



Srovnání dlouhodobého provozu technologií odstranění fosforu v poloprovozních podmínkách na komunálních čistírnách odpadních vod

Marek Holba, Iveta Kotzurová



CÍL PROJEKTU


Cíl projektu byl **vývoj** efektivního, vysokokapacitního a ekonomicky přístupného **sorbentu** se specificky modifikovaným povrchem (nanočástice oxidů kovů, zejm. Fe, Mg) **pro terciární odstraňování fosforu** z odpadní vody za účelem minimalizace rizika růstu sinic produkujících toxiny do povrchových a podzemních vod.

Hlavním výsledkem projektu jsou **poloprovoz a ověřená technologie** pro odstranění fosforu modifikovanými a **užitný vzor** přípravy sorbentu modifikovaného nanomateriály a **funkční vzorek** pro terciární odstranění fosforu sorpcí.

Technologické řešení bylo zprvu řešené na laboratorní bázi s modelovou vodou, posléze s reálnou odpadní vodou a ve finále v poloprovozu na dvou komunálních čistírnách odpadních vod

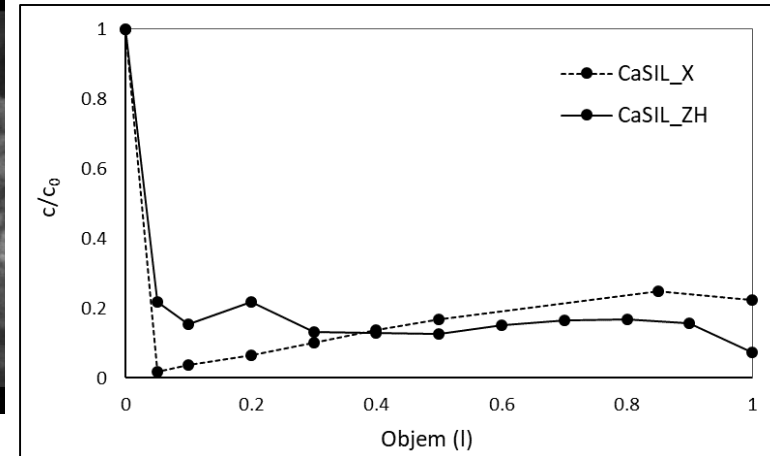
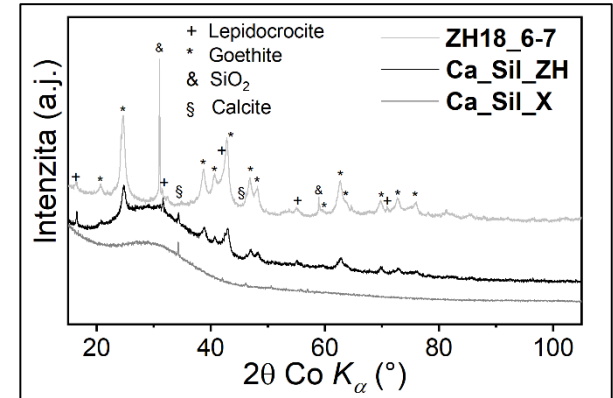
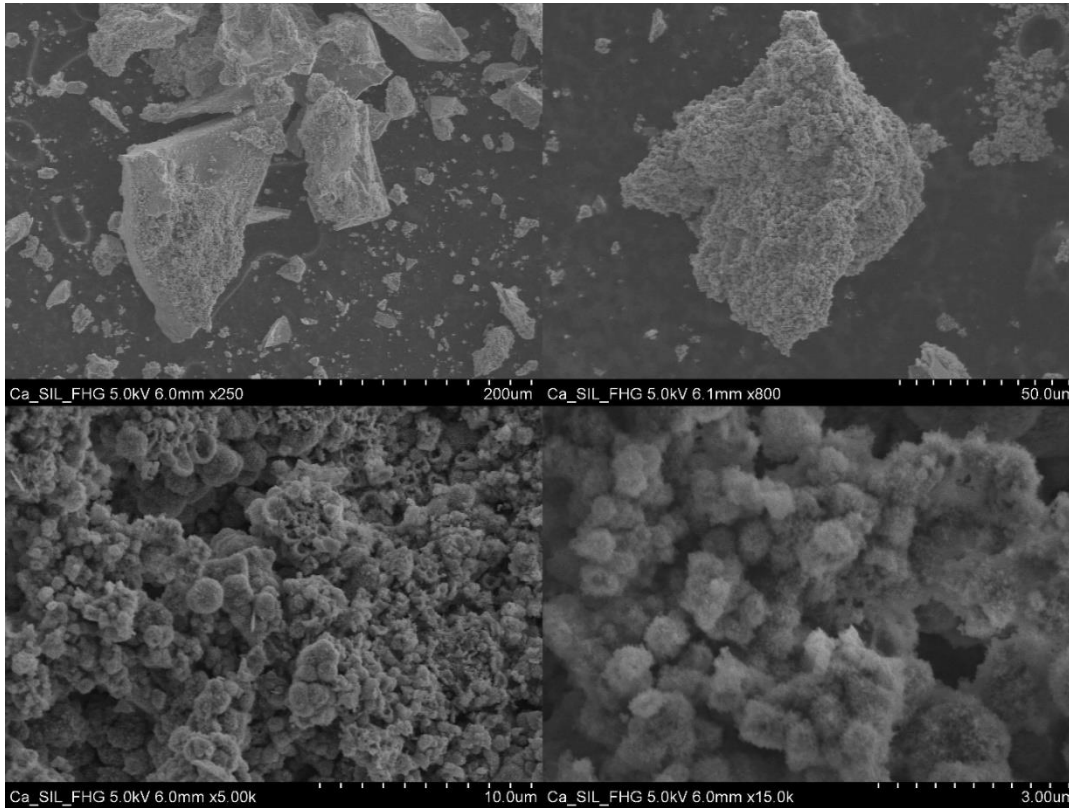
VÝROBA SORBENTŮ

