Těžké kovy v jednotné kanalizaci

Ing. Jaroslav Růžička, Praha

Úvodem k danému tématu bude vyhodnocení mimořádné situace na ÚČOV, ke které došlo na ÚČOV Praha v r. 2012. Jde o náš největší čistírenský objekt, který zajišťuje zneškodnění odpadních vod z Pražské aglomerace.

Stručná charakteristika:

Odpadní vody jsou přiváděny celkem osmi kanalizačními stokami, které jsou v koncové části zaústěny na ÚČOV čtyřmi shybkami. Technologické uspořádání je klasické – hrubé předčištění, usazovací nádrže, biologické aktivace, s anoxickou části pro denitrifikaci, dosazovací nádrže. Kal je akumulován a postupně zpracováván anaerobním vyhříváním a poté odvodňován na odstředivkách a odvážen na využití jako průmyslový kompost.

ÚČOV zpracuje kolem 120 mil m3/ r odpadních vod a vyprodukuje kolem 20000 t/kalové sušiny. Pro úplnost je třeba uvést, že okrajové části Prahy jsou napojeny na celkem 20 malých pobočných čistíren přibližně zpracujících 8% celkové produkce odpadních vod.

Charakter přetékajících odpadních vod je dominantně určen vysokým podílem splaškových vod, průmyslové odpadní vody tvoří malý podíl. Na druhé straně na ÚČOV jsou přiváženy z širšího okolí odpadní vody a odpady v cisternách a vypouštěny přes určená příjmová místa s možností odběru kontrolních vzorků.

Od začátku roku 2012 se začala postupně zhoršovat situace v zatížení ÚČOV toxickými kovy (zejména Cu a Cr) indikovaná jak vstupním monitoringem odpadní vody přitékající na ÚČOV, tak monitoringem čistírenských kalů.

V následující tabulce je uveden přehled vývoje koncentrace Cu a Cr v přitékající vodě na ÚČOV v mg/l

měsíc 2012		**Cu**	**Cr**
1-3	prům.	0,122	0,032
	max	0,660	0,260
4	prům.	0,115	0,117
	max	0,220	0,560
5	prům.	0,073	0,016
	max	0,092	0,031
6	prům.	0,057	0,019
	max	0,081	0,026

Obsahy Cu ve vyhnilém kalu se zvýšily oproti předchozímu období až 3násobně (680mg/kg), Cr až 4násobně (260mg/kg) s kulminací v dubnu 2012. Důsledkem této situace bylo zvýšení NH_4 na odtoku z ÚČOV a zvyšování obsahu organických látek. Doplňující šetření prokázalo kromě inhibice nitrifikace též rozpad organických vloček kalu. V anaerobní části ÚČOV byl zaznamenán pokles tvorby bioplynu.

Provozovatel zajistil doplňující kontrolní monitoring na kanalizaci a zjistil největší závady na stoce K (Strakonická ul.) a kontrolní odběry vzorků ze stáčecích míst z fekálních vozů, přivážejících odpadní vody a odpady. Výsledky rozborů vzorků v kanalizaci vykázaly vysoké hodnoty kovů u odběrů z 3.5.2012 (Cu 5,6 mg/l, Ni 3,2 mg/l, Cr 42mg/l) s další krátkodobou kulminací 18.5.2015 – Cu 220mg/l, Ni 120mg/l, Cr 130mg/l. Na stoce K bylo z provozu odstaveno stáčecí místo Strakonická.

Hlavní problémy ve zhoršení účinnosti ÚČOV řešil provozovatel dávkováním koagulantu do dosazovacího zařízení.

Z kontrolních rozborů u části přivážených odpadů a s koncentračně bilančního vyhodnocení těžkých kovů na vstupu do ÚČOV vyplývá, že příčinou této kalamitní situace bylo dlouhodobější a soustavné vypouštění odpadů s obsahem

těžkých kovů. S vysokou pravděpodobností šlo o kaly z neutralizačních stanic z galvanizoven s odhadem řádově ve stovkách tun kalové sušiny.

