

Mohamed YOUSEF \*, Jiří VIDLÁŘ\*\*

## STUDIE CHEMICKÉHO SRÁŽENÍ ORTHOFOSFOREČNANŮ NA ÚČOV OSTRAVA

### THE STUDY OF CHEMICAL PRECIPITATION OF ORTHOPHOSPHATES AT THE CENTRAL SEWAGE TREATMENT PLANT OF OSTRAVA

#### Abstrakt

Referát shrnuje výsledky studia chemického srážení orthofosforečnanů z odpadní vody ÚČOV Ostrava. Provedený výzkum prokázal, že chemické srážení orthofosforečnanů pomocí síranu železitého -  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  řeší problém defosfatizace komunálních odpadních vod a lze jej v provozu dané čistírny aplikovat.

#### Abstract

The results of the study chemical precipitation of orthophosphates at the Central Sewage Treatment Plants of Ostrava are presented. The experimental study showed, that the chemical precipitation of orthophosphates by means of  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  is the most suitable method from the technological point of view.

**Key words:** sewage, precipitation, orthophosphates.

#### Úvod

Průměrná koncentrace celkového fosforu v komunálních vodách se pohybuje v rozmezí 6-8  $\text{mg.l}^{-1}$ , maxima dle literárních odkazů se pohybují nad 10  $\text{mg.l}^{-1}$ . Podíl orthofosforečnanů na obsahu celkového fosforu je variabilní, pohybuje se v rozmezí 40-70%. Emisní limity pro obsah celkového fosforu na odtoku z městských ČOV v České republice jsou dány nařízením vlády č. 82/1999 a činí:

- pro ČOV kategorie 25 000 – 100 000 EO je 3  $\text{mg.l}^{-1}$  v směsných vzorcích a 6  $\text{mg.l}^{-1}$  v prostých vzorcích,
- pro ČOV kategorie nad 100 000 EO je 1,5  $\text{mg.l}^{-1}$  v směsných vzorcích a 3  $\text{mg.l}^{-1}$  v prostých vzorcích.

Pomocným kritériem pro hodnocení českých komunálních čistíren OV, převzatým z legislativy EU, je dosažení min. 80 % účinnosti redukce celkového fosforu.

Snižování obsahu  $P_{\text{celk}}$  v komunálních OV se realizuje v principu metodami:

- biologickými (úpravou anaerobních a aerobních sekcí ČOV),
- chemickými (chemickým srážením).

V předloženém referátu jsou shrnuty podstatné výsledky výzkumných prací, týkajících se chemického srážení orthofosforečnanů (a celkového fosforu) na ÚČOV – Ostrava.

Výsledky byly získány v rámci řešení doktorské disertace autora této publikace.

#### Teoretická část

##### Odstraňování fosforu chemickým srážením

Je alternativním postupem defosfatizace komunálních odpadních vod vedle postupů biologických [1]. Většina evropských čistíren odpadních vod využívá pro odstraňování fosforu chemické srážení solemi železa nebo hliníku. Při chemickém srážením vznikají produkty, které nelze recyklovat v průmyslu, mají malou hodnotu jako hnojivo, neboť fosfor je biologicky nedostupný [2].

---

\* Ing., Ph.D., VŠB-TU Ostrava, IEI Hornicko-geologická fakulta, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava

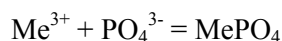
\*\* Prof. Ing., CSc., VŠB-TUO, IEI Hornicko-geologická fakulta, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava, jiri.vidlar@vsb.cz

Částečné srážení fosforu v biologických sekcích ČOV bylo pozorováno jako přirozený proces. Tento podíl vysráženého fosforu je však velmi malý a silně závislý na specifických podmínkách (nízká alkalita, tvrdost vody). Rozpuštěný fosfor lze z odpadní vody spolehlivě vysrážet přidávkem železitých, železnatých, hlinitých, resp. vápenatých solí. Hydroxid vápenatý nelze většinou aplikovat v hlavní lince bez následné neutralizace, protože by bylo příliš vysoké pH aktivační směsi. Samotné chemické srážení může být aplikováno v primárním nebo sekundárním stupni čištění, nebo je lze navrhnout jako samostatný terciální stupeň čištění. V uvedeném pořadí roste účinnost a klesají dávky chemikálií. Polyfosfáty z odpadní vody jsou během průchodu aktivací rozkládány, tj. hydrolyzovány a lze je snadněji vysrážet.

