



Výukový program:
Environmentální vzdělávání

Modul 4: Ochrana vod

autor:

doc. Ing. Tomáš Sákra, CSc.
prof. Ing. Vojtech Dirner, CSc.

recenzent:

doc. Dr. Ing. Miroslav Kyncl

redakce:

Mgr. Milada Rolčíková

4 Ochrana vod

4.1 Úvod

Je jen málo oblastí života a činností lidstva, které nejsou spojeny s problematikou vody. Spadá do řady vědních oborů a zabývá se jí mnoho odvětví praktické činnosti. Zajištění dostatku vody patřičné kvality je jedním ze strategických imperativů dneška a je mu proto věnována velká pozornost.

Tato skripta jsou věnována jen úzkému výseku z celé oblasti, tedy otázkám vzniku a nakládání s odpadními vodami obecně, ale zejména z průmyslu. Jinými slovy, bude zde pojednáno o způsobech a metodách čištění odpadních vod tak, aby byly plněny požadavky legislativy v této oblasti a též aby voda necirkulovala, a tím se snížila její spotřeba. Prakticky veškerý objem vody, který je přiveden do průmyslového podniku je přetransformován do vod odpadních, a tím se stává velkým zdrojem znečišťování vod povrchových, do kterých jsou odpadní vody vypouštěny.

4.1.1 Význam vody

Voda je látkou podmiňující život na Zemi. Tvoří podstatnou složku biosféry, především těl živých organismů, a navíc pokrývá většinu zemského povrchu. Je obsažena v každé potravíně a ani příprava potravy či krmiva se bez ní neobejde; slouží jako universální rozpouštědlo či transportní prostředek v mikro- i makroměřítku. Je nejpoužívanější látkou v průmyslu, její spotřeba často převyšuje hmotnost výrobků.

Zabezpečení dostatku vody přiměřeného stupně čistoty je tudíž základním požadavkem a předpokladem existence člověka. Absolutně čistá voda se v přírodě nevyskytuje, vždy se jedná o roztok solí a plynů a obvykle jsou v ní přítomny i různí zástupci živých organismů. Pro život je nedostatek různých příměsí ve vodě dokonce škodlivý (např. jod), avšak nesrovnatelně častější je případ, kdy je ve vodě přebytek látek škodlivých. Pro omezení rizika působení polutantů chemického původu je nutné snažit se o to, aby se do vody vůbec nedostaly chemikálie s možným trvalým účinkem, tj. mutageny, látky chemicky málo reaktivní nebo biologicky těžko rozložitelné. Pojem čistá voda pro zásobování obyvatelstva a pro průmyslové účely tedy znamená, že voda může obsahovat řadu rozpuštěných příměsí, ale jen takových, které pro ten který účel nevadí.

Spotřeba vody v průmyslové výrobě ČR pomalu klesá jednak zavedením úsporných opatření (v důsledku ekonomického tlaku), jednak zaváděním moderních nízkoodpadových technologií a likvidací ekologicky neúnosných výrobních postupů.

Prakticky veškerá voda použitá při výrobě, v sociální sféře či v domácnosti odpadá a je vypouštěna do řek či rybníků, kde zhoršuje jakost povrchové vody (při event. průsaku i vody podzemní), která je pak v mnoha případech pro další využití nevhodná.

Tab. 4. 1 Spotřeba vody v ČR v letech 1980–2004 (mil. m³ za rok)

Odběr pro kategorii	1980		1990		1995		2004	
	povrchová voda	podzemní voda	povrchová voda	podzemní voda	povrchová voda	podzemní voda	povrchová voda	podzemní voda
Vodovody	554	460,4	744,9	537,7	590	420	395,7	342,5
Průmysl	962,5	66,5	866,1	58,9	590	40	327,5	35,4
Energetika	1216,5	2,3	1060,9	1,3	810	–	878,8	2,2
Zemědělství	39,7	7,8	97,2	13,6	40	8	19,5	7,8
Ostatní užití	47,0	8,3	53,7	10,9	60	7	4,5	14,0
Celkem ČR	2820,0	545,3	2822,8	622,4	2090	475	1626	401,9

Pokud není znečištění vody příliš vysoké nebo není-li přívod znečišťujících látek, zejména organických, do toku velký, lze pozorovat tzv. samočištění vody. Znamená to, že po přechodném zhoršení jakosti vody v toku se její stav může postupně zlepšit až na úroveň původní jakosti. Stručné vysvětlení tohoto jevu spočívá v činnosti mikroorganismů a nižších tříd organismů. Především aerobní heterotrofní mikroorganismy (tj. takové, které ke svému životu vyžadují kyslík a zdroj organického uhlíku) dokáží využívat ve vodě přítomné organické látky jako zdroj živin pro stavbu vlastních buněk a zároveň jako zdroj energie pro své životní pochody. Výsledkem této činnosti je přeměna organických látek na biomasu a neškodné anorganické produkty jako oxid uhličitý a vodu. Jsou přitom spotřebovávány i některé rozpuštěné anorganické sloučeniny dusíku a fosforu, tedy biogenní prvky nutné pro tvorbu organické živé hmoty.

Přirozené samočištění vod je tedy děj, při kterém jsou především organické, ale částečně i anorganické látky z vody odstraněny za spolupůsobení vzdušného kyslíku a slunečního světla. Tzv. biologické čištění odpadních vod, velice často používané, je pak technickým napodobením tohoto děje.

Samočištění ale v současné době zdaleka nestačí likvidovat množství odpadů vypouštěných do vod, a protože potřebu vody pro průmysl lze zajistit z podzemních zdrojů jen z malé části, je čerpána z řek. Jejich kvalitu a čistotu je třeba udržovat na nutné úrovni. Vodu vypouštěnou ze závodů a sídlišť je proto nezbytné čistit, neboť hospodaření s vodou a její využívání je stále důležitějším komplexním celospolečenským problémem. Čistit odpadní vody je zejména nutné tehdy, když je voda:

- příliš kyselá nebo zásaditá;
- obsahuje suspenze či rozpuštěné látky organického nebo anorganického charakteru v množství nepřipustném, event. když zahrňuje nebo páchne;
- obsahuje látky toxické, radioaktivní nebo biologicky nebezpečné;
- obsahuje takové substance, které z ní mohou být zpětně získány a znovu využity.

Požadavky na kvalitu vypouštěných odpadních vod a event. poplatky za znečišťování ukládá řada nově vydávaných zákonů a předpisů (např. nařízení vlády ČR č.171/1992 Sb. ze dne 26. února 1992, kterým stanoví ukazatele přípustného stupně znečištění vod).

Vedle pojmu čištění vod, který označuje přeměnu vody odpadní na přiměřené nezávadnou pro účely spotřeby, se dále ve vodním hospodářství užívá termínu *úprava vody*, tj. souhrn takových operací, jejichž výsledkem je voda pitná nebo užitková.

4. 2 Odpadní vody

Za odpadní vody pokládáme takové, které vznikají použitím čisté vody a pak odtékají ze sídlišť, obcí, závodů, stravovacích, sociálních a zdravotních zařízení atd. Platí o nich, že mají vždy kvalitativně horší vlastnosti než před použitím. Do odpadních vod jsou započítány i atmosférické vody, odtékající z volných prostranství a ulic do kanalizace.

Odpadní vody dělíme na splaškové a průmyslové. Splaškovými vodami jsou vody odtékající po použití z domácností, sociálních a stravovacích zařízení včetně sociálních zařízení závodů, pokud jsou svedeny do příslušné kanalizace. Průmyslové odpadní vody vznikají při výrobě v závodech či při těžení a zpracování surovin. Patří k nim i tekuté odpady ze zemědělství. Průmyslové odpadní vody mají své charakteristické složení, popř. i barvu a pach podle toho, ze kterého průmyslového odvětví pocházejí. V takovýchto případech můžeme mluvit i o vodách procesních.

Do zvláštní kategorie je možno zařadit vody městské (sídlíšní), které jsou směsí splaškových a průmyslových. Do jaké míry převládá podíl jedněch či druhých, závisí na místních podmínkách, stupni industrializace daného regionu atd.

4.2.1 Organické látky ve vodách

Látky přítomné ve vodách jsou jak organického, tak anorganického charakteru. Organických látek, ať již přirozeného nebo antropogenního původu, bývá přítomno poměrně velké množství, v povrchových či odpadních průmyslových roste jejich počet do stovek. Drtivá většina je ovšem přítomna ve velmi nízkých koncentracích, a tudíž separace a identifikace jednotlivých sloučenin by byla velice složitá a pracná. Proto se při ochraně vod identifikují (jako individua) hlavně látky nějakým způsobem významné, např. toxické nebo biologicky obtížně rozložitelné. Identifikovat všechna jednotlivá individua není v mnoha případech ani nezbytné, neboť směs organických látek se nejčastěji odstraňuje jako celek biologickým způsobem. Jeví se proto výhodnější stanovit celkový obsah organických látek, bez rozlišování složek.

Metod existuje celá řada, ale logicky nejvhodnější je taková, která má souvislost s metodou čištění, tj. oxidačním odbouráváním. Byla proto zvolena nepřímá metoda, určující obsah organických látek podle množství kyslíku spotřebovaného na jejich oxidaci. Pokud metoda používá biologickou oxidaci, hovoří se o biochemické spotřebě kyslíku (BSK₅). Index 5 naznačuje, že se spotřeba kyslíku měří v průběhu 5 dní a výsledkem je hodnota udávající miligramy kyslíku, spotřebovaného na oxidaci organických látek v 1 litru vody. Užívá-li se k oxidaci chemických činidel (dnes převážně dichroman draselný v kyselém prostředí), označuje se výsledek analogicky jako chemická spotřeba kyslíku – CHSK. Protože chemická oxidace je daleko hlubší než biologická, umožní porovnání obou údajů určit obsah biologicky snadno a obtížně rozložitelných látek. Tyto dvě nepřímé metody jsou doplňovány třetí, stanovující celkový obsah organického uhlíku (TOC).

4.2.2 Anorganické látky ve vodách

Obsah anorganických látek přírodního původu se mění od přirozené tvrdosti vody až po vody minerální, antropogenním působením se obsah nežádoucích rozpuštěných chemických sloučenin může zvýšit do vysokých hodnot. Přesto však lze v převážné většině případů hovořit o konečném počtu chemických individuí.

Podzemní vody obsahují látky, které se ve vodě rozpustily při průchodu horninovým prostředím. Především to jsou různé soli sodíku, draslíku, vápníku, hořčíku, železa a dalších prvků, obvykle ve formě kationů. Z anionů přistupují chloridy, sírany, dusičnany atd. Ve vodách povrchových a odpadních k nim přistupuje řada dalších, specifických pro to které odvětví průmyslu. Dokonce i vody srážkové se při průchodu atmosférou obohatí o rozpuštěné plyny. Z nich jsou nejméně žádoucí SO_2 a NO_x , neboť pH srážkových vod může klesnout až na hodnotu 3 a jedná se pak o tzv. kyselá deště, jejich destruktivní působení na lesní porosty je dostatečně známo.

Z biogenních prvků má význam obsah dusíku a fosforu – kladný jako nezbytné prvky pro biologické čištění vod, při jejich vysoké koncentraci význam záporný pro podporu eutrofizace vod.

Ke stanovení obsahu anorganických látek se užívají metody obvyklé v chemické analýze anorganických sloučenin.

4.2.3 Splaškové odpadní vody

Při úvahách o množství splaškových vod se předpokládá, že je v podstatě shodné se spotřebou vody připadající na jednoho obyvatele. V našem klimatickém pásmu je to průměrně 200 litrů na obyvatele a den, v ČR se pro byty I. kategorie počítá s cca 280 l/den a obyvatele.

Hlavními znečišťujícími látkami ve splaškových vodách jsou exkrementy spolu s produkty jejich rozkladu, dále součásti pracích a namáčecích prostředků (tenzidy, polyfosforečnany, křemičitany atd.), zbytky potravy, tuky, mýdla a podobně, tedy látky organického i anorganického charakteru. Složení splaškových vod kolísá během dne, týdne i roku.

Zhruba lze říci, že na jednoho obyvatele je třeba uvažovat 54-60 g BSK. Snahou je, aby se tyto vody dostaly do čistíren ještě pokud jsou v aerobním stavu.

Splaškové odpadní vody obsahují převážně organické látky biologicky snadno rozložitelné, a proto hodnoty BSK vystihují do určité míry veškeré organické znečištění splaškových vod. BSK_5 je při spotřebě 200 l/obyvatele za den cca 300 mg/l. Z rozborů dále plyne, že jen pouhou sedimentací klesne BSK_5 asi o jednu třetinu. Dále se ukazuje, že poměr BSK_5/CHSK je asi 1/2.

Z biologického hlediska jsou splaškové vody závadné tím, že mohou přenášet patogenní mikroby. V 1 ml jsou obsaženy miliony až desítky milionů bakterií, kvasinek, virů, hub a prvoků.

4.2.4 Průmyslové odpadní vody

Průmyslové odpadní vody vznikají při výrobě a zpracování nejrůznějších výrobků a materiálů, při těžbě nerostů a setkáváme se s nimi v širším měřítku i v zemědělství. Je

zřejmé, že jejich složení je velmi různorodé v závislosti na odvětví průmyslu, ze kterého odpadají. Podle toho je dělíme na vody:

- převážně anorganicky znečištěné;
- převážně organicky znečištěné;
- přechodné typy, které jsou nejčastější.

Vždy se však přihlíží k obsahu toxických látek. V průmyslových odpadních vodách však bývají obsaženy i látky škodící ani ne tak svou toxicitou, nýbrž špatnou rozložitelností vůbec.

Chemické sloučeniny, způsobující převážně organické znečištění odpadních vod, lze podle jejich povahy rozdělit do čtyř skupin:

- látky netoxické a biologicky rozložitelné (sacharidy, bílkoviny, norm. alifatické kyseliny a jejich některé deriváty);
- látky netoxické a biologicky obtížně rozložitelné (alifatické sloučeniny rozvětvené, ligninsulfonany, organická barviva);
- látky toxické a biologicky rozložitelné (fenoly, organofosforové insekticidy);
- látky toxické a biologicky obtížně rozložitelné (chlorované uhlovodíky, dinitrofenoly, některé kationaktivní tenzidy).

Je samozřejmé, že odpadní vody jsou směsicí nejrůznějších sloučenin, a proto je charakterizujeme podle toho, které sloučeniny převládají. Do 1. skupiny patří vody z potravinářského průmyslu, do 3. skupiny odpadní vody z výroby syntetických pryskyřic a některých pomocných textilních přípravků, do poslední z výroby pesticidů.

Kromě látek toxických je nutno věnovat pozornost i látkám jinak škodlivým. Jde např. o tenzidy – přirozené a zejména syntetické povrchově aktivní látky – v koncentracích, kdy sice ještě nepůsobí toxicky, ale mohou znemožnit biologické čištění odpadních vod nadměrnou pěnivostí.

Jako biologicky velmi závažné se jeví znečištění odpadních vod (a od nich se šířící dále do půdy a podzemních vod) ropou a ropnými produkty. Tomuto tématu bude věnován samostatný odstavce, avšak již zde je třeba připomenout, že různé oleje, benzín či nafta ničí přirozené bakteriální osídlení, sorbují se do půdy a odtud pronikají do podzemních vod. V nich jsou jen velmi obtížně rozložitelné, neboť je třeba dodat speciální vykultivované druhy bakterií, navíc často chybí dostatek kyslíku k biologické oxidaci. Důsledky kontaminace se mohou projevit až po dlouhé době – i po letech – a daleko od místa, které bylo zasaženo. Znečištění podzemních vod ropnými produkty v koncentraci 10^{-6} g/l již způsobí senzoricky závadnou vodu.

V následujících partiích budou problémy spojené s některými odvětvími průmyslu rozebrány podrobněji.

4.2.5 Průmysl zpracování ropy

Jak již bylo připomenuto v kap. 3.1.4., představuje ropa stálé nebezpečí pro hydrosféru. Ropa a její složky jsou ve vodě velmi málo rozpustné, ale přesto znehodnocují vodu především intenzivním zápachem a odpornou chutí, i když toxické koncentrace zdaleka nebylo dosaženo. Olejový film na hladině vody znemožňuje pronikání kyslíku do vody

se všemi důsledky pro vodní život. Ropa rozlitá na hladině moře vyvolává rozsáhlé katastrofální důsledky na mořské fauně i pobřeží.

