

Problematika RAS v odpadních vodách z povrchových úprav

Ing. Libor Vodehnal, AITEC s.r.o., Ledeč nad Sázavou

Problematika RAS v odpadních vodách se v současné době stává noční můrou provozovatelů technologií povrchových úprav.

Hlavní problém spočívá v tom, že zatímco u ostatních znečišťujících látek jako jsou např. těžké kovy, jsou hodnoty limitů pro vypouštění do povrchových vod obvykle technologicky dosažitelné, je u RAS možnost jejich výraznějšího snížení limitovaná. Parametr RAS (rozpuštěné anorganické soli) lze totiž běžnou chemickou úpravou odpadní vody v zneškodňovací stanici ovlivnit minimálně, naopak samotným procesem neutralizace dochází k jejich tvorbě a tím ke zvýšení koncentrace RAS ve vyčištěné odpadní vodě.

Výskyt RAS v povrchových úpravách

U rozpustných solí se jedná o sloučeniny s iontovou vazbou, tzn. v roztoku dochází k jejich disociaci na anionty a kationty. To zda bude daná sůl rozpustná, lze odhadnout na základě chemického složení.

Dobře rozpustné soli vytváří zejména alkalické kovy a kovy alkalických zemin, tzn. prvky z první a druhé skupiny periodické tabulky - prakticky v odpadních vodách se vyskytují zejména ionty Na^+ , Ca^{2+} , v menší míře pak K^+ a Mg^{2+} .

Rozpustné soli vytváří řada dalších kovů a polokovů nebo nekovů jako např. chrom, molybden, zinek, měď, kobalt, nikl apod., nicméně na rozdíl od sloučenin alkalických kovů je možné je zpravidla převést srážením (resp. jinou chemickou úpravou) na nerozpustné sloučeniny, takže vliv na koncentraci RAS v odpadních vodách je zanedbatelný.

Pokud jde o anionty, tak rozpustné soli vytváří zejména chloridy, dále pak sírany, dusičnany, fosforečnany aj. To jsou také anionty, které jsou nejvíce zastoupené v chemických látkách používaných v procesech povrchových úprav.

Dále lze v používaných lázních nalézt chromany, fosfornany, komplexní anionty kovů, popř. uhličitany a další. Zde se však jedná o anionty, které je možné převést do nerozpustné formy - konkrétně u fosforečnanů jako fosforečnan železitý, chromany po následné redukci na chromité ionty jako hydroxid chromitý, uhličitany jako uhličitán vápenatý, apod.

Z hlediska tvorby rozpuštěných solí jsou tedy kritické ionty Na^+ , Cl^- , v menší míře pak dusičnany, protože vytváří dobře rozpustné soli.

Hlavní zdroje RAS v provozech povrchových úprav

Provozované lázně

Rozpustné soli jsou obsaženy přímo ve funkčních lázních, kde mohou být použity jako základní složka popř. jako pomocná látka, do odpadních vod se pak dostávají přenosem na zboží a následným oplachem, popř. likvidací vyčerpané lázně

Provozní voda

Významným zdrojem RAS je používaná vstupní voda, v případě že je používaná voda z podzemních vrtů, může se obsah RAS pohybovat v řádu stovek mg/l až jednoho gramu

Odpady z výroby demivody

Častým omylem provozovatelů technologií povrchových úprav je fakt, že použitím demivody místo obyčejné vody dojde k částečné redukci problému koncentrace RAS v odpadních vodách. V praxi je to bohužel naopak. Například při výrobě demineralizované vody za použití ionexů vzniká odpad s vysokým obsahem RAS v důsledku prováděné regenerace ionexů roztokem kyselin a hydroxidů

Obdobný případ je při použití reverzní osmosy, zde se sice neprovádí regenerace, teoreticky tedy nedochází k nárůstu koncentrace solí, nicméně v praxi je většinu nutné předřadit změkčovací jednotku, kde regenerace se provádí roztokem NaCl a v důsledku dojde opět k navýšení celkové bilance solí

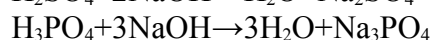
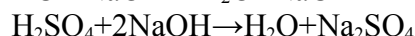
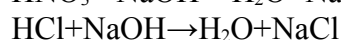
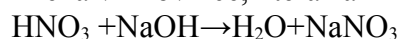
Zneškodňovací stanice