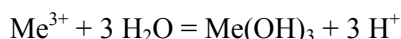
Samotný srážecí proces se skládá ze čtyř kroků:

1. dávkování srážecího činidla spojené s potřebou intenzivního rozmíchání,
2. srážení fosfátů a vznik malých vloček,
3. koagulace a flokulace vloček do větších agregátů,
4. separace vloček pomocí sedimentace, filtrace popř. flotace.

Toto srážení se realizuje přidáním solí hliníku nebo železa, přičemž vznikají nerozpustné sraženiny fosforečnanů. Obecně se dají popsat probíhající reakce zjednodušeně rovnicí (Me - obecný kov):



Souběžně s touto reakcí může probíhat tvorba hydroxidů podle následující zjednodušené rovnice hydrolyzy:



Koloidní částice metafosforečnanů a hydroxidů se shlukují (agregují) spolu s ostatními koloidními a suspen-dovanými částicemi obsaženými ve vodě. Uvedeným procesem posléze vznikají hrubě dispergované, které lze odstranit mechanickým způsobem: sedimentací a filtrací.

Aby proces mohl probíhat, je třeba upravit technologickou linku nebo také často vybudovat nové technologické uzly. Koncepční uspořádání srážecího procesu můžeme rozdělit na tři základní typy:

1. míchací nádrž + filtrace vrstvou zrnitého materiálu,
2. míchací a flokulační nádrž + klasická usazovací nádrž (popř. lamelový zahusťovač),
3. míchací a flokulační nádrž + lamelová usazovací nádrž + filtrace vrstvou zrnitého materiálu.

Výběr technologické linky závisí na velikosti dostupné plochy, na koncentraci  $P_{\text{celk}}$  v přítoku, na požadavcích na kvalitu odtoku, na vyhodnocení investičních a provozních nákladů.

Místo dávkování chemických koagulantů bývá situováno do terciárního stupně čištění za dosazovací nádrže. To zahrnuje vybudování míchací nádrže, kde probíhá reakce při rychlém míchání. V případě použití usazovací nádrže je velmi vhodné zabudovat koagulační nádrž pro vytvoření větších vloček, které lépe sedimentují. Pro event. filtraci velikost vloček nehraje významnou roli.

Fosforečnany a zejména polyfosforečnany jsou známé svou komplexotvorností. Tvorba komplexů závisí na pH, na relativních koncentracích reagujících aniontů, kationtů i na přítomnosti dalších ligandů (síranů, uhličitanů, chloridů, aj.). Z uvedených důvodů přítomnost polyfosforečnanů ve vodách zvyšuje obsah rozpuštěného anorganického fosforu. Organické sloučeniny polyfosforečnanů mohou rovněž tvořit komplexy s četnými kationty. Konstanty stability některých fosforečnanových komplexů [1]:

	orthofosforečnan	log K(25°C)
$\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} =$	$[\text{CaHPO}_4(\text{aq})]^0$	2,7
$\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} =$	$[\text{MgHPO}_4(\text{aq})]^0$	2,5
$\text{Fe}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-} =$	$[\text{FeHPO}_4]^+$	8,3
$\text{Ca}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-} =$	$[\text{CaP}_2\text{O}_7]^{2-}$	5,6
$\text{Ca}^{2+} + \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} =$	$[\text{CaP}_3\text{O}_{10}]^{3-}$	8,1
$\text{Mg}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-} =$	$[\text{MgP}_2\text{O}_7]^{2-}$	5,7
$\text{Mg}^{2+} + \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} =$	$[\text{MgP}_3\text{O}_{10}]^{3-}$	8,6

V podstatě je možno chemicky srážet orthofosforečnany před vstupem do aktivace, v průběhu aktivace nebo po aktivaci. Všechny tři možnosti mají své výhody i nevýhody :