- **Chráněna užitným vzorem**
- **Zahrnuje výrobu, granulaci a finální přípravu pro homogennost substrátu**

UŽITNÝ VZOR		(11) Číslo dokumentu: 35 451
(19) ČESKÁ REPUBLIKA	(21) Číslo přihlášky: 2021-38909 (22) Přihlášeno: 15.06.2021 (47) Zapsáno: 05.10.2021	(13) Druh dokumentu: UI (51) Int. Cl.: C01G 49/02 (2006.01) C01B 33/24 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)
 ÚŘAD PRŮMYSLŮVÉHO VLASTNICTVÍ		
(73) Majitel: Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, CZ ASIO TECH, spol. s r.o., Brno, Horní Heršpice, CZ		
(72) Původce: Kristýna Pospíšková, Olomouc, CZ Ivo Safařík, České Budějovice, České Budějovice 2, CZ Jan Filip, Příkazy, CZ Jan Kolařík, Valašská Bystřice, CZ		
(74) Zástupce: HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52, 170 00 Praha 7, Holešovice		
(54) Název užitného vzoru: Kompozit křemičitanu vápenatého s oxyhydroxidem železitým		



VÝROBA SORBENTŮ



MATERIÁL	SORPČNÍ ÚČINNOST (%)			
	PO_4^{3-}	AsO_4^{3-}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
CaSIL_X	53	6	97	69
CaSIL_ZH	98	17	99	84
CaSIL_BL	99	21	100	97

VÝROBA SORBENTŮ

Základní matrice křemičitanu vápenatého -> Sorbent 5

Modifikace přírodním FeO(OH) -> Sorbent 6

Práškový sorbent lze peletizovat na 4 nebo 6 mm

Modifikací se zvýšila kapacita sorbentu vůči P o 33 %

-> možnost zvýšení kapacity využitím komerčního goethitu



TESTOVÁNÍ SORBENTŮ

LABORATORNÍ FÁZE

- Modelové i reálné odpadní vody
- Testy chemické rovnováhy, kinetiky sorpce, sorpční izotermy a kolonové testy průnikové křivky
- Výběr sorbentů pro poloprovozní testování