Odpadní vody z povrchových úprav jsou před vypuštěním do kanalizace popř. do toku vyčištěny v zneškodňovací stanici

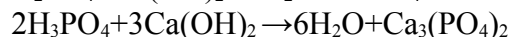
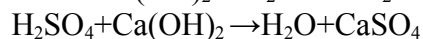
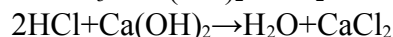
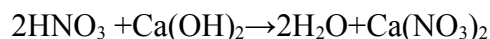
Je nutné si uvědomit že samotným procesem čištění odpadních vod dochází ke vzniku RAS, protože samotný proces neutralizace je. reakce alkálie a kyseliny za vzniku soli., viz obecná rovnice:



Jako alkálie se používá k neutralizaci nejčastěji roztok NaOH, popř. suspence vápenného mléka viz rovnice, která zahrnují neutralizaci běžně používaných kyselin

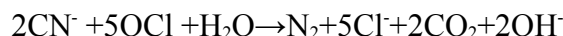


Při neutralizaci hydroxidem sodným dojde ke vzniku solí, které jsou dobře rozpustné.



U srážení hydroxidem vápenatým dostaneme obdobné rovnice, nicméně řada vápenatých solí jsou málo rozpustné nebo nerozpustné-např. fosforečnan vápenatý je nerozpustný, síran vápenatý je částečně rozpustný (cca 2,5 g/l).

Obdobně ke tvorbě solí dochází při oxidačně-redoxních reakcích jako např. při oxidaci kyanidů chlornanem vzniká NaCl viz sumární rovnice



obdobně při redukci šestimocného chromu disiřičitanem dochází ke vzniku síranů

Konečným produktem zneškodňovací stanice je vyčištěná odpadní voda s obsahem solí cca 2-8 g/l.

Množství rozpuštěných solí je závislé na provozované technologii, množství oplachové vody a v neposlední řadě použité technologii v neutralizační stanici.

V současné době se pro neutralizaci odpadních vod nejčastěji používá roztok hydroxidu sodného nebo suspence vápenného mléka. Použití obou chemikálií má řadu výhod i nevýhod, z hlediska tvorby RAS je ale použití vápenného mléka výhodnější.

Při použití NaOH dochází ke tvorbě dobře rozpustných solí, oproti tomu je řada vápenatých solí špatně rozpustná, nebo dokonce nerozpustná.

Složení RAS v odpadní vodě po neutralizaci

Neutralizace NaOH

RAS 1-8 g/l
Na₂SO₄, NaCl, NaNO₃

Neutralizace vápenným mlékem

RAS 1-4 g/l
CaSO₄, CaCl₂, Ca(NO₃)₂

Pozn. Uvádím pouze rozpustné soli, které jsou významné z hlediska obsahu v odpadní vodě, praktický význam mají sírany a chloridy, vliv dusičnanů na celkový obsah RAS je marginální.

Snížení obsahu RAS v odpadních vodách

Řešení problému RAS v odpadních vodách je relativně komplikované. Především je nutné si uvědomit, že provést určitá dílčí řešení může být kontraproduktivní. Je nezbytné, aby navrhované řešení bylo komplexní, tzn. nejprve zhodnotit možné zdroje RAS a snažit se o jejich minimalizaci.

Řešení lze rozčlenit na tři části:

1. Analýza stavu

- posouzení platných limitů daných kanalizačním řádem, popř. vodoprávním úřadem
- zhodnocení stavu technologie úpravy odpadní vody v ZS
- provést rozbor vstupní vody a vypouštěné odpadní vody
- zhodnocení provozovaných technologií povrchových úprav z hlediska tvorby RAS, určit hlavní zdroje RAS
- vyhodnocení stavu oplachových technologií, posoudit možnost minimalizace přenosu lázní
- určení spotřeby oplachové vody

2. Provedení bilance RAS

- vyhodnocení rozboru vypouštěné odpadní vody a provozní vody vstupující do technologie
- vyhodnocení složení lázní z hlediska tvorby RAS
- stanovení přenosu lázní do oplachové vody
- vypracování celkové bilance RAS

3. Návrh řešení

- optimalizace použitých technologií z hlediska tvorby RAS
- optimalizaci oplachových technologií, snížení přenosu
- optimalizace, resp. změna technologie likvidace odpadních vod
- snížení konečné koncentrace RAS ve vyčištěné odpadní vodě

Ad1.,2

Aby bylo možné navrhnout optimální a dostatečně účinné řešení, je primárně nutné provést audit celé provozované technologie včetně zneškodňovací stanice.

