštěno mnoho dusíkatých bílkovin, tukovitých látek a mýdel; pH bývá asi 12. Vápenné luhy jsou v klihárnách nejkoncentrovanější a svým obsahem dusíka nejškodlivější podíl odpadních vod.

Mají v podstatě podobné složení jako odpadní luhy koželužské,[1] t. zn. obsahují při silně alkalické reakci asi celkový odparek mg/l 14 000—25 000,

z toho nerozpustných látek mg/l	6 000—12 000,
celk. látek anorganických mg/l	5 000—10 000,
celk. látek organických mg/l	5 000—15 000,
oxydovatelnost mg/l O_2	5 000— 7 000,
BSK 5	4 000— 5 000,
dusík celkový mg/l	1 000— 2 000.

Odpadní luhy měly by býti zvlášť zachyceny před smíšením s ostatními vodami a podrobeny oddělenému čištění. Mechanicky lze z nich zachytiti množství kožní bílkoviny (drti), kterou lze vrátiti do výroby stejně jako hmoty mechanicky zachycené z vod A a B. Proti koželužským odpadním luhům obsahují luhy klihárenské méně chlupů a více sražených tuků a mýdel.

Rozpuštěné organické bílkoviny lze z vápenných luhů sraziti na př. okyselením podobně, jako se to děje při zpracování koželužských odpadních luhů, z nichž se tak v cizině vyrábí nejen dusíkaté hnojivo, ale i technicky zužitkovatelná bílkovina jako náhražka kaseinu. O podobném „regenerování" bílkovin z luhů klihárenských není v literatuře zpráv, ač podle analogie s koželužskými luhy je možné.

D. Prací voda z vápněné klihovky a osseinu má podobné složení jako vápenný luh, ale její koncentrace s postupem praní velmi rychle klesá. Při důsledně provedeném odděleném čištění dílčích odpadních vod se proto prací voda nesvádí společně s vápennými luhy, nýbrž odděleně od nich se vede do sběrače, kde se mísí s ostatními zředěnými dílčími odpadními vodami.

[1] Při zpracování neodchlupené suroviny jsou klihárenské odpadní luhy totožného složení jako luhy koželužské.

Pro ilustraci uvádím složení prací vody od praní vápněné klihovky; má průměrně podle našeho pozorování na počátku praní asi:

celkového odparku	14 000 mg/l,
z toho organických látek	8 000 mg/l.

Po čtvrthodinovém praní (druhá voda)

celkového odparku	400 mg/l,
z toho organických látek	150 mg/l.

Po skončení praní poslední voda mívá asi (při pH = 7—8):

celkového odparku pod	100 mg/l,
z toho organických látek	30 mg/l.

Prací voda z ruční klihovky mívá méně nerozpustných drobných součástí nežli voda z praní klihovky strojní.

E. Odpadní lázeň odvápňovací obsahuje zbytky kyselin (podle způsobu práce sírové, solné, fosforečné siřičité atd.), použitých na odvápnění klihovky a vápenaté soli, které při tom vznikly. Je na rozdíl ode všech dosud popsaných dílčích vod kyselá, ale obyčejně neobsahuje mnoho organických látek. Pro její zneškodnění stačí, když se neutralisuje vápnem — nejlépe smíšením s některou alkalickou odpadní vodou. Obsahuje pak vápenaté soli použitých kyselin.

F. Vody z praní odvápněné klihovky jsou látkově totožné s předešlými, ale podstatně zředěnější. O jejich zneškodnění platí totéž, co bylo řečeno v předešlém odstavci E.

Jejich pH kolísá při postupu praní od pH 5—7.

G. Odpadní voda splachová z varny, z odpařovacích přístrojů, z chladících forem, z řezacích rámů, též vody z praní filtračních plachetek, po př. filtrů atd. obsahují více nebo méně rozpuštěné klihové hmoty a klihové drtě. Koncentrace organických látek bývá při různých pracích velmi různá. Je v zájmu klihárny, aby z těchto vod před jejich vypuštěním byly zachyceny všechny kousky klihového rosolu a vráceny do výroby. Při pečlivém udržování čistoty je možno i některou spláchnutou prací vodu vrátiti do klihoviny, ale jen tehdy, bylo-li bezpodmínečně zabráněno zahnití těchto vod. Tyto vody mohou někdy obsahovati i látky jedovaté, a to volný chlor, po př. jeho sloučeniny (chlorové vápno), jimiž se občas desinfikují místnosti při umývání podlah, schodů atd. V takovém případě nutno vždy odtékající splachy zneškodniti zvlášť, nežli vtekou do společného sběrače. Zejména mají-li odpadní vody býti dočišťovány biologicky, musí býti chlor zneškodněn, neboť by nepříznivě ovlivnil — až i zastavil — biologické čistící procesy. Malá množství residuarního chloru se v klihových vodách rychle stravují.

Na zadržení klihové drtě z těchto vod třeba vyzkoušeti zařízení, o kterých se zmiňuji v odst. A i B.

H. Kondensační vody. Ze všech tepelných zařízení, z kotelny a strojírny, z ohřívacích těles ve varných kádích, z odparek, z chladičů extrakterů, z kondensátorů, chladičů forem atd. odpadají vody, které jsou čisté až na stopy oleje; jiným znečištěním lze zabrániti, věnuje-li se provozu příslušného zařízení dostatečná pozornost. Všechny tyto odpadní vody jsou teplé (až 60° C) a zvyšují při vpouštění do kanálu teplotu smíšené odpadní vody, čímž podporují a urychlují její zahnívání a tím zvyšují závadnost odpadní vody pro řeku. V moderních klihárnách se proto tyto vody nevypouštějí společně s ostatními dílčími odpadními vodami, nýbrž zachycují se zvlášť a vrací se k opětovnému použití, při čemž se zužitkuje jejich zvýšená teplota na rozváření surové klihovky, na praní filtrů, na oplachování forem, čištění nářadí, kádí, i místností. Tím z nich vzniknou dílčí odpady popsané v předešlém odstavci (písm. G). Pečlivým provedením této zásady uspoří se mnoho tepla a sníží se i spotřeba vody ve všech uvedených odděleních.