Vedle přímého působení ropy a ropných produktů na hydrosféru jsou dalším nebezpečím odpadní vody. Těch vzniká při zpracování ropy velký objem s různým stupněm znečištění a různým charakterem znečišťujících látek. Většinu z nich je třeba čistit a pro dosažení optimálních nákladů i maximálně možného vyčištění je nutné je separovat. Největší podíl tvoří vody chladicí, dále jsou to vody technologické, srážkové a splaškové ze sociálních zařízení, vody čerpané z hydraulické ochrany a některé další. Jiné důležité hledisko pro jejich separaci je skutečnost, zda jsou zaolejované nebo ne. Odpadní vody mohou ohrožovat hydrosféru z event. poškozeného kanalizačního systému, nejsou-li dokonale vyčištěny, znečišťují vodní tok, do kterého jsou vypouštěny. Podle druhu znečištění se pak pro jednotlivé oddělené proudy volí vhodná čistící technologie. Pro výběr technologií je důležité i to, v jaké formě jsou u zaolejovaných vod kontaminanty přítomny. Mohou se vyskytovat rozpuštěné, ve spojitě fázi nebo v emulzi. V následujících kapitolách věnovaných ochraně vod jsou tyto technologie podrobněji popsány.

Z celého popisu je patrné, že existuje celá řada norem a předpisů shrnujících zásady ochrany vod před ropnými látkami. Jsou v nich podrobně rozebrána nezbytná opatření při nejrůznějších činnostech a manipulacích s nimi. Jedná se tedy o preventivní technická opatření. Vedle toho jsou užívány i další prvky ochrany, které též mohou mít preventivní charakter, ale uplatňují se i v případech, kdy již došlo k proniknutí závadných látek do podzemních vod. Jedná se o hydrogeologickou ochranu, zamezující šíření ropného znečištění v podzemních vodách, a hlavně umožňující zmenšování rozsahu kontaminace. Princip spočívá ve vytvoření sítě čerpacích studní (vrtů), tzv. hydraulické clony, ze kterých se odčerpává spodní voda spolu s ropnými látkami na její hladině. Kolem každé studny se vytvoří depresní kužel a vzdálenost studní od sebe je volena tak, aby se kužele překrývaly a znemožnily tak pronikání znečištěných spodních vod za tuto clonu. Každá studna je obvykle vybavena dvěma čerpadly, z nichž jedno odčerpává vodu a druhé oleje shromážděné na jejím povrchu.

Suspendované ropné látky se odstraňují v deemulgátorech různých typů a funkce, volná fáze se odstraňuje různě konstruovanými nornými stěnami. Pro odstranění rozpuštěného, byť malého množství, se užívá např. adsorpce nebo biologický způsob.

4.2.6 Těžba a zpracování radioaktivních materiálů

Velkým nebezpečím pro hydrosféru se dnes jeví těžba uranu a částečně i jeho zpracování. Poměrně rozsáhlá ložiska rud tohoto dříve nesmírně žádaného strategického prvku v severních Čechách byla těžena chemickým způsobem, tj. vtačováním směsi anorganických kyselin vrty do podzemí. Zde došlo k rozpuštění rudy (samozřejmě s dalšími minerálními podíly), roztok byl vyčerpán na povrch a uran z něho opět chemicky separován. Oddělené kyseliny se po obohacení čerstvým podílem opět vracely do podzemí. I když v současné době tlak na získávání uranu pominul, nelze těžbu najednou zastavit. Vlivem nedostatečné prozíravosti při plánování a i vlastním prováděním této těžby hrozí kontaminace rozsáhlé oblasti spodních vod. Aby se tomu zabránilo, bude nutné ještě dlouhou dobu roztoky z podzemí odčerpávat a pochopitelně velmi nákladně čistit, dokud obsah rozpuštěných solí nepoklesne na únosné minimum.

Jiným, ovšem zdaleka ne tak ožehavým, problémem jsou důlní vody z hlubinných dolů. I když se nejedná o příliš velké objemy, po zastavení těžby je nutné vody vytékající z dolu dlouhou dobu čistit od radioaktivních, ale i dalších kontaminantů.

Nebezpečnost vod z těžby a úpravy uranových rud spočívá zejména v tom, že obsahují izotopy s velice dlouhým poločasem rozpadu (^{226}Ra 1596 let, ^{210}Pb 22,3 let atd.). Podle způsobu těžby a zpracování se k těmto látkám přidávají ještě další jako zbytky kyselin a různé anorganické rozpustné soli. Protože není známá metoda, která by omezila radioaktivitu přítomných látek, všechny užívané metody dekontaminace jsou založeny na chemické či fyzikálně – chemické koncentraci radioaktivních izotopů a jejich následné separaci. Tento zbytek musí být bezpečně a dlouhodobě uložen. Vzhledem k velice přísným hygienickým limitům musí užití čistící procesy dosahovat vysokých účinností. Z nejčastěji užívaných procesů dnes převládá odpařování, srážení a výměna iontů.

Jako příklad lze připomenout radium, které se z vody sráží přidávkem chloridu barnatého, a uran, který je zachytáván na anexovém iontoměničce (viz dále).

4.2.7 Výroba buničiny a papíru

Tyto provozy patří mezi největší znečišťovatele povrchových vod množstvím odpadních vod (dle způsobu výroby buničiny 300–500 m³ na tunu výrobku) i jejich obsahem anorganických i organických látek. Jedná se o tyto druhy vod:

- z přípravy varné kyseliny (anorganické soli a oxid siřičitý);
- ze zpracování dřeva (mechanická nečistota);
- kondenzáty od plynů z vařáků (oxid siřičitý a řada organických látek, mnohé z nich silně páchnoucí);
- vody prací;
- z třídění a odvodňování buničiny (vlákna);
- z bělení (sloučeniny chloru, oxidační produkty, vlákna), i když jejich podíl se dnes výrazně snižuje.

Čištění těchto vod je poměrně komplikované a náročné, vyžaduje několikastupňový proces sestávající z různých operací mechanických, chemických a biologických. Posledním stupněm bývá odstranění silného zbarvení vody. Při výrobě papíru se spotřeba vody na 1 t vyrobeného papíru nebo lepenky pohybuje v rozmezí 50–700 m³. Odpadní vody obsahují hlavně krátká vlákna buničiny, plnidla a klížidla. Ekonomicky i ekologicky je velmi důležitá recyklace vody po vyčištění.

4.2.8 Těžba uhlí

Toto odvětví průmyslu produkuje vody z uhelného prádla, obsahující jemnou suspenzi částic uhlí. Vody je nutno před vypouštěním vyčistit sedimentací (v odkalištích) a získané kaly odvodnit. Z tepelného zpracování uhlí odpadají nebezpečné fenolové vody, které se čistí několikastupňově, kombinací chemických a fyzikálních postupů.

4.2.9 Tepelné elektrárny

Největší negativní vliv na hydrosféru vykazují chladicí vody. Jsou teplé a při vypouštění do vodních toků by způsobily jejich oteplování, což by mělo za následek snížení rozpustnosti kyslíku, intenzivní růst nežádoucích organismů, urychlení rozkladných pochodů atd., proto je

dnes snaha o maximální podíl recirkulace. Vedle toho vznikají při provozu tepelné elektrárny další odpadní vody:

- vody z cirkulačního a chladicího systému;
- vody z různých metod úpravy – filtrace, čiření, ionexů, příp. dalších a též z čištění energetických zařízení;
- odpadní vody ze strojoven – poměrně malé množství a vody splaškové.

Tyto vody se čistí dále popsány standardními metodami.

4.2.10 Výroba koksu

Vznikají zde velmi nebezpečné fenolové vody. Ty bývají znečištěny řadou toxických a zápachajících chemických sloučenin, někdy ve vysokých koncentracích – různými fenoly, amoniakem, dehty atd. Vyžadují nákladné a komplikované čistící postupy, založené často na extrakci a dalších chemických metodách.

4.2.11 Povrchová úprava kovů

Únik vod z těchto provozů je vždy velice nebezpečný. Obsahují toxické anorganické soli těžkých kovů, příp. kyanidové a dusitanové anionty. Jejich odstranění chemickými metodami je proto naprosto nezbytné.

4.3 Fyzikální metody čištění odpadních vod

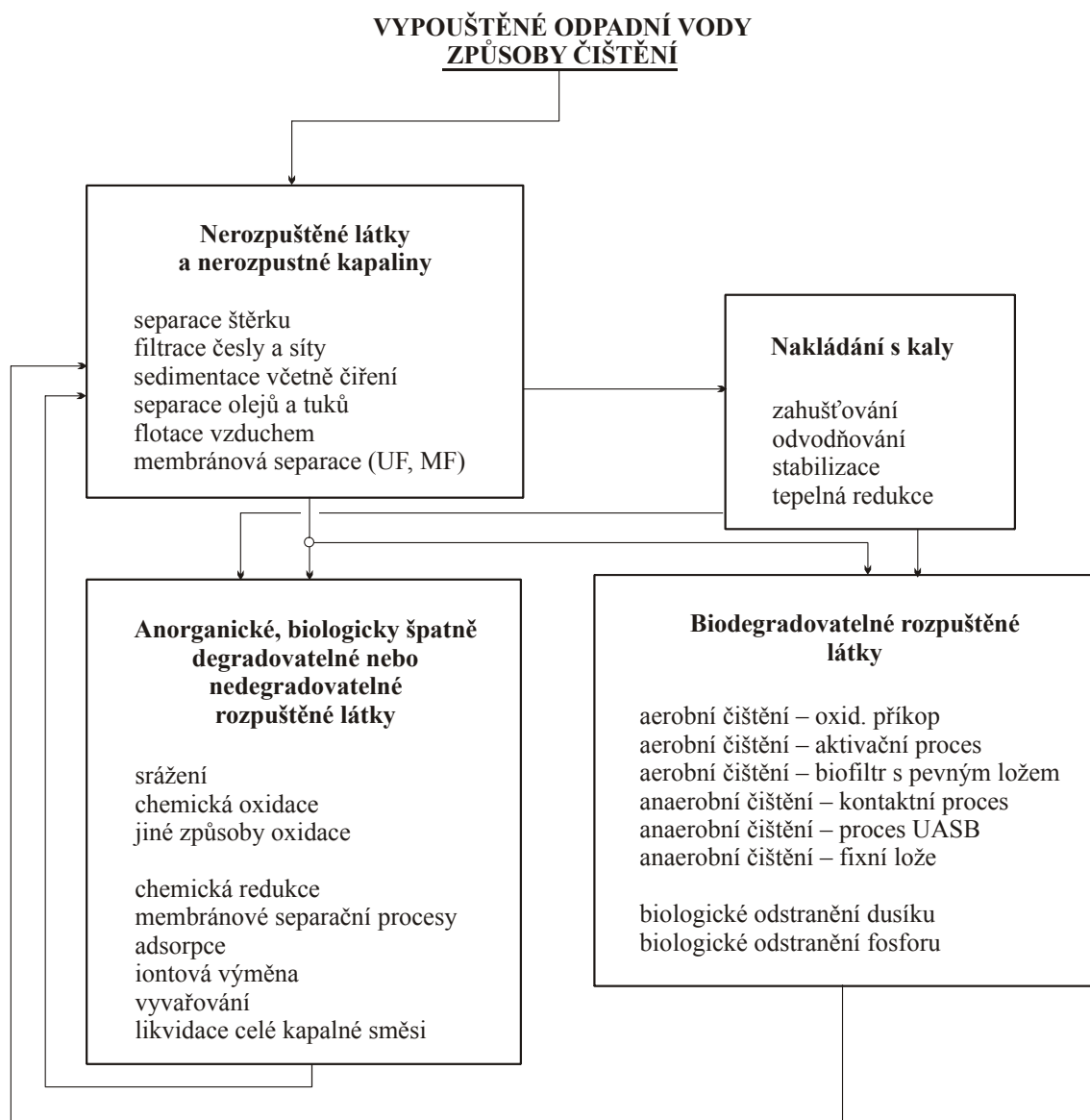
Existující opatření ke zmírnění antropogenních vlivů na vody jsou rozsáhlá a komplexní. Díky jejich souboru jsou producenti znečišťování stále více nuceni je i respektovat. V obecné rovině lze rozdělit na preventivní a následné. Za preventivní opatření je především třeba pokládat zákony, nařízení, normy a vyhlášky stanovující pravidla o nakládání s vodami a o jejich ochraně, o úplatách, ukazatelích přípustného znečištění apod. Pro účely tohoto pojednání je nejdůležitější normou Nařízení vlády č. 61/2003 Sb., O ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. Stejně tak preventivně působí nejrůznější technická zařízení zamezující pronikání nežádoucích kontaminantů do povrchových i podzemních vod.

Největší nebezpečí pro hydrosféru však spočívá ve vypouštění znečištěných odpadních vod, jejichž vzniku se dosud nelze vyhnout. Jako následná opatření je proto třeba odpadní vody co nejdokonaleji čistit a pokud je to možné, recyklovat je. Následující kapitola bude věnována právě metodám a aparátům pro jejich čištění.

Čištění odpadních vod se provádí mnoha různými způsoby, které lze rozdělit podle jejich podstaty do tří základních skupin: fyzikální, chemické a biologické postupy. Téměř nikdy nestačí k vyčištění jen jeden způsob či způsoby z jedné skupiny, nýbrž je jich třeba kombinovat více k dosažení žádaného efektu. Vlivem velké rozmanitosti složení odpadních vod z různých odvětví průmyslu, kdy i odpadní vody z jednotlivých provozů téhož odvětví se svým složením liší, nelze udat jednotný předpis pro sestavu čistírny vod. Je nezbytné řešit čistírny případ od případu, vždy s přihlédnutím ke specifice každého odvětví.

Při čištění odpadních vod fyzikálními metodami nedochází k přeměně látek přítomných ve vodě, jsou z ní odstraňovány v podstatě mechanickými způsoby.

Přehledný soupis používaných metod a jejich kombinací přináší následující obrázek.



Obr. 4.1 Metody čištění odpadních vod

4.3.1 Mechanické předčišťování

K mechanickému předčišťování slouží v čistírně česla a sítá, lapače písku, lapače tuků a rozmělnovače. Jimi se odstraní takové nerozpuštěné látky, které by v dalším čistícím procesu působily závady, popř. by celé čištění ohrožovaly.

- *Česla a sítá*
zachycují plovoucí předměty a nečistoty, které by mohly např. ohrozit chod čerpadel (hadry, klacky). Česle tvoří sestava kovových prutů kruhového nebo obdélníkového průřezu, umístěných buď kolmo nebo šikmo k hladině vody při vtoku do čistírny.

Vzdálenost jednotlivých prutů je u hrubých česlí 100–200 mm, u jemnějších 30–60 mm. Pro případ, že by náhle zvýšený průtok vody do čistírny (přívalový déšť, náhlé vypuštění většího objemu) mohl přivést větší a těžší předměty, se instaluje *lapák štěrku*, což je v podstatě hlubší jámka v přívodním kanále, umístěná ještě před česlemi.

Česle, zejména jemné, bývají opatřeny mechanickým stíráním a odstraňováním zachyceného materiálu. I přesto vyžaduje jejich obsluha mnoho velmi nepříjemné ruční práce. Z tohoto důvodu jsou zaváděna moderní zařízení, např. lamelové česle, kdy soustava schodovitě se pohybujících lamel vynáší zachycený materiál nad hladinu vody a dopravuje jej do sběrného žlabu. Odtud je šnekovým dopravníkem přesouván přímo do kontejneru s odpadem. Jiným řešením jsou rotační česle, kdy čištěná voda vtéká horní podstavou do vnitřku válce umístěného v celém průřezu kanálu, zatímco druhá podstava je neprůtočná. Voda z válce vychází jeho pláštěm tvořeným česlicovými tyčemi. Zachycený materiál je z vnitřku válce opět kontinuálně vynášen šnekovým dopravníkem.

Je-li třeba dosáhnout účinnějšího předčištění, zařazují se místo česlí – nebo spíše za ně ve směru toku – síta, buď stabilní nebo častěji ve formě nekonečného pásu nebo bubnu, který je po opuštění vodního proudu čištěn.

Popsaná zařízení, tj. ať již česle nebo síta bývají doplňována zařízením pro odvodnění a slisování kalu pro snadnější manipulaci s ním.

- *Lapače písku*

Vylučují se zde všechny tuhé látky s měrnou hmotností větší, než má voda, které již nebyly zachyceny česlemi a které voda unáší dále do čistírny. Jde zejména o písek, drobné kovové předměty atd. Svou přítomností by mohly při provozu čistírny škodit v mnoha směrech. Rychlost průtoku vody těmito lapači musí být navržena dostatečně nízká; pro zkrácení usazovací dráhy bývají lapače písku mělké.

- *Lapače tuků*

Oleje a tuky přítomné v odpadních vodách působí velké potíže nejen ve stokové síti, ale i přímo v čistírnách. Vadí zejména proto, že zalepují aparatury, náplně filtrů atd.

Lapače tuků pracují na principu norných stěn, tj. svislých desek zasahujících pod hladinu vody v takovém místě, kde je rychlost průtoku vody značně zpomalena. Před stěnou jsou z vody vylučovány tuky a oleje, stěnou jsou zachycovány a je nutné je odtud včas a pravidelně odstraňovat. To se může provádět mechanicky nebo se k tomuto účelu používají speciální adsorpční materiály (Vapex, Novex), které vykazují lipofilní a hydrofobní vlastnosti a jejich odstraňování z vodní hladiny je jednodušší.

