

# CHEMICKÉ SRÁŽENÍ FOSFORU: PRAXE, MOŽNOSTI, ÚČINNOST

Ing. Jan Foller

Specialista na technologie ČOV

*[foller@adchem.cz](mailto:foller@adchem.cz)*

# FOSFOR V ODPADNÍCH VODÁCH

- Produkty v průmyslových vodách: fosfornany, fosforitany, ortofosfáty (povrchové úpravy kovů, prádelny a pod.)
- Změkčování vody: polyfosfáty (hexametafosfát, polymetafosfáty,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ )
- Biologické materiály, živočišné produkty: obecně „nukleotid – ortofosfáty“
- Potravinářská výroba: kyselina ortofosforečná
- Zemědělství: organofosfáty (pesticidy), ortofosfáty (dihydrogen-ortofosfáty)
- Chemický průmysl: podle produkce

# FOSFOR A PROSTŘEDÍ V KANALIZACI

Významný vliv na chemickou formu, ve které přitéká fosfor v odpadní vodě na ČOV mají především tyto faktory:

- Doba zdržení – dopravní vzdálenost
- Chemické složení odpadních vod – podíl průmyslových vod a splaškových vod (pod 20 % znečištění z průmyslu v hlavních parametrech, dle ČSN je možné zanedbat)
- ORP – větrání kanalizace, protispády, retence, koncepce stokování
- Dávkování pomocných chemických přípravků k potlačení zápachu
- Míra koncentrace snadno odbouratelného substrátu – zatížení vodami bez fosforu, ale s obsahem snadno biologicky rozložitelných látek
- Koncentrace kyslíku v odpadních vodách

## Orientační chemické složení splaškových vod podle zdroje – typu kanalizace (mg/l)

Zdroj	CHSK	BSK <sub>5</sub>	N <sub>Celk.</sub>	N-NH <sub>4</sub>	P <sub>Celk.</sub>
<b>Hodnoty dle ČSN 756401</b>	800	400	73,3	47,7	16,7
<b>Hodnoty dle ČSN 756401 (malé obce) *</b>	1330	667	122,2	79,4	27,8
<b>Hodnoty dle ČSN 756401 (průměr velké ČOV) *</b>	937	469	85,9	55,9	19,5
<b>Jednotná kanalizace (velká města)**</b>	535	244	54,1	37,9	8,0
<b>Oddílná kanalizace (gravitační provedení) **</b>	984	446	142,5	88,6	14,4
<b>Oddílná kanalizace (tlaková, vakuová) **</b>	1142	547	114,3	91,0	14,0

*\*Teoretické hodnoty zatížení dle normy, přepočtené na reálnou produkci odpadních vod*

*\*\*Průměrné, reálné hodnoty zatížení, vypočtené z více podobných zdrojů*

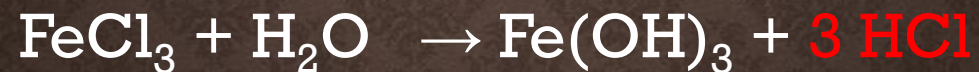
# MÁLO ROZPUSTNÉ SLOUČENINY FOSFORU, KTERÉ LZE V ODPADNÍCH VODÁCH NA ČOV OČEKÁVAT

- |                              |                              |
|------------------------------|------------------------------|
| • $\text{FePO}_4$            | $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ |
| • $\text{AlPO}_4$            | $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$   |
| • $\text{NH}_4\text{FePO}_4$ | $\text{NH}_4\text{CaPO}_4$   |
| • $\text{FeS}$               | $\text{Fe}(\text{FePO}_4)_3$ |
| • $\text{FeCO}_3$            |                              |

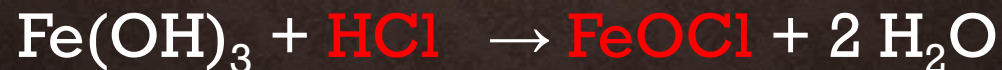
Přítomnost uvedených sloučenin je závislá na pH, ORP, koncentraci kyslíku, složení vod, přítomností uvedených prvků a do výčtu musíme zahrnout i kombinace možných konjugátů a komplexů, podvojných solí, dané možnou dimerní formou ortofosfátů

# ELIMINACE FOSFORU SRÁŽENÍM Z FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉHO HLEDISKA

- Dávkování srážedla (41 %-ní  $\text{FeCl}_3$ ) – srážecí reakce ortofosfátu, ředění srážedla – hydrolýza, vznik solu – zárodečných krystalů (koloidní částice ortofosfátu a hydroxidu Fe)



- Inhibiční proces – vznik povrchových vrstev na zárodečných krystalech a tím stabilizace koloidního stavu