Chladící vody z odparek jsou dvojího druhu. Z povrchových kondensátorů se získá v chladící věži kondensační voda čistá. Z kondensátorů vstřikových odtéká voda sražená jednak z čisté páry, jednak z par brýdových znečištěných těkavými látkami ze zahušťované klihovky, hlavně těkavých zásad (NH_3); mívá pH 7,5—8.

Brýdy z odparek, v nichž se zahušťuje klihovina z macerovaných kostí, jsou slabě kyselé (SO_2) a mají pH 6.

Mezi tyto kondensované vody lze zařaditi též odkal z parních kotlů, který obsahuje značné množství anorganických solí a jejž proto nelze vraceti do výroby. Aby se využilo jeho vysoké teploty, vypouští se přes ohřívač užitkové vody do celkové vody odpadní. Anorganické součásti odkalu jsou pro říční vodu neškodné.

Jako příklad uvádím složení brýdových kondensátů z odparky, v níž se zahušťuje klihovina (z jedné domácí kostní klihárny):

teplota 30—52° C, průměrně za den 42° C, barva čirá,
pH 7—10, průměrně 8,8,
obsah N 50 mg/1,
oxydovatelnost průměrně 260 mg/1 $KMnO_4$ (52—500),
BSK 5 průměrně 353 mg/1 O_2 (155—555).

Kondensát z propařování kostí v difusérech vzniká v prvních stadiích paření v množství asi 0,25 l na 1 kg vyrobeného klihu; mívá při teplotě 30—70° C složení průměrně:

barva hnědá až žlutá, silný zápach,
pH průměrně 6,3 (4,8—6,6),
oxydovatelnost 4200 mg/1 $KMnO_4$ (1900—6330),
suspendované látky 1010 mg/1 (87—2748),

BSK 5 3600 mg/l O_2 (2085—7760).

Odpadní vody z extrahárny na kosti jsou hlavně vody z chladičů a z děličů. Při správně vedeném provozu nebývají tyto dílčí vody podstatně znečišťovány. Vody z děličů nesou s sebou obyčejně něco kostní drti, která má býti co nejdokonaleji zachycena a vrácena do výroby vedlejších výrobků (kostní moučky). Občas při poruchách provozu mohou vody z extrakce obsahovati i nepoužitá rozpustidla, která bývají hořlavá a za určitých okolností mohou způsobiti výbuchy, na př. při revisi stok a kanálových šachet atd.

Voda sama bývá obyčejně alkalická. Obsahuje amoniak a prchavé látky z kostí; má pronikavý zápach. Na 1 kg vyrobeného kostního klihu odpadá této vody asi 300 l, z čehož asi 2 l/kg klihu silně znečištěné, většina vody je poměrně čistá (v přehl. *tab. 5*, č. 1 a 2). Tyto odpadní vody se někdy vyskytují v množstvích zcela neúměrných množství vyrobeného kostního klihu, neboť některé továrny extrahují kosti, aniž by vyráběly klih a některé extrahují kosti, ale zpracují jich samy jen část na klih.

Čísla pro množství odpadních vod z extrakce připadající na 1 kg klihu uvádíme v této práci za předpokladu, že kapacita extrakce odpovídá kapacitě vlastní klihárny.

Některé klihárny vyrábějí klih pouze z kupované extrahované a upravené kostní drtě; u těch se ovšem odpadní vody tohoto druhu nevyskytují vůbec.

Voda z děličů obsahuje kondensát par vyvinutých z vlhkých surových kostí a vodu sprchovou. Odtéká nepravidelně. Příklad kolísání složení během pracovního dne:

barva: bílý zákal ($CaCO_3$ z tvrdosti vody),
teplota průměrně 45° C (30—53° C),
obsah N 460 mg/l,
oxydovatelnost průměrně 165 mg/l $KMnO_4$ (96—830),
BSK 5 průměrně 2630 mg/l O_2 (1000—4900),
celkový odparek 120 mg/l.

Odpadní lázně z rafinace tuku získaného extrakcí kostí, příp. vyvářením zbytků z varny jsou škodlivé jednak svým obsahem silných kyselin (H_2SO_4 a pod.), jednak obsahem oxydačních chemikálií ($K_2Cr_2O_7$ a j.) a konečně obsahem tuků a různých rozkladných zplodin. Odvádějí se kyselinovzdorným potrubím do neutralisačních jam (CaO), načež teprve lze je vpustiti do kanálu a smísiti s ostatními alkalickými dílčími odpadními vodami. Před vypouštěním těchto vod se má z nich dokonale vyloučiti a sebrati tuk, který je cenným vedlejším produktem klihárny a v odpadních vodách působí škodlivě při všech způsobech biologického čištění, po př. zužitkování (hnojení atd.). Tuk i v malém množství tvoří na povrchu těles tenký povlak, který zabraňuje styku se vzdu-

chem a tím ruší okysličování. Rovněž neotupená kyselina (HS_2O_4) ruší biologické procesy; pH tohoto dílčího odpadu bývá někdy i $< 2,5$.