VYBRANÉ SORBENTY

- **Průmyslové sorbenty**

 - Sorbent 1 – vysokokapacitní granulát na bázi hydroxidu železa

 - Sorbent 2 – polyesterový gel v hydroxidové formě

- **Sorbenty na přírodní bázi**

 - Sorbent 3 – na bázi přírodní opuky

 - Sorbent 4 – na bázi přírodního apatitu

- **Sorbenty vyvinuté v rámci projektu**

 - Sorbent 5 – základní matrice křemičitanu vápenatého

 - Sorbent 6 – křemičitan vápenatý modifikovaný přírodním oxyhydroxidem železa

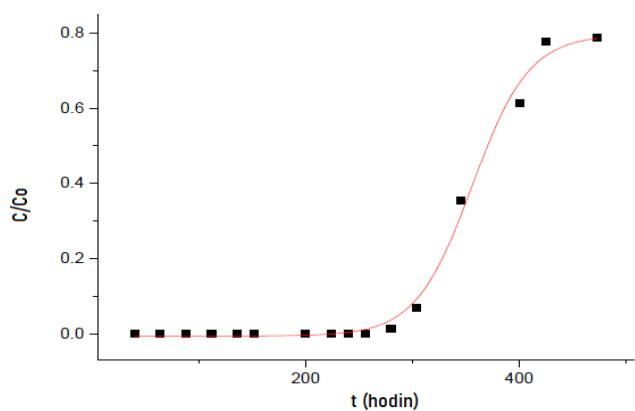
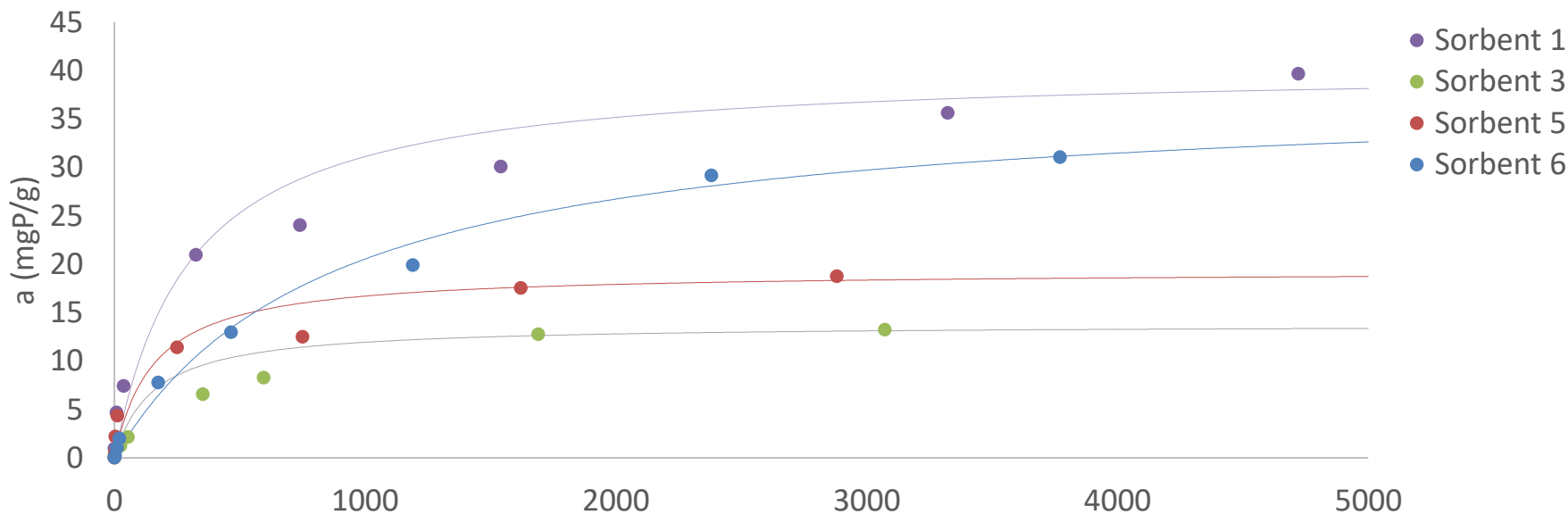
Celkově bylo otestováno více než 12 různých materiálů