Moderní způsoby odstraňování tuků a olejů z vodní hladiny jsou založeny na využívání hladkých ocelových povrchů. Takový povrch je lipofilní a hydrofobní. Pro praktické využití je zformován tenký ocelový disk o průměru 0,5 m a více, který je svisle ponořen cca z poloviny do nádrže s čištěnou vodou a pomalu se otáčí. Na povrchu ulpívá vrstva tuku, je vynášena nad hladinu a zde je setřena štěrku a odvedena do zásobní nádrže. Zařízení pracující na tomto principu a obsahující větší počet disků (např. na člunu) se užívá k čištění vod v přístavech.

4.3.2 Usazování

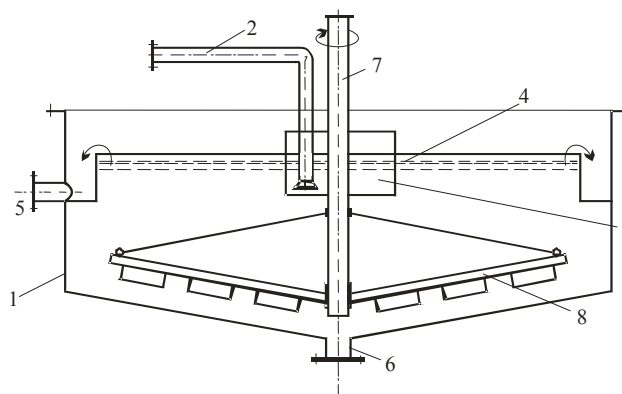
Další fyzikální metodou, která slouží k odstraňování suspendovaných částic z odpadní vody, je *usazování*. Tímto termínem je zde míněno odstranění jak částic těžších než voda, tak i lehčích. Zároveň je třeba připomenout, že se může jednat o částice již přítomné ve vodě přitékající do čistírny, ale i o částice ve vodě záměrně vytvořené s cílem zvýšit čistící schopnost flokulací, aglomerací či aktivním kalem.

Usazováký mají funkci v podstatě stejnou jako již dříve popsané lapače písku a tuků, tj. odstranit z vody částice s odlišnou měrnou hmotností. Na rozdíl od zmíněných předčišťovacích zařízení však probíhá jejich působení na kvalitativně i kvantitativně vyšší úrovni. Užívány jsou především tam, kde je rozdíl mezi měrnou hmotností vody a částice v suspenzi malý.

Při tomto historicky nejdéle používaném mechanickém čistícím procesu se jedná o pomalý horizontální průtok vody nádrží, přičemž příměsi s měrnou hmotností menší než voda vystoupí na hladinu, zatímco látky těžší klesnou ke dnu. V současné době existuje řada různých typů usazováků lišících se tvarem (kruhové, obdélníkové) a tím, zda je kal z nádrže odstraňován ihned po usazení nebo periodicky, příp. s vyhníváním.

Z konstrukčního hlediska lze prostor zaujímaný usazovákem rozdělit do čtyř zón:

- *Vstupní zóna* zajišťuje hladký přechod ze vstupního proudění do ustáleného stejnorodého proudění bez vírů a turbulencí, což je nezbytné v usazovací zóně.
- *Výstupní zóna* zajišťuje přechod z usazovací zóny do výstupu.
- *Usazovací zóna*, v ní dochází k sedimentaci, pokud možno bez ovlivňování ostatními zónami.
- *Kalová zóna*, v ní se shromažďuje a odkud je odstraňován kal.



Obr. 4.2 Usazovák s kruhovým průřezem

Legenda: (1 – válcové těleso, 2 – přívodní potrubí, 3 – uklidňovací prostor, 4 – hladina, 5 – odvodní potrubí, 6 – odvod kalu, 7 – hřídel, 8 – hrablo kalu)

Na obrázku je schematicky znázorněn nejrozšířenější typ *usazováku s kruhovým průřezem*, tzv. Dorrův usazovák. Jeho hlavní částí je svislý válec 1 o průměru až desítek metrů, nepřilíš hluboký pro zkrácení sedimentační dráhy. Znečištěná voda je přiváděna potrubím 2 do uklidňovacího prostoru 3 v ose válce a odtud postupuje radiálním směrem k obvodovému plášti. Zde přepadá z hladiny 4 do sběrného kanálu a je potrubím 5 odváděna. Během této doby dochází k sedimentaci kalu k mírně konickému dnu nádrže, odkud je

pomaloběžným hrablem 8 upevněným na hřídeli 7 shrabován do sběrného prostoru 6 uprostřed dna. Odtud je různě konstrukčně řešeným odtahem odváděn.

V *usazovacích obdélníkového průřezu* postupuje voda horizontálně po délce nádrže, odloučený kal se usazuje na dně a je shrabován do kalové jímky ve dně nádrže situované obvykle na straně vstupu vody. Odtud je přetlakem vody vypouštěn nebo odčerpáván kalovým čerpadlem. Shrabuje se hrably upevněnými na pohyblivých řetězech nebo škrabáky na mostní konstrukci pojíždějící po delších stranách nádrže. Škrabáky se mohou při zpětném pohybu vynořit a stahovat do přepadového žlabu event. odloučené oleje, pěnu atd. Existují též usazováký, které mají stěny u dna skosené, takže je ve dně vytvořen jeden nebo více podélných žlabů. Usazený kal je z něho odčerpáván hadicemi či trubkami umístěnými opět na pojízdě konstrukci. K uklidnění proudění vody slouží přelivné a odtokové hrany po celé šířce nádrže a norné stěny, sloužící též k zachycení pěny či olejů.

Při navrhování usazováků kteréhokoliv typu je základní veličinou, kterou je třeba znát, sedimentační rychlost částice. Návrh pak musí respektovat zachycení nejpomaleji sedimentující částice. Rozhodující je z tohoto hlediska laminární oblast.

Rychlost sedimentace částic lze zjistit experimentálně. Vedle toho ji lze pro některé případy vypočítat. Z teorie sedimentace plyne pro sedimentační rychlost u_s kulové částice v laminární oblasti při nerušené sedimentaci Stokesův zákon

$$u_s = [(\rho_c - \rho_l) g d_c^2] / [18 \mu_l],$$

kde

ρ_c – měrná hmotnost částice,

ρ_l – měrná hmotnost kapaliny,

d_c – průměr částice,

μ_l – dynamická viskozita kapaliny.

Je ale třeba pamatovat na to, že vyjmenované předpoklady platnosti vztahu nejsou vždy splněny (nekulový tvar částice, lokální cirkulace a turbulentní víry, nehomogenita částic atd.) a je proto třeba zavádět do výpočtů příslušné úpravy či korekce.

Pro dokonalé odloučení částice pak musí být splněna podmínka, aby doba setrvání částice v usazovací zóně byla nejméně tak dlouhá jako doba nutná k jejímu poklesu z hladiny do kalové zóny nebo opačně doba vzestupu ode dna k hladině. U kruhových usazováků je třeba též uvažovat o změně v rychlosti proudění ve směru poloměru.

4.3.3 Usazování kombinované – čiření

V mnoha případech odstraňování jemných suspendovaných, příp. koloidních částic z vody by pomalá gravitační sedimentace nutila buď k práci při velmi nízkých průtočných rychlostech nebo ke stavbě usazováků s velkým průměrem. Proto se k urychlení děje zavádějí různé podpůrné metody. Jednou z nich je čiření, jímž jsou jemné suspendované částice (často označované jako koloidní disperze) převáděny do větších shluků, jejichž sedimentace je daleko rychlejší.

Velmi špatné samovolné spojování některých částic koloidní disperze do větších konglomerátů, tedy obtížný vznik dobře sedimentující suspenze, je způsoben monopolárním elektrickým nábojem částic. Jeho polarita a velikost jsou dány podstatou koloidního materiálu. Souhlasný náboj je tudíž příčinou stability koloidních soustav. Destabilizace těchto soustav je pak možno docílit překonáním sil, které stabilizují systém. K tomuto účelu se používají různá destabilizující činidla, nazývaná též koagulanty nebo flokulanty. Vzhledem k jejich různé chemické podstatě působí i různými mechanismy.

Náboj může částice získat různými cestami, např.:

- vznikem nedokonalostí v krystalové mřížce;
- nerovnoměrným rozpouštěním povrchových vrstev;
- preferenční adsorpcí iontů na povrchu částice;
- ionizací povrchových funkčních skupin.

Vysvětlení působení elektrického náboje částice spočívá v existenci elektrické dvojvrstvy. Tato teorie vychází z faktu, že ačkoliv částice nesou elektrický náboj, koloidní disperze jako celek náboj nevykazuje. Aby tato elektroneutralita mohla existovat, musí být náboj částice vykompenzován ionty opačného náboje obsaženými v disperzní fázi. Tedy ionty, které jsou přitahovány potenciálem vytvořeným povrchovým nábojem, utvoří okolo částice tzv. vnitřní elektrickou vrstvu. Ta přitahuje opačně nabitě ionty a zformuje tzv. vnější vrstvu, která má daleko volnější strukturu. Potlačení působení této dvojvrstvy probíhá různými cestami, ze kterých je nejčastější tzv. komprese dvojvrstvy. To se provádí přidávkou elektrolytu do směsi. Tím je potlačeno působení odpuzivých sil, umožní se působení přitažlivých sil mezi částicemi a jejich shlukování.

K tomuto účelu se z anorganických látek nejčastěji užívá elektrolytů – FeCl_3 a $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, příp. i některých dalších.

Z organických koagulantů se užívají téměř výlučně polymerní sloučeniny s ionizovatelnými skupinami obsaženými v původních monomerních jednotkách (polyelektrolyty) nebo i bez nich (neionogenní). Jako neionogenní koagulant se často užívá polyakrylamid; u polyelektrolytů jsou podle charakteru ionizovatelných skupin rozeznávány anionaktivní, kationaktivní a amfoterní.

Výběr druhu flokulantu či jejich kombinace, dávkování, optimální pH a další podmínky je nejvýhodnější zjistit experimentálně. Teorie čiření zatím není tak propracovaná, aby umožnila zcela vyhovující návrh postupu. Jenom rámcově lze uvést, že dávky anorganických koagulantů se pohybují ve stovkách gramů na m^3 čištěné vody, dávky organických jsou v gramech.

Při konkrétním provádění se rozlišují dvě základní fáze. První je tzv. perikinetická, často též označovaná za koagulaci. Při ní se za intenzivního míchání směsi přidává koagulační činidlo a rychle se mísí s celým objemem čištěné vody. V této fázi dochází k neutralizaci elektrického náboje částic následované jejich shlukováním do větších, ale stále nesedimentujících celků. V druhé fázi – ortokinetické, podle její podstaty též označované za flokulaci – dochází ke spojování primárně vzniklých celků do větších vloček (angl. floc = vločka) a jejich sedimentaci. Míchání musí být v této fázi daleko mírnější než v první. Rychlostní gradient v kapalině musí být tak vysoký, aby bylo zajištěno, že se částice mohou setkat, ale na druhé straně nesmí být rozbíjeny již vzniklé vločky.

Zařízení pro realizaci čiření je známo poměrně velké množství a liší se jak konkrétním určením (pro čištění odpadních vod nebo pro úpravu pitné vody), tak konstrukčním řešením.

V případě čištění odpadních vod se často užívá speciálně konstruovaného čističe, kdy všechny tři operace – koagulace, flokulace i sedimentace probíhají v jediném aparátě.

4.3.4 Usazování kombinované – flotace

Jiným způsobem, napomáhajícím dokonalejšímu oddělení suspendovaných částic z vody, je flotace. Tato metoda byla původně vyvinuta pro rozdělování směsí tuhých částic tak, že se do jejich suspenze ve vodě přidala povrchově aktivní látka. Při následném provzdušňování byly hydrofobní částice vyneseny k hladině a odtud odstraňovány, druhé zůstaly v kapalině jako kal. Tento princip je využíván i při čištění odpadních vod s tím podstatným rozdílem, že do vody nejsou přidávány povrchově aktivní látky. Je jen logické, že zde nejsou žádoucí přísady jakýchkoli látek, které by bylo nutno později komplikovaně odstraňovat. Částice suspendované v kapalině jsou opět přivedeny do styku s drobnými bublinkami vzduchu. Vzniklý komplex tuhé látky a vzduchu má dohromady nižší měrnou hmotnost než voda a stoupá k hladině, odkud je odstraňován.

Bublínky vzduchu lze do vody zavádět různými způsoby. Dnes nepříliš časté a již opouštěné způsoby jsou přivádění vzduchu potrubím ke dnu nádrže, kde je rozptylován, nebo nasáváním vzduchu do vody rychle rotujícím míchadlem nebo v čerpadle. Efektivnější je použití tlakového vzduchu. Přitom se z proudu již vyčištěné vody část recirkuluje do zásobníku, kde je maximálně nasycena tlakovým vzduchem. Odtud je vedena do přívodního potrubí znečištěné vody, kde je redukčním ventilem uvolněn tlak. Tím ve vodě vznikne obrovské množství mikronových bublinek, které vyvolají intenzivní flotaci přítomných suspendovaných látek.

Mezi stejné hydroseparační procesy náleží též elektroflotace. Jemné bublinky jsou v tomto případě vyráběny elektrolyticky a metoda je vhodná pro odlučování látek s měrnou hmotností jen nepatrně odlišnou od měrné hmotnosti vody (např. emulze ropných látek apod.). Optimální velikost bublinek by měla být – a v elektroflotátorech je dosahována – v mezích $1-8 \cdot 10^{-5}$ m, pokud možno monodisperzních. Pokud se jejich velikost liší o více než 1:6, mají bublinky tendenci ke spojování do větších bublin, což je doprovázeno snížením účinnosti separace.

Elektroflotátory jsou konstrukčně jednoduché, nevyžadují tlakové nádrže, kompresory atd., lze účinně čistit až do teploty $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. V případě užití „obětovaných elektrod“ se anody vyrábějí z hliníkového plechu, katody z železného. Vzdálenost mezi elektrodami bývá 10–15 mm, užívá se stejnosměrného proudu o napětí 10–20 V při povrchové hustotě 150 A/m^2 . Více se však užívají elektroflotátory se stálými elektrodami. Jako materiál se v tomto případě osvědčil titan pokrytý oxidy jiných kovů.

Při zapojení stejnosměrného elektrického proudu do elektrod ve flotační vaně dochází k vývoji plynů (O_2 , H_2), k polární orientaci emulgovaných částic a jejich elektroforetického pohybu. Dochází i k rozrážení emulzí a koagulaci uvolněných kapiček ropných látek. Účinnost zařízení se často zvyšuje buď přísadkou koagulantů roztoku do čisté směsi, nebo jsou přídatné ionty uvolňovány z elektrod. Suspendované látky jsou z vody vyneseny na hladinu ve formě pěny, která je podtlakem odsávána a v hydrocyklonu rozdělována na plynnou fázi a kapalný kal.

4.3.5 Usazování kombinované – s vyhníváním kalu

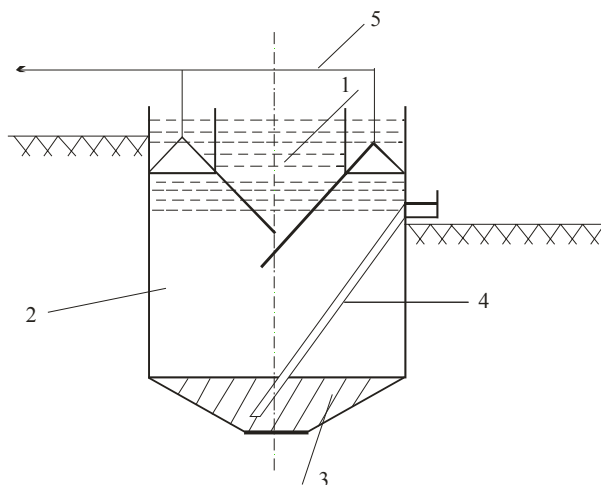
Dosud popsané typy usazovacích nádrží lze charakterizovat plynulým odváděním odloučeného kalu mimo prostor vlastního usazováku. Tento způsob je dnes velmi rozšířen, zejména tam, kde je třeba dosáhnout vysoké kapacity zařízení. Vedle toho jsou užívány i takové typy, ze kterých není kal odváděn kontinuálně, ale periodicky, vždy po určité delší době (např. jednou za měsíc). Používají se pro menší množství čištěné vody a tam, kde je vzniklý kal organického původu a je tudíž možno docílit jeho anaerobního vyhnutí.

Anaerobní rozkladné (vyhnívací, fermentační) procesy probíhají působením anaerobních bakterií, tj. takových, které k životu nepotřebují kyslík, jejich výsledkem jsou vedle minerálních látek (CO_2 , voda) i různé organické metabolity, které již dále nedegradují. Jedná se především o metan, dále o některé mastné kyseliny atd. Anaerobní pochody nabývají stále většího významu při zpracování odpadů a jejich dalším využití, neboť degradace organických látek není při nich – na rozdíl od anaerobních – tak hluboká a vznikající metan i ve směsi s CO_2 jako bioplyn představuje vítaný energetický zdroj.

