ASPEKTY VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ V POVRCHOVÝCH ÚPRAVÁCH KOVŮ

Ing. Pavel Franče, CSc.
ČVUT v Praze, Fakulta strojní

Člověk potřebuje vodu ke svému životu a také ke většině činností, které vykonává. Bez vody nemůže tedy existovat ani průmysl. Omezené zdroje vody a stále větší nároky na ochranu životního prostředí nás nutí s vodou hospodařit. Také v poslední době stále více diskutované sucho, jehož výskyt není pro odborníky ničím novým, ovlivní v blízké budoucnosti celosvětově dostupnost vody v potřebném množství i kvalitě. S výjimkou let 1997 a 2002, kdy v důsledku neobyčejně intenzivních srážek došlo k rozsáhlým povodním na území Moravy a Čech, bylo a je sucho běžnou součástí i našeho klimatu ve střední Evropě. Extremita počasí by měla podle klimatických scénářů v příštích desetiletích narůstat. Výkyvy by ale měly být na obě strany, deště a bouřky budou střídat období sucha a měli bychom si na ně proto zvykat.

Cena vody

Nedostatek zdrojů vody a náklady vynaložené na její úpravu se pochopitelně projeví v její ceně. V roce 2015 byla dle šetření Českého statistického úřadu průměrná cena, včetně 15% DPH, pro vodné 40,94 Kč/m^3 a průměrná cena pro stočné představuje po zpřesnění metodiky výpočtu 35,30 Kč/m^3. V následujících letech dochází k dalším úpravám. Např. v Praze byla cena vody na rok 2018 stanovena takto: vodné - 48,30 Kč/m^3, stočné - 39,09 Kč/m^3, celkem 87,39 Kč/m^3. Oproti roku 1990, kdy celková cena vody pro domácnost za 1 m^3 činila 80 haléřů, se jedná o více než 100 násobné navýšení její ceny. Od 1. 1. 2019 dojde k dalšímu navýšení ceny, vodné - 48,96 Kč/m^3, stočné - 40,70 Kč/m^3, celkem 89,66 Kč/m^3, tedy o více než 2 Kč za 1 m^3.

Největší množství vody se spotřebovává v energetice, velkou potřebu má také chemický průmysl, hutnictví nebo výroba papíru. Většinu odběrů pro průmysl zajišťují povrchové zdroje (70-75%), menší podíl vlastní podzemní zdroje (6-9%) a zbytek dodávají veřejné vodovody. Voda použitá v průmyslu a energetice se z větší části vrací zpět do vodních toků. Výpusti průmyslových odpadních vod tak patří mezi nejvýznamnější bodové zdroje znečištění. Jejich vliv na kvalitu vody byl velmi negativní především v minulosti, kdy neexistoval odpovídající systém čištění odpadních vod. Rozhodující období pro snížení zátěže toků průmyslovými odpadními vodami nastalo v 90. letech v souvislosti s restrukturalizací a modernizací průmyslu a především pod vlivem postupného zavádění environmentální legislativy EU.

Legislativa

Současná legislativa na úseku čištění odpadních vod v ČR vychází z principů příslušných směrnic Evropské unie (91/271/EEC a 2000/60/EC) a navazuje na tradici předchozí legislativy, která byla ve směru k čištění odpadních vod mimořádně dobře a prozíravě koncipována (zákon o vodách č. 138/1973 Sb. a prováděcí nařízení vlády č. 25/1975 Sb.). Určitým potvrzením kvality této původní právní úpravy je fakt, že vodní zákon byl po předchozích novelách celý změněn až v roce 2001. Stávající vodní zákon (zákon č. 254/2001 Sb., v platném znění) se zabývá čištěním odpadních vod v Díle 5 „Ochrana jakosti vod“. V paragrafu 38 v odst. 3 je ukládána povinnost: „Kdo vypouští odpadní vody do vod povrchových nebo podzemních, je povinen zajišťovat jejich zneškodňování v souladu s podmínkami stanovenými v povolení k jejich vypouštění. Při stanovování těchto podmínek je vodoprávní úřad povinen přihlížet k nejlepším dostupným technologiím v oblasti zneškodňování odpadních vod, kterými se rozumí nejúčinnější a nejpokročilejší stupeň vývoje použité technologie zneškodňování nebo čištění odpadních vod, vyvinuté v měřítku umožňujícím její zavedení za ekonomicky a technicky přijatelných podmínek a zároveň nejúčinnější pro ochranu vod.“ na zákon o vodách č. 254/2001 Sb.