Příklad kolísání složení odpadní vody z rafinace extrahovaného kostního tuku:

barva tmavohnědá,
teplota 40° C,
pH = 1,5—2,5,
acidita (H_2SO_4) až 40—50 g/l,
oxydovatelnost průměrně 9236 mg/l $KMnO_4$ (2200—17 200),
suspendované látky 1300 mg/l.

Kal z lapače v extrakci. Tukový roztok (miscela) z extraktorů se odpouští do uzavřené nádoby, kde se usazují mechanické nečistoty z kostí. Při čištění se získává kal, jehož složení v suchém stavu odpovídá asi omítkové moučce: 3—5% N, 8—12% P_2O_5. Ovšem obsahuje i tuk (asi 5%). Je dusíkatou surovinou stejné hodnoty jako kostní moučka.

Odpadní vody z odchromování usní. Odchromují-li se postružiny, po př. kožní odpady v kyselých lázních, odtékají tyto kyselé lázně s různým obsahem kyselin (HCl a j.). Obyčejně se rychle otupují v přebytku ostatních dílčích odpadů, které jsou silně alkalické.

Při úpravě chromových postružin v pračkách obsahuje odpadní voda vápno, síran vápenatý a hořečnatý a tolik proplavených postružin, že se tyto musí proceditі ve zvláštním zařízení a získati zpět. Při úpravě usňových odpadů vrchových a spodkových se často používá louhu sodného a čpavku. Tyto žíraviny se však dostanou do odpadních vod obyčejně jen ve velmi zředěném stavu. Barva těchto vod je hnědá až černohnědá.

Odpadní maceračního louhy z výroby kostní želatiny obsahují fosforečnany vápenaté, a to hlavně Ca $(H_2PO_4)_2$ a volnou kyselinu fosforečnou vedle přebytečné kyseliny solné. Pro silně kyselou reakci a obsah cenného fosforečnanu se nevypouštějí do odpadních vod, nýbrž se zpracují na hnojiva. Neutralisují se vápnem tak, aby vznikl primární fosfát, který se vyloučí jako sraženina, ale je poměrně snadno rozpustný v půdě a stravitelný pro rostliny.

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 + 2\,H_2O,$$

$$Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(OH)_2 = 2\,CaHPO_4 + 2\,H_2O.$$

Množství vápenného mléka musí býti přesně odměřeno podle výsledků rozboru louhu, aby nevznikl nerozpustný a pro rostliny těžko stravitelný normální fosforečnan vápenatý podle reakce:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2\,Ca(OH)_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2O.$$

Vypočítané množství vápna se k louhu přidává nepřetržitým proudem v podobě vápenného mléka o obsahu 10% CaO. Slabší mléko louh příliš zřeďuje a sraženina se pak pomalu a nedokonale usazuje. Srážení se ukončuje ještě za slabé kyselosti roztoku; za těchto podmínek se primární fosforečnan vápenatý rychle usazuje, načež se odstřeďuje, suší a mele buď na hnojivo, nebo na pícní vápno o obsahu 42—45% P_2O_5.

Zbylé louhy po opětovném srážení až do alkalické reakce obsahují chlorid vápenatý a event. malé množství jiných solí, které jsou vesměs po zředění neškodné pro říční vodu, neboť obsahují nepatrné množství organických látek. Po smíšení s vodami odpadajícími z praní osseinu tvoří odpadní vodu, již nutno kontrolovati, zda není silně kyselá, a v kladném případě otupovati přísadou kusového vápna nebo vápenného mléka.

Odpadní voda z macerace kostí určených na výrobu klihu difusí. Bývají asi 50 l na 1 kg kostního klihu. Průměrné složení během pracovního dne:

barva žlutá,
teplota 20° C,
pH průměrně 5,1 (3,5—6,8),
obsah SO_2 250 mg/l,
suspendované látky průměrně 39 mg/l (1—160),
BSK 5 průměrně 2435 (360—5000),
oxydovatelnost průměrně 4550 mg/l $KMnO_4$ (600—13 600).

Odpadní vody z domácností, hygienických zařízení atd. mají stejné vlastnosti i složení jako městské kanálové splašky. Nemají býti svedeny do tovární stoky, ale jímány zvlášť a zneškodňovány tak, jak se to děje s městskými splašky. Vod těchto bývá poměrně nepatrné množství, ale bývají někdy nosiči choroboplodných zárodků, a proto není radno je zřeďovati do velikého objemu vod továrních, kde jejich event. potřebná desinfekce by byla nemožná.

Souhrn

Práce pojednává o vlastních a cizích zkušenostech o čištění odpadních vod klihárenského průmyslu, které byly sebrány autorem jednak z údajů o technických provozních zkušenostech spolupracovníků, z výsledků pokusných prací provedených v laboratořích a konečně z výsledků literární rešerše v odborném písemnictví domácím i cizojazyčném.

Materiál takto získaný sestavil autor v přehledné pojednání, které tvoří základ pro budoucí plánování výzkumů v tomto oboru. Celý obsah jest rozdělen na šest kapitol.

I. Přehled výroby klihu a želatiny z kůže, kostí i jiných surovin jest podán tak, aby bylo zdůrazněno, v kterých oddílech výrobních vznikají dílčí odpadní vody, jejichž smíšením vznikne úhrnná odpadní voda, která z klihárny odtéká hlavním sběračem.

II. Množství celkové vody potřebné na výrobu klihu jest udáváno velmi různě. U nás bylo změřeno přesně spolupracovníky a nalezeno, že na 1 kg kožního klihu spotřebuje se asi 660 l, na 1 kg kostního klihu 250—750 l, na 1 kg želatiny asi 1000 l vody. Množství vody odpadní však není stejné — někdy je menší, při zpracování mokré klihovky je větší. Probírají se důvody různé spotřeby vody v různých zemích a při výrobě různých druhů výrobků.