Protože kal získaný při anaerobním čištění (viz dále) má určité nepříjemné vlastnosti jako malý obsah sušiny, obtížnou filtrovatelnost nebo náchylnost k hnití, je výhodné ho podrobit anaerobnímu zpracování. Výsledkem je pak vedle vývoje již zmíněného energeticky bohatého bioplynu i změna koloidní struktury kalu a zlepšená filtrovatelnost. Kal je podobný humusu, obsahuje pestré směs látek. Z hlediska čištění odpadních vod je důležité, že ve vodné fázi odpadající z anaerobního procesu jsou ještě obsaženy organické látky a nelze ji proto přímo vypouštět do vodního toku. Obvykle je proto vrácena zpět do aerobní části čistírny.

Jistou nevýhodou je též podstatně delší trvání anaerobních procesů ve srovnání s aerobními. Podrobnější popis podstaty aparaturního řešení bude obecně podán později jako součást biologických metod.

Zařízení, ve kterých probíhá současně sedimentace kalů a jejich vyhnívání, v sobě spojují vlastně dva způsoby čištění odpadních vod, fyzikální a biologický. Schéma takového aparátu ukazuje obr. 4.3.



Obr. 4.3 Sedimentace kalů s jejich vyhníváním

Legenda: 1 – usazovací prostor, 2 – kalový prostor, 3 – usazený kal,
4 – vypouštěcí potrubí kalu, 5 – odvod kalového plynu

4.4 Chemické a fyzikálně-chemické metody

Chemickými metodami jsou z odpadních vod odstraňovány suspendované nebo rozpuštěné látky přidáváním vhodných chemických činidel nebo využitím zákonitostí fyzikální chemie. Jedná se především o neutralizaci, snížení obsahu rozpustných solí srážením, výměnu jednoho iontu jiným atd. Mezi chemické metody budou zařazeny i adsorpce a membránové procesy.

4.4.1 Neutralizace

Neutralizace je pochod, který je obvykle předřazen dalším chemickým či biologickým čistícím metodám a v nejednom případě je čistící metodou jedinou. Je při ní upravováno pH vody na přijatelnou hodnotu. Podle nařízení vlády ČR č.171/1992 Sb. musí být hodnota pH vody ve vodárenských tocích (tj. v úsecích vodních toků určených jako zdroj vody pro hromadné zásobování obyvatelstva) po smíšení vod odpadových s vodami v recipientu v mezích 6,0–8,5, v ostatních povrchových vodách 6,0–9,0. Při neutralizaci vznikají jednak dobře rozpustné soli, jednak málo rozpustné sloučeniny, které z čištěné vody vypadávají a je proto nezbytné zařadit po neutralizaci jejich vhodné oddělení fyzikální cestou (sedimentací, filtrací).

Neutralizace se nejvýhodněji provádí smícháním alkalických a kyselých vod, popř. promýváním kyselých či alkalických plynů vodou opačného pH. Je to ekonomicky nejvýhodnější, ale ne vždy je k dispozici vhodný systém a odpovídající množství odpadů. Tam, kde nejsou čištěny velké objemy vod – malé dílny či závody, školy, ústavy - se často užívá průtoku většinou kyselých vod přes kusový materiál alkalické povahy jako např. vápenec, dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$) nebo magnezit (MgCO_3). Materiál se rozdrtí na částice velikosti 1–4 cm a umístí do jímky, do které se napouští nebo kterou pomalu protéká neutralizovaná voda. Doba reakce se pohybuje okolo 1–3 hod. dle individuální potřeby. Tento způsob však není vhodný pro odpadní vody s vysokým obsahem H_2SO_4 a HF, neboť vznikající nerozpustné sloučeniny CaSO_4 a CaF_2 se usazují na povrchu náplně a deaktivují ho.

Při větších objemech odpadních vod není obvykle míšení vod s různým pH dostačující, a proto se neutralizace provádí přímým dávkováním neutralizačních činidel. V případě alkalických vod se nejčastěji používá odpadní kyseliny sírové nebo chlorovodíkové, kyselé vody se neutralizují hydroxidem vápenatým; jen výjimečně se užívá NaOH nebo Na_2CO_3 . Pro neutralizaci vápnem se obvykle staví celé neutralizační stanice, jejichž součástí je sklad CaO, přípravná vápenného mléka a zásobní nádrže. Voda přicházející k neutralizaci je shromažďována ve vyrovnávacích nádržích, ve kterých je voda promíchávána a dochází k vyrovnávání jejího pH. Odtud je voda vedena do vlastních neutralizačních (reakčních) tanků. Doba potřebná k zreagování se pohybuje v rozmezí 5–30 minut a je vedle rychlosti reakce podmíněna dokonalým promícháním reagentu s vodou. V novějších neutralizačních stanicích je dávkování činidel automaticky řízeno podle údajů předřazeného pH-metru. Současně bývají neutralizační tanky opatřeny chlazením pro odvod neutralizačního tepla.

4.4.2 Srážení

Procesy a chemické reakce, při kterých dojde k převodu dobře rozpustných látek do formy v daném prostředí vůbec nerozpustné nebo rozpustné jen nepatrně, se nazývají

srážení. Je třeba poznamenat, že pojem nepatrně rozpustný je jen relativní. Např. zbytkové koncentrace některých srážecích reakcí 0,01–1 mg/l mohou v případě těžkých kovů ve vodě již působit škodlivě (např. maximální povolená koncentrace rtuti v odpadních vodách je 0,005 mg/l).

I pesticidy založené na bázi polychlorovaných uhlovodíků nebo ropné produkty mají rozpustnost v desetinách mg/l, ale přesto výrazně ovlivňují chuťové vlastnosti vody.

Rozpustnost různých látek ve vodě lze vyjadřovat empiricky zjištěnými hodnotami rozpustnosti při určité teplotě, které jsou běžně tabelovány. V případě látek velmi málo rozpustných se tento způsob nehodí a rozpustnost se charakterizuje látkovou konstantou - tzv. součinem rozpustnosti P, který je ovšem závislý na teplotě a u mnoha precipitátů zejména na pH. Pro řadu látek je tabelován a z jeho hodnoty lze koncentraci dané sloučeniny ve vodném roztoku vypočítat. Čím je hodnota P nižší, tím je i nižší rozpustnost.

Příkladem užití srážecích metod může sloužit i odstraňování fluoridů z odpadních vod, kdy vypadávají jako fluorid vápenatý a zejména převod solí těžkých kovů na nepatrně rozpustné hydroxidy a sulfidy. Příklady součinu rozpustnosti P některých hydroxidů a sulfidů jsou udány v tabulce.

Tab. 4.2 Hodnoty součinů rozpustnosti některých látek

Látka	P	Látka	P
Mg(OH) ₂	10 ⁻¹¹	Fe(OH) ₃	10 ⁻³⁸
Pb(OH) ₂	10 ⁻¹³	Cu(OH) ₂	10 ⁻¹⁹
Mn(OH) ₂	10 ⁻¹⁴	As ₂ S ₃	10 ⁻²⁹
Cd(OH) ₂	10 ⁻¹³	MnS	10 ⁻¹⁵
Zn(OH) ₂	10 ⁻¹⁷	FeS	10 ⁻¹⁹
Ni(OH) ₂	10 ⁻¹⁹	ZnS	10 ⁻²⁷
Cr(OH) ₃	10 ⁻³¹	CdS	10 ⁻²⁹
Al(OH) ₃	10 ⁻³³	HgS	10 ⁻⁵³

4.4.3 Oxidace a redukce

V současné době stoupá v odpadních vodách množství různých chemických sloučenin, jejichž molekuly odolávají rozkladnému působení mikroorganismů. Konvenční biologické metody nejsou proto dostatečně účinné pro dosažení potřebného stupně vyčištění těchto vod. Je proto důležité zavádět nové technologie, které budou schopny tyto biologicky špatně rozložitelné molekuly odbourávat na menší celky, které již biologicky rozložitelné jsou. Pro tyto účely jsou velmi vhodné právě oxidační reakce.

Oxidace nebo redukce chemickými činidly se tedy k očištění odpadních vod používá tehdy, když přítomné látky obtížně podléhají biologické degradaci, ale též když voda obsahuje redukující látky, které by ve vodě rychle odebíraly kyslík a zastavily by tím žádoucí oxidační procesy, nebo když voda obsahuje takové toxické látky, které se buď snadno oxidují (např. kyanidy) nebo redukují. Svůj význam mají tyto procesy i při odstraňování látek způsobujících zápach, nežádoucí zbarvení atd. V následujících odstavcích budou stručně připomenuty možné postupy.

- *Fotokatalýza*

Fotokatalytické nebo jinými slovy fotochemické degradační procesy nabývají stále většího významu, neboť jejich výsledkem je dokonalá mineralizace odstraňovaného materiálu za mírných tlakových a teplotních podmínek. Tyto reakce jsou charakterizovány radikálovým mechanismem, tj. účinkem volných radikálů zahájeným interakcí fotonů o příslušné energii s molekulami chemických látek přítomných v roztoku. Mohou probíhat za spolupůsobení katalyzátoru nebo i bez něho. Radikály mohou být generovány použitím UV-záření homogenní fotochemickou degradací oxidačních činidel jako např. H_2O_2 nebo O_3 . Alternativní cestou získávání volných radikálů je fotokatalytický mechanismus probíhající na povrchu polovodičů. Hlavní výhodou fotokatalytických procesů je možnost efektivního využití slunečního světla nebo blízkého UV-záření, což vede ke snížení nákladů.

Pro provádění těchto reakcí jsou užívány různé typy reaktorů. Některé užívají polovodič dispergovaný v kapalně fázi, jiné preferují katalyzátor imobilizovaný, formovaný jako krystalická vrstva.

- *Fentonova reakce*

Oxidační systém založený na Fentonově reagentii (peroxid vodíku v přítomnosti Fe^{2+}) je využíván pro odstraňování anorganických a organických substancí za laboratorních podmínek stejně tak jako pro reálné odpadní vody z různých zdrojů (chemické závody, rafinerie atd.). Proces je založen na tvorbě reaktivních oxidačních forem (částic) schopných degradovat polutanty v odpadní vodě. Je výhodný např. pro odstraňování barevnosti vod a pro odstraňování látek páchnoucích.

Diskontinuální Fentonův reaktor představuje beztlakový míchaný reaktor s dodáváním kyselin či bází, obsahující roztok FeSO_4 a peroxid vodíku. Optimální hodnota pH se mění v závislosti na odstraňovaných látkách, obvykle se pohybuje v mezích 4–6; optimální poměr katalyzátor:peroxid = 1:5 (hmotnostně). Z odtékající vody musí být pochopitelně odstraněny přidané a vzniklé tuhé látky.

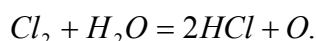
- *Ozonizace*

Ozon je velmi silné oxidační činidlo, které reaguje s mnoha látkami obsahujícími vícenásobné vazby (např. $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$ atd.), méně rychle s funkčními skupinami obsahujícími jednoduché vazby. Reaguje rychle s jednoduchými oxidovatelnými ionty jako S^{2-} za vzniku SO_3^{2-} a SO_4^{2-} .

Ozon není možno, vzhledem k nestálosti jeho molekul, převážet v ocelových lahvích tak, jak jsou transportovány jiné plyny. Je proto vyráběn na místě spotřeby v ozonizátorech a z nich je převáděn do vody prostřednictvím různých zařízení, např. různými typy kolon určenými pro styk kapalně a plynné fáze (probublávací nebo náplňové kolony), statickými mixery, tryskovými reaktory atd. Je též doporučováno užití katalyzátoru, např. TiO_2 na nosiči, příp. Fe^{2+} nebo Mn^{2+} . Pro dobrý průběh reakce je doporučováno vyšší pH a pokud možno co nejvyšší parciální tlak ozonu. Vliv teploty je složitější – s rostoucí teplotou roste reakční rychlost oxidační reakce, ale snižuje se rozpustnost ozonu ve vodě. Je proto třeba vždy nalézt optimální pracovní podmínky. Vzhledem k toxickým účinkům ozonu na lidský organismus je nezbytné vybavit ozonizátor tzv. destruktorem zbytkového ozonu, ve kterém je katalyticky převeden zpět na molekulární kyslík.

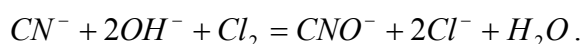
Jistou nevýhodou ozonizace jsou relativně vysoké náklady.

- *Peroxid vodíku*
Tento silný oxidant je pro čištění odpadních vod používán již delší dobu. Běžně je doporučováno použití jeho 50% roztoku, neboť 35 % dává nižší výsledky (při vyšší bezpečnosti), naopak 70 % může s mnoha organickými sloučeninami tvořit výbušné směsi. Je používán pro detoxikaci řady sloučenin jako kyanidů a dusitanů, destrukci fenolických látek, formaldehydu a dalších.
- *Chlorace*
Oxidace chlorem je velmi dlouho známá metoda, i když její chemismus byl objasněn teprve v nedávné době. Na vlastní průběh reakcí má vliv řada činitelů, mezi kterými je nejdůležitější teplota, pH, koncentrace chloru, přítomnost různých inhibitorů reakcí atd. Základní reakci vodného roztoku chloru jako oxidovadla lze vystihnout rovnicí

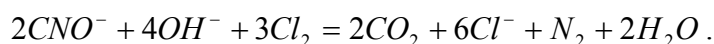


Vedle relativní láce a komplexnosti oxidace má užití chloru výhodu ve snadné proveditelnosti. Při oxidaci plynným chlorem je chlor veden z bomby přes filtr, měřicí zařízení (určující objem prošlého plynu) a bezpečnostní ventil do směřovacího zařízení, kde se mísí s vodou. Tato chlorová voda je potom ejektorem vhnána do reaktoru, kde je směřována s hlavním proudem odpadní vody. Používání chlornanů je však jednodušší a méně nákladné.

Oxidační cestou jsou velmi často odstraňovány kyanidy z vod, odpadajících např. z galvanoven. Při oxidaci chlorem v alkalickém prostředí probíhá reakce



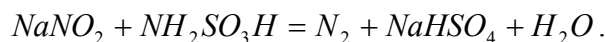
Vzniklé kyanatany jsou podstatně méně toxické než kyanidy a přebytkem chloru mohou být dále oxidovány až na elementární dusík:



Oxidace kyanidů chlornanem sodným a ozonem probíhá taktéž přes kyanatany na dusík.

Pro dokonalejší a hlubší destrukci organických látek (pesticidů, fenolů, chlorovaných rozpouštědel aj.) se v novější době používá kombinace oxidace a UV záření. Čištěná voda je smíchána s peroxidem vodíku a vedena do reakční nádoby, do níž je současně přiváděn plynný ozon, vyráběný na místě v ozonizátoru. V reaktoru voda protéká komorami, ve kterých jsou instalovány trubice produkující UV - záření o přesné vlnové délce. Energií tohoto záření dochází ke štěpení ozonu a peroxidu vodíku za vzniku radikálů, které reagují s přítomnými organickými látkami. Rozrušují vazby mezi atomy a výsledkem je v mnoha případech až oxid uhličitý a voda, jindy alespoň sloučeniny s jednodušší strukturou, snadněji biologicky rozložitelné.

Jako příklad redukce lze uvést odstraňování dusitanů z odpadních vod. V prostředí o pH = 4 se působením kyseliny amidosulfonové dusitanový iont redukuje až na molekulární dusík.



V kyselém prostředí o pH = 2–2,5 lze též převádět toxické chromanové ionty na méně toxické chromité ionty působením oxidu siřičitého nebo hydrogensiřičitanu sodného. Uskutečňuje-li se redukce v alkalickém prostředí, vypadává trojmocný chrom přímo ve formě nerozpustného hydroxidu chromitého.

4.4.4 Adsorpce

Adsorpcí se nazývá děj, při kterém se ze směsi látek rozpuštěných ve vodě (ať již pitné nebo odpadní) molekuly některých z nich váží snadněji a pevněji k povrchu tuhé fáze, tzv. adsorbentu, než jiné. Z adsorbentů je nejznámější aktivní uhlí, ale užívá se i řada dalších látek přírodního původu (např. zeolity) a v poslední době i synteticky připravených (aluminosilikáty, adsorpční pryskyřice). Jsou charakterizovány obrovským povrchem, dosahujícím až stovky m² na gram. Ten je tvořen především vysoce porézní strukturou materiálu.

Adsorpční čištění vod se prosazuje stále více, zejména v případech, kdy biologické čištění není vhodné nebo je nedostačující. Speciální oblastí použití je odstraňování nízkokonzentrovaných, ale nebezpečných kontaminantů. Jedna z výhod adsorpce spočívá v tom, že je možno dosáhnout při ustavení rovnováhy mezi koncentracemi dané látky v roztoku a na adsorbentu velice nízkých koncentrací právě v roztoku.