- ❑ Při dávkování před aktivací je vyšší spotřeba chemikálií a zvyšuje se účinek primární sedimentace, což může nepříznivě působit na následující procesy odstranění dusíku. Následující biologický proces čištění může být při předávkování srážedel ochuzen o nezbytné množství fosforu, které je nutné pro tvorbu biomasy aktivovaného kalu.
- ❑ Výhodou druhého postupu je, že dávkování do aktivace snižuje spotřebu srážedel, vzniká však směsný biologicko-chemický kal, vzrůstá produkce kalu a tím se snižuje stáří kalu v aktivaci. To může ohrozit průběh nitrifikace, která vyžaduje dostatečné stáří kalu a která je základním předpokladem pro zvýšené odstranění dusíku. Stejně nevýhody má dávkování před dosazovací nádrže.
- ❑ Při třetí variantě srážení orthofosforečnanů (tj. dávkování reagentů do vyčištěné vody) odpadají výše uvedené nevýhody. Postup však vyžaduje investiční rozšíření čistírenského procesu o třetí stupeň, tj. o směšovací a separační zařízení.

### Principy chemického srážení

Chemické srážení bylo prováděno se směsnými vzorky odpadní vody z ÚČOV Ostrava v laboratorním měřítku. K chemickému srážení byla používána činidla:

- ❑ PREFLOC (síran železitý -  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , koncentrace  $400 \text{ g.l}^{-1}$ ),
- ❑ hlinitan sodný ( $\text{NaAlO}_2$ , koncentrace  $280 \text{ g.l}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$ ).

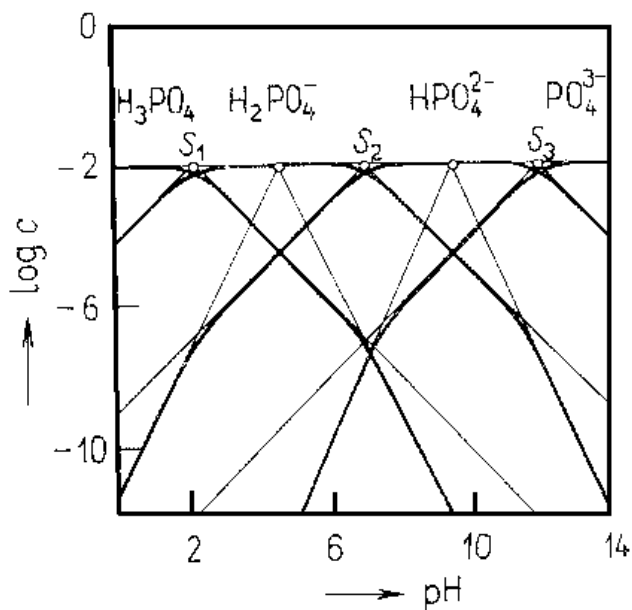
Srážecí postup sestával ze:

- ❑ změření vstupní koncentrace orthofosforečnanů v testované vodě,
- ❑ nadávkování srážedla,
- ❑ míchání 20 minut, 30 ot/min.

### Formy kyseliny trihydrogenfosforečné v závislosti na pH

Výskyt jednotlivých forem kyseliny trihydrogenfosforečné je zřejmý z **obrázku 1**.

Při pH odpadních vod v okolí neutrálního bodu převládají ionty  $\text{HPO}_4^{2-}$  a  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Ionty  $\text{PO}_4^{3-}$  převládají teprve při pH nad 10.

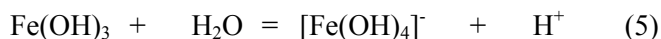
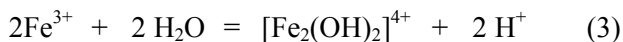


**Obr. 1.** Logaritmičtý distribuční diagram forem fosforečnanů ( $c = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $t = 25^\circ \text{ C}$ )