III. Průměrné složení celkové odpadní vody za pracovní den bylo stanoveno a porovnáno s prům. složením odpadních vod z koželužen, které jsou jim nejbližší a o nichž autor uveřejnil obsáhlou studii. Klihárenské odpadní vody jsou méně koncentrované, bílkovité látky v nich jsou méně chemicky změněné a proto jsou teoreticky lépe přístupné čištění nežli vody koželužské. Sedimentací odstraní se z nich nerozpustné organické látky skoro kvantitativně. Specifické jedy anorganické i půdní, které bývají závadou při čištění koželužských vod, na př. soli chromu, sirníky, sloučeniny arsenu, třísloviny atd. se v klihárenských odpadních vodách nevyskytují. Kal z klihárenských vod je pro hnojení bez úpravy vhodný. Biologické ztrávení kalů v půdě probíhá dobře.

IV. Dočišťování odkalených klihárenských vod *čiřením* chemickými přísadami nelze z analogie s koželužskými vodami považovati za vhodnou methodu. Koloidání hlinky, práškové uhlí, uhličitan vápenatý, hydroxyd hlinitý i železitý urychlují velmi odlučování kalových látek z těchto vod, ale množství *rozpustných* organických látek se čiřením nezmenšuje. Biologické způsoby dočišťování jsou teoreticky vhodné, neúspěch dosavadních pokusů jest způsoben kolísáním složení odpadní úhrnné vody během pracovního cyklu, hlavně tím, že se v odtoku několikrát denně vystřídá reakce silně alkalická a kyselá. Tím se ovšem znemožní funkce každého biologického čistícího systému. Bylo by třeba všechny dílčí odpady za celý den promísit, aby na biologická tělesa přicházela plynule voda stejnoměrného složení a reakce.

V. V posledním díle uvažuje autor o možnostech, jak zneškodniti ale i současně zužitkovati *dílčí odpady* z jednotlivých výrobních oddělení dříve, nežli se smíšením s ostatními stanou nezužitkovatelnou směsí rozložených látek. Popisuje jednotlivé odpady, udává jejich složení a uvažuje o možnostech regenerace jejich součástí.

VI. Bibliografie o projednávané otázce uvádí 94 citátů ze světových literatur, sestavených chronologicky.

Kapitola VI

Bibliografie

(Seřazeno chronologicky)

1. Chevallier A., *Gewinnung des phosphorsauren Kalkes aus dem zur Knochenleim-Fabrikation benutzten Sauerwasser.* Journal de Chimie médicale *5*, 595 (1856); ref. Dingler's Polyt. J. *141*, 467 (1856). Popis výroby fosforečnanu vápenatého z kyselého odpadu kostní klihárny.
2. Mulder L., *Ueber den phosphorsaueren Kalk, welcher als Niederschlag in den Knochenleim Fabriken zu Amsterdamm gewonnen und als Düngungsmittel verkauft wird.* De Boeren-Gondmijn (Zeitschrift für den Niederländischen Landbau in seinem ganzen Umfange), No. 7 (1856); ref. podle Dingler's Polyt. J. *144*, 140 (1857).
3. Wagner J. R., Jahresbericht über die Fortschritte der chemischen Technologie für Fabrikanten, Chemiker, Pharmaceuten und Cameralisten *2*, 356 (1856). Získávání fosforečnanu vápenatého z kyselých odpadních vod podle A. Chevalliera.
4. Gentele J. G., *Ueber die Fabrikation des Phosphors, des Knochenleims und des Salmiaks.* Dingler's Polyt. J. *144*, 190 (1857).
5. Wagner J. R., Jahresbericht über die Fortschritte der chemischen Technologie für Fabrikanten, Chemiker, Pharmaceuten und Cameralisten *3*, 111 (1857). V oddílu „Phosphor" popisuje získávání fosforečnanu vápenatého z odpadních lázní po maceraci kostí.
6. Freycinet Ch. de, *Über die in England angewendeten Mittel zur Beseitigung oder Minderung des für die Gesundheit nachtheiligen Einflusse einzelner Fabriken und Gewerbe.* Annales des mines 1864; překlad ve „Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen" 1864, 153; ref. podle Dingler's Polyt. J. *174* 426 (1865).
7. Wehle J., *Zur Bereitung des Knochenleimes.* Kohlrausch's Organ für Rübenzucker 1874, 750; ref. Dingler's Polyt. J. 284 (1875).
8. Nessler J., *Ueber Dünger, welche als Nebenprodukte bei Leimfabriken und Gerbereien erhalten werden.* Biedermann's Ztrbl. für Agrikulturchemie *9*, 89 (1876). Probírá odpadní produkty z kliháren a upozorňuje na různé okolnosti při používání fosforečnanu vápenatého jako hnojiva ve formě louhu.
9. Wagner R., Jahresbericht über die Leistungen der chem. Technologie mit besonderer Berücksichtigung der Gewerbetechnik, 1075 (1876). Uvádí výrobní postup v amerických továrnách na klih a zpracování odpadů.
10. Valenta E., *Die Klebe und Verdickungsmittel*, Kassel 1884.
11. Annonym, *Zur Abwasserfrage.* Jahresbericht der Kais. Preussischen Gewerberäthe für 1889; ref. Z für angewandte Chemie 502 (1890). Čištění odpadních vod průmyslových. Klihárně doporučeno, aby odpadní vody bohaté na vápno zpracovala na kompost.
12. Charpentier P., *Gelatines et colles.* Encyclopédie Chimique par M. Fremy, Paris 1890.
13. Lehmann K. B., *Verunreinigung der Saale bei Hof*, 1895, 156. Statě o koželužských a kliháreneských odpadních vodách.
14. Friedberg V. W., *Die Verwertung der Knochen auf chemischem Wege*, Wien-Leipzig 1901.
15. Malepeyre-Bertran, *Nouveau Manuel Complet de la Fabrication des Colles*, Paris 1901.
16. Friedberg V. W., *Fabrikation der Knochenkohle und des Tieröles*, Wien-Leipzig 1906.
17. Breuer C., *Kitte und Klebstoffe*, Hannover 1907.
18. Cambon V., *Fabrication des Colles animales*, Paris 1907.
19. Barbour F. A., *The Disposal of Manufactural Wastes. Separately and in Conjuction with normal Domestic Sewage.* J. Eng. Soc. Penn. *1*, 435 (1909); ref. Wasser und Abwasser 345 (1909—1910).
20. Barbour F. A., *The Disposal of Manufactural Wastes.* Eng. Rec. *59*, 823 (1909); ref. Wasser und Abwasser 348 (1909—1910).

