SEPARACE FOSFORU ZE SPLAŠKOVÝCH A PRŮMYSLOVÝCH ODPADNÍCH VOD

Bc. Tomáš Fuka, Ing. Tomáš Fuka CSc., Bc. Lukáš Fuka, Ing. Eva Sýkorová, Prof. Ing. Jiří Wanner, DrSc.

Fosfor patří společně s dusíkem mezi biogenní prvky, které jsou sledovány v odpadních a povrchových vodách především z hlediska jejich eutrofizace, kdy nárůst koncentrace těchto prvků vyvolává nadměrný rozvoj fytoplanktonu a známé problémy s tzv. vodním květem. Nadměrný rozvoj řas a sinic v letním období pak značně snižuje využitelnost takto postižených vod, pro vodárenské, rekreační účely a průmyslové účely.

Formy výskytu fosforu jsou různé, z přírodních zdrojů a zemědělského znečištění se jedná nejčastěji o ortofosfáty (soli kyseliny fosforečné) a případně o organicky vázaný fosfor. V průmyslových odpadních vodách se pak ještě vyskytují polyfosfáty, které hydrolýzou přechází poměrně snadno na ortofosforečnany. Významným zdrojem fosforu jsou i odpadní vody s obsahem pracích prostředků například z průmyslových prádelen či praček v domácnostech. Z dalších průmyslových odvětví je to pak oblast povrchových úprav kovů a plastů, energetika, strojírenský a potravinářský průmysl. I přes značnou snahu legislativců nedochází k výraznému snížení koncentrace fosforečnanů v odpadních vodách, jak se ukazuje nezanedbatelným zdrojem fosforu jsou myčky, tedy čisticí prostředky využívané v myčkách na nádobí. Obecně lze dělit zdroje fosforu na bodové (odtok z galvanovny, biologické čistírny a mnohé další) a plošné (především zemědělství).

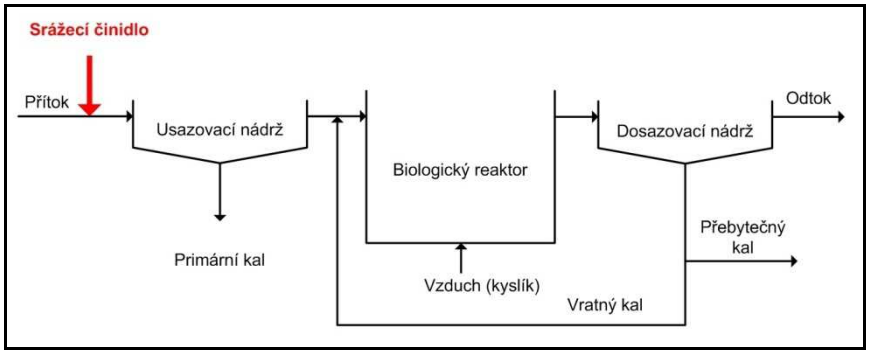
Do povrchových vod se fosfor dostává z přírodních zdrojů, ale především z odpadních vod a zemědělské činnosti. Z odpadních vod jsou největším zdrojem fosforu vody splaškové (1 EO vyprodukuje 1,5 g fosforu za den, dalších 1,5 až 2 g za den pochází z pracích a čisticích prostředků), kde se pohybují koncentrace fosforu v rozmezí 2 - 10 mg/l v surové odpadní vodě a po biologickém čištění pak 1 – 3 mg/l, bez dočištění. V případě dočištění srážením se pak hodnoty výrazně snižují pod 1 mg/l fosforu. U průmyslových odpadních vod pak záleží především na obsahu dalších znečišťujících složek a formy výskytu fosforu, kdy se obsah fosforu pohybuje ve vyčištěných vodách řádově v jednotkách až desítkách mg/l, pokud není používán způsob čištění zaměřený na jeho separaci.