Molekula, která se dostane do styku s povrchem adsorbentu, zde může být vázána fyzikálními silami (van der Walsovými) nebo chemickými – chemisorpcí. Je tedy adsorpce složitý děj, ovlivňovaný:

- charakterem adsorbované molekuly, tj. molekulovou hmotností, funkčními skupinami v molekule, postranními řetězci atd.;
- charakterem adsorbentu, způsobem jeho zpracování, velikostí a rozdělením velikosti pórů, velikostí částic adsorbentu;
- podmínkami děje jako např. teplotou, pH a dobou kontaktu.

Z těchto důvodů se rozlišují dva typy adsorpce:

- *Fyzikální*
Je podmíněna pouze van der Walsovými silami, mezi molekulami adsorbované látky a adsorbentem nenastává chemická interakce ani nevzniká chemická vazba. Probíhá rychle a je exotermním pochodem, tj. uvolňuje se adsorpční teplo. Je reversibilní.
- *Chemisorpce*
Je podmíněna chemickou reakcí mezi adsorbovanou látkou a adsorbentem, vytvářejí se částečné chemické vazby. Na povrchu adsorbentu se tudíž váže jen jedna vrstva, vazba je daleko pevnější než při fyzikální adsorpci. Uvolněné adsorpční teplo je vyšší, děj je často nevratný.

Mírou adsorpční mohutnosti je tzv. aktivita. Statická aktivita udává množství látky, které je naadsorbováno ve hmotnostní jednotce adsorbentu při dosažení rovnováhy. Dynamická aktivita udává množství látky, které je obsaženo v jednotkovém množství adsorbentu v případě, že se jedná o průtok kapalné směsi vrstvou adsorbentu do okamžiku dosažení bodu průrazu (viz dále). Je zřejmé, že statická aktivita je vždy vyšší než dynamická.

Jedná se však o poměrně hrubou charakteristiku, neboť přesně platí pro definovanou soustavu a podmínky.

K přesnější charakteristice adsorpční mohutnosti adsorbentu se užívá různého vyjádření fázové rovnováhy. Je možno ji vystihnout graficky, ale většinou se vyjadřuje matematickým vztahem v obecném tvaru

$$m = \Phi (t,c),$$

kde m = množství látky naadsorbované jednotkovým množstvím adsorbentu;

t = teplota adsorpce;

c = koncentrace adsorbované složky v kapalině za rovnováhy.

V monografické literatuře lze nalézt několik konkrétních forem této rovnice. Nejčastěji se užívá Freundlichova rovnice ve tvaru empirické mocninové závislosti

$$m = k \cdot c^n,$$

kde k a n jsou empiricky zjišťované konstanty. Rovnice je označovaná jako adsorpční izoterma, protože neobsahuje teplotní člen, a proto platí jen pro určitou teplotu. Teoreticky odvozenou závislostí je rovnice Langmuirova

$$m = [(k_1 k_2 c) / (1 + k_2 c)],$$

kde k_1 a k_2 jsou opět empirické konstanty.

Pro vyjádření rychlosti adsorpčního děje se nejčastěji využívá – stejně jako při absorpci – filmové teorie sdílení hmoty. Pak se zavádí koeficient prostupu hmoty, který charakterizuje rychlost sdílení hmoty z hlavního proudu tekutiny do adsorbentu:

$$dm/d\tau = K_c \cdot a (c_L - c_L^*),$$

kde	$K_c \cdot a$	objemový koeficient prostupu hmoty vyjádřený na základě kapalně fáze;
	τ	čas;
	a	měrný povrch adsorbentu;
	c_L	koncentrace adsorbované složky v tekutině;
	c_L^*	koncentrace adsorbované složky v tekutině, rovnovážná k její koncentraci v adsorbentu.

Konkrétní provedení adsorpce může být diskontinuální nebo kontinuální. V každém případě se z odpadních vod musí odstranit nerozpuštěné pevné látky, obvykle filtrací, neboť by blokovaly a ucpávaly aktivní povrch adsorbentu.

Diskontinuální neboli šaržovité vedení děje je výhodnější tehdy, jedná-li se o zpracování menších objemů vody. Do nádrže opatřené míchadlem se napustí čištěná voda, přidá se adsorbent (obvykle v práškové formě) a míchá se až do dosažení rovnováhy. Poté se nasycený adsorbent oddělí a vede k regeneraci, nebo k likvidaci, voda se buď vypustí, nebo v případě vícestupňového uspořádání vede do dalšího, stejně uspořádaného stupně.

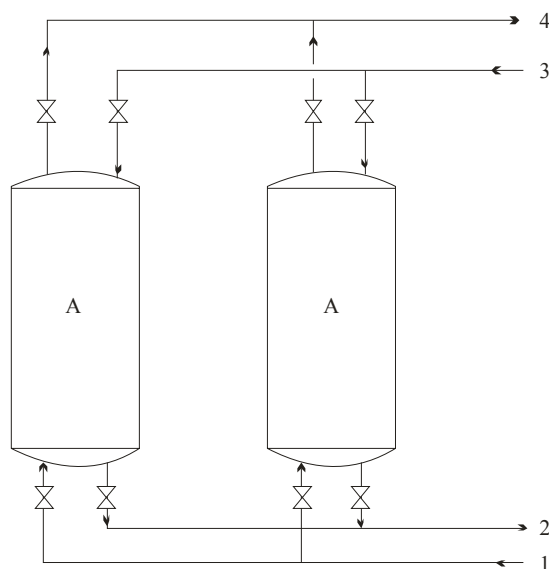
Při kontinuální adsorpci probíhá děj v adsorbéru, tvořeném obvykle svislou válcovou nádobou plněnou zrněným adsorbentem. Voda protéká shora dolů poměrně nízkou rychlostí. Obvyklý průtok bývá 1,3–3,3 l/sec na m² průřezu vrstvy, avšak optimální hodnota se většinou zjišťuje experimentálně.

Z dosavadního popisu je zřejmé, že adsorpce je pouze dělicí operací, kontaminant je z vody odstraněn, ale není zlikvidován. Kapacita adsorbentu se za určitý čas vyčerpá, adsorbent je nasycen a musí být vyměněn nebo regenerován. Při kontinuální adsorpci se proto používají nejméně dva adsorbéry, přičemž jeden je v činnosti a druhý regenerován. Po nasycení vrstvy v jednom z nich se proud vody převede do druhého a cyklus se opakuje.

Regenerace adsorbentu je poměrně složitá záležitost a jednotlivé adsorbenty se rekuperují různými metodami. Granulované aktivní uhlí, koks a aktivní oxid hlinitý se rekuperují tepelně, tj. obrácením rovnováhy. Používá se k tomu prohřátí vrstvy vodní parou nebo horkým inertním plynem, v jiných případech se používá regeneračních pecí s vyšší teplotou. Jiné typy (pryskyřice, zeolity) se vymývají různými chemikáliemi.

Na závěr adsorpční operace je tudíž nezbytné uvážit, jak bude nakládáno s koncentrovaným proudem kontaminantu vystupujícím z regenerace, event. jak nakládat s adsorbentem, který nelze regenerovat (kontaminace PCB, dioxiny, těžkými kovy atd.).

Schéma adsorpční stanice s dvěma adsorbéry je ukázáno na obr. 4.4.



Obr. 4.4 Schéma stanice se adsorbéry

Legenda: 1 – vstup čištěné vody, 2 – výstup regenerovaného proudu,
3 – vstup regeneračního media, 4 – výstup vyčištěné vody

4.4.5 Iontová výměna

Proces iontové výměny lze pokládat za určitou variantu adsorpce, při které dochází k odstranění nežádoucích či nebezpečných iontů z odpadní vody výměnou za ionty, které ve vodě vůbec nevadí nebo jsou přijatelné. Tyto ionty se uvolňují z tzv. iontoměničů (ionexu), což je speciálně připravená makromolekulární látka (pryskyřice), na jejímž skeletu jsou navázány vhodné funkční skupiny. Odstraňované ionty jsou v pryskyřici dočasně vázány a poté uvolňovány při regeneraci. Tato operace se používá tam, kde je třeba dosáhnout popsaného efektu. Je tudíž vhodná jako koncový stupeň čištění a její největší hodnota spočívá v úsporách vody díky regeneraci a rekuperaci.

V současné době existuje velké množství různých typů iontoměničových pryskyřic, ale nejčastěji se jedná o kopolymery divinylbenzenu se styrenem nebo akryláty. V případě měničů kationtů – katexů – nesou kyselé charakteristické skupiny (sulfokyselinové $-\text{SO}_3\text{H}$ nebo karboxylové $-\text{COOH}$), v případě měničů anionů – anexů – nesou zásadité skupiny, např. terciární aminy $=\text{NH}^+$. Tyto skupiny jsou disociovatelné, tedy uvolňují se jednoduché ionty, které jsou pak stechiometricky vyměňovány za ionty se souhlasným nábojem z okolního roztoku. Byly též připraveny ionexy se specifickým účinkem, které zachytávají s vysokou účinností jen úzkou skupinu iontů.

Použití je tedy následující:

- silně kyselé katexy neutralizují silné zásady, mění neutrální soli na příslušné kyseliny;
- slabě kyselé katexy neutralizují silné zásady, používají se pro dealkalizaci;
- silně bazické anexy neutralizují silné kyseliny a mění neutrální soli na příslušné zásady;
- slabě bazické anexy neutralizují silné kyseliny, používají se pro částečnou demineralizaci.

Iontoměničová stanice obvykle sestává z jedné či častěji několika válcových nádob, ve které jsou obsaženy příslušné iontoměniče. Dále je vybavena systémem potrubí a ventilů, umožňujícím různá propojení a regeneraci náplně. Provozní cyklus sestává z více kroků:

- vlastní operace výměny iontů, tj. pomalý průtok čištěné vody vrstvou konexi;
- propírání vodou po nasycení, tj. vyčerpání jeho iontovýmenné kapacity;
- regenerace, kdy malý objem vysoce koncentrovaného roztoku uvolní z ionexu zachycené odstraňované ionty do regeneračního roztoku a na skeletu je nahradí původními vhodnými ionty;
- proplachování vodou, při kterém jsou z vrstvy ionexu odstraněny zbytky regeneračního roztoku a vrstva je připravena k nové operaci.

Podle druhu ionexu se k regeneraci užívá roztok HCl nebo H_2SO_4 , v jiném případě NaOH a nebo roztoku NaCl . Stejně jako v případě adsorpce je proto i zde třeba uvažovat o způsobu nakládání s koncentrovaným roztokem odstraněných iontů.

4.4.6 Membránové separační procesy

Membránové separační procesy představují novou a ekonomicky výhodnou metodu, která doplňuje dosavadní klasické separační procesy. Je zde využito vlastností membrán, které jsou definovány jako fyzikální bariéra, kterou některé látky (např. voda, nízkomolekulární látky) procházejí, jiné látky (makromolekulární sloučeniny, koloidní

částice) jsou zadržovány a membránou neprocházejí. Kapalina se tedy rozdělí na permeát, tj. část, která prostoupí membránou a na koncentrát (někdy označovaný jako retentát), který zůstane v nátokové části zařízení. Membrány jsou tudíž polopropustné, semipermeabilní.

Podle hnací síly procesu rozeznáváme membránové separace:

- *tlakové*: mikrofiltrace, nanofiltrace, reverzní osmóza;
- *difuzní*: dialýza;
- *elektrodifúzní*: elektrodialýza.

V ochraně životního prostředí bývají nejčastěji užívány membránové procesy tlakové, zejména nanofiltrace a reverzní osmóza. Při odsolování vody se dále uplatňuje elektrodialýza. Hnací silou u tlakových procesů je rozdíl tlaků na obou stranách membrány a pohybuje se dle typu operace mezi 400 kPa až desítky MPa. Při elektrodialýze je hnací silou rozdíl elektrických potenciálů mezi elektrodami.

Ultrafiltrací je možno oddělit od rozpouštědla makro- a středněmolekulární látky v rozsahu relativních molekulových hmotností $1000-10^6$. Reverzní osmóza a elektrodialýza oddělují od kapaliny nízkomolekulární látky a ionty. Princip nanofiltrace je v podstatě odvozen od filtrační separace fází. Reverzní osmóza představuje proces, při kterém je z roztoku tlakem (proti osmotickému tlaku) odstraňováno čisté rozpouštědlo, zatímco nečistoty zůstávají na straně nátoky, který pak opouští zařízení jako koncentrovaný odpadní proud. Proto je určitým omezujícím faktorem aplikace reverzní osmózy vyšší koncentrace, např. solí v čištěné vodě, protože s růstem koncentrace roste i osmotický tlak a bylo by třeba používat enormě vysokých tlaků jako hnací síly.

Základním prvkem membránových procesů jsou membrány. Jsou zhotovovány zvláštními postupy především z polymerního materiálu (acetát celulózy, polysulfon, PVC atd.), přičemž v něm vznikají póry příslušné velikosti, resp. požadovaná struktura použitého materiálu. Materiálem pro nanofiltrační membrány bývá acetylcelulóza či polyamid s póry o velikosti 0,01–0,001 μm , pro reverzní osmózu se membrány vyrábí z mnoha různých organických polymerů o velikosti pórů pod 0,001 μm . Symetrické membrány jsou tvořeny materiálem, který má po celé tloušťce shodnou velikost a tvar pórů, asymetrické se vyznačují tenkou aktivní vrstvou, jež je uložena na silnější podpůrné vrstvě téhož materiálu nebo i materiálu jiného (tzv. membrány kompozitní).

Samotné membrány nemají velkou pevnost, a proto musí být pro provozní účely umístěny do tzv. membránových modulů, ve kterých jsou jednak podepřeny, aby nedošlo k jejich poškození a zároveň se dosáhne dostatečně vysoké pracovní plochy. Speciálním typem membrán jsou dutá vlákna.

Z popisu membrán je zřejmé, že je nezbytné přiváděnou vodu předčišťovat, aby nedocházelo k rychlému zanesení membrány. Ale i tak je nutné konstruovat moduly tak, aby bylo možné membrány snadno čistit.

Membránové procesy našly již rozsáhlé uplatnění v chemickém i potravinářském průmyslu, v biotechnologiích a v mnoha případech čištění odpadních i oplachových vod.

4.5 Biologické metody

4.5.1 Základní principy biologických metod

Biologické metody jsou spolu s usazováním nejstarší a nejdéle používané způsoby čištění odpadních vod. Ve svém principu nejsou nic jiného než napodobení a zrychlení mikrobiálních procesů, které probíhají v přírodě. Většinou jsou jednoduché, relativně laciné a při jejich aplikaci se do vody nezavádí žádné další zbytkové látky. Na druhé straně, vzhledem k jejich biologické podstatě, jsou hůře ovladatelné než metody mechanické či chemické a jejich průběh je citlivý na změnu podmínek práce nebo na případné toxické látky, které mohou mikroorganismy zahubit, nebo alespoň retardovat jejich činnost.

Za běžných podmínek jsou v každé vodě jako součást přírodního prostředí přítomny mikroorganismy. Jejich význam spočívá především v tom, že to jsou organismy s nejintenzivnějším metabolismem a rozmnožováním.

Mikroorganismů existuje v přírodě obrovské množství druhů a lze je rozřadit podle řady různých kritérií. Z hlediska potřeb čištění odpadových vod je důležitý, jak již bylo zdůrazněno, jejich metabolismus a z tohoto pohledu rozlišujeme *destruenty* (organotrofní organismy, dříve označované jako autotrofní) a *producenty* (chemolitotrofní organismy, dříve autotrofní). Organotrofy vyžadují pro svůj život hotový organický zdroj uhlíku. Vedle toho vyžadují ovšem pro stavbu těla ještě některé anorganické živiny, především N a P.

Chemolitotrofy využívají k životu minerální látky, které přijímají ve vodných roztocích, a syntetizují z nich látky organické. Podle zdroje energie, kterou ke svému životu taktéž potřebují, rozlišujeme *fototrofní* organismy (využívají energie světelného záření a vedle organických látek produkují fotosyntézou pomocí chlorofylu kyslík) a *chemotrofní* (někdy označované též jako litotrofní; zdrojem energie jsou různé chemické reakce jako např. oxidace sírníků sírnými bakteriemi).

Již při popisu samočištění vody byla zmínka o dalším důležitém členění mikroorganismů na *aerobní* (k životu vyžadují kyslík) a *anaerobní* (kyslík nejenže nevyžadují, ale jeho přítomnost je pro ně škodlivá). Vedle nich existují ještě bakterie *fakultativně anaerobní*, které jsou schopné života s kyslíkem i bez něho.

Podstatou biologického čištění odpadních vod jsou aerobní biochemické pochody, při kterých se rozmnožují převážně organotrofní bakterie i jiné mikroorganismy a oxidačními reakcemi rozkládají organické látky k získání tzv. makrobiogenních prvků (zejména C, H, O, N, P aj.) pro stavbu vlastních organismů a energie pro krytí životních potřeb. Potřeba kyslíku musí být kryta dostatečným příívodem vzduchu (aerací), v některých případech musí být dodáváno i určité množství dusíku a fosforu, neboť některé průmyslové vody neobsahují jejich dostatečné množství.