Nařízení vlády č. 25/1975 Sb. bylo změněno až v roce 1992 (č. 171/1992 Sb.), přičemž seznam ukazatelů množství látek v povrchových vodách zůstal zachován v tomto i dalším nařízení vlády (č. 82/1999 Sb.). Od té doby bylo nařízení vlády změněno celkem 4x (č. 82/1999 Sb., č. 61/2003 Sb., č. 229/2007 Sb. a č. 23/2011 Sb.). V současné době platí již páté nařízení vlády č. 401/2015 Sb., Které stanoví přípustné znečištění odpadních vod i vod povrchových, emisní standardy a normy environmentální kvality (dříve emisní a imisní standardy). Již od května 2016 leží na Úřadu vlády další novela tohoto nařízení, která mění

limity pro nejlepší dostupné technologie v oblasti zneškodňování odpadních vod a podmínky jejich použití, což se neobejde bez dalších investic do čistíren odpadních vod.

Vypouštění odpadních vod do veřejné kanalizace je obecně upraveno kanalizačním řádem správce veřejné kanalizace. Zde jsou uvedeny jednak seznamy látek, které nesmí do kanalizace vniknout a jednak ukazatele nejvyšší přípustné míry znečištění vypouštěných z jednotlivých objektů. Základními právními normami, jimiž se řídí vztahy ke kanalizaci pro veřejnou potřebu a jež jsou podstatné z hlediska kanalizačního řádu, jsou zákon č. 254/2001 Sb. o vodách, zákon č. 274/2001 Sb. o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a prováděcí právní předpisy, zejména vyhláška č. 428/2001 Sb.

Dalším normativem, který se bezprostředně dotýká odpadních vod z povrchových úprav, je ČSN 75 6505 „Zneškodňování odpadních vod z povrchových úprav kovů a plastů“. Tato norma nabyla účinnosti od 1. 8. 1991 a nahradila předchozí ČSN 83 0809 z 13. 1. 1976. Norma stanoví zásady pro navrhování, výstavbu a provoz zařízení pro zneškodňování uvedených odpadních vod a principy navrhování a výstavby provozů povrchových úprav. Povrchové úpravy ve smyslu této normy zahrnují veškeré postupy předúpravy a úpravy kovů, plastů a dalších materiálů, jejich galvanické či bezproudové pokovování, postupy odstraňující zbytky solí použité v tepelné úpravě, oplachy vodou, postupy používané pro nanášení nátěrových hmot či smaltů, postupy pro odstraňování povlaků kovů, smaltů a nátěrových hmot. I přes její částečnou zastaralost je stále vhodnou pomůckou pro vodohospodáře a technology v provozech povrchových úprav.

Pokud odpadní vody z povrchových úprav obsahují ropné látky, postupuje se podle ČSN 75 6551. Norma byla vydána v únoru 1995 a nahradila ČSN 83 0917 z 13. 12. 1977. Ve velmi podrobně zpracované normě jsou stanoveny všeobecné požadavky, dále návrhy na technologii čištění a pak zejména postupy a způsoby zneškodňování odpadních vod. Norma platí pro čištění odpadních vod s obsahem ropných látek, přítomných ve formě volně vzplývatelné, dispergované nebo usaditelné. Norma neplatí pro čištění odpadních vod z těžby a rafinerií ropy a odpadních vod s obsahem stabilizovaných emulzí.