K separaci fosforu z odpadních vod je nutno přistupovat nejen jako k nutnosti odstranění polutantu, ale rovněž i z hlediska celkových dostupných zásob tohoto prvku-nutrientu, kdy se předpokládá vyčerpání přírodních zdrojů fosforu v období roku 2050, čímž bude limitována především produkce potravin. Proto je třeba se již nyní orientovat na metody umožňující opětovné využití fosforu v materiálech vznikajících v procesu čištění těchto vod. Je nutné si uvědomit, že pouze díky využití zdrojů fosforu se lidstvo mohlo zaměřit na další činnosti než jen hledání potravy.

Pro snížení obsahu fosforu a jeho sloučenin v odpadních vodách se používají chemické a biologické čisticí postupy. Biologické postupy jsou založeny na využití specielních kmenů bakterií (tzv. poly-P bakterie), které mají schopnost zvýšené separace fosforu, kdy koncentrace fosforu dosahuje 9 až 10 % sušiny kalu oproti běžnému aktivovanému kalu, kde obsah fosforu dosahuje jen 1-2 % sušiny. Nevýhodou poly-P bakterií je však to, že v anaerobních podmínkách naakumulovaný fosfor opět uvolňují, k čemuž může docházet již za podmínek sedimentace v dosazovacích nádržích a při dalším zpracování kalů. Výhodou biologického postupu separace je, že nevnáší do zpracovávaných vod další balastní látky.

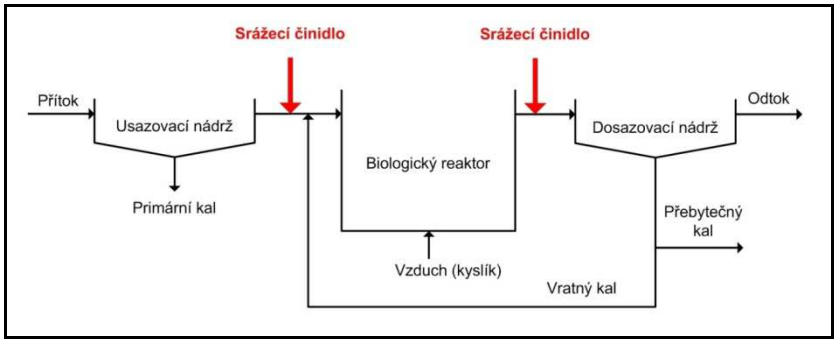
Z chemických postupů se nejčastěji používá proces srážení pomocí činidel na bázi železa, vápníku a hliníku. U těchto postupů je nutno opět zohlednit především složení odpadních vod, formy výskytu fosforu a možnosti realizace srážecího postupu. Srážení se používá jak pro zpracování průmyslových odpadních vod, kde nebývá zpravidla problém s realizací koagulačního reaktoru, tak jako dočišťovací proces v procesu biologického čištění splaškových vod. Vzhledem k velkým objemům zpracovávaných vod je nutno optimálně řešit vlastní provedení srážecího procesu, kde je výsledek závislý i na místě dávkování srážecího prostředku v technologii čištění, kde se používají nejčastěji následující čtyři varianty:

1. Primární srážení (Předřadné srážení), kdy je srážecí činidlo dávkováno přímo do nátoku surových splašků, kde část sraženiny je odseparována již v usazovací nádrži