- Destabilizace koloidního stavu – růst krystalů (koagulace), rekrystalizace

# FAKTORY KOMPLIKUJÍCÍ PROCES SRÁŽENÍ FOSFORU A JEJICH VLIV

Faktor	Přibližný vliv
<b>pH</b>	S vyšší hodnotou pH stoupá rozpustnost ortofosforečnanů vlivem hydrolýzy, skutečný dopad závisí na srážedle (Al, Fe).
<b>Stupeň disociace kyseliny fosforečné</b>	Stupeň disociace kyseliny fosforečné a tím možná existence různých směsí fosforečnanů, odpovídajících disociačním stupňům kyseliny fosforečné v závislosti na pH. Možnost vzniku rozpustnějších podvojných solí.
<b>Přítomná forma sloučenin fosforu</b>	Fosfor může být v odpadních vodách přítomen kromě organicky vázaného v biomase v řadě fosfátů a polyfosfátů s různou rozpustností vzniklých sloučenin se srážedlem.
<b>Iontová síla roztoku</b>	Obecně koncentrace inertních solí, které se nezúčastní srážecích reakcí, zvyšuje rozpustnost sraženin.
<b>Konkurenční reakce</b>	Pokud je v roztoku přítomna látka, která tvoří s železem nebo hliníkem málo rozpustnou sůl nebo málo disociovaný komplex, snižuje se účinek srážení v poměru disociačních konstant těchto konkurenčních reakcí. Takovými látkami mohou být například EDTA, některé vícesytné amíny a řada přírodních organických sloučenin. Obecně také vliv CHSK a $\text{NH}_4^+$
<b>Sorbční děje</b>	Obecně se má za to, že zlepšují účinky po odděleném srážení.
<b>Kinetika reakcí</b>	Obecně rychlost srážení a doba zrání sraženin před separací.
<b>Povrchový náboj částic</b>	Povrchový náboj částic vznikajících a již přítomných může stabilizovat přechodně vznikající koloidy, bránit koagulaci a vzniku separovatelných sraženin

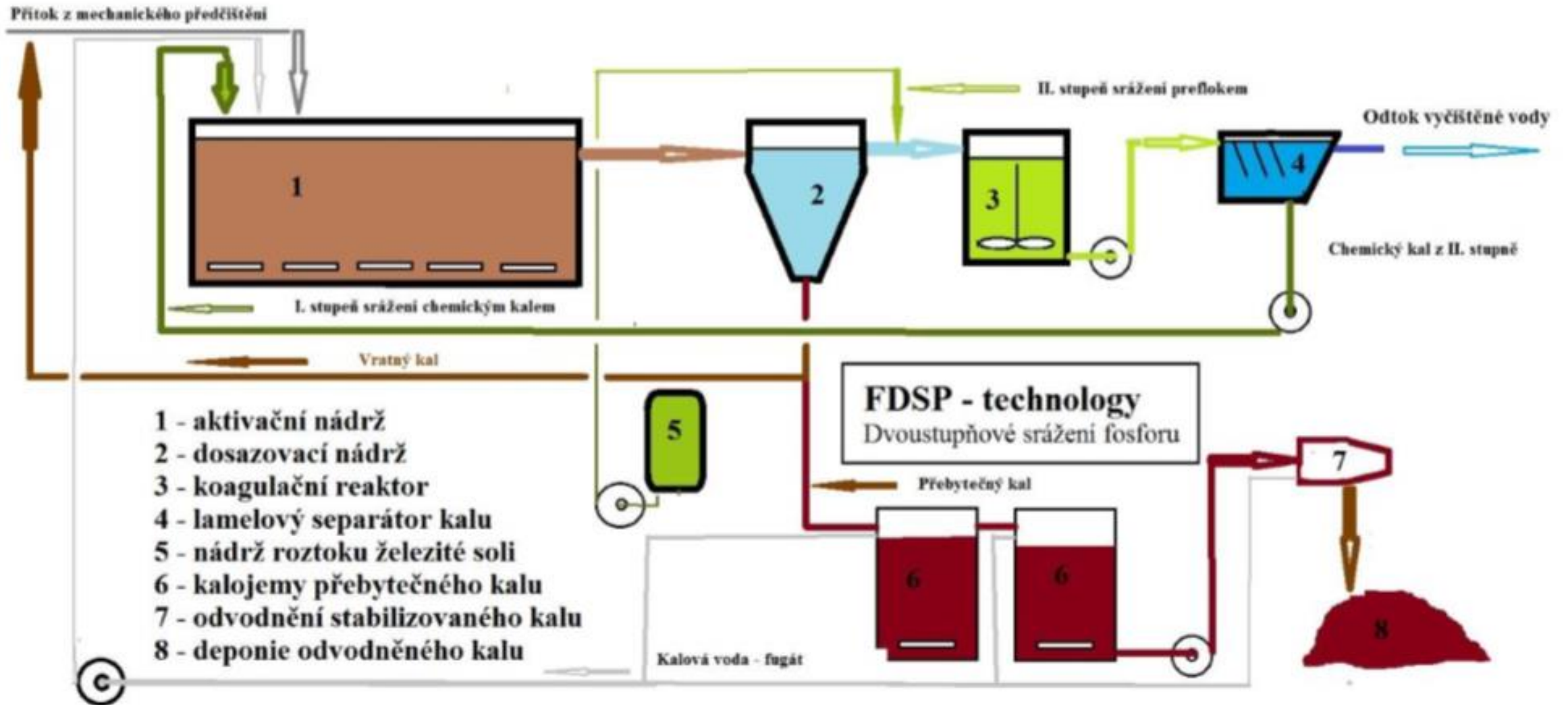
# ZPŮSOB APLIKACE SRÁŽEDLA PŘI ELIMINACI FOSFORU

- **Předsrážení na stokové síti** – dávkování železitých solí do kanalizace k potlačení zápachu na stokové síti
- **Předsrážení na stokové síti** – řízené dávkování železitých (vodárenských), kalů do kanalizace