21. Delaite J., *La Pollution de nos Rivières.* Bull. Soc. Roy. de Médecine publique et de Topographie médicale en Belgique, *27*, díl I (1909); ref. Wasser und Abwasser 82 (1910—1911). Mezi odpadní vody hnilobné zařazuje autor odpadní vody kliháreнské a uvádí jejich vlastnosti.
22. Fowler G. J., Arden E., *Gewerbliches Abwasser.* International Congress of Applied Chemistry, London, May 1909; Surveyor *35*, 687 (1909); ref. Wasser und Abwasser 260 (1909—1910). Odpadní vody průmyslové rozděluje podle obsahu škodlivých látek do 5 tříd. Mezi látky hnilobné, do II. třídy zařazuje odpadní vody kliháreнské.
23. Goltz, *Die Fleischvernichtungs und Verwertungsanstalt der Stadt Berlin in Rudnitz bei Bernau in M.* Deutsche Vierteljahrsschrift für öff. Gesundheitspflege 553 (1909); ref. Wasser und Abwasser 131 (1910—1911). Získání klihoviny z odpadních vod berlínské kafilerie.
24. Hederich, *Neue Verfahren zur Reinigung von Abwasser.* (Klärverfahren Harm.) Z. Gewerbehygiene, Unfallverhütung *14*, 272 (1909); ref. Wasser und Abwasser 252 (1910—1911). Čistící způsob „Harm" hodí se zvláště pro odpadní vody obsahující bílkoviny mimo jiných látek. Srážecím prostředkem jsou kyselé křemičitany a vápno.
25. Metzger H., *Gewerbliche Abwässer.* Z. f. Polizei- und Verwaltungbeamte *27*, (1909), Sonderbeilage: Technische Gemeindeauflagen, bearbeitet von H. Metzger; ref. Wasser und Abwasser 557 (1909—1910). Pojednání o poměrech při čištění odpadních vod průmyslových v Německu.
26. Lehner S., *Die Klebe und Klebemittel*, Wien-Leipzig 1909.
27. Schiele A., *Abwasserbeseitigung von Gewerben und gewerbereichen Städten unter hauptsächlicher Berücksichtigung Englands.* Mitteilung aus der Königl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung zu Berlin 456 (1909).
28. Rohland, *Das Verhalten des Zements gegen Flüssigkeiten und Metalle.* Z. der Oesterr. Ing. und Arch. Vereins 191 (1909); ref. Wasser und Abwasser 429 (1909). Vliv odpadních vod kliháreнských na cement.
29. Braun, *Desinfektion von Abwässer.* Z. Medicinalbeamte, seš. 23 (1910).
30. Federschmidt, *Das Fischsterben im Oberlaufe der fränkischen Rezat.* Deutsche Vierteljahrschrift für öff. Gesundheitspflege 477 (1910); ref. Wasser und Abwasser 355 (1910—1911). Znečištění řeky Rezat odpadními vodami kliháreнskými z obce Lehberg. Příčinou hynutí ryb bylo uvádění znečištěných odpadních vod kliháreнských do řeky. Při výrobě používá se 1%-ní kyseliny siřičité.
31. Guth, *Erwiderung auf die Arbeit von Rohland: Über ein neues Reinigungsverfahren von Fabrik- und städtischen Abwässern durch Kolloidstoffe der Tone.* Gesundheitsingenieur 932 (1910).
32. König J., *Neuere Erfahrungen über die Behandlung und Beseitigung der gewerblichen Abwässer.* Deutsche Vierteljahrzeitschrift für öff. Gesundheitspflege 111 (1910); ref. Wasser und Abwasser 1911, 387 (1911). Podle druhu organických látek zařazuje odpadní vody do 4 skupin: odpadní vody kliháreнské patří mezi odpadní vody s vysokým obsahem látek organických, dusíkatých.
33. Rohland, *Ueber ein neues Reinigungsverfahren von Fabrik- und städtischen Abwässern durch Kolloidstoffe der Tone.* Gesundheitsingenieur 932 (1910).
34. Westone R. Sp., *Disposal Methods for manufactural Wastes.* Eng. Record 233 (1910); ref. Wasser und Abwasser 533 (1910—1911). Přehled vývoje čištění odpadních vod průmyslových v Americe. Uvedeny způsoby na čištění odpadních vod kliháreнských.
35. Andés L. E., *Verarbeitung des Hornes, Elfenbeins, Schildspatts, der Knochen und Perlmutter*, Wien 1911.
36. König J., *Neuere Erfahrungen über die Behandlung und Beseitigung der gewerblichen Abwasser*, Berlin 1911.
37. Cohnhein O., *Chemie der Eiweisskörper*, Braunschweig 1911.
38. Tillmanns J., *Wasserreinigung und Abwässerbeseitigung*, Halle a. S. 1912.
39. Haupt H., *Die Beseitigung der Industriewässer und die Untersuchung der Klär-Anlage-Abflüsse.* Z. für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel *26*, 138 (1913); Z. für die ges. Wasserwirtschaft 213 (1913); ref. Wasser und Abwasser 406 (1914).
40. Unna P. G., *Biochemie der Haut*, Jena 1913.
41. Wilson I. A., Maclean H., Calvert H. T., *A Text Book on Trade Waste Waters, their nature and disposal*, London 1913; ref. Wasser und Abwasser 388 (1915). Odpadní vody kliháreнského průmyslu a jejich vliv na znečišťování řek v Anglii.

