

ČIŘENÍ ODPADNÍCH VOD ANORGANICKÝMI KOAGULANTY



1. TEORETICKÁ ČÁST

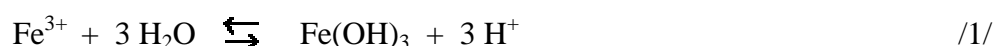
Teoretická část těchto návodu je s laskavým svolením autorů převzata z publikace: HOFFMANN, J., ŘEZNÍČKOVÁ I. a RŮŽIČKA J. Technologická cvičení z ochrany prostředí. 1. vyd. Zlín: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta technologická ve Zlíně, 1999, 69 s. ISBN 8021415053.

K vyčiření (odstranění zákalu) znečištěné vody se v technologii vody často používá způsobů chemických, kde hraje významnou roli fyzikálně chemický proces - koagulace. Je to shlukování dispergovaných částic, které vede k vytvoření nové fáze a tím i makroskopicky nehomogenní disperzní soustavy. Abychom odstranili z povrchové nebo odpadní vody nerozpuštěné látky, které jsou přítomny převážně v koloidním stavu, následují za sebou procesy koagulace a čiření.

Nečistoty v povrchové či odpadní vodě jsou proti samovolné koagulaci stabilizovány mechanismy, které zabraňují jejich shlukování do větších celků. Jako stabilizující mechanismy se uplatňují především elektrická dvojvrstva (zeta-potenciál) pro látky koloidní a hydratační vrstva pro hydrofilní makromolekulární organické látky (např. huminové kyseliny). Teoreticky můžeme koagulaci vyvolat odstraněním nebo alespoň potlačením těchto stabilizujících mechanismů. Hydratační vrstvu můžeme odstranit dehydratačním činidlem, vysolením silným elektrolytem, zahřátím k varu, ultrazvukem nebo přidáním nadbytku hydrofóbního koloidu. Z uvedených možností je v technologii vody použitelná pouze poslední varianta. Zeta-potenciál můžeme snížit adsorpcí iontů přidáním vhodného elektrolytu, přidáním opačně nabitého koloidu, pouhým mícháním bez úpravy pH a s úpravou pH do izoelektrického bodu. K prvním dvěma případům dochází do určité míry vždy po přidání vhodného koagulantu do vody. Zjištění vhodného pH (tj. pH, při kterém dochází k nejúčinnějšímu odstranění daného organického znečištění) patří k prvořadým úkolům každého koagulačního testu.

1.1 Koagulační činidla a chemické reakce při čiření

Proces čiření spočívá v dávkování solí železa (s oxidačním číslem 2 nebo 3) a hliníku, které hydrolyzou poskytují hydroxid železnatý, hydroxid železitý, resp. hlinitý:



Hydrolyzou vyloučené vodíkové ionty rychle reagují s ve vodě přítomnými hydrogenuhličitanovými ionty:



Rozkladem hydrogenuhličitanových iontů se snižuje hodnota pH.

Vyloučený hydroxid železnatý není stálý a oxiduje se kyslíkem rozpuštěným ve vodě za vzniku hydroxidu železitého (voda musí mít dostatek kyslíku; při nedostatku je třeba provzdušňovat).



Je-li alkalita vody příliš nízká nebo dávka koagulantu příliš vysoká, přidáváme na neutralizaci vápno, případně sodu:



Po vnesení koagulantu do vody dojde k vytvoření koloidního hydroxidu železitého, resp. hlinitého. Výsledný náboj koloidního hydroxidu železitého nebo hlinitého může být kladný nebo záporný podle toho, probíhá-li koagulace v kyselém nebo zásaditém prostředí. V každém případě dojde k vyrovnání nábojů mezi hydroxidy a organickými látkami ve vodě, což vyvolá účinnou koagulaci. Navenek se tento proces projeví tvorbou vloček, které dobře sedimentují původně zakalená, nebo zabarvená voda se vyčistí a odbarví. Někdy bývá čiření vykládáno také tak, že tvorba vloček je záležitostí pouze hydroxidů a organické látky se na vzniklé vločky pouze adsorbují.