### Formy kationtů železa v závislosti na pH

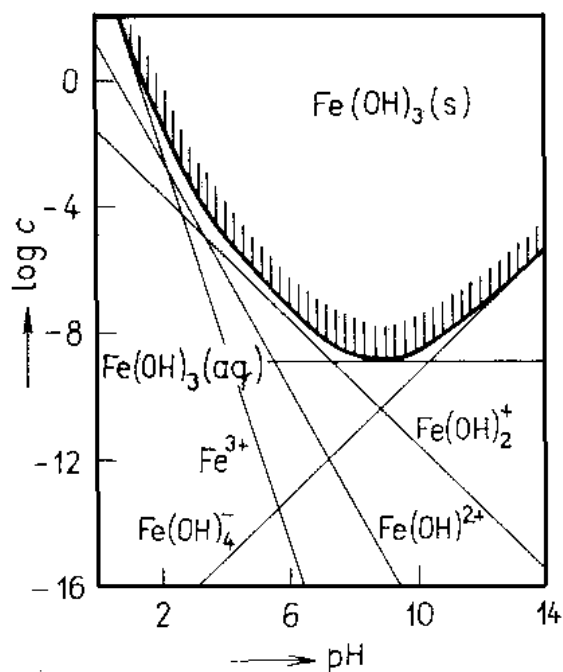
Mezi převažující formy  $\text{Fe}^{3+}$  v odpadních vodách patří ionty :  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ , jak je zřejmé z následných reakcí :

Při hydrolyze dochází k postupně tvorbě těchto základních hydroxokomplexů:



Koncentrace celkového  $\text{Fe}^{3+}$  je v daném případě limitována přítomností fosforečnanů.

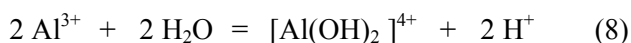
Rovnovážné koncentrace forem železitých iontů a jejich hydroxokomplexů jsou uvedeny na **obrázku 2**.



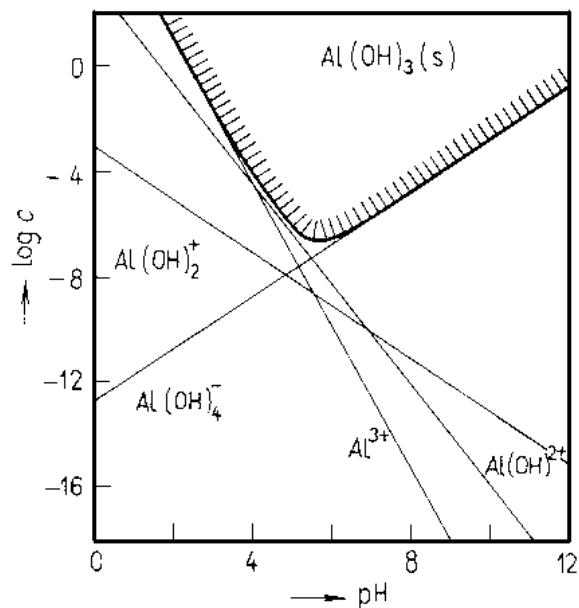
**Obr. 2.** Logaritmičtý diagram rozpustnosti  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ovlivněné tvorbou hydroxokomplexů.

### Formy hliníku v závislosti na pH

V následujícím přehledu jsou uvedeny základní hydrolytické reakce iontu  $\text{Al}^{3+}$  :



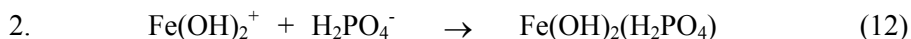
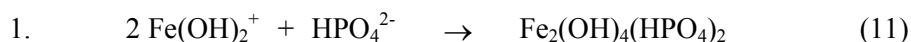
Uvedeným reakcím celkového  $\text{Al}^{3+}$  odpovídá diagram rozpustnosti uvedený na **obrázku 3**.