LABORATORNÍ VÝSLEDKY

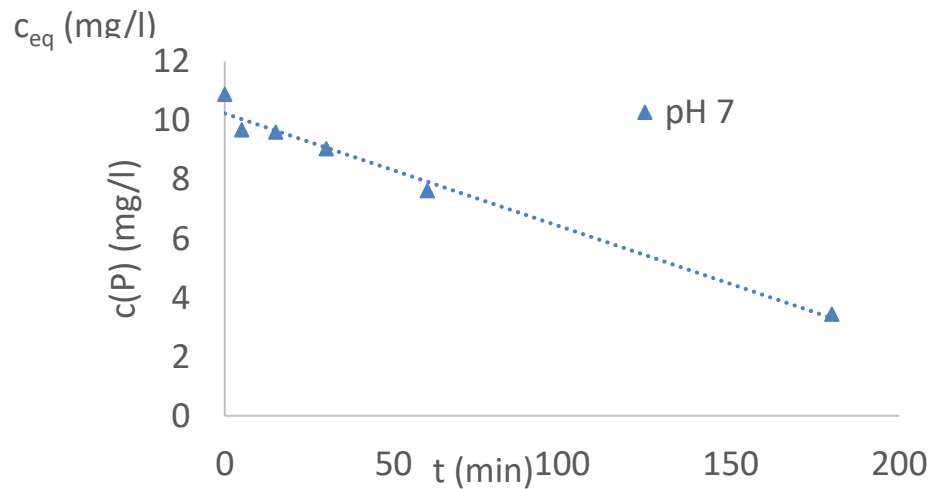
Sorbent	$t_{1/2}$ (min) *	Max. sorpční kapacita (mgP/g) – adsorpční izoterma	Sorpční kapacita (mgP/g) – laboratorní kolonový test (reálná voda)	Kolonový test v laboratoři - zatížení (BVh)	Sorpční kapacita uváděna výrobce	Velikost částic (mm)
Sorbent 1	61,3	40,5	26,1	2,4		0,5 – 2
Sorbent 2	3,6	40,6	5,26	3		0,3 – 1,2
Sorbent 3	360,4	13,8	0,85	0,6	2 - 12	2 – 5
Sorbent 4	215,4	5,8	2,6	0,6	6	2,5 – 8
Sorbent 5	-	19,3	10,2	1,2		6
Sorbent 6	250	38,3	15,1	1,2		4

* $t_{1/2}$ – doba poklesu TP (celkový fosfor) na polovinu, přepočteno na 1 g sorbentu, v minutách, experimentální výsledky v rámci projektu

LABORATORNÍ VÝSLEDKY



Průniková křivka pro Sorbent 2



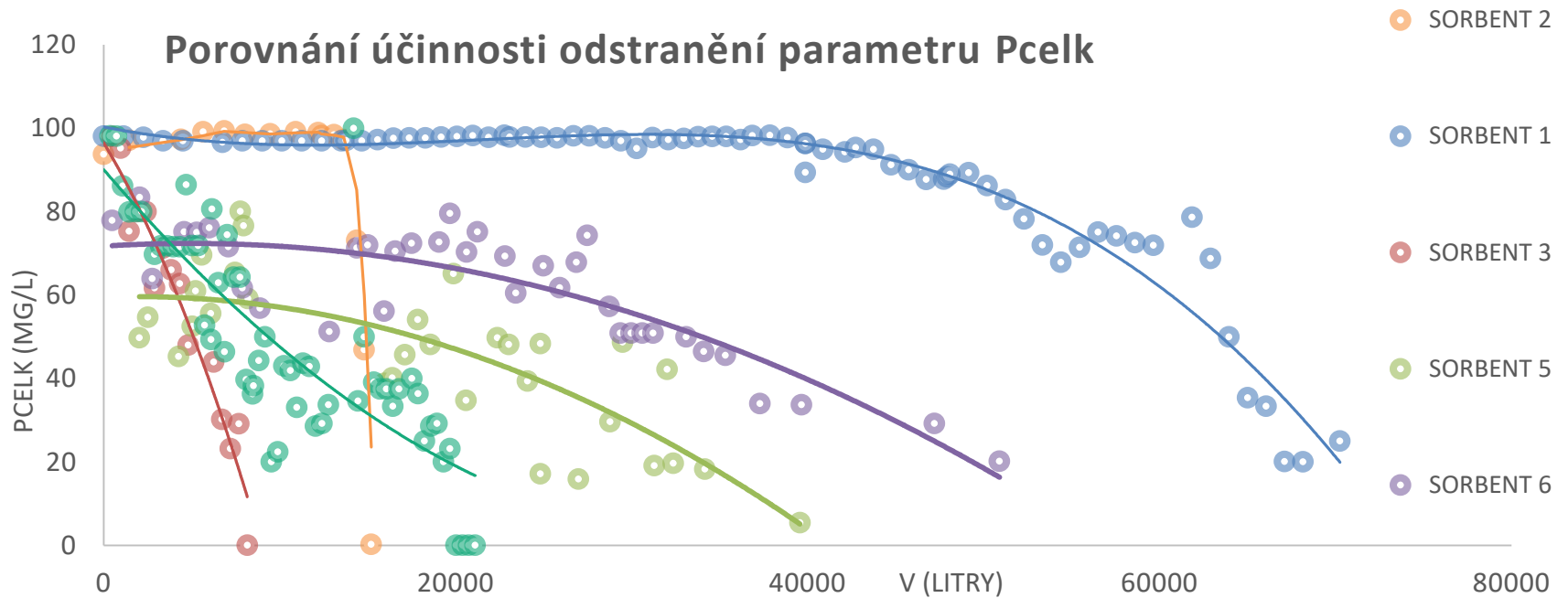
Kinetika sorpce pro Sorbent 6 (vpravo)