1.2 Pomocné koagulační prostředky

Vedle základního koagulačního činidla (solí trojmocného železa a hliníku) lze do koagulačního procesu dávkovat v nižších koncentracích i tzv. pomocné koagulační prostředky. Účelem dávkování těchto prostředků je tvorba větších nebo kompaktnějších vloček, které jsou lépe filtrovatelné nebo odsaditelné. Pomocné koagulační prostředky fungují na bázi prostých zatěžkávad, která jsou zabudována do vločky a tím zvyšují její hustotu a tedy i sedimentační rychlost nebo se jedná o vysokomolekulární látky s dlouhým polymerním lineárním řetězcem. Některé lineární polymery o vysoké molekulové hmotnosti (řádově stovky tisíc až miliony) jsou schopny slabými adhezními a van der Waalsovými silami navzájem poutat mikrovločky a vločky do větších celků a tím vytvořit i kompaktnější agregáty.

Pomocné koagulační prostředky lze rozdělit do několika skupin:

1. Zatěžkávadla (např. jemný perlit, mletý vápenec, práškové aktivní uhlí). Jsou-li zrnka zatěžkávadla zabudována ve vločce, zvyšují sedimentační rychlost vločky. Práškové aktivní uhlí se dá použít tam, kde je proces koagulace spojen se sorpčním procesem, např. při úpravě pitné vody k odstranění zápachu nebo příchutí vody.
2. Aktivovaná kyselina křemičitá - dnes se již nepoužívá.

3. Přírodní organické polymery - jsou to látky většinou na bázi polysacharidů (většinou škrobů). Nevýhodou jejich použití je, že zbytková koncentrace škrobu v pitné vodě zvyšuje koncentraci organického uhlíku využitelného bakteriemi (možnost snížené mikrobiální kvality vody).
4. Syntetické polymery - neionogenní, kationaktivní nebo anionaktivní polymery, dnes nejrozšířenější přípravky na bázi polyakrylamidu.

Nevýhodou použití pomocných prostředků je to, že do vody dávkujeme další chemikálii, což zvyšuje jak investiční, tak provozní náklady. Současně ve vodě vždy zůstává určitá zbytková koncentrace této chemikálie. Pomocné koagulační prostředky jsou tedy využívány jen v krajním případě, jsou-li separační vlastnosti vloček tak nepříznivé, že se bez dávkování těchto látek neobejdeme.

1.3 Optimální pH při čiření

Podmínkou pro vytvoření dobře sedimentujících vloček a účinné vyčiření je třeba dosáhnout určitého optimálního pH. V čisté vodě se vločky hydroxidu železitého vytvoří v poměrně širokém rozmezí pH od 4 do 11. Hydroxid hlinitý má rozmezí poněkud užší, poněvadž je v kyselém prostředí rozpustnější než hydroxid železitý a v alkalickém tvoří hlinitany. Je tedy zřejmé, že optimální pH při koagulaci bude určovat především povaha organických látek v dané vodě. Všeobecně platí, že organické látky kyselého charakteru se budou účinněji odstraňovat při nižších hodnotách pH, zatímco látky zásadité povahy se lépe odstraní při vyšším pH. Optimální pH určité čisté látky je totožné s jejím izoelektrickým bodem. Ve vodách jsou však obsaženy směsi různých druhů koloidů, které mají izoelektrický bod při různých hodnotách pH. Z tohoto důvodu zjišťujeme optimální hodnotu pH a pro ně příslušnou dávku srážedla koagulačním pokusem. Protože většina organických látek v povrchových vodách je kyselého charakteru, upravujeme povrchové vody na vodu pitnou koagulací a čiřením v kyselé oblasti při pH 4 až 6.

Čiřením se čistí také některé odpadní vody, převážně průmyslové. Pro navržení správného způsobu čiření je třeba série koagulačních pokusů, aby se zjistilo optimální pH a vhodná dávka koagulantu.

Stanovení optimální dávky koagulačního činidla¹

Optimální dávka koagulačního činidla se zjišťuje zpravidla s použitím laboratorního míchacího zařízení se šesti až osmi míchacími místy, na které jsou umístěny jedno až dvoulitrové kádinky. Každé místo je opatřeno míchadlem. Během tohoto tzv. sklenicového pokusu se vlastně jednoduchým způsobem modeluje úprava vody koagulací za použití odstupňovaných dávek koagulačního činidla. Podle výsledků tohoto sklenicového pokusu se pak volí provozní dávka koagulačního činidla.