Následně můžeme vypracovat bilanci systému, která slouží ke stanovení závislosti výstupní koncentrace RAS v odpadních vodách na vstupních parametrech jako je množství zpracovaného zboží, množství provozní vody apod. Tato bilance současně umožní zmapovat veškeré toky anorganických solí.

Ad3

Než začneme uvažovat o odstraňování solí z vypouštěné odpadní vody vhodným fyzikálním nebo fyzikálně-chemickým způsobem je vhodné pokusit se minimalizovat možné zdroje RAS:

Optimalizace použitých technologií povrchových úprav

Jak již bylo uvedeno, pro tvorbu RAS jsou kritické zejména ionty sodné a chloridy, resp. dusičnany. Jejich hlavními zdroji v povrchových úpravách jsou zejména předúpravy, konkrétně lázně pro odmaštění a mořicí lázně. Tyto lázně obsahují relativně vysoké množství volných popř. vázaných alkálií nebo kyselin, jejichž následnou neutralizací dochází k tvorbě velkého množství RAS. Jednou z možných cest omezení tvorby RAS je náhrada používaných lázní za lázně s nižší koncentrací solí, nebo zvýšení životnosti lázní a tím omezení četnosti výměny vyčerpaných lázní. Optimální je samozřejmě kombinovat oba způsoby, protože použití lázně s nižší koncentrací solí, která by měla současně nižší životnost daný problém neřeší.

Konkrétně u odmašťovacích lázní existují modernější lázně s nižším obsahem alkálií, které mohou být ekvivalentní náhradou starých „osvědčených“ lázní, které často obsahují jako hlavní složku NaOH o koncentraci 50-100 g/l.

U mořicích lázní má použití lázní s nižším obsahem kyselin obvykle negativní vliv na jejich životnost a současně na účinnost mořicího procesu. Výrazným způsobem lze ale ovlivnit množství RAS v odpadních vodách vhodnou volbou mořicí kyseliny. Tzn. je nutné vyvarovat se použití lázní s obsahem kyseliny chlorovodíkové, vhodnou náhradou je moření v kyselině sírové, alternativně lze použít kyselinu fosforečnou, kdy vyšší cenu mořicí kyseliny lze eliminovat regenerací lázně.

Optimalizace oplachů, minimalizace přenosu

Mimo samotnou likvidaci koncentrátů vyčerpaných lázní, je zdrojem RAS přenos lázně zbožím. To lze do jisté míry ovlivnit optimalizací oplachových technologií jako např. kombinace ponoru a postřiku a zejména použití ekonomických oplachů, kdy instalací ekonomického oplachu lze snížit hodnotu přenosu až na třetinu původní hodnoty.

Ekonomickým oplachem je myšlena neprůtočná oplachová vana, která se instaluje bezprostředně za operační vanu a ze které je pravidelně doplňován odpar v operační vaně. Koncentrace v ekonomickém oplachu je pak úměrná přenosu lázně na zboží a nepřímo úměrná odparu v operační vaně.

Nutnou podmínkou je vyšší provozní teplota lázně, tak aby hodnota odparu byla dostatečná.

Relativně snadnou cestou ke snížení množství RAS je zvýšení množství oplachové vody, tzn. tím že do systému pustíme více vody, snížíme konečnou koncentraci RAS ve vypouštěné vodě.

Tento postup má však řadu nevýhod:

- provozní voda obsahuje sama o sobě určité množství RAS obvykle 200-500 mg/l
- vyšší spotřeba vody znamená zvýšení ekonomické náročnosti celé technologie
- vyšší množství vody znamená vyšší zatížení zneškodňovací stanice
- kromě koncentračních limitů jsou často požadovány hmotnostní limity a ty vyšším množstvím vody nelze ovlivnit
- maximální průtok vypouštěné oplachové vody bývá limitován zejména u vypouštění do kanalizace

Tedy snížení koncentrace RAS v odpadních vodách zvýšením průtoku oplachové vody je výrazně limitováno a lze ho použít pouze v případě, že máme dispozici dostatečné množství levné a současně málo zasolené vody a nejsme nějak výrazně omezeni kapacitou ZS nebo výpustí.