POLOPROVOZNÍ FÁZE

- Poloprovozní testování vybraných sorbentů
- Porovnání sorpčních kapacit a možnosti regenerace
- Ekonomický potenciál sorbentů
- Porovnání s technologií terciární koagulace + separace kalu

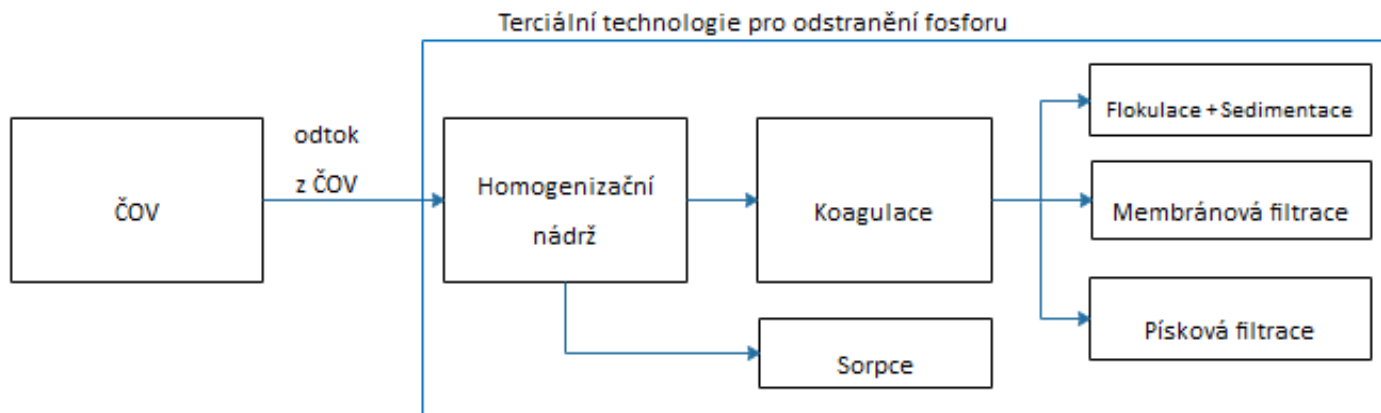


POLOPROVOZNÍ VÝSLEDKY



Sorbent	Sorpční kapacita (mgP/g) – poloprovoz	Poloprovoz - zatížení (BVh)	Velikost částic (mm)	Dosahované odtokové koncentrace P_{celk} (mg/l)
Sorbent 1	23,4	2	0,5 – 2	<0,2
Sorbent 2	7,9	2,5	0,3 – 1,2	<0,3
Sorbent 3	1,6	1,1	2 – 5	<2
Sorbent 4	1,9	1,1	2,5 – 8	<2
Sorbent 5	9,7	1	6	<3
Sorbent 6	15,1	0,8	4	<2

POROVNÁNÍ VYBRANÝCH TECHNOLOGIÍ



Koagulace + separace kalu

- Srážení solemi Fe^{3+}
- 3 způsoby separace kalu
 - Flokulace + sedimentace
 - Písková filtrace
 - Membránová separace (3 typy membrán 40 – 400 nm)