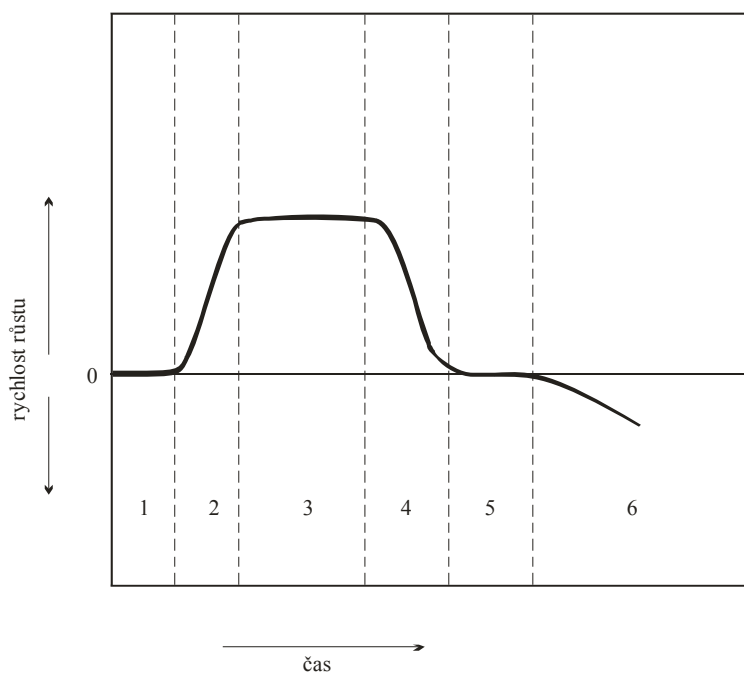
Transport rozpuštěných látek nacházejících se v okolí buňky do jejího nitra je enzymatickým pochodem. Nízkomolekulární látky jsou přenášeny do buňky přímo enzymatickým systémem, jenž je tvořen enzymy běžně se vyskytujícími v buňce ve spojení s vlastnostmi buněčné stěny. Látky vysokomolekulární (škrob, bílkoviny) jsou nejprve štěpeny hydrolytickými exoenzymy, hydrolázami, na sloučeniny nízkomolekulární (monosacharidy, mastné kyseliny) a ty jsou opět transportovány do buňky.

Stavební součásti buněk a dodaná energie vstupují uvnitř buněk do dvou typů reakcí – *syntézy a dýchání*. Při dýchání (oxidaci, mineralizaci) jsou sloučeniny dále štěpeny působením nejrůznějších enzymů (intracelulárních), odebraný vodík je spalován na vodu či jiné plyny, uhlík je převáděn na CO₂. Při syntéze je část uhlíku spolu s dalšími prvky převedena

na specifické sloučeniny, ze kterých si mikroorganismy syntetizují jednak zásobní látky (polysacharidy, lipidy), jednak své specifické bílkoviny – protoplasmu, enzymy atd. Energie uvolněná při oxidaci je využita při syntetických pochodech, eventuální přebytek se projevuje jako odpadní teplo. Vedle CO_2 a H_2O vznikají při životních pochodech mikroorganismů i další odpadní látky, jejichž složení závisí na druhu organismu a okolním prostředí. Mezi vítané patří zmíněný CO_2 a H_2O , N_2 , O_2 či CH_4 , které se oddělují od kapalné fáze a neobtěžují okolí. Méně žádané jsou takové sloučeniny jako H_2S , aminy, merkaptany apod., které často vyžadují další opatření. Stejně tak jsou nežádoucím, i když nezbytným produktem, samotné mikroorganismy (biomasa, kal).

Vzniklé mikroorganismy po určité době odumírají. Následným rozkladem odumřelé biomasy vznikají rozpustné i nerozpustné odpadní produkty. Některé z nich nejsou biologicky rozložitelné, ale většina z nich může sloužit jako zdroj živin pro jiné druhy mikroorganismů. To se označuje jako *skrytý růst* a může nabývat značného významu při čištění vod směsnými kulturami.

Jak vyplývá z výše uvedeného, organické látky odstraněné z vody jsou převáděny do formy biomasy. Zvýšení jejího množství se může dít rozmnožováním buněk nebo jejich růstem bez zvyšování počtu dělení. Zvyšování množství biomasy se popisuje růstovou křivkou, která vyjadřuje závislost rychlosti růstu na čase, příp. zachycuje příbuznou, ale jinak definovanou veličinu – změnu hmotnosti mikroorganismů v závislosti na čase. Pokud je tato křivka zaznamenávána od okamžiku vnesení inokula mikroorganismů do odpadní vody, lze na ní vymežit šest fází (viz obr. 4.5.):



Obr. 4.5 Růstová křivka mikroorganismů

- 1) *lagová fáze* (lag = zpoždování, váznutí) – růstová rychlost mikroorganismů je nulová, mikroorganismy se adaptují na nové prostředí;
- 2) *fáze zrychleného růstu* (exponenciální) – mikroorganismy začínají využívat dostupný substrát a jejich růst se zrychluje až k maximu;
- 3) *fáze konstantní rychlosti růstu* – při dostatku substrátu (potravy) probíhá růst konstantní maximální rychlostí;

- 4) *fáze klesající rychlosti* – růst mikroorganismů začíná být omezován nedostatkem potravy, rychlost růstu klesá až k nule;
- 5) *stacionární fáze* – substrát je v podstatě vyčerpán, rychlost růstu nulová, ale mikroorganismy ještě přežívají;
- 6) *fáze poklesu* – mikroorganismy počínají odumírat, rozkládají se a jejich množství se snižuje.

Průběh této křivky nelze popsat jediným matematickým vztahem, jsou proto vystihovány jen určité podstatné části. Tak exponenciální fázi růstu lze vystihnout rovnicí I. řádu

$$dX/dt = \mu X,$$

příp. po integraci

$$\ln X = \mu t + X_0,$$

kde	X	koncentrace mikroorganismů v čase t ,
	X_0	koncentrace mikroorganismů v čase $t = 0$,
	μ	specifická rychlost růstu (čas^{-1}).

Specifická rychlost růstu je důležitou veličinou a lze ji charakterizovat rovnicí (někdy nazývanou saturační)

$$\mu = \mu_{\max} [S / (K_S + S)],$$

kde	S	koncentrace limitujícího substrátu,
	μ_{\max}	maximální specifická rychlost růstu (čas^{-1}),
	K_S	konstanta, která je číselně rovna takové koncentraci substrátu, při které je specifická rychlost růstu rovna polovině maximální růstové rychlosti.

Rychlost úbytku mikroorganismů bývá vystihována rovnicí

$$- dX/dt = K_D X,$$

kde	K_D	specifická rychlost rozkladu (čas^{-1}).
-----	-------	---

Takto popsanou růstovou křivku lze sledovat pouze ve vsádkovém (diskontinuálním) systému. V kontinuálních systémech jsou poměry odlišné, nelze u nich sledovat celou křivku (např. není možné připustit fázi stacionární a poklesu). Uvedené zákonitosti platí pro čistou

kulturu. V praxi se pracuje se směsnou kulturou, která obsahuje mikroorganismy s různou rychlostí růstu a navíc se z vody odstraňuje mnohosložkový substrát.

4.5.2 Aerobní postupy (s výjimkou aktivace)

Průmyslové aplikace výše popsaného principu aerobního čištění odpadních vod prošly během let dlouhým vývojem.

Nejstarším způsobem, užívaným pro čištění městských odpadních vod a který již pro průmyslové odpadní vody není vhodný, byla tzv. *půdní filtrace* nebo *závlahy*. Při nich se voda rozváděla v mělké vrstvě po určité ploše půdy, prosakovala jí a byla odváděna drenážemi. Činností půdních mikroorganismů docházelo k odstranění znečišťujících látek a voda odtékala poměrně čistá. Dnes je tento způsob doporučován jen pro nepřiliš znečištěné vody v zemích, kde není dostatek finančních prostředků pro dokonalejší způsoby.

Biologické nádrže či rybníky jsou dalším a novějším způsobem biologického čištění. Jsou to mělké nádrže průtočné nebo akumulární, pracující s dlouhou dobou zdržení čištěné vody (někdy až měsíce). Kyslík potřebný pro život mikroorganismů je dodáván pouze difuzí hladinou. Proto v některých případech, zejména na počátku po napuštění vod obsahujících vysokou koncentraci znečištěnin, se projeví jeho nedostatek a určitou dobu probíhají anaerobní pochody. Teprve později, až koncentrace znečištěnin poklesne, převládají pochody aerobní. V současné době je však tento způsob z mnoha důvodů opouštěn.

Nejprogresivnějším zařízením této skupiny jsou tzv. *oxidační příkopy*. Jedná se o příkop elipsovitého tvaru s uzavřeným oběhem vody, různé délky a šířky s výškou vodní vrstvy max. 1m, která je nucena příkopem protékat za současné mechanické aerace. Vzhledem k nízké vrstvě vody lze užít jen aerátory s horizontální osou. Objem vody v aeračním příkopu je velký při porovnání s objemovým průtokem čištěné vody, takže i doba zdržení čištěné vody v tomto zařízení je dostatečná pro vyčištění. Příkopy jsou vhodné opět pro nepřiliš znečištěné vody obsahující biologicky dobře rozložitelné látky.

Tyto tzv. přirozené způsoby se dnes používají zřídka, v současné praxi převládají způsoby technicky dokonalejší. Všechny využívají činnosti biomasy, která je v některých případech pevně zakotvena na nosiči, v jiných je ve vodě přítomna ve formě volně plovoucích vloček biologického kalu.

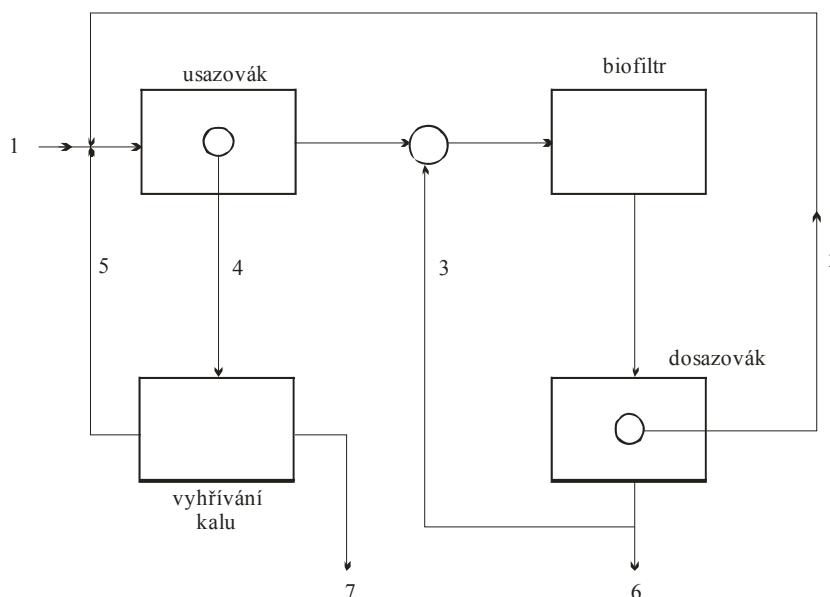
Zkrápěné biologické kolony (dříve poněkud nepřesně označované jako biologické filtry) jako další typ čistícího zařízení jsou původně nízké válcové nádrže (kolony) vyplněné kusovým materiálem, shora zkrápěné odpadní vodou. Tato voda musí nejprve projít mechanickým předčištěním, aby tuhé částice nezanášely prostor kolony. Po určité době, zapracování, se na náplni kolony vytvoří a zachytí slizovitý povlak mikroorganismů, v němž probíhá vlastní biologické čištění. Objem slizovitého povlaku náplně s časem vzrůstá díky růstu mikroorganismů a je proto nutno jeho přebytek v určitých intervalech odplavovat.

Jako náplně lze užít různých materiálů, které však musí být dostatečně mechanicky pevné, odolávat vlhkosti a chemickým vlivům; v poslední době převládají desky z plastických hmot. Plastové desky jsou obvykle lisovány tak, aby jejich povrch byl členitý, s různými prolisy atd. Je to vedeno snahou o dobré uchycení biomasy, prodloužení doby stékání vody po povrchu náplně a dobré promíchávání kapalinového filmu.

Výška náplně bývá 1,5–4 m u klasických kolon, u moderních věží i daleko vyšší. Ve stěně kolony u dna musí být otvory, jimiž proudí do vnitřního prostoru vzduch tak, aby byly zajištěny podmínky pro aerobní pochody. Přívod a rozdělování vody je možno řešit různými způsoby. Voda musí být po povrchu náplně rovnoměrně rozptýlena, nikdy na něm

nesmí stát ve vrstvě a náplň má pronikat v kapkách nebo tenkém filmu. Stejně tak nesmí náplň zůstat delší dobu bez zkrápění (např. po dobu celopodnikové dovolené), neboť by mikroorganismy odumřely a bylo by třeba nového zapracování, trvajícího až týdny.

V některých případech by doba zdržení vody v aparátu nebyla dostatečná pro dokonalé vyčištění, a proto se biologické kolony obvykle vybavují možností recyklace vody. Jako výhody tohoto způsobu čištění vody se uvádí nižší citlivost při vyšším obsahu solí ve vodě; pracují s dostatečnou účinností, i když jsou 2 až 3x více zatíženy BSK, CHSK i dusíkem než zařízení s vysoce zatíženým aktivovaným kalem. Schéma komplexního zařízení s recirkulací a zpracováním kalu ukazuje obr. 4.6.



Obr. 4.6 Schéma biologického filtru s vyhříváním kalu a recirkulací

Legenda: 1 – přítok čištěné vody, 2 – odvod kalu z dosazování, 3 – recykl vody na ředění, 4 – kal z usazováků do anaerobního vyhřívání, 5 – kalová voda z vyhřívání, 6 – vyčištěná voda, 7 – vyhnitý kal

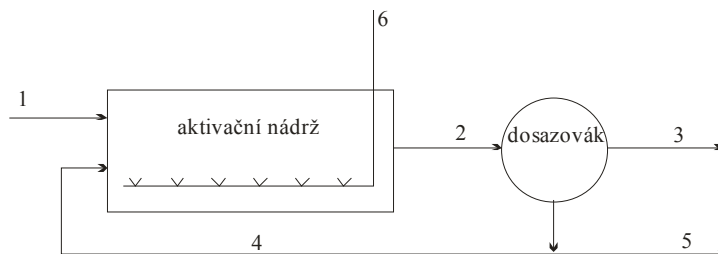
4.5.3 Aktivační nádrže

Použití aktivace k čištění splaškových i průmyslových vod je nejrozšířenější biologická metoda. Při tomto způsobu je odpadní voda přivedena do styku s tzv. aktivovaným kalem za intenzivního provzdušňování v nádržích, označovaných dle účelu jako aktivační. Aktivovaný kal je směsnou kulturou bakterií různých druhů, vyskytují se zde i houby, plísňe, kvasinky, vláknité mikroorganismy, protozoa atd. Tento kal se podařilo vypěstovat dlouhodobým provzdušňováním splaškové vody. Kal se recirkuluje, čímž se dosahuje jeho vyšší koncentrace v nádrži. Za optimálních podmínek se aktivovaný kal získává ve formě dobře sedimentujících vloček. Tvorba vloček není bezpodmínečnou nutností pro dobré odstranění nežádoucích organických látek z vody, ale je nezbytnou podmínkou oddělení aktivovaného kalu od vyčištěné vody. Z tohoto hlediska je nepříjemné vláknité bytění kalu, tj. situace, za níž převládá růst vláknitých, špatně sedimentujících a flokulujících bakterií.

Po projití směsi vody a kalu aktivační nádrží se kal separuje v usazovací nádrži, nazývané obvykle dosazovací. Jedná se o speciálně konstruovaný aparát, oddělující vločky aktivovaného kalu od vody. Kal zde sedimentuje ke dnu a je odtud odtahován. Proud takto odděleného a zahuštěného kalu se částečně vrací na začátek nádrže, ale protože jeho množství

narůstá díky odstraňování rozpuštěných organických látek, část musí být odváděna mimo systém jako přebytečný kal. Bývá zpracován např. anaerobním vyhníváním s produkcí bioplynu (viz dále) nebo likvidován.

Vyčištěná voda se již odvádí do recipientu. Obecné schéma aktivační čistírny ukazuje následující obrázek.



Obr.4.7 Schéma linky aktivační čistírny

Legenda: 1 – přítok čištěné vody, 2 – přívod směsi vody a kalu do dosazování,
3 – odvod vyčištěné vody, 4 – recykl zahuštěného kalu,
5 – odvod přebytečného kalu k dalšímu zpracování, 6 – přívod vzduchu

V praxi se dnes užívá řada různých modifikací tohoto uspořádání a čistírny jsou navrhovány pro velmi různé kapacity čištěné vody. Pohybují se od několika m³ denně pro malé, tzv. balené čistírny, až po zařízení sloužící pro čištění splaškových vod velkých měst. Lze je provozovat v diskontinuálním, semidiskontinuálním nebo kontinuálním režimu. Pro praktické použití je rozhodující kontinuální režim.