Optimalizace technologie likvidace odpadních vod

Optimalizace technologie likvidace odpadních vod zahrnuje řadu kroků, z nichž stěžejní jsou :

- řízené dávkování koncentrátů
- minimalizace spotřeby chemikálií
- záměna chemikálií v ZS

Vyčerpané koncentráty lázní jsou výrazným zdrojem RAS v odpadních vodách, v praxi může podíl RAS vzniklých při likvidaci koncentrátů činit až 2/3 celkového množství. Proto je nutné provádět likvidaci tzv. řízeným dávkováním, tzn. rozdělit objem likvidované lázně na malé dávky tak abychom dosáhli maximálně možného naředění. Alternativou je externí likvidace vyčerpaných lázní, nicméně tento způsob je ekonomicky náročný, a lze ho tedy doporučit pouze při malých objemech vysoce koncentrovaných lázní. Další možností je použít např. vyčerpaný koncentrát mořící kyseliny jako náhradu síranu resp. chloridu železitého.

Minimalizace spotřeby chemikálií při likvidaci odpadních vod může výrazně ovlivnit celkovou koncentraci RAS. To lze ovlivnit např. optimalizací dávkovacích algoritmů při dávkování louhu resp. vápna tak aby nedocházelo k opakovanému překročení hodnoty pH a následnému okyselování. Obdobně to platí u dávkování ostatních chemikálií, často se totiž stává, že tzv. pro jistotu se dávkuje dané chemikálie výrazný přebytek, což má v důsledku vliv na zhoršení kvality vypouštěné vody nejenom v obsahu RAS.

Řada těchto negativních faktorů bývá způsobeno lidským faktorem. V praxi se často stává, že po automatizaci technologie ZS dojde k výraznému zlepšení kvality odpadních vod.

V neposlední řadě lze množství RAS ovlivnit volbou chemikálií používaných pro likvidační proces. Je potřeba minimalizovat použití chemikálií, které obsahují chloridy nebo sodné ionty -tedy nahradit HCl kyselinou sírovou, chlorid železitý síranem železitým a zejména místo NaOH používat k neutralizaci vápenný hydrát. Pouhým nahrazením NaOH vápnem lze dosáhnout snížení obsahu RAS o desítky až stovky procent, reálně tzn. koncentrace 2-3 g/l pro běžné technologie povrchových úprav, u postřikových strojů, kde se používají zředěné lázně je možná dostat se s koncentrací solí až pod 1 g/l.

Snížení konečné koncentrace RAS ve vyčištěné vodě

Pokud se předchozí způsoby koncentrace RAS ve vypouštěných odpadních vodách ukáží jako neefektivní nebo nedostatečné, popř. jsou povolené limity pro vypouštění relativně nízké je nutné použít vhodnou technologii pro snížení obsahu RAS ve vyčištěné odpadní vodě.

Jako vhodná alternativa se jeví použití ionexů, avšak jejich použití je v praxi výrazně omezené. Při regeneraci ionexů totiž vzniká relativně velké množství kyselých a alkalických ionexů, přičemž efektivita ionexů klesá s koncentrací RAS na vstupu ionexů. Při koncentraci obsahů soli okolo 1 g/l činí objem dopadů vzniklých při regeneraci ionexů cca 25%-30% objemu prošlé vody, při vyšší koncentrací solí je pak tento poměr ještě nepříznivější.

Tedy místo vyčištěné oplachové vody s obsahem solí získáme silně kyselé a alkalické odpady, které je nutné odvést k externí likvidaci. Použití ionexů je tedy možné pouze pro malé množství odpadních vod, popř. pro odpadní vody z nižším obsahem RAS.

Obdobně problematické je použití reverzní osmosy.

V současné době lze považovat jako relativně použitelnou technologii pro odstranění RAS z vyčištěné odpadní vody využití odparky.

Použití odparek má řadu výhod i nevýhod, ale pokud jsou požadované limity RAS nižší než 1 g/l, je to v praxi jediná použitelná technologie.

Výhodou odparek je relativně jednoduchá obsluha, možnost recyklace destilátu. Nevýhodou jsou nároky na energii a nutnost následně vyřešit problém likvidace vzniklého koncentrátu. Pro ilustraci provozní náklady odparky se pohybují řádově okolo 200-250 Kč

Bohužel velkým problémem je samotná likvidace koncentrátů z odparek. Protože zatím neexistuje možnost recyklace takto získaných solí, daný problém bývá řešen pouze v konkrétní lokalitě, a problém likvidace RAS se pouze přesouvá na jiné místo.