Druhy a složení odpadních vod

Podle tzv. Modré zprávy MŽP & MZe v roce 2015 do kanalizací bylo vypuštěno (bez zpoplatněných srážkových vod) celkem 445,5 mil. m^3 odpadních vod. Z tohoto množství bylo čištěno 97 % odpadních vod (bez zahrnutí vod srážkových), což představuje 432 mil. m^3. Z toho množství méně než 160 mil. m^3 představovaly vody průmyslové a ostatní. I když objem odpadních vod z povrchových úprav kovů představuje ve srovnání s objemem ostatních průmyslových vod nevýznamný podíl, cca 0,02 %, vzhledem k obsahu zvláště nebezpečných látek se jedná o nejproblémovější průmyslové odpadní vody. Omezování vypouštěného znečištění je proto v provozech povrchových úprav kovů nutností každého technického řešení vodního hospodářství. Hlavním zdrojem znečištění v provozech povrchových úprav kovů jsou vedle vyčerpaných funkčních lázní především oplachové vody z jednotlivých procesů předúprav i vlastních galvanických operací. Tedy z :

- odmašťování
- moření
- galvanických (chemických) úprav

Odmašťování kovů slouží k odstranění nečistot z povrchu, především konzervačních olejů a tuků. K hrubému odmaštění se používají organická rozpouštědla a jejich směsi. S oblibou se provádělo odmašťování v chlorovaných uhlovodících trichlorethylenu a perchlorethylenu. Vzhledem k jejich charakteru zvláště nebezpečných látek se nahrazují jinými rozpouštědly např. přírodními terpeny D-limonen, který se získá při zpracování citrusů. Navíc se jedná o látku dobře biologicky odbouratelnou. Nevýhodou je jeho hořlavost a vysoká cena. Proto je stále nejvýhodnější jejich náhrada alkalickými vodnými odmašťovači. Tyto přípravky obsahují anorganické složky, které určují hodnotu pH elektrolytu, např. metakřemičitany, fosforečnany, hydrxid sodný nebo draselný, uhličitan sodný, borx, dusitany a organické složky, povrchově aktivní látky, které zesilují odmašťovací účinek.

Moření kovů se běžně provádí v anorganických kyselinách za účelem odstranění korozních produktů, naleptání nebo aktivaci povrchu (dekapování) před následujícími povrchovými úpravami. Také se používá ke stahování vyloučených kovů ze závěsů nebo zmetkového zboží. Většinou se k moření používá kyselina sírová, chlorovodíková, dusičná, fluorovodíková a fosforečná. K moření hliníku se používá roztok alkalického hydroxidu. Do mořících lázní se také přidávají povrchově aktivní látky a inhibitory.

Při galvanické, případně chemickém pokovování se na kovových předmětech nebo na elektricky vodivém povrchu vylučují kovy, které složí k jejich antikorozní ochraně, dekorativnímu vzhledu nebo jiným funkčním vlastnostem povrchu. Přitom vznikají odpadní vody, převážně kyselé nebo alkalické, obsahující

těžké kovy, kyanidy, povrchově aktivní látky a komplexotvorné látky, např. kyselinu nitriltrioctovou (NTA), ethylendiamintetraoctovou (EDTA), vinnou, glukonovou, octovou, citronovou, triethanolamin, ethylendiamin a řadu dalších. Zvláště komplikované odpadní vody vznikají v elektrotechnickém průmyslu při výrobě plošných spojů. Odpadní vody z této výroby obsahují těžké kovy, např. měď, zinek, olovo, chrom, paladium a komplexotvorné látky EDTA, polyvinilalkohol, formaldehyd, amoniak a amonné soli. Koncentrace komplexně vázaných kovů se řádově pohybují i ve stovkách mg/l. Vlastní galvanické pokovování se provádí v kyselém nebo alkalickém prostředí. V kyselém prostředí se provádí např. zinkování, niklování, cínování, mědění, chromování. V alkalickém zinkování, mědění, mosazení, stříbření a zlacení. Nejrozšířenější je galvanické zinkování, které má nejen vynikající antikorozní vlastnosti, ale i dekorativní. K tomu slouží široká paleta chromátovacích přípravků a finální úpravy vodou ředitelnými laky na bázi akrylátů, které prodlužují životnost vyloučeného zinku. Kromě toho se v menší míře používají i slitinové zinkovací lázně, vylučující povlaky zinku s jednotlivými kovy železa, kobaltu a niklu. Všechny tyto slitinové povlaky mají lepší antikorozní vlastnosti než pouze zinkové.