Při použití *kontinuálního systému s postupným tokem* je čištěná voda přiváděna do aktivační nádrže, která má u vyšších výkonů obdélníkový půdorys se šířkou cca 3–4 m, podobnou hloubkou a délkou v desítkách metrů. Na začátek (ve směru toku vody) je do ní zároveň přiváděn recirkulovaný kal z dosazováku a zároveň je intenzivně provzdušňována.

Pro tento typ nádrže (ale i pro další) se užívá různých typů aerátorů. Mohou to být děrované trubky zavedené ke dnu nádrže, často se užívá rotujících povrchových turbinových aerátorů. V poslední době se rozšiřuje užívání diskového typu. V tomto případě je vzduch do vody přiváděn drobnými otvory vytvořenými na povrchu plastových disků, které jsou instalovány u dna nádrže a do kterých je přiváděn vzduch z kompresorové stanice. Výhodou tohoto typu je dosažení velmi drobných bublinek, což je výhodné pro přestup kyslíku do vody. Právě podle průměru vzduchových bublinek se rozeznávají tři druhy pneumatické aerace (jemnobublinná až hrubobublinná). Pochopitelně aerace přivádí nejen dostatek kyslíku potřebného pro biologický děj, ale zajišťuje i míchání směsi. Různá aerační zařízení lze porovnávat podle tzv. oxygenační kapacity. Ta je definována jako množství kyslíku, které je schopno dané aerační zařízení dodat za jednotku času do jednotkového objemu dané nádrže. Oxygenační kapacitu ovšem ovlivňuje řada různých faktorů.

Po určité době setrvání této směsi v nádrži (podle typu aktivace cca 4–16 hodin), kdy se voda zbavuje nežádoucích rozpuštěných a částečně i nerozpuštěných příměsí, je směs vody a kalu převedena do dosazováku. Kal musí být zpracován velmi brzy, neboť obsahuje určité množství rychle se rozkládajících organických látek, což působí další obtíže.

Pro tento systém je charakteristické, že by nemělo docházet ve velké míře k axiálnímu míšení vody protékající nádrží. Proto během průtoku vody dochází k postupnému snižování koncentrace substrátu ze vstupní na konečnou hodnotu. Směsná kultura je tedy ve styku s měnící se koncentrací, která na začátku může dosahovat vysokých hodnot.

Při použití *kontinuálního systému s ideálním promícháváním (směšovací aktivace)* je charakterickým rysem fakt, že vstup aktivovaného kalu je oddělen od vstupu vody a řešen tak, aby v celé aktivační nádrži bylo udržováno stejné složení. Pojem ideální promíchávání značí, že by každý objemový element vody měl být po vstupu do nádrže rozmíchán po celém jejím objemu. To se pochopitelně nepodaří zcela docílit, ale při intenzivní aeraci a promíchávání je v podstatě aktivovaný kal po celou dobu setrvání vody v nádrži ve styku s přibližně konstantní koncentrací substrátu, a to nižší, než je počáteční koncentrace u systému s postupným tokem. To má svůj význam zejména u vod průmyslových, kdy by vyšší koncentrace některých chemických látek mohla mít retardující nebo toxický vliv na mikroorganismy aktivovaného kalu.

Výše popsané způsoby vedení aktivačního procesu jsou charakterizované jejich hydraulickým chováním. Aktivační systémy ale bývají popisovány též z hlediska jejich zatížení, tj. množstvím odstraňovaných organických látek a z hlediska technologického uspořádání. Hovoří se pak o klasických aktivačních systémech, aktivaci s oddělenou regenerací kalu, o oběhových systémech se střídáním aerobních a anodických podmínek atd. Pro úsporu stavebního místa a dosažení lepšího využití kyslíku ze vzduchu je někdy užívána aktivace šachtová (nádrž je situována svisle v hluboké šachtě) nebo věžová (celá čistírna je konstruována ve formě nadzemní válcové věže).

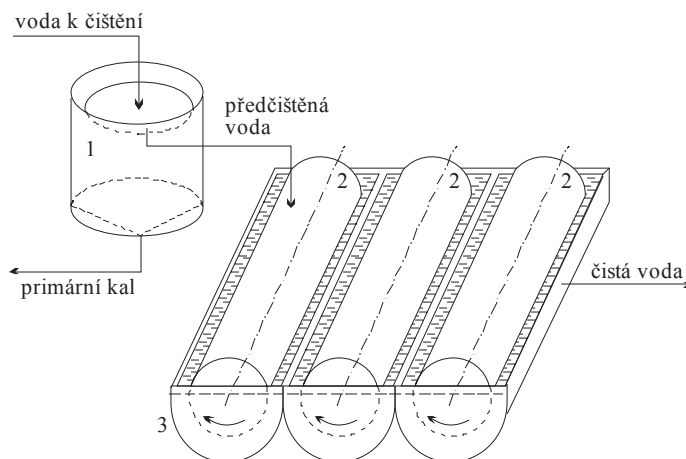
4.5.4 Rotační biofilmové reaktory

Jako rotační biofilmové reaktory se označují zařízení, ve kterých je biofilm pevně zakotven na nosiči, který se otáčí na hřídeli a je částečně ponořen do čištěné odpadní vody. Podle konstrukce vlastního nosiče je lze rozdělit do dvou skupin:

- rotační deskové reaktory (RDR), kde jsou nosičem kruhové disky upevněné na rotujícím hřídeli. Disky mohou být jednotlivé nebo spojované do modulů;
- rotační klecové reaktory, u kterých je nosičem různě tvarovaný nepohyblivý povrch nebo různě tvarované částice umístěné ve speciálním nosiči – kleci.

Princip činnosti je u obou typů nosičů shodný. Biofilm na nosiči se při jeho otáčení ocitá střídavě pod hladinou vody, kde dochází k sorpci rozpuštěných znečišťujících látek do biofilmu. Poté se tato vrstva ocitne na vzduchu, kdy dochází naopak k pronikání kyslíku do biomasy.

U menších jednotek je hřídel s disky umístěna v půlkruhovém žlabu protékaném axiálně, u vícestupňových zařízení je zapojeno v sérii více žlabů protékaných radiálně (viz obr.4.8.).



Obr. 4.8 Rotační biofilmový reaktor se třemi žlaby
 Legenda: 1 – primární usazovák, 2 – rotující disky, 3 – žlab

Disky se vyrábí v průměrech od 0,6–4 m a jejich povrch je různě profilován pro dosažení velkého povrchu a možnost dobrého zakotvení biomasy. Jejich tloušťka závisí na materiálu a způsobu výroby, rozteč disků činí 10–40 mm. Otáčení je poměrně pomalé, obvodová rychlost cca 0,3 m/sec.

4.5.5 Anaerobní postupy

Anaerobních degradačních procesů organických látek se při čištění odpadních vod používá hlavně v případech koncentrovaných průmyslových vod nebo likvidaci organických kalů. Proces se někdy nazývá anaerobním vyhníváním a zahrnuje komplexní interakci tří skupin bakterií. Výsledkem je směs plyných produktů (zejména metanu a oxidu uhličitého) zvaná bioplyn a zbytkové organické látky rozpuštěné či suspendované ve vodě. Celý mechanismus lze rozdělit do tří navazujících stupňů.

- *Hydrolyza*
 Probíhá působením fermentačních bakterií produkujících hydrolytické enzymy. Protože žádný druh bakterií není schopen sám degradovat přírodní vysokomolekulární látky až na konečné produkty, jsou v tomto stupni polymery rozkládány na nízkomolekulární látky rozpustné ve vodě (např. celulóza a škrob až na glukózu).
- *Kyselé kvašení*
 Při kyselém kvašení pokračuje rozklad produktů prvního stupně působením acetogenních bakterií až na nižší alifatické kyseliny a alkoholy – zejména na kyselinu octovou.
- *Metanové kvašení*
 Poslední krok celého děje, při kterém metanizační bakterie převádějí produkty kyselého kvašení na metan. Některé bakterie dokonce produkují metan z oxidu uhličitého a vodíku. Protože je metanizační rychlost nejpomalejší, rozhoduje tento krok o celkové rychlosti anaerobního rozkladu.

Na rychlost anaerobního vyhnívání má vliv i teplota. Při teplotách okolo 20 °C trvá rozklad cca 2 měsíce, při nejvyšších užívaných teplotách (mírně nad 40 °C) stačí již jen asi 10 dní.

Co se týče aparaturního vybavení, původní – konvenční – anaerobní čistící proces probíhá v relativně jednoduchém reaktoru, do něhož je přiváděna voda s odstraňovanými

látkami. Jejich koncentrace by neměla být nižší než 1 % hmot. Uspořádání bývá průtočné, přitékající proud se mísí s celým obsahem reaktoru. Z nejvyššího místa reaktoru je kontinuálně odváděn vznikající bioplyn, ze spodku je periodicky odtahován kal. protože voda odcházející z reaktoru – tzv. kalová voda – obsahuje ještě značné množství nerozložených organických látek, musí být před vypuštěním do recipientu aerobně dočištěna. to ovšem platí u všech typů anaerobních reaktorů.

Pokrokem při řízení anaerobního vyhnívání bylo zavedení recyklu kalu, čímž se podařilo zvýšit koncentraci biomasy v reaktoru. Určitým problémem se ukázalo oddělování kalu od vody v sedimentační nádrži, neboť striktně anaerobní bakterie se nesmí dostat do styku s kyslíkem. I tento problém byl vyřešen a pro podobnost s aerobním postupem byl nazván anaerobní aktivace.

Vývoj anaerobních reaktorů směřuje v současné době k aparátům s imobilizovanou biomasou. Lze v nich dosáhnout podstatně delší doby zdržení biomasy, než je doba zdržení vody. Biomasa v reaktoru buď narůstá na povrchu nějakého inertního materiálu, nebo se zde nachází ve formě relativně pevných vloček nebo granulí.

4.6 Odstraňování dusíkatých látek z vody

Obsah dusíkatých látek v životním prostředí a tudíž i ve vodách je nežádoucím jevem z více důvodů. Je důsledkem fixace atmosférického dusíku probíhající v chemickém průmyslu. Atmosférický dusík je vázán především ve dvou produktech, tj. amoniaku a dusičnanech. Tyto chemické látky slouží hlavně k výrobě umělých hnojiv, i když jejich produkce se v současné době výrazně nezvyšuje. Amoniak je v půdě vázán poměrně pevně a jeho průnik do podzemních vod je malý. Avšak půdní nitrifikační bakterie jej mohou oxidovat na dusitany a dusičnany, které v půdním komplexu nejsou vázány a pronikají do podzemní vody a toků. Ke zvyšování obsahu dusičnanů ve vodách samozřejmě velkým dílem přispívají dusičnany přímo obsažené ve hnojivech. Dalšími významnými zdroji dusíku ve vodách jsou odpady živočišné zemědělské výroby, některé průmyslové celky, splachy s obsahem různých forem N apod.

Metod odstraňování dusíkatých látek není mnoho, z chemických je třeba vyzdvihnout *srážení ve formě fosforečnanu hořečnato-amonného či vydestilování z alkalického roztoku*. Pro nízké koncentrace amonných iontů, vyskytujících se zejména v případech úpravy vod pitných, je možno užít iontoměničů. Doporučován je např. přírodní zeolit klinoptilolit. Biologický postup (*nitrifikace a denitrifikace*) je vhodný pro koncentrace dusíkatých látek přibližně do 300 mg N/litr.

4.6.1 Chemické postupy

Chemické metody musí vedle dostatečné účinnosti splňovat jeden ze základních požadavků kladených na čištění vod, tj. ve vyčištěné vodě nemohou zůstat jiné chemické látky, ať již jako zbytky vnášených reagensů nebo jako produkty reakce hlavní či reakcí vedlejších. Pro odstraňování amonných látek byla navržena metoda, která váže amonný iont do jeho málorozpustné formy fosforečnanu hořečnatoamonného $MgNH_4PO_4$ monohydrátu nebo hexahydrátu – struvitu (viz kap. XXX). Dodávaným prvkem je hořčík, fosfor může být (a v tomto případě obvykle bývá) též vnášen a amoniak nebo amonné soli jsou přítomné ve vodě. Popisovaná reakce je známa již dlouhou dobu, avšak jejímu průmyslovému využití bránila poměrně vysoká cena čistých používaných reagensů.

Vhodným postupem je vícestupňová syntéza. V prvním stupni proběhne aktivovaná reakce kyseliny fosforečné se směsí oxidů kovů, především MgO, přítomných v produktu či odpadu kalcinace magnezitu. Vznikne přitom vodná suspenze meziprojektu na bázi hydrogenfosforečnanu hořečnatého. Ten se v druhém stupni podrobí konverzi za přesně stanovených podmínek s amoniiovými ionty. Tím se získá hlavní produkt. Ten se separuje filtrací nebo odstředěním a ze zbylého roztoku se ve třetím stupni vysráží nadbytečné reakční komponenty přidávkem hydroxidu vápenatého jako vedlejší produkt. Získaný fosforečnan hořečnatoamonný spolu s vedlejším produktem lze výhodně využít jako směsné a vícesložkové hnojivo.

Tento proces vyžaduje relativně malé investiční náklady, výrobní zařízení je jednoduché. Přesto však, vzhledem ke spotřebě kyseliny fosforečné je vhodný pro menší kapacity.

Druhá chemická metoda byla vyvinuta v souvislosti s ekologickým využitím prasečích exkrementů, konkrétně s čištěním odpadní vody po metanové fermentaci (vzniku bioplynu). Vlastní technologie je tvořena několika navazujícími stupni.

- *Alkalizace*
Voda po metanové fermentaci je alkalizována přidávkem hydroxidu vápenatého – vápenného mléka. Přidáním této silné zásady dojde k substituci amoniiových iontů vápenatými a NH_3 se uvolní z chemické vazby.
- *Sedimentace*
Při ní se odstraní málorozpustný uhličitán a fosforečnan vápenatý, vzniklé při alkalizaci.
- *Rekuperace*
Znovuvyužití tepla obsaženého v odčpavkované odpadní vodě k předehřátí odpadní vody přiváděné do rektifikační kolony.
- *Rektifikace*
Probíhá v rektifikační koloně skládající se z vařáku, vypuzovací části, obohacovací části a kondenzátoru. Při rektifikaci se z vody vyvaří cca 90% přítomného amoniaku a získá se ve formě čpavkové vody.
- *Absorpce*
Čpavková voda je pro přímé další použití, zejména pro hnojení nevhodná, a proto se do ní absorbuje oxid uhličitý ze získávaného bioplynu. Z absorpce vystupuje jako kapalná fáze koncentrovaný roztok technického uhličitánu amoniiového a bioplyn se sníženým obsahem CO_2 , tudíž se zvýšenou kalorickou hodnotou.

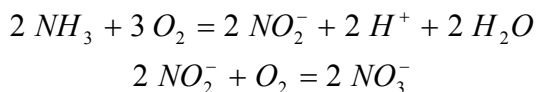
4.6.2 Biologický postup

Biologickou nitrifikací nazýváme děj, při kterém je amoniakální dusík v oxickém prostředí oxidován hlavně litotrofními nitrifikačními bakteriemi v prvním stupni na dusitany a v druhém na dusičnany. Touto oxidací získávají bakterie energii pro své životní pochody a pro syntézu buněčné hmoty využívají CO_2 , část přítomného amoniakálního dusíku a další anorganické živiny, zejména P.

Biologické nitrifikaci je přístupný pouze amoniakální dusík. Dusík obsažený v organických látkách musí být nejprve amonifikován (deaminován) činností jiných druhů bakterií.

Pro nitrifikaci je vhodné pH v rozmezí 7–9, optimální teplota je okolo 28 °C.

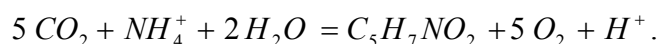
Průběh nitrifikace lze zachytit rovnicemi:



čili úhrnem



Jak již bylo podotknuto, energie uvolněná při nitrifikaci je využívána při syntéze nové buněčné hmoty (její složení, zjištěné empiricky, může být např. vyjádřeno sumárním vzorcem $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$) z vhodných stavebních součástí. To lze popsat rovnicí

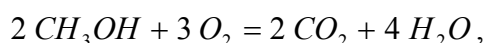


Pro *nitrifikační bakterie* je charakteristická *dlouhá generační doba*, rostou o řád pomaleji než obvyklé heterotrofní organismy aktivovaného kalu. Musí se proto dbát na dostatečnou dobu zdržení aerobního aktivovaného kalu v nitrifikační nádrži. Vhodné stáří kalu závisí na uspořádání procesu, na zatížení nádrží atd.