KOAGULACE + SEPARACE KALU

Koagulace

- chemické srážení fosforu dávkováním síranu železitého
- rychlé míchání v koagulačním reaktoru (250 rpm, doba zdržení 2 – 4 min)
- záznam a úprava pH (pH = 6 – 7)

Flokulace s následnou sedimentací

- dávkování anionického flokulantu při pomalém míchání (50 rpm)
- vznik větších agregátů a jejich gravitační odstranění v sedimentačním stupni

Membránová separace

- tři typy membrán: komerční desková membrána – 40 nm, komerční keramická – 100 nm, ASIO TECH nanovláknenná – 400 nm



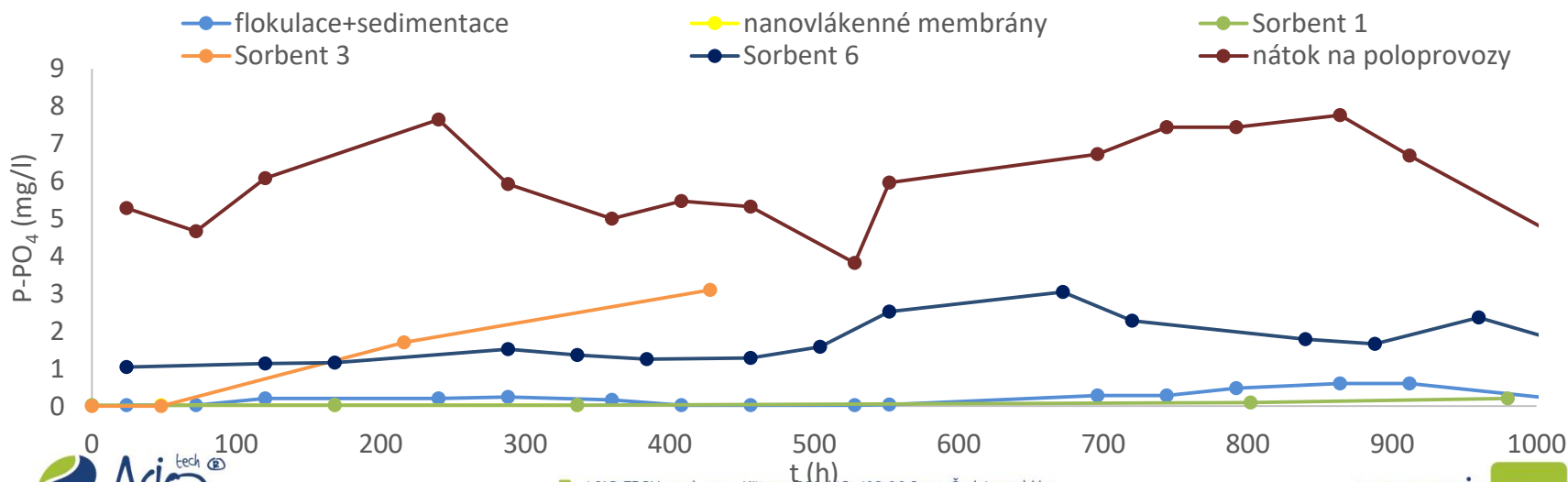
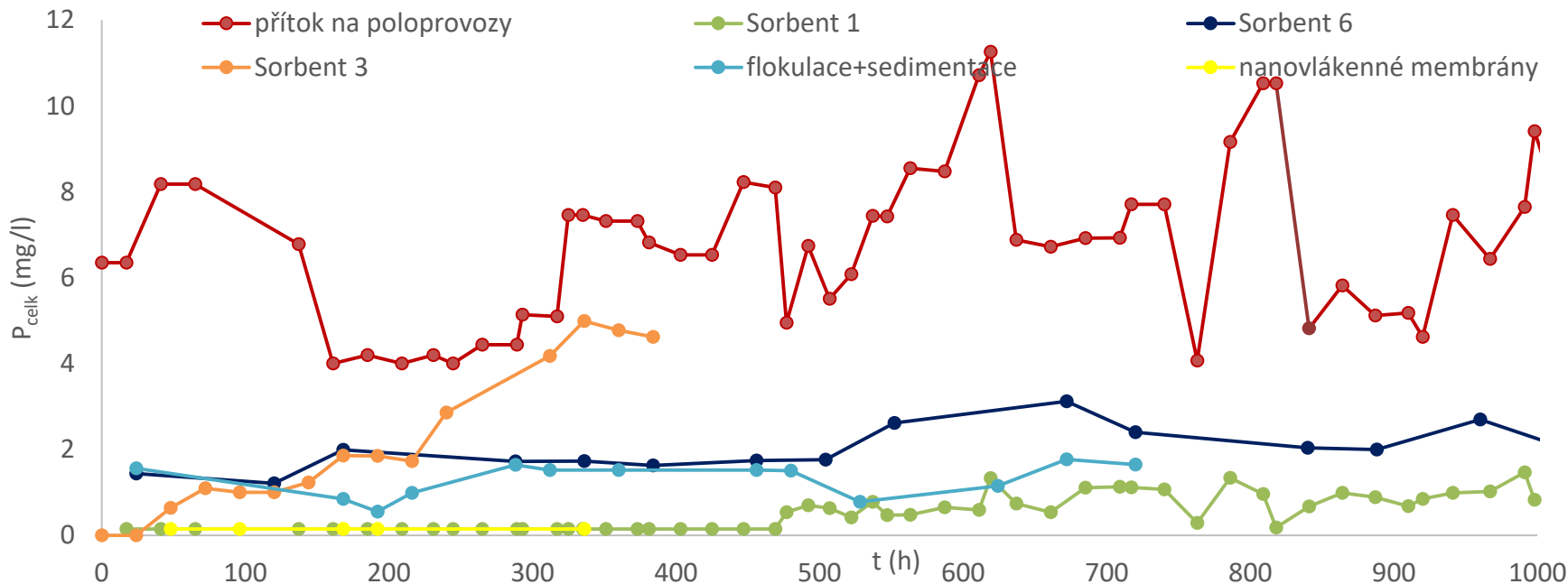
KOAGULACE + SEPARACE KALU - VÝSLEDKY