42. Fischer F., *Das Wasser, seine Verwendung, Untersuchung und Beurtheilung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer*, Leipzig 1914.
43. Klut, Hartwig, *Die Reinigung gewerblicher Abwässer*. Naturwissenschaften 415, 444 (1914); ref. Wasser und Abwasser 385 (1915). Čištění odpadních vod kliháreneských zavlažováním.
44. Pritzkov A., *Die gewerblichen Abwässer und ihre Reinigung unter Berücksichtigung der ableitung in die öffentlichen Gewässer*. Weyls Handbuch der Hygiene-Lipsko 1914, str. 369. Ref. Wasser u. Abwasser 1915, str. 97.
Odpadní vody kliháreneské zařazuje do II. třídy podle znečištění a škodlivosti.
45. Gärtner A., *Die Hygiene des Wassers*, Braunschweig 1915.
46. Tillmans J., *Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser*, Halle 1915.
47. Batěk A., Ein Beitrag zum Studium der Abwässer aus Leim- und Kunstdüngerfabriken. Chem. Ztg. 1916, str. 313. Ref. Wasser und Abwasser 1918, str. 40.
Návrh na čištění odpadních vod kliháreneských zavlažováním s předcházejícím čiřením a biologickým čištěním.
48. Hlavinka V., *Čištění odpadních vod z průmyslových závodů*. Průmyslový věstník 1918. č. 5.
49. Bergmann E., *Gelatine und Leim* v Ullmanově *Enzyklopedie der technischen chemie*, 1919. sv. VI.
50. Klut H., *Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle*, Berlin 1922.
51. Thielle A. L., *Die Fabrikation von Leim und Gelatine*, Leipzig 1922.
52. Alexander J., *Glue and Gelatin*, New York 1923.
53. Cambon V., *La Fabrication des Colles et Gelatines*, Paris 1923.
54. Kissling R., Leim und Gelatine, Stuttgart 1923.
55. Shepard S. E., *Gelatin in Photography*, Rochester 1923.
56. Loeb J., *Die Eiweisskörper*, Berlin 1924.
57. Dawidovsky, *Leim und Gelatinefabrikation*, Wien 1925.
58. Kestner O., *Chemie der Eiweisskörper*, Braunschweig 1925.
59. Smit J., *De hedendagsche stand van het vraagstuk der zuivering van heushougelijk en industrieel afvalwater*. (Der heutige Stand der Reinigungsfrage häuslicher und gewerblicher Abwässer), Rotterdamm 1925. Ref. Wasser und Abwasser 142 (1926).
Čištění odpadních vod městských i průmyslových všeho druhu. Průmyslové odpadní vody řazeny do 3 skupin. Do 2. skupiny patří odpadní vody kliháreneské.
60. Eismann O., *Leimhandelsbezeichnung und Normalisierung*. Farbenzeitung 1707(1926).
61. Keghel M. De, *Fabrication des Colles*, Paris 1926.
62. Pritzkow A., *Die gewerblichen Abwässer und ihre Reinigung*. Zvláštní otisk z Herzog: Chem. Technologie der organischen Verbindungen, Heidelberg 1927; ref. Wasser und Abwasser 58 (1928).
Čištění odpadních vod kliháreneských.
63. Sauer E., *Leim und Gelatine* v knize: Liesegang, *Kolloidchemische Technologie*, Dresden 1927.
64. Ullmann F., *Abwasser* v knize: *Enzyklopedie der technischen Chemie I*, Berlin—Wien 1928, 90.
65. Smith P. J., *Glue and Gelatine*, London 1929.
66. American Institute of Chemical Engineers: „Transaction" *27*, 1931; ref. Wasser und Abwasser 151 (1933).
Zneškodnění odpadních vod a hmot různých průmyslových podniků; jsou uvedeny i kliháreny.
67. Virnik, Talancev, Epstein, *Proizvodstvo kleja i želatiny*, Moskva—Leningrad 1931.
68. Liesegang R., *Kolloidchemische Technologie*, Dresden 1932.
69. Bechhold H., Heymann E., *Spezielle Reinigungsverfahren für Leim und Gelatine* v knize Gerngross—Goebel, *Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation*, Dresden—Leipzig 1933, 282.
70. Gerngross O., Goebel E., *Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation*, Dresden—Leipzig 1933.
71. Gerngross O., *Gelatine, Leime, Klebstoffe*, 1933.
72. Hadert H., *Gelatine, Leime, Klebstoffe*, 1933.
73. Jonas R., *Zusammenstellung der einschlägigen deutschen Patente* v knize Gerngross—Goebel, *Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation*, Leipzig 1933, 489.