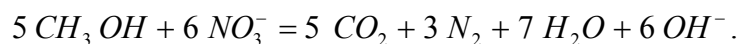
Pro běžné uspořádání a běžné kolísání obsahu N v komunálních vodách je udáváno vhodné stáří kalu minimálně 4 dny. Pro méně příznivé podmínky může být nutné ještě vyšší stáří.

Biologická *denitrifikace* je pochod, při kterém jsou činností *organotrofních* bakterií v anoxických podmínkách redukovány dusitany a dusičnany až na elementární dusík (někdy na NO či N_2O), který je tímto postupem z vody odstraňován a vrácen do původní formy.

Organotrofní organismy potřebují ovšem organický substrát, zčásti jako zdroj energie – tj. oxidují ho – a zčásti jako zdroj prvků pro výstavbu nové buněčné hmoty. Rozdíly mezi různým průběhem biochemické oxidace lze přiblížit na příkladě metanolu. V oxických podmínkách probíhá reakce



zatímco v anoxickém prostředí



Skutečná spotřeba substrátu je ve skutečnosti vyšší než odpovídá těmto rovnicím. Poměr mezi podílem substrátu využitým na oxidaci a na syntézu není konstantní a lze ho vypočítat jen v některých případech.

Denitrifikační schopnost bakterií je různá. Některé jsou schopny jen redukovat dusičnany na dusitany, jiné dusitany na elementární dusík a další přímo denitrifikují dusičnany na dusík. Protože růst těchto mikroorganismů nezávisí na redukci dusičnanů (mohou využívat i molekulární kyslík z vody), přítomnost těchto specifických kmenů ještě neznamená, že jsou splněny všechny podmínky pro denitrifikaci.

Jako zdroj uhlíku může sloužit jakýkoli biodegradabilní organický materiál – již zmíněný metanol, etanol, aceton, primární odpadní voda atd. Rychlost denitrifikace je

pochopitelně silně ovlivněna charakterem tohoto zdroje, a proto musí být zahrnut do úvah týkajících se konkrétního návrhu denitrifikačního zařízení. U běžné biomasy se denitrifikační rychlost mění v mezích 1–14 g N z NO_3^- / (kg sušiny biomasy · h).

Pro kinetiku denitrifikace jako pro mikrobiální děj lze psát již zmíněnou Monodovu rovnici. Protože nás zajímá především rychlost úbytku substrátu, a ta je úměrná rychlosti přírůstku biomasy, lze dospět ke vztahu

$$-\frac{dS}{d\tau} = \mu_{\max} \cdot \frac{X}{Y} \cdot \frac{S}{K_S + S}$$

Podobně jako u nitrifikace je i v tomto případě hodnota konstanty K_S poměrně malá, lze ji proti hodnotě S zanedbat, a proto rovnice po úpravě vyjadřuje reakci nultého řádu vzhledem ke koncentraci substrátu. Rychlost odstraňování substrátu je tudíž za určitých podmínek nezávislá na jeho koncentraci.

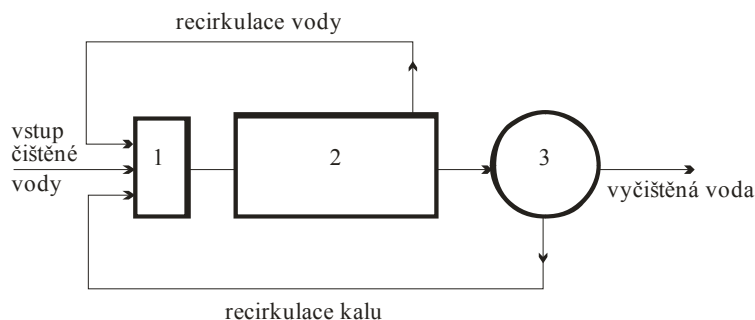
Za substrát se zde ovšem pokládá uhlík. Pokud je jeho zdrojem jednoduchá organická látka (nižší alkoholy, mastné kyseliny, sacharidy nebo disacharidy), lze rovnice použít i pro popis kinetiky úbytku donoru kyslíku, tj. dusitanů nebo dusičnanů. Potom lze hovořit o specifické rychlosti denitrifikace a vyjadřovat ji v gramech dusičnanového nebo dusitanového dusíku, které byly odstraněny gramem sušiny biomasy za den. Experimentálně zjišťované hodnoty se mění v mezích 0,05–0,4 g/(g den) při 20 °C.

Biologická denitrifikace je vedle zdroje uhlíku citlivá i na řadu dalších parametrů. Jedním z nejdůležitějších je teplota, neboť ovlivňuje růst denitrifikačních mikroorganismů i rychlost eliminace dusíku. S růstem teploty roste i rychlost denitrifikace. Pro denitrifikaci je vhodné pH blízké neutrálnímu (6–9).

Obvykle je žádoucí, aby odpadní vody přicházející k čištění obsahovaly dusík pouze v oxidované formě. Ten ale bývá ve vodách přítomen i v redukované formě, jako amoniakální nebo organický N. Denitrifikace je tudíž proveditelná pouze ve spojení s nitrifikací.

Existuje více možností technologického uspořádání procesu nitrifikace – denitrifikace. Dnes je nejrozšířenější tzv. jednokalový systém, kdy jedna směsná kultura zajišťuje odstranění organických látek a současně nitrifikaci a denitrifikaci. Je periodicky vystavena oxickým a anoxickým podmínkám.

Jedno z provozně vyzkoušených řešení vystihuje následující schéma (obr. 4.9.)



Obr. 4.9 Příklad technologického uspořádání procesu nitrifikace – denitrifikace
 Legenda: 1 – denitrifikační nádrž, 2 – nitrifikační nádrž, 3 – dosazovák

Aerační nádrž 2 zajišťuje nitrifikaci amoniakálního dusíku na dusičnanový. Vzniklé dusičnany jsou převáděny recyklem do první nádrže v lince, kam je též recyklován aktivovaný kal oddělený z vody v dosazováku 3. V nádrži 1 dochází k denitrifikaci, neboť nádrž pracuje v bezkyslíkovém režimu a potřebný uhlík je dodáván jako BSK₅ v přiváděné vodě. Potřebný poměr C : N je zajišťován množstvím recyklované vody.

4.7 Odstraňování fosforu z odpadních vod

Množství fosforu v odpadní komunální vodě se uvažuje cca 3 g na osobu a den. Většina z tohoto množství pochází z lidských exkrementů, asi 1/3 z detergentů. Do vodotečí se P dostává převážně ze zemědělství.

Soli fosforu je možno rozdělit do tří hlavních skupin:

- ortofosfáty, tj. soli běžné kyseliny ortofosforečné H₃PO₄;
- polyfosfáty, tj. soli polyfosforečných kyselin;
- organicky vázaný fosfor.

Hovoří-li se o celkovém množství fosforu, obvykle se jedná o sumu všech těchto tří forem.

Fosfor z detergentů se v odpadní vodě vyskytuje ve formě polyfosfátů. Ty jsou zde poměrně rychle hydrolyzovány na ortofosfáty. Většina fosforu v exkrementech je též ve formě ortofosfátů. Pouze asi 10–15 % P je vázáno v organických sloučeninách.

Redukce obsahu P v konvenčních biologických ČOV někde nedostačuje k tomu, aby byl zamezen nežádoucí rozvoj a růst organických organismů. Je proto třeba zavést čisticí operaci zaměřenou speciálně na fosfor. Ten může být z vody odstraněn biologicky nebo chemicky.

4.7.1 Chemické postupy

Při chemických metodách se využívá srážení rozpuštěného P jako ortofosfátů ve formě nízkorozpustných kovových solí. Polyfosfáty takto odstranit nelze. Odstraní se přitom i část organicky vázaného P, neboť je při srážení odstraněna i suspendovaná hmota.

Ke srážení se užívá soli Al, Fe [+ CaO] a jejich různých kombinací (obchodní názvy AVR, PAX, JKL atd.). Účinek operace samozřejmě závisí na pH – viz obr. Odtud je zřejmé, že se zvyšováním pH se rozpustnost sloučenin fosforu snižuje, ale nad určitou hodnotou pH

dochází k obratu a rozpustnost se opět zvyšuje, a to vlivem tvorby rozpustných hydroxokomplexů. Pro FePO_4 dosahuje rozpustnost minima při $\text{pH} = 4\text{--}5$, pro AlPO_4 při $\text{pH} = 6$. Při odstraňování fosforečnanů srážením je však nutno zvažovat i jejich adsorpci na vznikajících hydroxidech.

Nejjednodušším způsobem je použití hydroxidu vápenatého, vedle toho je často doporučováno odstranění P ve formě struvitu.

Vápenaté ionty sráží P ve formě hydroxylapatitu při $\text{pH} > 10,5$. Vápno zajišťuje dosažení potřebného pH po srážení. Sráženy jsou též polyfosfáty. Potřebné množství Ca(OH)_2 nezávisí ani tak na obsahu P, ale zejména na obsahu uhličitanů a alkalitě vody. Pro dobrou flokulaci sraženiny je ale vhodné $\text{pH} > 11$.

Struvit je bílá krystalická (ortorombická) látka tvořená Mg , NH_4^+ a P ve formě $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Bude jí zde věnována pozornost zejména proto, že je výhodnou formou pro odstraňování nejen fosforu z odpadních vod, ale zejména je jedinou prakticky využitelnou formou srážení amonných solí. Struvit je využitelný jako výborné hnojivo. Přírodním zdrojem může být guáno či kravský hnůj. Srážení struvitu je ovlivňováno pH , přesycením, teplotou a přítomností nečistot, jako např. Ca. Začne probíhat pochopitelně v okamžiku, kdy koncentrace iontů Mg^{2+} , NH_4^+ a fosforečných PO_4^{3-} překročí součin rozpustnosti struvitu.

Rozpustnost struvitu se snižuje při rostoucím pH . Tvorba krystalů (nukleace) probíhá spontánně nebo může být vyvolána přítomností krystalizačních zárodků. Čas pro začátek nukleace (indukční perioda) je nepřímo úměrná přesycení roztoku. Jasný přechod od heterogenní do homogenní precipitace byl identifikován při přesycení = 2. Vyšší přesycení nemá vliv na habitus krystalů. Zvyšování pH i teploty vedlo ke snížení indukční doby. Avšak při $\text{pH} < 8$ je srážení pomalé a trvá i několik dní. Při $\text{pH} = 8,5$ však trvalo 1 hodinu. Zvýšená turbulence (míchání) snižuje indukční dobu – vede k uvolňování a úniku CO_2 , tedy ke zvyšování pH a zlepšení srážení.

Na základě rozsáhlých pokusů lze soudit, že srážení struvitu je podporováno buď změnou pH (dávkováním zásad jako např. NaOH či Mg(OH)_2 případně aerací vodní směsi pro odstranění CO_2) nebo iniciováním precipitace zvýšením koncentrace některého z potřebných iontů, obvykle Mg. Užití Mg(OH)_2 je výhodné proto, že mění pH a současně přidává žádoucí iont, bohužel pak ale nelze obě funkce optimalizovat nezávisle. Proto se kombinují přídatky hydroxidů Mg a Na.

4.7.2 Biologický postup

Biologické odstraňování fosforu spočívá ve schopnosti akumulace (zvýšení obsahu) P (ve formě polyfosfátů) v některých mikroorganismech. Toho se dosáhne zavedením „přepínání“ prostředí mikroorganismů mezi aerobním a anaerobním režimem, tedy zvláštní kultivací.

Anaerobní zóna musí předcházet aerobnímu aerovanému stupni. Za anaerobních podmínek vznikají činností fermentativních bakterií z organických látek přítomných v odpadní vodě mastné kyseliny, zejména kyselina octová. Tyto vzniklé mastné kyseliny jsou využívány jako substrát bakteriemi schopnými akumulovat polyfosfáty (ozn. PP), přičemž energie potřebná pro aktivní membránový transport substrátu do buněk se získává hydrolýzou již dříve akumulovaných, energeticky bohatých polyfosfátů. Ortofosfáty vznikající při této hydrolýze jsou vylučovány do okolní kapaliny. Uvnitř buněk je z nižších mastných kyselin syntetizována zásobní kyselina poly-beta-hydroxymáselná (z hlediska popisované problematiky je její důležitou vlastností to, že může být snadno oxidována).

Když mikroorganismy vstoupí do aerobní zóny, znovu ukládají P ve formě energeticky bohatých polyfosfátů. Za přítomnosti kyslíku jsou totiž buňky schopny oxidovat kyselinu poly-beta-hydroxymáseľnou vyšší rychlostí než ostatní rezervní látky a ta proto slouží jako zdroj uhlíku pro syntézu buněčné hmoty PP – bakterií. Energie produkovaná při této oxidaci převyšuje běžné potřeby buňky a je proto ukládána do polyfosfátů prostřednictvím polyfosfátové kinázy. K tomu jsou využívány (spotřebovávány) jak fosfáty uvolněné v anaerobních podmínkách, tak i další fosfáty z odpadní vody. Polyfosfáty jsou pak ukládány v polyfosfátových poolech buněk a slouží jako rezerva energie pro membránový transport specifických uhlíkatých sloučenin do buněk. Tento děj je označován jako „přebytková absorpce“ (luxury uptake nebo luxury absorption) fosforu. Po tomto procesu může aktivovaný kal obsahovat až 8 % P oproti běžné hodnotě 2 % v sušině.

Při ustálených pracovních podmínkách obsahuje vyčištěná voda 1–2 mg P/l. Tuto relativně vysokou hodnotu lze vysvětlit faktem, že suspendovaný materiál v odtoku vykazuje vysoký obsah fosforu. Obtíže s udržení stability provozu spočívají v tom, že fosfor okamžitě vstupuje do roztoku, když se prostředí stane anaerobním nebo během zpracování kalu. Pro skutečně efektivní odstraňování P se proto doporučuje doplnit biologické odstraňování P i chemickým.

4.7.3 Kombinované postupy

I když každá z výše popsaných metod je používána samostatně, je v literatuře popsána řada různých variant kombinace chemických a biologických metod. Smyslem je vždy zlepšit účinnost odstranění fosforu.

V obecné rovině je chemický čistící proces zahájen v mísicím stupni, ve kterém je přidávaný reagent smíšen s vodou. Následuje zrací stupeň, kde se vytvoří oddělitelné vločky vzniklého fosfátu, ty jsou v konečné fázi separovány, nejčastěji sedimentací.

Tento chemický proces bývá v různých variantách zařazen před biologický čistící proces, za něj, nebo jsou oba realizovány současně. Jako příklad může sloužit kombinovaný proces označovaný jako PHO-STRIP – fosfor je uvolňován z fosforem bohatého kalu v anaerobním usazováku, kde dojde k depolymeraci (hydrolýze) polyfosfátů a vyloučení fosfátů do vody. Z kalové vody obsahující až 40 mg P/l je P srážen vápnem. Výstupní koncentrace P ve vodě činí cca 1 mg/l.

Seznam použitých zkratek:

BČOV	biologická čistírna odpadních vod
BSK ₅	biologická spotřeba kyslíku
ČOV	čistírna odpadních vod
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
PCB	polychlorované bifenyly
PP	polyfosfáty
RDR	rotační diskový reaktor
TOC	celkový obsah organického uhlíku

Seznam použité literatury:

- [1] KACETL, L., SÁKRA, T. *Ekologické aspekty anorganických a organických technologií*. 1. vyd. Pardubice : VŠCHT, 1987. 137 s.
- [2] TÖLGYESSY, Juraj a kol. *Ochrana prostredia v priemysle*. 1. vyd. Bratislava : ALFA, 1989. 530 s. ISBN 80-05-00135-5.
- [3] KOLLER, Jan. *Ochrana prostředí v průmyslu I*. 1. vyd. Praha : SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1984. 132 s.
- [4] HORÁK, Josef. *Ekologická rizika spojená s výrobou a použitím chemických látek a ochrana proti nim*. Ostrava : VŠB - Technická univerzita Ostrava, 1996. 106 s. ISBN 80-7078-369-9.
- [5] SÁKRA, T.; KACETL, L. *Procesy a aparáty tvorby ochrany prostředí*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1994. 115 s. ISBN 80-85113-71-6.
- [6] CHUDOBA, Jan, DOHÁNYOS, Michal, WANNER, Jiří. *Biologické čištění odpadních vod*. Praha : SNTL, 1991. 163 s. ISBN 80-03-00611-2.
- [7] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 2., přeprac. a rozš. vyd. Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1990. 565 s. ISBN 80-03-00525-6.
- [8] DIRNER, Vojtech a kol. *Ochrana životního prostředí : základy, plánování, technologie, ekonomika, právo a management*. Praha : Ministerstvo životního prostředí, 1997. 333 s. ISBN 80-7078-490-3.
- [9] MALÝ, Josef, HLAVÍNEK, Petr. *Čištění průmyslových odpadních vod*. 1. vyd. Brno : NOEL, 2000. 255 s. ISBN 80 – 86020-05-3.
- [10] DOHÁNYOS, Michal a kol. *Anaerobní čistírenské technologie*. 1. vyd. Brno : NOEL 2000. 343 s. ISBN 80 – 86020-19-3.