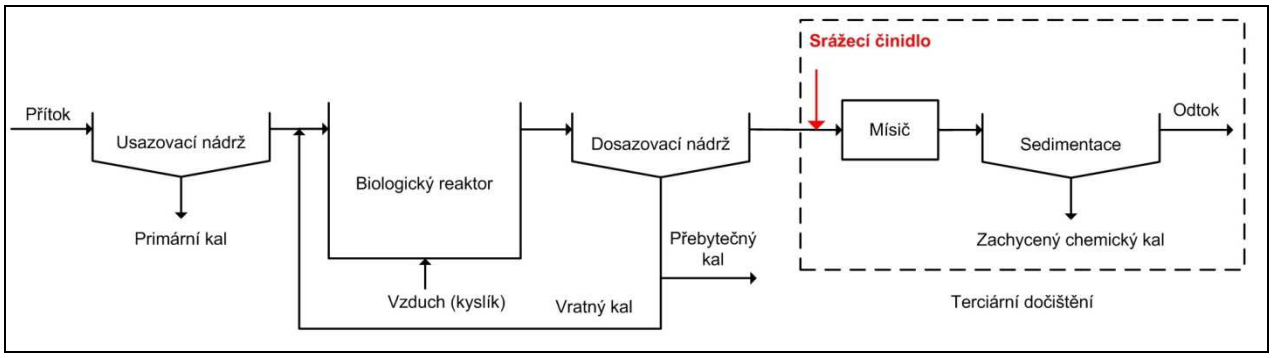
Obr. 1: Schéma srážení fosforu před usazovací nádrží

2. Sekundární srážení (Srážení po biologickém čištění, Simultánní srážení), kdy se srážecí činidlo dávkuje do reakční suspenze před aktivaci, či přímo před dosazovací nádrže.



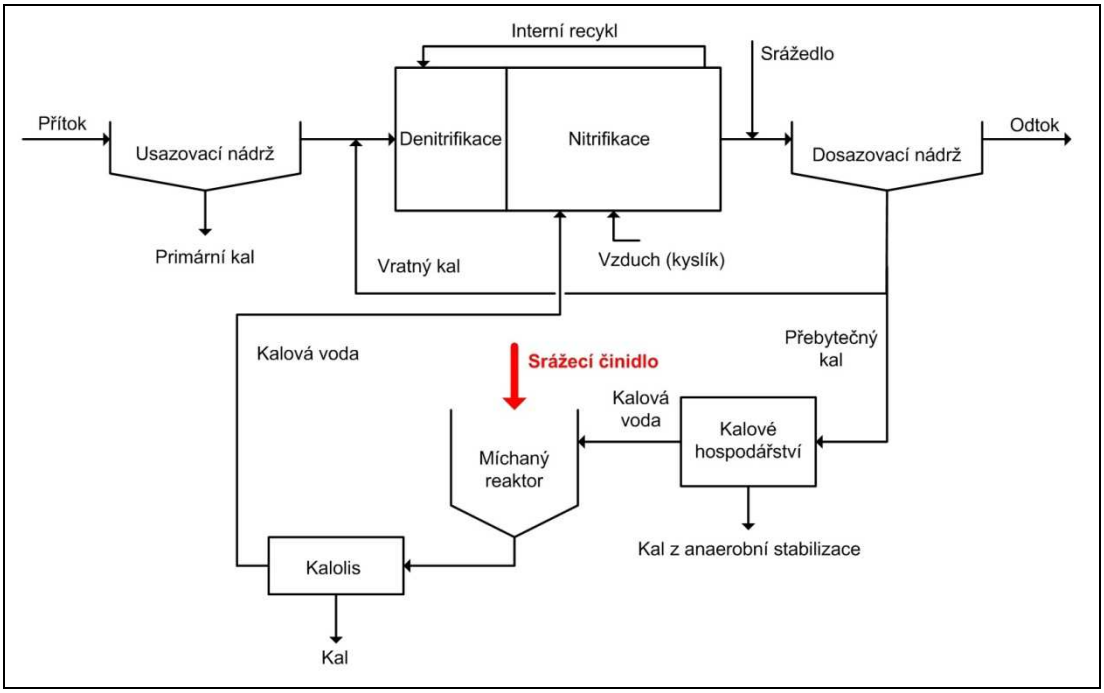
Obr. 2: Schéma srážení fosforu před dosazovací nádrží, případně před biologickým reaktorem

3. Terciární srážení, kdy se dávkuje srážecí činidlo až za dosazovací nádrže a pro provedení tohoto postupu je nutné mít rozsáhlé technické vybavení pro vedení procesu srážení a dále pro separaci vznikajících kalů. Tento způsob odstraňování fosforu již je řazen do tzv. postupů terciárního dočištění.



