

Základní parametry procesů likvidace odpadních vod s obsahem těžkých kovů

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

Technologie likvidace OV z obsahem těžkých kovů lze rozdělit na 3 skupiny:

- srážecí procesy
- sorpce na ionexech
- speciální procesy (membránové separace- elektroflotace, elektrokoagulace, nanofiltrace, elektrodialýza . . . , biologické procesy)

Vzhledem k složitosti a finanční náročnosti jsou tyto procesy v praxi málo rozšířeny, a proto se v naprosté většině se k zneškodňování odpadních vod z obsahem těžkých kovů využívají technologické postupy založené na srážecích procesech, resp. na sorpcí na ionexech.

Sorpce na ionexech je vysoce účinná metoda, ale vyžaduje již relativně čistou vodu (bez mastnot, pevných částic)- v praxi se tedy používá jako druhý stupeň čištění po předchozím vysrážení).

Srážecí procesy používané při likvidaci vod z obsahem t. kovů lze rozdělit dle použitého srážedla na hydroxidické, uhličitanové a sulfidické. Existují samozřejmě i další srážecí postupy např. vysrážení Ba jako síran barnatý, srážení wolframu, molybdenu a vanadu jako nerozp. železité soli nicméně praktický význam je malý.

Pokud se týká uhličitanového srážení, je význam je spíše marginální. Hlavní nevýhodou je vyšší cena sody, nižší rozpustnost a vyšší spotřeba chemikálií.

Sulfidické srážení skýtá některé zřejmé výhody oproti hydroxidickému- konkrétně u řady kovů poskytuje řádově až o 10-20 řádů vyšší hodnoty součinu rozpustnosti, než u hydroxidického srážení. Důsledkem toho je fakt, že můžeme dostat na zbytkové koncentrace těžkých kovů nižší než 0,1 ppm, tzn. není nutné použít 2. st. čištění (ionexy). Další výhodou je fakt, že řada kovů lze vysrážet v širokém rozmezí pH od kyselého do alkalického. Velkou nevýhodou je nutnost pracovat s roztoky sulfidů- nebezpečí vzniku vysoce toxického sulfanu (lze omezit práci se polymerními sulfidy- a zbytkové koncentrace sulfidů. Z těchto uvedených důvodů je výhodné použít sulfidického srážení u kovů, kdy hydroxidické srážení je málo účinné- např. likvidace OV s obsahem Hg, Pb, Ag, As, Sb popř. srážení těžkých kovů v přítomnosti komplexů.

Tedy nejznámější, teoreticky nejprozkoumanější a jednoznačně prakticky nepoužívanější je srážení hydroxidické.

Základní parametry procesu srážení těžkých kovů

- hodnota pH
- vliv srážedla
- přítomnost ostatních kovů
- přítomnost komplexů
- vstupní koncentrace
- fyz. podmínky srážení

V reálné situaci je málo pravděpodobné, že bude probíhat likvidační proces pouze v přítomnosti jediného kovu. Teoreticky by samozřejmě bylo možné odseparovat jednotlivé kovy a provádět srážení odděleně při různých hodnotách pH, prakticky však neproveditelné. V praxi často srážíme odpadní vody se obsahem většího množství kovů. Je tedy nutné stanovit optimální hodnotu pH. Relativně málo problematické jsou směsi, kdy není přítomen amfotermní kov- Pb, Cu, Ni nebo Cr (při srážení vápnem), pak vyjdeme z nejvyšší hodnoty pH, tzn. hodnoty, kdy se kvantitativně sráží některý z kovů.

Problém nastane když máme směs amfoterm. kovů se kovy s vyšší hodnotou pH vysrážení- např. směs Al/Pb, Al/Zn, Zn/Ni, Sn/Ni aj. V tomto případě dochází při vyšší pH k rozp. amfoteru.

To je ovšem pouze teorie- praktická měření nám ukazují poněkud odlišné výsledky- např. při srážení směsi Cr/Ni dojde ke kvant. vysrážení již při pH 9.