- **Předsrážení na ČOV** – dávkování železitých solí do přítoku odpadních vod na ČOV
- **Simultánní srážení** – dávkování srážedla na různých místech do biologické linky (nátok do aktivace, aktivace v různých místech, před dosazovací nádrže), sem patří také aplikace hlinitých nebo směsných solí Al + Fe na potlačení vláknitého bytění kalu
- **Klasické oddělené srážení** v terciárním stupni ČOV
- Srážení po biologickém vyčištění odpadních vod metodou **NRBF** nebo **FDSP**

# DVOUSTUPŇOVÉ SRÁŽENÍ SYSTÉMEM FDSP



# TECHNOLOGICKÁ KONCEPCE ČOV A JEJÍ VLIV NA ÚČINNOST SRÁŽENÍ FOSFORU

- **Směšovací aktivace:** čím delší je doba kontaktu aktivovaného kalu s odpadní vodou, tím vyšší účinnosti srážení fosforu lze dosáhnout, podmínkou jsou dostatečně dimenzované koagulační zóny dosazovacích nádrží
- **Primární sedimentační nádrže:** mírně zhoršují šanci na dosažení vysoké účinnosti srážení fosforu v simultánním provedení i jinými metodami nebo zvyšují spotřebu srážedla
- Pro účinnost srážení fosforu je důležitá pracovní **koncentrace kyslíku** v aktivačních i dosazovacích nádržích

# PŘÍČINY PORUCH A PODMÍNKY CHEMICKÉHO SRÁŽENÍ FOSFORU

- Má-li mít ČOV rovnoměrné výsledky odtokových koncentrací fosforu, je nutné zajistit především potřebné objemy biologické linky – nízké zatížení a koncentraci kalu
- Látkově přetížené biologické linky s vyšším zatížením kalu budou mít rozkolísané výsledky odtokových koncentrací fosforu za všech okolností
- Dávkování železitých solí do kanalizace na potlačení zápachu, posiluje rovnoměrnost odtokových koncentrací fosforu a je možné s takto dávkovaným železem kalkulovat
- Využívání železitých, vodárenských kalů ke srážení fosforu dává při správné aplikaci záruku rovnoměrných výsledků a zvyšuje odolnost proti nárazovému přetížení fosforem i dusíkem
- Veškeré poznatky výše uvedené naznačují, že on-line automatické řízení dávkování srážedla fosforu je otázkou do diskuse a potvrzují složitost skutečně probíhajících reakcí
- V případě nedostatečné oxygenační kapacity biologické linky ČOV, lze očekávat i kolísání odtokových koncentrací fosforu
- Důležitým prvkem, ovlivňujícím účinnost srážení fosforu obecně jsou: konstrukce a návrhový objem dosazovacích nádrží

## Orientační hodnoty koncentrací v mg/l celkového fosforu, dosažitelných chemickým srážením

Technologie	Garance	Praxe
<b>Předsrážení</b>	Obecně není (0,5 – 1,0) *	0,15 – 1,2
<b>Simultánní srážení</b>	0,8 – 2,5	0,5 – 2,8
<b>Oddělené srážení</b>	Pod 0,5 (0,2) **	0,2 – 0,5
<b>NRBF nebo FDSP</b>	Pod 0,5	0,15 – 0,45

\* Hodnota dosažitelná při řízené aplikaci vodárenských železitých kalů

\*\* Tuto hodnotu lze garantovat pouze při použití membrán nebo pískové filtrace

# ZÁVĚR

- Dosažení účinné eliminace fosforu z odpadních vod chemickým srážením není při zodpovědné volbě optimálního technologického postupu ani technickým, ani ekonomickým problémem
- Není důvod k tomu, aby nemohly být stanoveny rozumně nízké limitní odtokové koncentrace celkového fosforu z komunálních ČOV, jako motivační prvek (**například kolem 0,5 mg/l  $P_{\text{celk.}}$** ), bez ohledu na jejich kapacitu
- Je rozdíl mezi ochranným, emisním limitem koncentrace (parametr pod sankcí) a limitem pro zpoplatnění (ekonomická a ekologická motivace)
- Současný **stav legislativy v ČR nemotivuje** investory k tomu, aby využívali účinnější řešení eliminace fosforu na komunálních ČOV v projektech rekonstrukcí nebo staveb nových objektů ČOV

**DĚKUJI ZA POZORNOST**