	Koagulace + flokulace + sedimentace		Koagulace + MBR (nanovláknenná mem.)	
	Účinnost odstranění P_{celk}	Účinnost odstranění rozp. $P\text{-PO}_4$	Účinnost odstranění P_{celk}	Účinnost odstranění rozp. $P\text{-PO}_4$
	(%)	(%)	(%)	(%)
průměr	89,7	96,7	95,5	99,4
min	79,6	78,9	94,8	99,3
max	95,4	99,7	97,0	99,6
	P_{celk} (mg/l)	$P\text{-PO}_4$ rozp. (mg/l)	P_{celk} (mg/l)	$P\text{-PO}_4$ rozp. (mg/l)
průměr	0,84	0,2	0,23	0,09
min	0,21	<0,02	<0,15	<0,02
max	2,11	0,8	0,49	0,32

Účinnost odstranění frakce $P\text{-PO}_4$ - 96,7 a 99,4 % - velice účinné

Účinnost odstranění frakce P_{celk} – membrány nejlepší, nezávisle na typu membrány

POROVNÁNÍ VYBRANÝCH TECHNOLOGIÍ



ZÁVĚRY

- Sorpcí i koagulací v rámci terciárního stupně jsme schopni dosáhnout velmi nízkých odtokových koncentrací $P-PO_4$ a P_{celk}
- Zatížení sorbentu a doba kontaktu jsou velmi důležité parametry pro funkční technologii
- Pokud by se změnila legislativa, tak to v budoucnu povede k aplikaci těchto metod na reálných lokalitách
- Sorpce je technologie prozatím ekonomicky nevýhodná – je potřeba vyvíjet vysokokapacitní materiály s možností regenerace – nejlépe z odpadních materiálů
- Aplikace nasycených sorbentů na zemědělské půdě – jedna z možností recyklace fosforu



Univerzita Palackého
v Olomouci



MINISTERSTVO
PRŮMYSLU A OBCHODU



EVROPSKÁ UNIE
Evropský fond pro regionální rozvoj
OP Podnikání a inovace
pro konkurenceschopnost

Projekt FV30034 řešený firmou ASIO TECH, spol. s r.o. a Univerzitou Palackého v Olomouci byl podporován Ministerstvem průmyslu a obchodu v rámci programu Trio v letech 2018 – 2021.

DĚKUJI ZA POZORNOST!