V přítomnosti ostatních kovů totiž dochází k společnému srážení- chrom tvoří nerozpustné chromitany s dvojmocnými kovy, dále u dvojmocných kovů dochází k společné krystalizaci a podobně kladný účinek má přítomnost železitých resp. hlinitých iontů, kdy dojde k sorpci na povrchu hydroxidických kalů

Kromě kovů se vyskytují ve vodách s PÚ velká množství rozp. solí (řádově 1-5 g/l), které ovlivňují účinnost srážení. Např. v přítomnosti 5 g/l NaCl se zvýší zbytková konc. Zn až 3x. V koncentrovaných roztocích dochází totiž k ovlivnění hodnoty součinu rozpustnosti elektrostatickým nábojem solí, obdobný vliv má počáteční koncentrace kovů (např. u Zn se zbytková koncentrace zdvojnásobí s 250x růstem poč. konc.) V konc. roztocích je totiž nutné používat skutečný součin rozpustnosti, je nutné uvažovat aktivity.

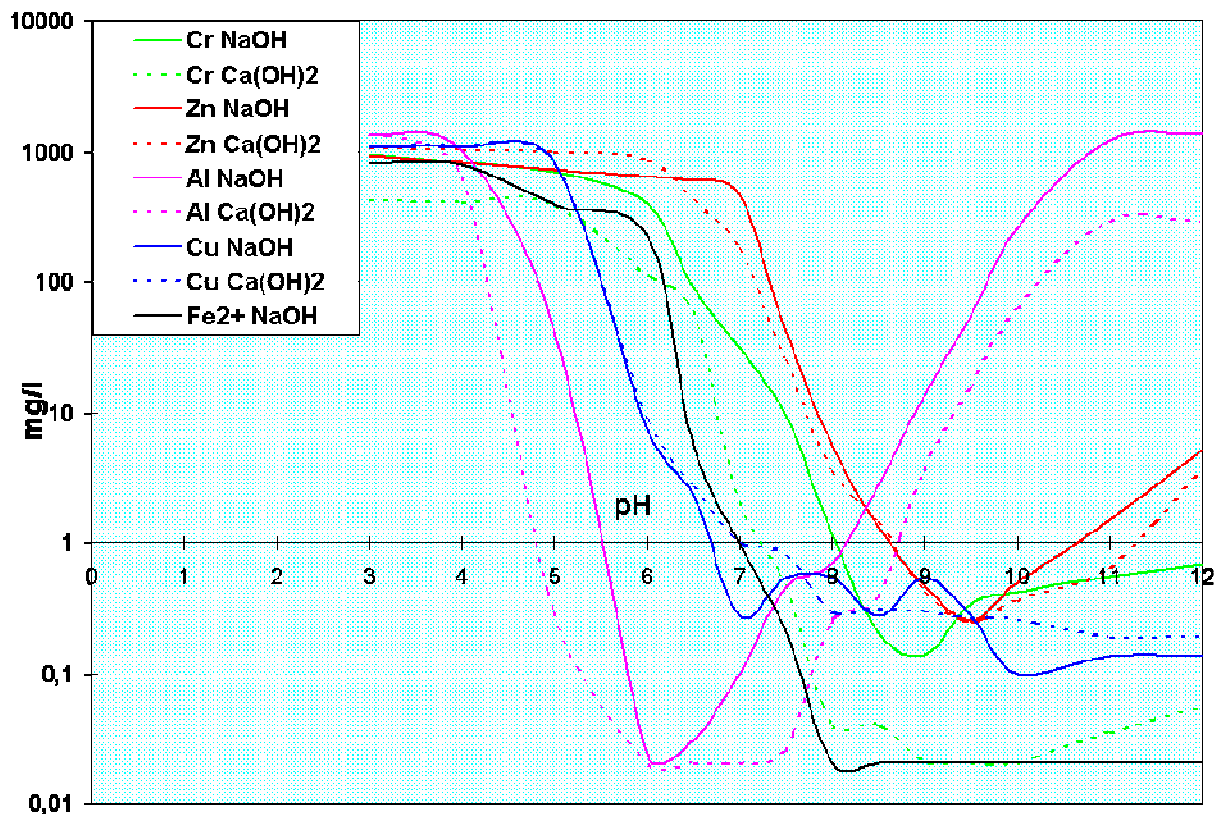
Efekty při srážení v konc. roztocích lze do jisté míře omezit zvýšením pH o 0,5-1 oproti původní hodnotě. Je tedy patrné, že pokud chceme zjistit optimální pH u vod z komplikovaném složením je nutné to provést experimentálně.