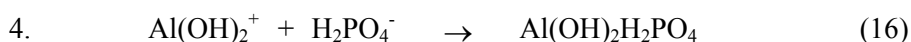
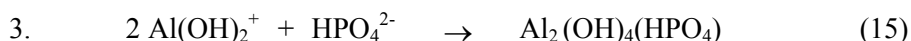
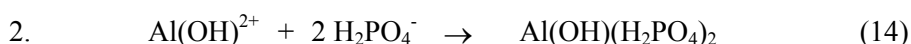
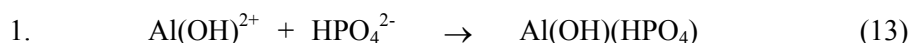
**Obr. 3.** Logaritmičeský diagram rozpustnosti  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , ovlivněné tvorbou hydroxokomplexů

#### **Pravděpodobný průběh reakcí chemického srážení orthofosforečnanů**

Na podkladě rozboru forem iontů fosforečnanů vstupujících do reakce chemického srážení jsou uvedeny nejpravděpodobnější průběhy chemických reakcí, které se podílejí na chemickém srážení ortofosforečnanů ionty železa :



Obdobně průběhy chemických reakcí, které se podílejí na chemickém srážení ortofosforečnanů ionty hliníku, jsou:



Výpočet základní stechiometrické dávky srážecích iontů železa a hliníku byl proveden na podkladě rovnic č. (12), (14).

## **Experimentální část**

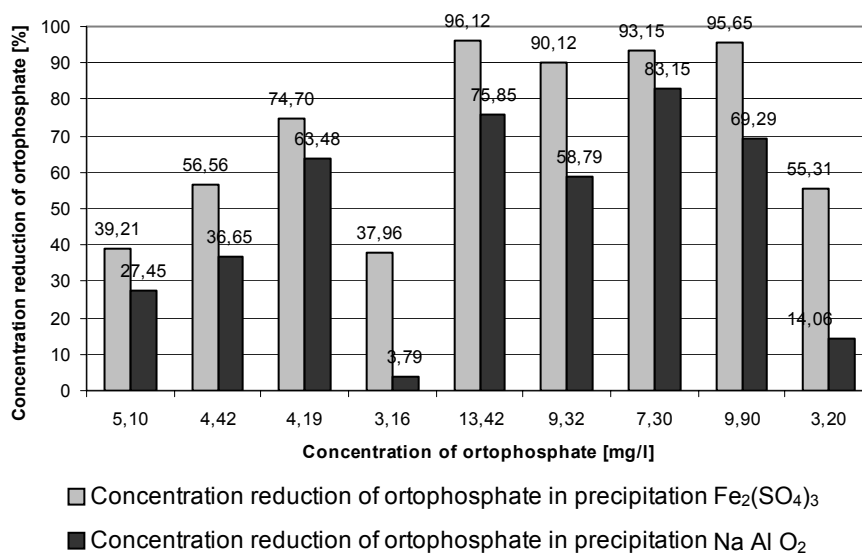
### **Výsledky chemického srážení orthofosforečnanů na ÚČOV Ostrava**

Analýzou odebraných vzorků na ÚČOV-Ostrava se ukázalo, že průměrný obsah orthofosforečnanů před biologickou sekcí ve sledovaném období je  $6 \text{ mg.l}^{-1}$  a celkový fosfor je  $3,5 \text{ mg.l}^{-1}$ , podíl orthofosforečnanů je 75 %, průměrný obsah ortofosforečnanů za biologickou sekcí je  $4,5 \text{ mg.l}^{-1}$  a celkový fosfor je  $2,9 \text{ mg.l}^{-1}$ , podíl orthofosforečnanů je 68 % .