Obr. 3: Schéma srážení fosforu za dosazovací nádrží – Terciární dočištění

4. Srážení v kalové vodě, kdy se využívá zpracování poměrně koncentrovaného proudu vod s vysokým obsahem fosforu a separaci vzniklého kalu, je rovněž možno provést ve stávajícím zařízení.

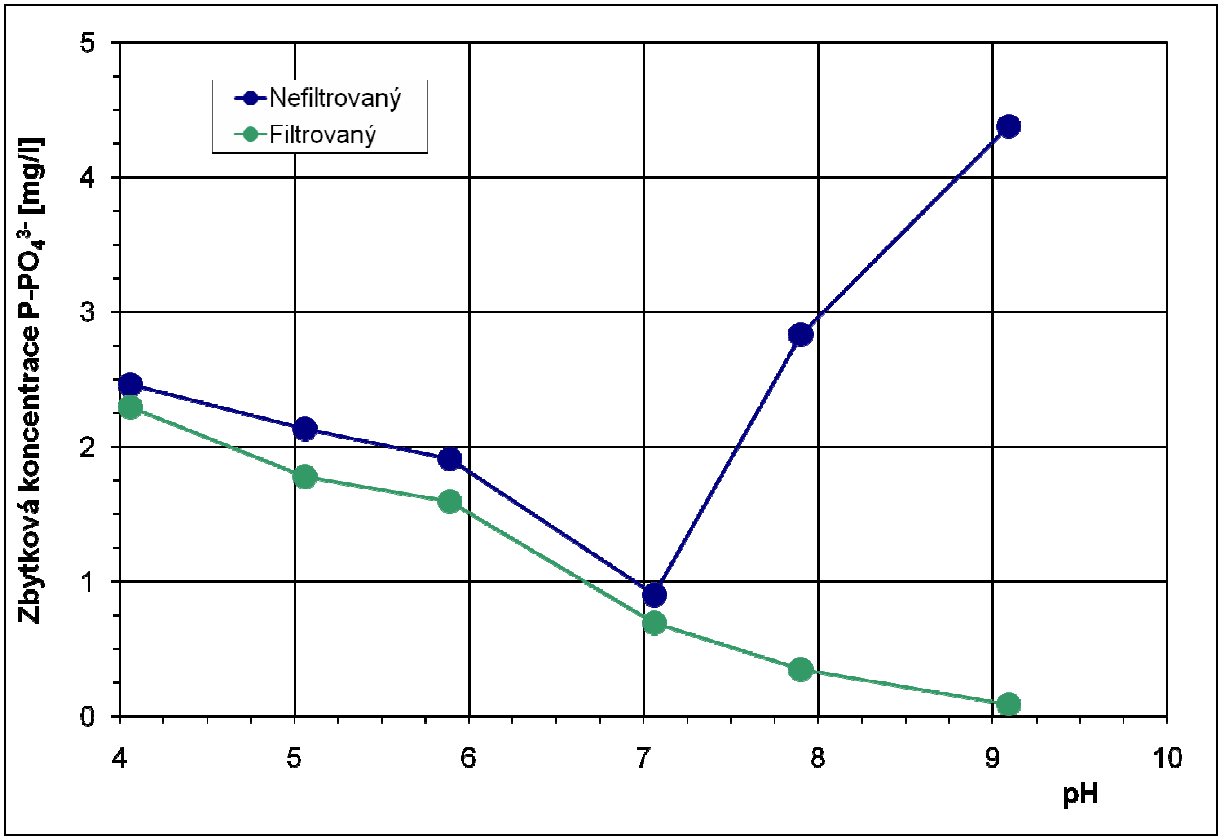


Obr. 4: Schéma srážení fosforu za kalové vody

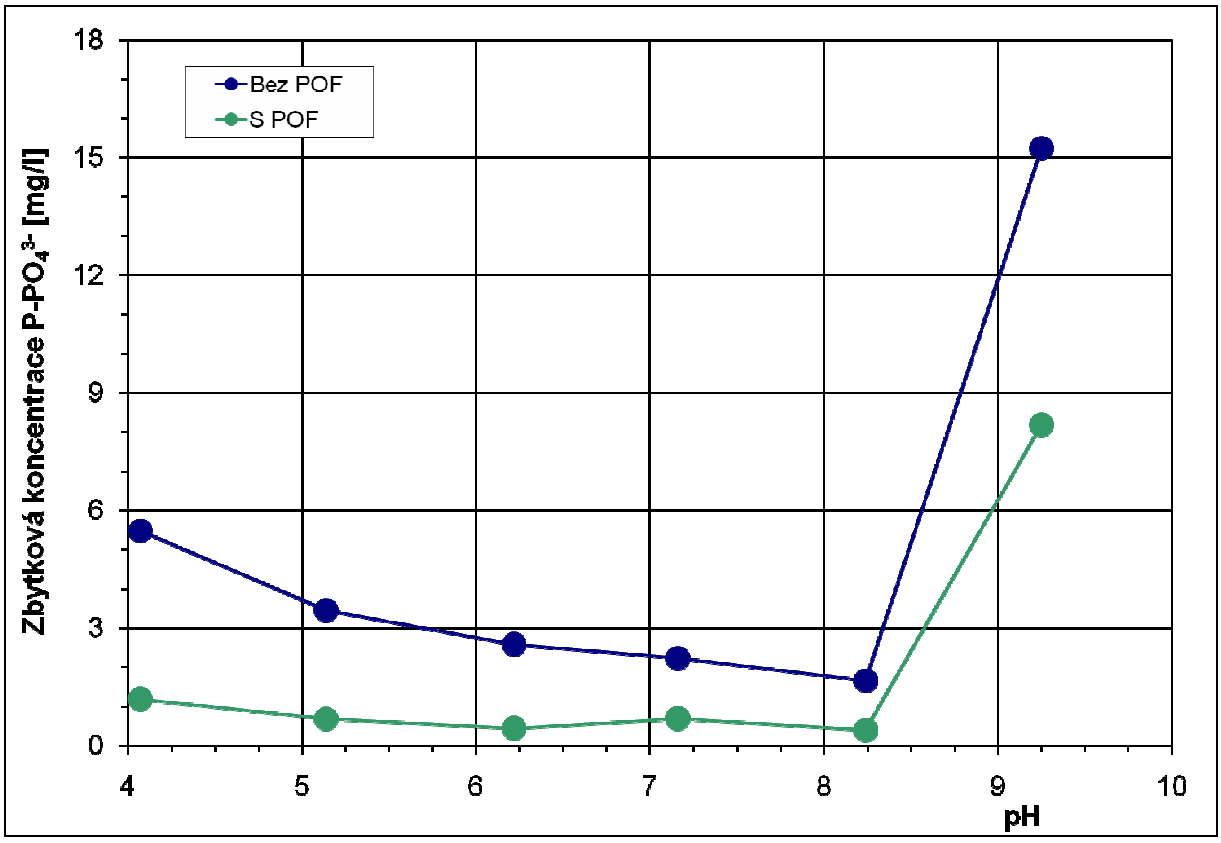
Ve všech výše uvedených případech chemického postupu srážení však hraje rozhodující úlohu hodnota pH a obsah iontů vápníku ve zpracovávané vodě. Pokud se nevezmou v úvahu tyto základní parametry, používají se mnohdy zbytečně vysoké dávky srážecích činidel. V případě srážení pomocí vápenatých iontů je vliv pH největší. Pokud se pohybuje pH v kyselé a slabě alkalické oblasti, jak bývá často mylně doporučováno, vzniká sraženina $CaHPO_4$, jejíž součin rozpustnosti je $5 \cdot 10^{-6}$, což odpovídá zbytkové koncentraci 530 mg/l. Při zvýšení pH na hodnotu nad 9,5 pak již vzniká $Ca_5(OH)(PO_4)_3$ – hydroxylapatit , jehož součin rozpustnosti odpovídá zbytkové koncentraci pod 3 mg/l fosforečnanů v litru (pod 1 mg/l P). Je tedy zřejmé, že v řadě případů dostačuje i pouhá úprava pH, za využití přítomných iontů vápníku, případně úprava pH vápenným mlékem.