¹ Zábranská J. a kol.: Laboratorní metody v technologii vody, Vydavatelství VŠCH Praha, 1997, ISBN 80-7080-272-3

I když bylo navrženo mnoho výpočtů optimální dávky koagulačního činidla podle složení surové vody, všechny tyto výpočty nemají obecnou platnost a optimální dávku je vždy nutné najít experimentálně.

Pro odhad optimální dávky při koagulaci v kyselém prostředí se zpravidla používá jednoduchého vzorce:

$$D = 100 \times m \quad /8/$$

kde D je dávka koagulačního činidla $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ nebo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vyjádřená v mg/l a m je $\text{KNK}_{4,5}$ (u běžných přírodních vod tedy vlastně koncentrace hydrogenuhličitanů) vyjádřená v mmol/l. Tento základní "náštel" základní dávky koagulantu vlastně vychází z ekvivalence dávky, vodíkových iontů uvolněných hydrolyzou a tlumivé kapacity vody. Přepočet molárních a hmotnostních koncentrací je reprezentován koeficientem 100, který je shodou okolností pro oba výše uvedené koagulanty přibližně stejný. V žádném případě nelze považovat takto vypočtenou dávku za optimální.

Pro odhad optimální dávky koagulačního činidla pro koagulaci v alkalickém prostředí se zpravidla vychází z hodnoty CHSK upravované vody. Poněvadž při hydrolyze koagulantu se uvolňují vodíkové ionty, musí být dávka alkalizačního činidla (nejvíce se používá vápno, popř. soda) D_{CaO} kvůli zachování hodnoty pH okolo 8,5 při koagulaci přizpůsobena dávce koagulantu (D_K je dávka koagulantu v mmol/l, $\text{KNK}_{4,5}$ je kyselinová neutralizační kapacita do pH 4,5 a C_{CO_2} je koncentrace uvolněného oxidu uhličitého v mmol/l):

$$D_{\text{CaO}} = (\text{KNK}_{4,5} + 3 \times D_K + 2 \times C_{\text{CO}_2}) \times 28 \quad [\text{mg/l}] \quad /9/$$

Přibližný odhad dávky koagulantu pro alkalickou koagulaci průmyslových odpadních vod lze provést např. podle vzorce:

$$D = \text{CHSK}_{\text{Cr}} \quad /10/$$

kde D je dávka koagulantu FeCl_3 v mg/l a CHSK_{Cr} chemická spotřeba kyslíku dichromanovou metodou.

Podobné vzorce pro odhad základního "náštelu" optimální dávky koagulantu se používají i při koagulaci povrchových vod v alkalickém prostředí při průmyslovém využití upravené vody:

$$D = A \times \text{CHSK}_{\text{Mn}} \quad /11/$$

kde D je dávka koagulantu v mg/l a CHSK_{Mn} chemická spotřeba kyslíku manganistanovou metodou a A empirický faktor (obvykle v rozmezí 4 až 20).

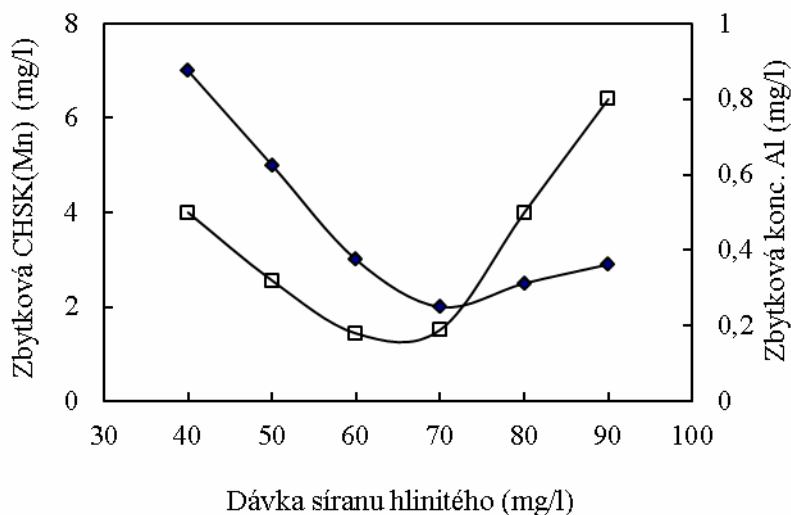
Samotný koagulační pokus se provede tak, že se do sady kádinek s rychle promíchávanou testovanou vodou nadávkuje odstupňované množství koagulačního činidla. Směs se pak rychle promíchá po dobu několika minut (fáze rychlého míchání) a potom (pokud tomu odpovídá způsob separace suspenze) se míchá po dobu 20 - 30 minut pomalu při otáčkách $20\ 30\ \text{min}^{-1}$ (pomalé míchání).