74. Nietsche P., *Klärung von Abwässer mit kolloidgelösten faulfähigen organischen Stoffen.*
Gesundheitsingenieur *56*, 21 (1933); ref. Wasser und Abwasser 154 (1933).
75. Sauer E., *Knochenleim* v knize Gerngross—Goebel, *Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation*, Dresden—Leipzig 1933, 171.
76. Steffens W., *Wasserreinigung und Abwasserreinigung*, v knize Gerngross—Goebel, *Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation*, Dresden—Leipzig 1933, 404 n.
Popis usazovacích jam na čištění odpadních vod klihárenských, jejich čiření přídavkem chemikálií, biologické čištění.
77. Stiepel E., Gerngross O., *Lederleim, die Gewinnung von Leim aus Leder-abfällen* v knize Gerngross—Goebel, *Die Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation*, Dresden—Leipzig 1933, 213.
78. Stiepel C., *Die Gewinnung der Fette und anderer Nebenprodukte in den Lederindustrie* v knize Gerngross—Goebel, *Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation*, Dresden—Leipzig 1933, 196.
79. Thiele L. A., *Gelatine-Abwasserbeseitigung* v knize Gerngross—Goebel, *Chemie und Technologie der Leim- und Gelatinefabrikation*, Dresden—Leipzig 1933, 107.
Návrh na čištění odpadních pracích vod z výroby želatiny, a získávání uhličitanu vápenatého.
80. Langbein F., *Beseitigung industrieller und gewerblichen Abwässer.*
Z. des Vereins Deutscher Ingenieure, No 51, 1480 (1934); ref. Wasser und Abwasser 60 (1935).
81. Storiie W., *The Kitchener sewage treatment plant, its design, construction and operation.*
Sewage Works J. 7, 82 (1935); ref. Wasser und Abwasser 116 (1935).
82. Grevemeyer M., *Die gewerbliche Wasser- und Abwasserfrage und die landwirtschaftliche Abwasserverwertung.*
Wasserkraft und Wasserwirtschaft *31*, 149 (1936); ref. Wasser und Abwasser 311 (1936).
Vzhledem k velkému obsahu živin pro orné půdy a louky v odpadních vodách klihárenských doporučuje se odpadní vody klihárenské hospodářsky využíti, a to zavlažováním půdy.
83. BIOS fin. Rep. 1212 (1946), A. G. Scheidemandel-Werke dodávala neodchromované zbytky po extrakci chromových postružin jako hnojivo do Kanady.
Popis úpravy tohto hnojiva.
84. Halámek F., *Úvod do nauky o čištění odpadních vod*, Brno 1947.
85. Boldyrev E., *Proizvodstvennyje stočnyje vody*, Moskva 1948.
86. Konovova R. T., *Proizvodstvennyje stočnyje vody*, Moskva 1948.
87. Rudolfs et al., *Critical review of the literature of 1947 on sewage and waste treatment and stream pollution*, Sewage Works Journal 224 (1948).
88. Byčichin A., Halámek C., Hlaváček K., *Studie o odpadních vodách koželužských III* (odpadní vody z výroby klihu a želatiny).
Technická hlídka kožel. 321 (1949).
89. Rudolfs et al., *Critical review of the literature of 1948 on sewage and waste treatment and stream pollution.* Sewage Works J. 228 (1949).
90. Spitzer M., *Technologie klihů a gelatin*, Praha 1952.
91. Kubelka V., *Nové směry v čištění odpadních vod se zřetelem k průmyslu koželužskému*, Voda (1952).
92. Kubelka V., *Odpadní vody průmyslu koželužského*, Praha 1953.
93. Kubelka V., *Koželužství I*, kap. III, Praha.

Došlo do redakcie 25. III. 1953

СТОЧНЫЕ ВОДЫ КЛЕЕВАРЕННЫХ ЗАВОДОВ

ВАЦЛАВ КУБЕЛКА

Словацкое высшее техническое учебное заведение в Братиславе

Выводы

В статье рассмотрены собственные и чужие опыты с очисткой сточных вод клееваренной промышленности, которые были автором собраны по сведениям техни-

ческих производственных опытов его сотрудников, по результатам экспериментальных лабораторных работ и по результатам, приведенным в отечественной и иностранной литературе.

Таким образом полученный материал автор составил в наглядную статью, которая является основой для создания будущего плана исследований в этой области. Статья разделена в шесть глав.

1. Перечень производства клея и желатины из кожи, костей и другого сырья, дан таким образом, чтобы подчеркивать, в которых отделах производства возникают частичные сточные воды, смешением которых получается общая сточная вода, которая стекает из клееваренного завода главной отводной канавой.

2. Количество всей воды нужной для производства клея дано весьма разнообразно. Сотрудники измерили его точно. Определено, что для производства 1 кг. кожаного клея нужно приблизительно 660 кг. для 1 кг. костного клея — 250-750 л, для 1 кг. желатины приблизительно 1 000 л воды. Количество сточной воды однако не одинаково — иногда является меньшим, при обработке мокрого сырья оно большее. Рассмотрены причины разного израсходования воды в разных краях и при производстве разных сортов изделий.