N základě této události ČIŽP provedla rozsáhlejší kontrolní akci na ÚČOV a na vybraných 4 největších pobočných čistírnách. Základním záměrem byla identifikace rizik spojených s přítokem toxických látek, jejichž rozsah je v následujícím schématu :

Ohrožený subjekt	**Hlavní cesty ohrožení**
jakost povrchových vod	přetok odpadní vody přepady na kanalizaci a na ÚČOV, vypouštění vyčištěné odpadní vody
jakost pevných říčních materiálů a bioty	přetok nečištěných odpadních vod přepady na kanalizaci a na ÚČOV, přetok kontaminovaného čistírenského kalu
biocenóza aktivace	přítok odsazené odpadní vody, přítok odpadní vody ze zahušťování kalu, vracení části kalu po regeneraci, znečištění fugátu z odvodnění vyhnilého kalu
biocenóza vyhnívání	přísun směsného kalu s přiváženými odpady
stanoviště rostlin	použití kalů pro kompostování

Problematika identifikace popsaných rizik toxických látek v podmínkách provozu ÚČOV je ovlivněna skutečností, že na přítoku zcela převládají splaškové vody, podíl průmyslových vod je bilančně malý. Na druhé straně jsou kanalizace a objekty ÚČOV využívány pro likvidaci odpadních vod, či zejména odpadů z jiných okolních zdrojů. Navíc zde nelze vyloučit i nárazový přítok odpadů s vysokým obsahem toxických látek neznámého původu i složení. Za podmínky vysokého ředění je krátkodobé zvýšení koncentrací těchto látek obtížně zjistitelné. Podobně je tomu u monitoringu znečištění čistírenského kalu, kde jsou možnosti identifikace zachycených toxických látek vyšší. U toxických kovů však je třeba dále předpokládat diferencovaný účinek jejich forem (ionty kovů, komplexní ionty kovů, kovy v kalech apod.).

V dalším je uveden výsledek tohoto šetření, pokud jde o těžké kovy, jako rozhodujícího souboru toxických látek. Vlastní monitoring byl zaměřen jak na odpadní vody v kanalizaci, tak na odpadní vody a odpady v přivážených cisternách (ve dvou časově na sebe navazujících etapách) a na kontaminaci čistírenských kalů.

Výsledky jsou uvedeny v následujících tabelárních přehledech:

a) Koncové profily kmenových stok

I. etapa

a) Stoková síť – koncové profily

Přehled výsledků je uveden v následující tabulce:

	A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**K**	**BS**
As ug/l	1,7	<1	1,6	3,4	<1,0	2,2	5,8	<1,0
mg/kg	<0,2	1,25	<0,2	<0,2	<0,2	36,7	<0,2	1,7
Cr ug/l	6,3	8,6	8,4	5,4	9,5	6,9	7,5	35,9
mg/kg	<0,5	55	21,2	3,4	2,1	13,9	<0,5	<0,5
Cu ug/l	20,7	15,1	13,6	13,3	13,5	<2	14,4	23,8
mg/kg	59	49	38	42	57,0	42	36	78
Hg ug/l	<0,3	1,45	2,44	0,37	1,05	1,25	6,28	<0,3
mg/kg	2,1	4,44	3,07	2,71	4,59	2,15	18,1	0,94
Ni ug/l	4,7	10,8	11,1	16,3	5,2	7,8	10	<4,0
mg/kg	<0,5	13,7	<0,5	<0,5	13,0	3,2	<0,5	2,1
Pb ug/l	<2,0	2	<2,0	<2, 0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
mg/kg	<0,5	<0,5	0,5	69,9	20,6	10,9	<0,5	0,87
V ug/l	<4,0	<4	<4	<4	<4	<4,0	<4	<4
mg/kg	4,2	6,8	4,5	3,9	7,7	7,5	6,7	7,5
Zn ug/l	46	28,1	38	41,8	17,9	17,3	36	60
mg/kg	170	316	199	310	175	177	223	253

II. etapa

	A	B	C	D	E	F	K	BS
Ag ug/l	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4
mg/kg	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25
Cr ug/l	<4	4,6	<4	15,3	5,3	4,6	4,7	<4
mg/kg	4,9	18,4	1,1	4,8	13,8	9,2	23,7	10,5
Cu ug/l	41,6	19	31,5	15,3	14,2	13	14,2	16,4
mg/kg	46,6	32,8	40,1	27,1	48,6	57,8	99,9	43,8
Hg ug/l	<0,3	0,172	<0,3	0,198	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
mg/kg	0,82	0,69	0,86	0,197	0,6	0,23	1,0	1,08
Ni ug/l	<4	<4	<4	5,5	9,8	4,0	<4	5,2
mg/kg	24,2	39,2	30,7	13,3	125	25,7	171	22,8
Pb ug/l	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
mg/kg	26,4	13,9	45,5	25,1	22,7	10,2	150	4,6
Zn ug/l	37,4	40	57,1	25,5	17,3	43,8	43,9	44,8
mg/kg	136	77,2	127	90,5	118	146	280	155

b) Cisterny s odpadními vodami a odpady

I. etapa

Označení cisterny	R1	R2	R3	C1	B1/1	B1/2	B1/3	B1/4
Cu mg/l	0,01	0,011	0,011	0,023	0,013	0,011	0,019	<0,010
mg/kg	29	33	70	0,9	129	43	52	143
Ni mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	0,035	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
mg/kg	31,1	26,1	11	1,4	28,5	5	23,9	17,8
Pb mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
mg/kg	33	<0,5	<0,5	1,26	49,5	2,31	1,93	16,1
Zn mg/l	0,024	0,051	0,029	0,498	0,13	0,057	0,021	0,06
mg/kg	241	230	166	23	396	634	29	1020