Prakticky všechny obory povrchových úprav jsou zdrojem znečišťování životního prostředí plynnými, kapalnými i tuhými produkty. Galvanovny jsou zdrojem :

- Plynných škodlivin ve formě aerosolů, kde dochází k vývinu plynů chemickou a elektrochemickou reakcí a ve formě rozkladných produktů (nitrózní plyny při moření v kyselině dusičné, chlorovodík při moření v kyselině chlorovodíkové).

- Kapalných škodlivin ve formě odpadních vod, resp. koncentrátů, které vznikají při vypouštění vyčerpaných galvanických nebo chemických lázní. Dále při výměně úsporných oplachů, pokud je nelze již využít a při likvidaci lázní, v nichž se stahují vadné povlaky. Lze sem také zařadit odpadní vody z regenerací iontoměničových stanic. Hlavním zdrojem odpadních vod na čistící stanici jsou oplachové vody. Kvalitativní chemické složení je obdobné jako u funkčních lázní, po kterých se výrobky oplachují. Zředění bývá podle typu oplachu alespoň 1 : 100 nebo větší, protože se zpravidla oplachové vody z několika operací spojují.

- Tuhých odpadních produktů z mechanických úprav a kalů vznikajících při zneškodňování odpadních vod srážením.

Stávající vodní zákon (zákon č. 254/2001 Sb., v platném znění) se zabývá čištěním odpadních vod v Díle 5 „Ochrana jakosti vod“. V paragrafu 38 v odst. 3 je ukládána povinnost: „Kdo vypouští odpadní vody do vod povrchových nebo podzemních, je povinen zajišťovat jejich zneškodňování v souladu s podmínkami stanovenými v povolení k jejich vypouštění. Při stanovování těchto podmínek je vodoprávní úřad povinen přihlížet k nejlepším dostupným technologiím v oblasti zneškodňování odpadních vod, kterými se rozumí nejúčinnější a nejpokročilejší stupeň vývoje použité technologie zneškodňování nebo čištění odpadních vod, vyvinuté v měřítku umožňujícím její zavedení za ekonomicky a technicky přijatelných podmínek a zároveň nejúčinnější pro ochranu vod.“ Dále se v tomto paragrafu v odstavci 8 konstatuje: „Při povolování vypouštění odpadních vod do vod povrchových nebo podzemních stanoví vodoprávní úřad nejvýše přípustné hodnoty jejich množství a znečištění“.

Je tedy zcela pochopitelné, že snižování množství odpadů v provozech povrchových úprav kovů je prioritou každého vodohospodáře. Toho nelze dosáhnout pouze rekonstrukcí nebo modernizací čistírny odpadních vod, ale racionalizací celého provozu povrchových úprav, tj. zavedením celého souboru organizačních a technických opatření.

Hlavní zásady a preventivní opatření v provozech povrchových úprav kovů

Snížení dopadů znečištění z provozů povrchových úprav kovů vychází z rozhodující role preventivních opatření při omezení produkce znečištění přímo ve výrobním procesu. Účinnost následné likvidace znečišťujících látek na čistírně odpadních vod a kvalita vypouštěné odpadní vody je vždy závislá na předchozích opatřeních, jednak v organizaci práce a jednak přímo v technologii výrobního procesu. Hlavní zásady a preventivní opatření omezující produkci znečištění v odpadních vodách nebo snižující jejich objem a zlepšující jejich čistitelnost jsou následující:

1. Organizační opatření
   - ovlivňování lidského faktoru – kvalifikovaný personál, prohlubování profesních znalostí formou dostupnosti informací a pravidelných školení, zajišťování jeho spokojenosti zaměstnanců
   - kontrolní opatření – stanovit účinný kontrolní systém technologických zařízení, kvality výrobků, personálu (např. dodržování zásad bezpečnosti práce), včetně pořádku na pracovišti
   - pravidelná údržba provozu a technologických zařízení, zajištění servisních služeb
2. Technická opatření
   - důsledná separace provozních, komunálních a chladicích vod

- důsledná separace skupin průmyslových vod, kde by po jejich smísení mohlo dojít k ohrožení personálu v důsledku úniku toxických látek, nebylo možné jejich čištění nebo došlo ke zhoršení jejich čistitelnosti
- pokud je to možné nepoužívat přípravky obsahující toxické a biologicky nerozložitelné sloučeniny
- zneškodňování koncentrátů (vyčerpaných funkčních lázní) - provádět samostatně v diskontinuálních reaktorech mimo čistírnu
- samostatné předčištění technologických vod za účelem odstranění některých látek, které by negativně ovlivňovaly konečné čištění, realizované většinou jako biologický stupeň (např. látky toxické nebo biologicky nerozložitelné)
- snížení produkce odpadních vod technologickými postupy omezujícími potřebu vody, např. zavedením efektivnější oplachové techniky, použitím přímého způsobu čištění, využitím ekonomického oplachu, nebo využitím cirkulačního oběhu vody
- závěsová technika - správná konstrukce závěsu a zavěšování výrobků, údržba závěsů
- vícenásobné využití odpadních vod, po posouzení jejich kvality, a to přímo nebo po předčištění v jiném výrobním procesu
- regenerace funkčních lázní – pravidelná kontrola lázně a tomu odpovídající údržba s cílem maximálního prodloužení její životnosti
- rekuperace lázní a jejich složek z oplachových vod - zavádění maloodpadových technologií, z hlediska technického a ekonomického, posoudit možnost zavedení materiálově uzavřených okruhů, při kterých se vynesené látky na zboží vrací zpět do funkční lázně, např. běžně při pokovování drahými kovy

Trendy v čištění odpadních vod

Odpadní vody odtékající z provozů povrchových úprav kovů se dělí podle druhu a množství závadných látek v nich obsažených. Rozdělení odpadních vod je velmi důležité, protože jen tak je možné zvolit vhodný systém čistící stanice a navrhnout účinnou technologii čištění. Podle složení se odpadní vody dělí do těchto základních skupin:

- kyselé a alkalické s obsahem kovů
- s obsahem chromu (Cr^{VI})
- s obsahem kyanidů
- s obsahem komplexotvorných látek a kovů
- s obsahem dusitanů
- s obsahem laků a dispergovaných látek
- s obsahem minerálních olejů a tuků
- s obsahem fluoridů
- speciální druhy vod s obsahem drahých kovů

Toto rozdělení je pouze orientační a v provozu je nutné řešit vždy případ od případu. Je však základním předpokladem, že daná skupina odpadních vod bude za použití dostupných čistících technologií vyčištěna tak, aby kvalita vypouštěných vod splňovala požadavky vodoprávních úřadů. Průmyslové odpadní vody, pokud se čistí v samostatných ČOV, byly i v minulosti jako zdroj nebezpečného znečištění dobře ošetřeny a ani dnes nepředstavují za běžných situací významnější vodohospodářský problém. Průmyslové čistírny odpadních vod ale neřeší problém organických látek, které se stále ve větší míře i spektru v povrchových úpravách kovů používají. Jedná se především o povrchově aktivní látky – tenzidy, přítomných v odmašťovacích i pokovovacích lázních. Dalším zdrojem organických látek jsou samotné komplexotvorné látky obsažené ve funkčních lázních a dále také látky, které se v souvislosti s jejich čištěním používají k separaci těžkých kovů. Odpadní vody z těchto provozů jsou v naprosté většině případů čištěny pouze chemicky, kdy se organické látky odstraňují jen nepatrně, obvykle účinnost nepřesahuje jednotky procent.