Fyzikální podmínky zahrnují rychlost míchání, rychlost dávkování, dobu sedimentace - přítomnost flokulantu atd.

Efekty při srážení v konc. roztocích lze do jisté míře omezit zvýšením pH o 0,5-1 oproti původní hodnotě. Je tedy patrné, že pokud chceme zjistit optimální pH u vod z komplikovaném složením je nutné to provést experimentálně.

Fyzikální podmínky zahrnují rychlost míchání, rychlost dávkování, dobu sedimentace - přítomnost flokulantu atd.

Vliv pH je jednoznačně primární. Těžké kovy se srážejí od slabě kyselého do silně alkalického pH (5,5-11), naprostá většina se kvantitativně sráží v rozmezí 8-10,5.



Těžké kovy lze rozdělit na amfoterní a zásadotvorné. Kovy amfoterní mají schopnost rozpouštět se jak v kyselém, tak i v silně alkalickém prostředí - Al³⁺, Sn²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺ vytvářejí hydroxokomplexy. Ionty zinečnaté a chromité mají tu vlastnost že jejich hydroxokomplexy vytvářejí nerozpustné Ca- soli, tzn průběh křivky srážení je u Cr odlišný při použití louhu nebo vápna (viz graf)

Dalším vlivem je výběr srážedla, soustředíme se na dvě nejpoužívanější hydroxid sodný a vápenný hydrát:

hydroxid sodný
jednoduché dávkování
dobrá rozpustnost
horší sedimentace
vyšší cena
méně kalů
nižší účinnost srážení

vápenný hydrát
složitější příprava
omezená rozpustnost
dobrá sedimentace
nižší cena
více kalů
vysoká účinnost srážení

Pokud tedy shrneme všechny výhody, jeví se použití vápenného hydrátu při likvidaci odpadních s obsahem těžkých kovů jako výrazně výhodnější:

-účinnost srážení je výrazně vyšší, zbytkové koncentrace kovů jsou nižší

-nižší solnost zneutralizované vody

-možnost vysrážení některých aniontů jako např. fluoridy

Velice významným vlivem je přítomnost komplexotvorných látek. V přítomnosti komplexotvorných látek dochází v závislosti na jejich koncentraci k nárůstu zbytkové koncentrace při srážení až do té míry, že při daných podmínkách se určitý kov vůbec nevytloučí.

Komplexy lze rozlišit dle jejich komplexační schopnosti, která ovlivňuje možnost jejich praktické likvidace.

Mezi relativně snáze odbouratelné komplexy lze zahrnout citráty (obsaženy v mořících lázních), glukonáty (součást odmašťovacích lázní), oxaláty (eloxování), vinany (leskutvorná přísada do Cu-kyanidové lázně) aj. Za hůře odbouratelné lze považovat kyanokomplexy Cu, Zn, aminy (triethanolamin), amonné komplexy (stahovací lázně) a za běžných podmínek prakticky neodbouratelné jsou kyanokomplex Ni, Fe, rhodanidy, cheláty...

To jaký vliv bude mít komplexotvorná látka na vysrážení těžkých kovů je v první řadě možné ovlivnit počáteční koncentrací ligandu. Tzn. v první řadě je nutné v maximální míře naředit vody z obsahem komplexu.

Existuje celá řada metod likvidace komplexů, z nichž lze uvést tři hlavní skupiny :

Vysrážení komplexu

U některých řady komplexů je možné srážet kovy při vyšší hodnotě pH řádově 10-12 - tzv. přesrážení (např. Cu nebo Ni z amonného komplexu- některé komplexy při vyšší hodnotě pH jsou nerozpustné jako vápenaté soli (např. polyfosfáty. Vhodné je také použití sulfidického srážení (příkladem se srážení zinku z glukonátového komplexu v alkalickém prostředí), lze také použít přípravky na bázi polymerních sulfidů(trimmerkaptotriazin)- platí závislost že se vzrůstem Mr klesá rozpustnost.

Redukce elementárního kovu

tzn. redukce na elementární kov silným redukčním činidlem (Ni fosforanem v alkalickém prostředí, katodická redukce- prakticky málo používané

Oxidace komplexu

Poměrně známá aplikace např. při oxidaci kyanokomplexů chlornanem, obdobně lze v kyselém prostředí zoxidovat některé amonné komplexy