Označení cisterny	A2	R4	R5	K1	K2	K3	CLIO
Cu mg/l	0,013	0,014	0,012	0,013	0,017	0,012	0,021
mg/kg	143	30	59	108	30,8	355	32
Ni mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
mg/kg	81,9	<0,05	41,7	17,1	1,74	<0,5	<0,5
Pb mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
mg/kg	109	<0,5	<0,5	2,34	<0,5	<0,5	<0,5
Zn mg/l	0,075	0,068	0,044	0,067	0,052	0,058	0,113
mg/kg	980	541	356	1771	176	582	216

II. etapa

Cisterny – odpadní vody (homogenizované vzorky)

Označení cisterny	K1	K2	K3	K4	K5	R1	R2
C_{10-40} mg/l	0,477	0,573	0,588	0,541	0,125	<0,05	0,387
AOX mg/l	0,12	0,072	0,066	0,036	0,0552	0,0675	0,0467
Cu mg/l	0,29	0,093	0,249	0,22	0,119	0,096	0,09
Ni mg/l	0,029	<0,02	0,024	0,022	0,023	0,035	0,035
Pb mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zn mg/l	0,322	0,387	6,3	1,0	1,4	0,269	0,49

Cisterny – odpady

Označení cisterny	C/1	C/2	C/3	B1/1	B1/2
AOX mg/l	-	-	0,054	0,0283	0,0328
As mg/kg	<0,2	0,32	7,1	3,9	135
Cd mg/kg	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cr_{celk} mg/kg	43,8	13,5	26,1	8,2	27,9
Cu mg/kg	47,5	34,7	250	103	109,8
Hg mg/kg	0,053	0,215	1,499	1,92	4,196
Ni mg/kg	3,6	14,4	24	454	36,3
Pb mg/kg	1,1	8,8	51,5	71,5	215
Zn mg/kg	321	145	1143	188	230

Čistírenské kaly .

Vyhnilý kal ÚČOV

Vyhnilý kal	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb
mg/kg	3,3	1,36	21	263	3,93	23,4	20,6

Vyhnilý kal	V	Zn			
mg/kg	8	472			

Kaly z PČOV

Ag	Ba	Cd	Co	Cr
2,4-11	110-500	0,5-6,9	19-21	49-150
Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
120-270	O,36-0,57	23-73	20-32	720-1200

údaje v mg /kg

Stručné hodnocení jednotlivých kovů

Ag:
Přestože jeho výskyt nebyl prokázán, nelze jej z dlouhodobějšího vývoje zcela vyloučit. Důvodem je jeho vysoká toxicita pro mikroorganismy (i v hodnotách řádu 1 ug/l) a synergismus pro většinu ostatních toxických kovů. Provozovatel neprovádí soustavnější monitoring tohoto kovu u zdrojů odpadních vod. Limit dle KŘ je 0,1 mg/l. Naproti tomu byly zjištěny významné obsahy Ag v kalech na pobočných čistírnách odpadních vod.

Cd:
Absence tohoto kovu dle výsledku monitoringu je v koncentračních hodnotách prokazatelně nižších než jsou udávané hodnoty prahových toxických účinků na makroorganismy. Celkově lze předpokládat jeho absenci ve vypouštěných odpadních vodách z napojených průmyslových závodů, u přivážených odpadů lze toto konstatovat pouze podmíněně. V době kalamitní situace byly zvýšené obsahy Cd zjišťovány pouze na stoce K.

Cr, Cu, Ni, Zn:
Uvedené kovy byly zjišťovány na všech přívodních stokách. Ukazuje se, že jejich výskyt není prioritně určen jen průmyslovými odpadními vodami napojenými na kanalizaci. Platí to především u Cu, kde je třeba jeho zdroje konkrétněji identifikovat. Jedno z možných vysvětlení četnosti výskytu je zde kontakt srážkové nebo užitkové vody s měděnými předměty či zařízeními v povodí ÚČOV.