Další postup - separace suspenze - se liší podle předpokládaného nebo používaného provozního způsobu. Následuje-li přímá filtrace, suspenze se rovnou přefiltruje (někdy i před fází pomalého míchání). Provádí-li se dvojstupňová separace suspenze - jsou za sebou zařazeny procesy sedimentace a filtrace. Během sedimentace vloček se z kádinek míchadla vytáhnou a po 0,5 - 2 h sedimentace se kapalina nad odsazenou sraženinou přefiltruje. Ve filtrátu se potom stanoví základní nebo speciální parametry upravené vody, většinou CHSK_{Cr} , CHSK_{Mn} , TOC, pH, zbytková koncentrace základní složky koagulačního činidla (Fe nebo Al), $\text{KNK}_{4,5}$, apod.

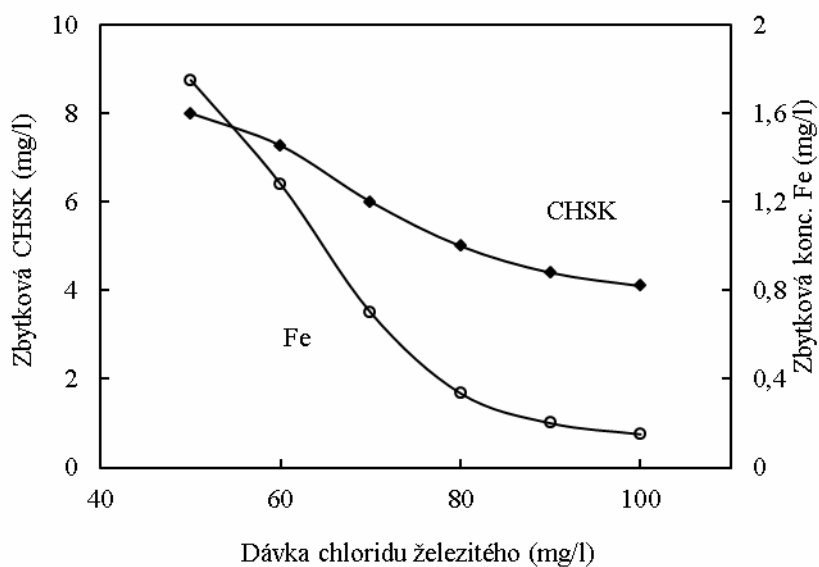
Každý koagulační pokus je nutno vyhodnotit graficky, kde se vynášejí zbytkové hodnoty CHSK, zbytkové koncentrace železa nebo hliníku, alkality, pH, případně zákalu nebo barvy v závislosti na dávce koagulantu. Zbytkovou hodnotu CHSK lze vynášet také v procentech původních hodnot. Pokud se provádí čiření konstantní dávkou koagulantu při různých hodnotách pH, pak výše uvedené ukazatele vynášíme v závislosti na pH. Na obr. 1. je zobrazen průběh koagulačního pokusu v kyselém prostředí (při pH 6,2) síranem hlinitým.