Z ekologického hlediska je proto žádoucí, aby již vyčištěné průmyslové odpadní vody byly regulovaně odváděny na biologickou čistírnu, kde by se zajistilo odstranění organických látek biologickým dočištěním. Samozřejmě za předpokladu, že se připouštěním těchto vod neohrozí funkce biologické čistírny. Jedná se mnohdy o vody z drobnějších provozoven a podniků, kde není zcela optimální provoz vlastního čistírenského zařízení. Pro mnohé z těchto vod je naopak vhodné společné čištění na komunálních čistírnách. O tom zda je vhodné tyto vody přijmout či nepřijmout k čištění na komunální čistírně odpadních vod nejlépe rozhodne technolog čistírny. V každém jednotlivém případu a v okamžiku, kdy mají odpadní vody jakýkoliv negativní vliv na funkci ČOV, tak příjem okamžitě zastaví.

Specifické organické látky, v závislosti na svých vlastnostech – biologické rozložitelnosti, se odstraňují sorpcí na primárním kalu, odvětráním, vytěsněním proudem plynů biodegradací a sorpcí na aktivovaném kalu. V případě, že přebytečný aktivovaný a primární kal je anaerobně stabilizován, dochází k dalšímu odbourávání organických látek a především k jejich dechloraci. Rovněž dochází ke snížení zbytkových koncentrací těžkých kovů, v důsledku adsorpce na primárním a aktivovaném kalu.

Čistírenské kaly jsou z hlediska zákona považovány za odpady, zatímco v minulosti mohly být považovány za kvalitní hnojivo. Kaly z ČOV patří, dle ustanovení § 25 odst. 1 zákona č. 185/2001 Sb. o odpadech v úplném znění, mezi tzv. vybrané odpady. Vyhláška č. 382/2001 Sb. stanovuje povinnost aplikovat pouze upravené kaly. Nakládání s těmito odpady v zemědělství je doposud zatíženo řadou specifických povinností a nejasností, které se budou muset řešit v návaznosti na legislativu EU. Čistírenské kaly jsou cenným zdrojem jak organického uhlíku, tak nutrientů (především fosforu), a jejich aplikace na zemědělskou půdu za stanovených podmínek bude nadále podporována, protože tato metoda nakládání s kalem přináší výhody jak ekologické (recyklace živin – na rozdíl od spalování; snížení aplikovaného množství minerálních hnojiv, které je třeba vytěžit; snížení množství kalů ukládaných na skládky; atd.), tak ekonomické, protože je to nejlevnější metoda zneškodňování tohoto materiálu.

Je nesporné, že i v budoucnosti bude průmysl důležitým odběratelem vody. Lze předpokládat, že množství odběru vody bude ovlivněno zaváděním nových úsporných technologií a racionalizací hospodaření s vodou. Zavádění úsporných opatření, v souvislosti se snižováním dostupnosti zdrojů vody, zvyšováním její ceny a požadavků vodoprávních úřadů na snižování vypouštěného znečištění, bude nutností každého odběratele vody.

Literatura

1. Kolektiv autorů : Voda v České republice, MZe ČR 2006
2. Wanner J. : Čištění odpadních vod v ČR, kulturní dům v Soběslavi 3.11.2018
3. Wanner J., Koller J., Franče P. : Právní a technické aspekty vypouštění průmyslových odpadních vod, INFO CENTRUM Praha , 5.4.2000
4. Franče P. : Opatření ke snížení těžkých kovů v odpadních vodách z průmyslových odvětví, Centrum technologických informací a vzdělávání ČVUT 2007
5. Szelag. P. : Galvanické pokovení, Centrum technologických informací a vzdělávání ČVUT 2018