Distribuci mezi rozpustnou a nerozpustnou formou kovů můžeme vyjádřit pomocí rozdělovacího koeficientu Kd (rozměr l/kg). Vyčíslené hodnoty Kd pro tyto kovy jsou uvedeny v následující tabulce:

Cu	1 120 – 7 030
Cr	629 – 5 042
Ni	410 - 12 755
Zn	1 930 - 11 245

Rozdělovací koeficient má vyjádřit adsorpční rovnováhu mezi vodnou a pevnou fází tj. kalem, která je odlišná pro každý kov. Čím je vyšší, tím je významnější podíl kovu v nerozpustné formě. To může ovlivnit charakter kalu (např. podílem hydratovaných oxidů železa) popř. přímé vniknutí kalů s vyššími obsahy kovů do kanalizace. V reálných podmínkách provozu kanalizační sítě v úsecích vystavených zdrojům takové kontaminace lze též předpokládat další rizika spojená s jejich přetokem do recipientu.

Distribuce toxických kovů v rozpustné i nerozpustné formě ovlivňuje dále zásadním způsobem kontaminaci primárních kalů a tím výsledný vliv na biocenózní systémy ÚČOV.

Hg:
Tento kov je zařazen mezi zvlášť nebezpečné látky a monitoringem byl zjištěn jeho významný podíl v nerozpustné i rozpuštěné formě u stoky K a i u ostatních stok. Z hlediska toxického vlivu na biocenózu patří mezi nejzávažnější kovy s kombinovaným synergickým účinkem s ostatními toxickými kovy a s vysokou bioakumulační schopností.

Pb:
Dominantní je dle výsledku monitoringu občasný výskyt v nerozpustné formě (až 150 mg/kg) v některých stokách (D, K) a v přivážených odpadech (B1/2 – 215 mg/kg).

Hodnocení souběhu vyšší kontaminace kalů v odpadní vodě a vyšších srážek spojených s jejich přítokem do říčního koryta je uvedena v následující tabulce:

	Hg	**Ni**	**Pb**
Nejvyšší zjištěné hodnoty v kalu mg/kg	18,1	171	150
Limit dle nařízení vlády 23/2011 Sb. v toku pro sedimenty mg/kg	0,47	3,0	33

I přes předpokládané ředění s ostatními říčními materiály je zde možno konstatovat výrazný znečišťující potenciál, který v koncentračních hodnotách u většiny kovů překračuje hodnoty zjišťované v surovém kalu, u něhož lze předpokládat též možný přetok do toku.

Dále kontrolní monitoring na ÚČOV fugátu z odvodnění kalu prokázal zvýšené obsahy zejména Cu. To znamená „přidatnou“ zátěž aktivace toxickými kovy, které byly již z přítoku odpadních vod již odstraněny. Samotná problematika těžkých kovů v anaerobním procesu je natolik složitá, že na všechny otázky nemohl odpovědět ani orientační kontrolní monitoring.

S h r n u t í

Kontrolní monitoring těžkých kovů v pražské kanalizaci a na koncových čistírnách prokázal větší významnost zdrojů mimo stabilní producenty odpovídajících typů průmyslových odpadních vod (nepodchycené zdroje, přivážené odpadní vody a odpady). Rizika pro biocenozy čistírenských systémů jsou zde prioritně ovlivněny distribucí kovů mezi rozpustnou a nerozpustnou formou, přičemž druhá forma může v podmínkách odvádění splaškových vod vést k bilanční dominanci. To na jednu stranu snižuje rizika ohrožení biocenozy aerobní části čistíren, na druhou stranuje zde riziko vyšší kontaminace říčních materiálů (v případě odlehčení přílišných dešťových srážek), a dále je vyšší přímé riziko vstupu těžkých kovů do anaerobní části čistírny. Výskyt více kovů v přitékajících odpadních vodách vyžaduje uvažovat i jejich vzájemný synergický efekt. Zkušenosti z vyhodnocené mimořádné situace na ÚČOV prokázaly zvýšenou citlivost nitrifikačně denitrifikační technologie na tento druh kontaminace. Toto vše lze považovat za zcela nové faktory v bezpečnosti odvádění a zneškodnění odpadních vod.
Přechod těžkých kovů z rozpustné do nerozpustné formy v čistících systémech je dále spojen s rizikem tzv. vratné zátěže. Kovy v čistírenském kalu ať už při jejich zpracování aerobní regenerací nebo vyhníváním mohou opětovně negativně ovlivňovat vlastní čistírenský proces. Prakticky to znamená, že vypuštění odpadních vod či odpadů s obsahem těžkých kovů se v provozu biologické čistírny může projevit s časovým zpožděním.
Pokud jde o vstup těžkých kovů do anaerobní části čistíren, jde zde o komplikovaný a dosud nevyhodnocený soubor pochodů, které tento proces ovlivňuje. Obdobné komplikace lze předpokládat při aplikaci biotechnologických postupů na odstraňování vysokých koncentrací NH_4 z odpadních vod vznikajících při odvodnění vyhnilého kalu.