3. Определен средний состав всей сточной воды в течение трудового дня и сопоставлен с средним составом сточных вод из кожевенных заводов, которые им очень близки и о которых автор опубликовал обширную работу. Клееваренные сточные воды являются менее концентрированными, белковые вещества в них химически менее изменены и поэтому они теоретически лучше подвергаются очистке, чем кожевенные сточные воды. Нерастворимые органические вещества устраняются из них седиментацией почти полностью. Специфические яды неорганические и яды из почвы, которые обыкновенно препятствуют очистке кожевенных вод, например соли хрома, сульфиды, соединения мышьяка, дубильные вещества и т. д., в клееваренных сточных водах не находятся. Грязь из сточных вод клееваренных заводов является удобной для удобрения. Биологическое переваривание грязей в почве происходит хорошо.

4. Добавочную очистку клееваренных вод избавленных грязи, исполненную химическими добавками, нельзя считать удобной. Коллоидные глинки, порошкообразный уголь, углекислый кальций, гидроокись алюминия и гидроокись железа значительно ускоряют выделение грязевых веществ из этих вод, но количество растворимых органических соединений таковой очисткой не уменьшается. Биологические способы добавочной очистки суть теоретически подходящие. Неуспех существующих опытов вызван колебанием состава общей сточной воды в течение рабочего цикла, именно тем, что в отводе несколько раз в сутки сменяется щелочная реакция кислой реакцией. Автор показывает такие большие колебания на основании собственных измерений. Вследствие того конечно, прекращена функция всякой биологической очистной системы. Являлось бы нужным все частичные сточные воды в течение дня перемешать, чтобы на биологические тела приходила непрерывно вода равномерного состава и реакции.

5. В последней части автор рассматривает возможности обезвреживания и одновременного использования частичных сточных вод из отдельных цехов раньше, чем они смешением с другими водами станут не используемой смесью разложенных веществ. Описаны отдельные сточные воды, дан их состав и рассмотрены возможности регенерации их составных частей.

6. Автор составил подробную библиографию о рассмотренном вопросе, он приводит 105 хронологически устроенных цитат из мировой литературы.

Получено в редакции 12-го марта 1953 г.

DIE ABFALLWÄSSER DER LEIMFABRIKATION

VÁCLAV KUBELKA
Slowakische Technische Hochschule in Bratislava

Die Arbeit berichtet über die eigenen und fremden Erfahrungen mit der Reinigung von Abfallwässern der Leimindustrie, die aus der Betriebspraxis von Mitarbeitern, aus den Ergebnissen von Laboratoriumsarbeiten und aus der Literatur gesammelt wurden. Der Inhalt besteht aus sechs Kapiteln.

1. Die Übersicht der Herstellung von Leim und Gelatine aus Leimleder, Knochen und anderen Rohstoffen wird mit Berücksichtigung der dabei produzierten geschildert Abwässer

2. Die Menge des totalen zur Leimerzeugung benötigten Wassers wird verschiedenartig angegeben. Von unseren Mitarbeitern ist festgestellt worden, dass auf 1 kg Hautleim ungefähr 660 l, auf 1 kg Knochenleim 250—750 l, auf 1 kg Gelatine ungefähr 1000 l Wasser gebraucht werden. Die Menge des Abfallwassers gleicht jedoch nicht immer der Menge des verbrauchten Wassers. Es werden die Gründe des abweichenden Wasserverbrauches in den verschiedenen Ländern und bei der Erzeugung von verschiedenen Artikeln erörtert.

3. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Gesamtabfallwassers während eines Arbeitstages wurde ermittelt und mit der Zusammensetzung der Abfallwässer aus den Ledergerbereien verglichen, welche vom Autor einer ausführlichen Studie unterworfen würden Die Leimabfallwässer sind weniger konzentriert, die Eiweisstoffe sind chemisch weniger verändert und deshalb theoretisch einer biologischen Reinigung besser zugänglich. Durch Sedimentation werden die unlöslichen organischen Substanzen beinahe quantitativ entfernt. Spezifische anorganische Gifte z. B. Chromsalze, Sulfide, Arsenverbindungen und Gerbstoffe, die bei der Reinigung von Gerbereiabwässern hindernd wirken, kommen in den Leimabwässern nicht vor. Der Schlamm aus den Leimabwässern ist ohne vorherige Behandlung zur Düngung geeignet, wobei die biologische Verzehrung desselben im Boden gut verläuft.

4. Die Endreinigung der entschlammten Leimabwässer durch chemische Klärmittel kann nicht als geeigenete Methode betrachtet werden. Kolloidale Tonerden, Pulverkohle, Kalziumkarbonat, Aluminiumhydroxyd und Eisenhydroxyd beschleunigen bedeutend die Abscheidung der Schlammstoffe aus diesen Wässern, aber die Menge der *löslichen* organischen Substanzen wird durch die Klärung nicht verringert. Die biologischen Methoden der Endreinigung sind theoretisch geeignet, der Misserfolg der bisherigen Versuche ist durch das Schwanken der Zusammensetzung des Gesamtabfallwassers während des Arbeitscyklus verursacht. Besonders ungüstig ist die einigemal täglich wechselnde stark alkalische und saure Reaktion. Es wäre daher notwendig alle Teilabfälle eines Arbeitstages durchzumischen, damit den biologischen Körpern laufend Wasser gleichmässiger Zusammensetzung und Reaktion zugeführt wird.

5. Im letzten Teil erwägt der Autor die Möglichkeiten der Unschädlichmachung unter gleichzeitiger Ausnützung der *Teilabfälle* aus den einzelnen Erzeugungsstadien, bevor durch Vermischen mit anderen Abfällen ein unlösbares Gemisch zersetzter Subtanzen entsteht und behandelt die Möglichkeiten der Regeneration einzelner Teilabfälle.

6. Bibliographie über die behandelten Fragen führt 94 chronologisch zusammengestellte Zitate aus der Weltliteratur an.

In die Redaktion eingelangt den 12. III. 1953