Hodnota dávky pro minima křivek zbytkového koagulantu a CHSK se nemusí vždy shodovat. Vznik minim (odpovídající optimální dávce) lze vysvětlit nábojovou neutralizací nečistot ve vodě s polyhydroxikomplexy (hydrolytickými meziprodukty). Kdyby totiž docházelo při koagulaci k odstranění nečistot z vody prostou sorpcí na vločkovitém hydroxidu železitém (hlinitém), křivky by musely monotónně klesat s rostoucí dávkou, tak jak je tomu při koagulaci v zásaditém prostředí. V kyselé oblasti je tedy hned za optimem (již v první fázi nábojové neutralizace) nadbytek polyhydroxikomplexů nad "stechiometrii" náboje nečistot. Tento nadbytek způsobí, že v systému převáží koloidní částice s opačným znaménkem povrchového náboje, než měly nečistoty ve vodě, navzájem se budou odpuzovat a obtížně koagulovat. Tím dojde za optimem ke zhoršení kvality upravované vody.

K monotónnímu poklesu křivek dochází při koagulaci v alkalickém prostředí, kde je nejdůležitějším mechanismem odstranění prostá sorpce nečistot z vody na již vytvořených vločkách hydroxidů. Koagulace v alkalickém prostředí je z hlediska odstranění organického znečištění méně účinná než v prostředí kyselém. Příklad průběhu koagulačního pokusu v alkalickém prostředí je uveden na obr. 2.



Obr. 1 Průběh koagulačního pokusu v kyselém prostředí (dávka síranu hlinitého se vztahuje na $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; $\text{KNK}_{4,5}$ surové vody 0,6 mmol/l; CHSK_{Mn} surové vody 7 mg/l; pH vody při koagulaci 6,2). Optimální dávka je na úrovni 65 až 70 mg/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.¹



Obr. 2 Průběh koagulačního pokusu v alkalickém prostředí (dávka chloridu železitého se vztahuje na $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{KNK}_{4,5}$ surové vody 2,5 mmol/l; CHSK surové vody 8 mg/l; pH vody při koagulaci 8,5). Křivky nevykazují žádná optima. Provozní dávka se v takovém případě volí podle účelu průmyslového využití upravované vody¹

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST – Stanovení optimální dávky koagulačního činidla

2.1 Zadání

- S daným vzorkem odpadní vody proveďte koagulační pokus a po jeho vyhodnocení stanovte optimální dávku. Pokus proveďte při konstantní hodnotě pH.

2.2 Pracovní postup

a) proveďte analýzu upravované vody

- CHSK_{Cr}
- $\text{KNK}_{4,5}$
- DOC
- pH

b) na základě zadané hodnoty pH zvolte vhodný typ koagulantu

FeCl_3 resp. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

c) odhadněte počáteční dávku koagulantu ze vztahu:

pro čiření v kyselém prostředí $D = 100 \times \text{KNK}_{4,5}$

pro čiření v zásaditém prostředí $D = \text{CHSK}_{\text{Cr}}$

d) vypočtete koncentraci Fe resp. Al v železité resp. hlinité soli a potřebnou dávku NaOH pro neutralizaci iontů H^+ uvolněných hydrolyzou (viz rovnice /1/ resp. /3/)

- pro dávku a mol Fe resp. Al je třeba $3a$ mol NaOH

e) příprava zásobního roztoku koagulantu

Zásobní roztok koagulantu se připraví v takové koncentraci, aby základní dávka koagulantu odpovídala maximálně 20 ml zásobního roztoku na 1 l odpadní vody.

f) úprava pH odpadní vody na hodnotu pH požadovanou při čiření

Do 250-400 ml kádinek se nadávkuje 100 ml odpadní vody a vloží se pH elektroda, stanoví se přesný přídavek kyseliny (H_2SO_4) nebo zásady (NaOH), potřebný k dosažení příslušné hodnoty pH (dle pokynů vyučujícího). Po zjištění potřebné dávky kyseliny nebo zásady se upraví pH odpadní vody a znovu se zkontroluje.

g) vlastní čiření (Míchací kolona Lovibond ET 730):

Vlastní koagulační pokus se provede s osmi dávkami koagulantu, které se volí jako 0,2 až 1,6 násobek vypočtené dávky koagulantu. Koagulační pokus proveďte za pomoci Míchací kolony Lovibond ET 730.