Zpracování průmyslových odpadních vod je z tohoto hlediska bez větších komplikací, protože při běžné úpravě lze bez problémů zařadit krok vedoucí k separaci fosforu, který je obvykle přítomen ve formě ortofosforečnanů, případně polyfosfátů. I zde je však zapotřebí dodržovat veškeré zásady vedení procesu. Jejich nedodržení pak vede k výrazné neekonomičnosti procesu a s tím spojené neekonomičnosti.

Byla provedena řada testů s odpadními vodami z fosfátování, jednalo se o oplachové vody, byly testovány celkem dvě fosfátovací lázně označené P1 a P2. Odpadní vody z fosfátování P1 obsahovaly na vstupu cca 95 mg/l fosforečnanového fosforu, odpadní vody z lázně P2 obsahovaly na vstupu 230 mg/l fosforečnanového fosforu. S těmito odpadními vodami byl proveden srážecí test. Do odpadních vod byl nadávkován roztok síranu železitého o koncentraci 40%, aby molární poměr Fe/P byl vždy 1,5. Dávka srážedla byla v případě P1 1,2 l/m^3 a v případě odpadních vod z P2 2,9 l/m^3. Následně byly odpadní vody alkalizovány, tak aby hodnota pH 4; 5; 6; 7; 8 a 9 ± 0,25 pomocí hydroxidu sodného. V odebraných roztocích byla stanovena zbytková koncentrace fosforečnanového fosforu (stanovení fosforečnanového fosforu bylo provedeno dle ČSN EN ISO 6878). U lázně P1 nebylo zapotřebí přidávat roztok polyflokulantu (POF) a byl odebrán jak supernatant po sedimentaci tak filtrovaný roztok (450 nm). V případě lázně P2 byl odebrán zakalený supernatant po sedimentaci kalu a následně byl přidán roztoku POF tak, aby došlo k separaci veškerých viditelných vloček a vzniklý kal byl schopen strojního odvodnění. Závislost zbytkové koncentrace fosforečnanového fosforu na pH je znázorněna pro testované lázně P1 a P2 na obr. 5 a 6.



Obr. 5: Závislost zbytkové koncentrace fosforečnanového fosforu na pH, vstupní molární poměr Fe/P=1,5, odpadní voda P1



Obr. 6: Závislost zbytkové koncentrace fosforečnanového fosforu na pH, vstupní molární poměr Fe/P=1,5, odpadní voda P2

Z uvedených dat vyplývá (obr. 5), že u odpadních vod lázně P1 dochází k výraznému zvýšení koncentrace fosforečnanového fosforu, při překročení hodnoty pH 7 dochází k výraznému poklesu účinnosti separace vzniklé sraženiny. To dokládá i porovnání vzorku po sedimentaci a po filtraci. Lze tedy předpokládat, že koncentrace

fosforečnanového fosforu by výrazně klesla přídavkem POF. Z těchto dat vyplývá, že účinnost srážecího činidla výrazně roste s rostoucí hodnotou pH. Vliv vápenatých iontů, které byly v roztoku přítomné se výrazněji projevil od hodnoty pH 7, nadávkované srážecí činidlo již dostačovalo k odstranění fosforečnanového fosforu.