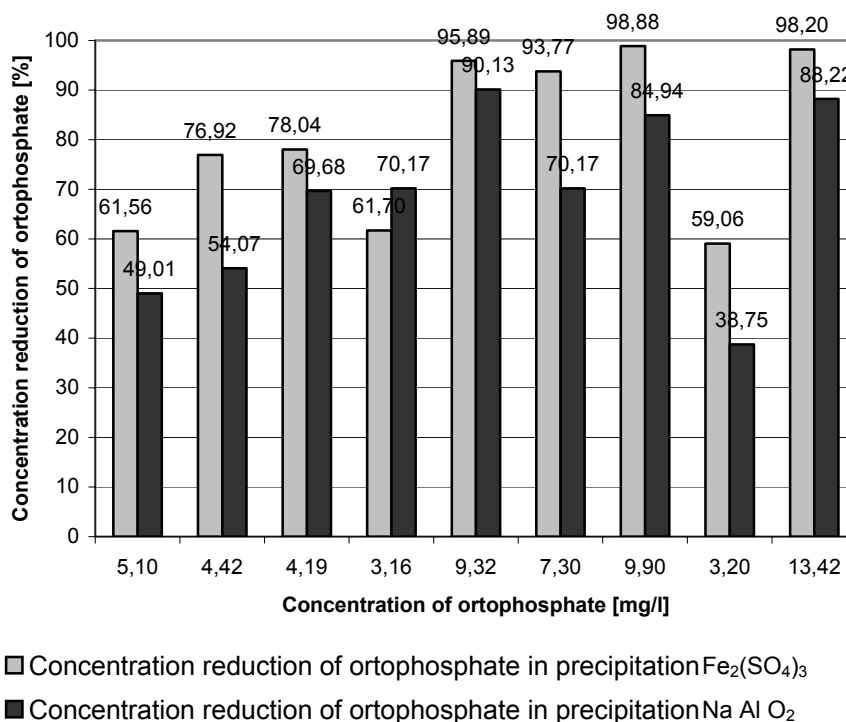
Experimentálními zkouškami chemického srážení bylo u převážné většiny testovaných vzorků zjištěno, že požadované účinnosti redukce orthofosforečnanů, tj. nad 80% je dosaženo při trojnásobku základní dávky  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a při pětinašobku základní dávky  $\text{NaAlO}_2$ .

Uvedené tvrzení je zřejmé také ze znázornění na **grafu č. 1 a č. 2**.

**Graf 1.** Concentration reduction of ortophosphate on triple base dose of agent



**Graf 2.** Concentration reduction of ortophosphate on triple base dose of agent



## Závěr

V předloženém článku jsou uvedeny vybrané výsledky experimentálních výzkumných prací spojených s teoretickým rozбором rovnováh chemických reakcí, spojených se srážením orthofosforečnanů solemi železa a hliníku.

Stručně jsou následně prezentovány výsledky vlastního výzkumu chemického srážení orthofosforečnanů z komunálních odpadních vod ÚČOV Ostrava, získané v laboratorním měřítku. Výzkumné práce potvrdily reálný průběh diskutovaných srážecích reakcí a možnost přímé aplikace uzlu chemického srážení v čistírenské technologii ÚČOV Ostrava.

Technologicky výhodnější je chemické srážení orthofosforečnanů s užitím síranu železitého -  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Orientační ekonomické zhodnocení potvrdilo i cca 4x nižší provozní náklady při aplikaci síranu železitého ve srovnání s užitím hlinitanu sodného  $\text{NaAlO}_2$ , vztaženo k požadované účinnosti redukce orthofosforečnanů, tj. 80 %.

## Literatura

- [1] Pitter, P.: Hydrochemie. Praha, *SNTL*, 1990, 565 s.
- [2] Hlavínek, P., Novotný, D.: Intenzifikace čistíren odpadních vod. Praha, *Noel 2000*, 1996, 235 s.
- [3] Hlavínek, P., Hlaváček, J.: Nové trendy v čištění odpadních vod. Praha, *Noel 2000*, 1996, 85 s.

## Summary

By the analysis of samples taken at the CSTP of Ostrava it has shown that the average content of orthophosphates before the biological section in the observed period is  $6 \text{ mg.dm}^{-3}$  and that of total phosphorus is  $3,5 \text{ mg.dm}^{-3}$ , the share of orthophosphates is 75 %; the average content of orthophosphates after the biological section is  $4,5 \text{ mg.dm}^{-3}$  and that of total phosphorus is  $2,9 \text{ mg.dm}^{-3}$ , the share of orthophosphates is 68 %.

With the prevailing majority of tested samples it has been found by means of experimental tests of chemical precipitation that the required efficiency of orthophosphate reduction, i.e. more than 80%, can be achieved at the 1,5 fold basic dose of  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  and at the fivefold basic dose of  $\text{NaAlO}_2$ .

The experimental study of the precipitation of orthophosphates has shown that as far as the CSTP of Ostrava is concerned, the chemical precipitation of orthophosphates by means of ferric sulphate  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  is the most suitable from the technological point of view.

**Recenzent:** RNDr. Vlasta Štefanidesová, Ph.D., VŠB-TU Ostrava