Do kádinek o objemu 2 l se vlije vždy 1 l odpadní vody, upraví se hodnota pH přídávkem kyseliny nebo zásady a za stálého míchání se přidá vypočtená dávka koagulantu. Suspenze či roztok se homogenizuje mícháním skleněnou tyčinkou (30s) a potom se míchá 30 minut při frekvenci otáčení 20 až 60 min^{-1} .

h) ukončení testu

- stanovení sedimentační rychlosti
Po ukončení koagulačního testu se vždy 0,5 l suspenze vlije do odměrného válce a stanovuje se sedimentační rychlost
- analýza vyčiřené vody
Z druhého podílu suspenze se přefiltruje (přes skelnou vatu) vhodný objem vzorku ke stanovení DOC^* , A_{254}

*** !!! POZOR !!! při stanovení DOC – pro stanovení rozpuštěného organicky vázaného uhlíku na přístroji Shimadzu TOC 5000A je nutno vzorky ředit tak aby koncentrace DOC v analyzovaném vzorku nebyla vyšší jak 100 mg/l**

3. ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ

- (viz pomocník pro psaní protokolů), v protokolu je nutné uvést veškeré prováděné výpočty včetně dosazovaných hodnot s důsledným popisem
- Vypracovaný protokol by se měl skládat z následujících částí:

1) teoretická část

princíp vlastními slovy v rozsahu 200 – 500 slov (nepřípustné je doslovné kopírování návodů či jiných literárních nebo elektronických zdrojů)

2) experimentální část

- 3) postup: odkaz na literaturu a heslovitě uvést jednotlivé kroky práce v logické návaznosti, zdůraznit změny oproti citovanému postupu
- 4) charakterizujte odpadní vodu
- 5) uveďte podmínky čiření
- 6) odhad počáteční dávky koagulantu
- 7) vypočtete koncentraci Fe resp. Al v železité resp. hlinité soli a potřebnou dávku NaOH pro neutralizaci iontů H^+ uvolněných hydrolyzou
- 8) příprava zásobního roztoku koagulantu
- 9) úprava pH odpadní vody na hodnotu požadovanou při čiření
- 10) příprava (rozpis) jednotlivých koagulačních pokusů

11) výsledky a diskuse (vyhodnocení experimentů)

- zahušťovací křivky
- výpočet rychlosti sedimentace a návrh optimální dávky koagulantu ze závislosti $D=f(v)$
- výpočet účinnosti čiření - φ_{DOC} (%) na základě stanovených hodnot DOC (mg/l) a návrh optimální dávky koagulantu ze závislosti $D=f(\varphi_{DOC})$
- výpočet účinnosti čiření - $\varphi_{A_{254}}$ (%) na základě hodnoty A_{254} a návrh optimální dávky koagulantu ze závislosti $D=f(\varphi_{A_{254}})$

12) diskuze

slovně okomentujte jednotlivé průběhy závislostí, nikoliv pouhé odkazy na data uvedená v tabulkách či grafech

13) závěr

na základě kritérií uvedených v bodě 8) vyhodnocení navrhněte optimální dávku, která se řídí požadavkem kvality na upravovanou vodu a ekonomickými nároky provozu. V případě nevyhovujícího některého kritéria navrhněte řešení daného problému.

14) citovaná literatura

OBEČNÁ PRAVIDLA

- §1:** Pozdní příchody do laboratoří nebudou tolerovány. Do laboratorních cvičení student přichází řádně vybaven (pracovní návod, laboratorní deník, psací potřeby, laboratorní plášť, kalkulačka, chemické tabulky) a musí být obeznámen s danou úlohou, kterou má provádět.
- §2:** Jestliže studentovy znalosti při vstupním přezkoušení budou shledány jako nedostatečné, a nebude vypracována domácí příprava, bude z laboratoře vyloučen a úlohu musí nahradit v jiném termínu.
- §3:** Odchod od laboratorní úlohy je třeba vždy nahlásit vyučujícímu. V případě, že student chce úlohu ukončit, musí laboratorní stůl uklidit a předat laborantce nebo vedoucímu cvičení.
- §4:** Protokoly musí být odevzdány vždy následující týden. Jestliže student protokol neodevzdá, bude mu s každým následujícím týdnem přidělen vždy jeden výpočtový příklad, který bude nedílnou součástí protokolu.
- §5:** V případě prokázání opisování protokolů, tento nebude uznán jak zdrojové skupině, tak skupině plagiátorské. Obě skupiny budou muset úlohu opakovat a protokoly znovu vypracovat.