Na obr. 6 je závislost zbytkové koncentrace fosforečnanového fosforu na pH pro lázeň P2, je patrné, že i zde se uplatňuje obdobný efekt jako u lázně P1, a to tvorba malých nesedimentujících částic se zvyšující se hodnotou pH. Přídavkem vhodného POF je tento vliv dostatečně potlačen, filtrací nebyly získány výrazně odlišné hodnoty, z tohoto důvodu nejsou vyneseny do grafu. Zásadním rozdílem mezi lázněmi je hraniční hodnota pH. Od hodnoty pH 8 již dochází k rozpadu vloček a fosforečnany přechází zpět do roztoku a ani dávkou vhodného POF nelze tento rozpad kalů dostatečně potlačit. Vzniklé částice nebyly zachycovány filtrací (450 nm) z analytického pohledu se jedná o roztok.

Závěrem lze tedy říci, že i přes zdánlivou jednoduchost odstraňování fosforečnanového fosforu je nutné i zde dodržovat základní principy čištění odpadních vod. Proces čištění by měl být vždy optimalizovan tak, aby splňoval veškeré nároky na něj kladené. Z provedených experimentů je dále patrné, že přídavek vhodného polymerního činidla dokáže výrazným způsobem proces čištění intenzifikovat.

U biologických čistíren odpadních vod je hodnota pH velmi důležitým parametrem, zejména pro zapojení vápenatých iontů do procesu srážení. Hraniční hodnotou pH je hodnota pH 7, ted nikoli literárně uváděné hodnoty v kyselé oblasti.

POUŽITÁ LITERATURA:

HORÁKOVÁ, M., et al. *ANALYTIKA VODY*. 2. vydání. Praha : [s.n.], 2007. 350 s. ISBN 978-80-7080-520-6.

PITTER, P. *HYDROCHEMIE*. 4. vydání. PRAHA 10 : Vydavatelství VŠCHT, 2009. 592 s. ISBN 978-80-7080-701-9.

HASAL, P.; SCHREIBER, I.; ŠNITA, D. *CHEMICKÉ INŽENÝRSTVÍ I*. 2. vydání. Praha : [s.n.], 2007. 350 s. ISBN 978-80-7080-002-7.

VOHLÍDAL, J., et al. *CHEMICKÉ TABULKY*. 1. vydání. Praha : [s.n.], 1982. 336 s.

VOHLÍDAL, J.; JURÁK, A.; ŠTULÍK, K. *CHEMICKÉ A ANALYTICKÉ TABULKY*. 1. vydání. Praha : [s.n.], 1999. 652 s. ISBN 80-7169-855-5.

HÜBNER, P. *ÚPRAVA VODY V ENERGETICE*. 4. vydání. PRAHA: Vydavatelství VŠCHT, 2010. 304 s. ISBN 978-80-7080-746-0.

FUCHS P., GRÜNWALD A. A EFFENBERGER M. Československá Socialistická REPUBLIKA Patent, 203493. 1982-12-15.

Bindzar, J.; Janda, V.; Jeníček, P.; Růžičková, I.; Strnadová, N., *Základy úpravy a čištění vod*. Vydavatelství VŠCHT Praha: Praha, 2009; Vol. 1, p 251.

Malý, J.; HLAVÍNEK, P., *Čištění průmyslových odpadních vod*. Noel 2000: 1996.

Fuka, T., *Chemické metody čištění odpadních vod: zdroje a typy znečištění vod, výběr metod zpracování odpadních vod, konstrukční aspekty čistíren odpadních vod, nařízení vlády České republiky č. 171/1992 Sb*. KZT: 1997.

ČSN EN ISO 6878 . *Jakost vod - Stanovení fosforu - Spektrofotometrická metoda s molybdenanem amonným.* 1.2.2005. Praha: Český normalizační institut, 2005.