

# Koagulace a flokulace odpadní vody ze zpracování brambor

Brummer Vladimír<sup>1</sup>, Houdková Lucie<sup>2</sup>, Kalina Michal<sup>3</sup>, Jecha David<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ústav procesního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně, Technická 2896/2, 616 69 Brno, Česká republika; e-mail: [brummer@fme.vutbr.cz](mailto:brummer@fme.vutbr.cz)

<sup>2</sup> Kunst, spol. s r.o., Palackého 1906, 753 01 Hranice, Česká republika

<sup>3</sup> Centrum materiálového výzkumu, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 464/118, Brno 612 00

## Souhrn

Odpadní voda ze zpracování brambor se vyznačuje vysokými koncentracemi CHSK, BSK, fosforu, zápachem a barvou. Pro separaci rozpuštěných a suspendovaných částic se využívá procesu koagulace a flokulace, který je relativně jednoduchý a nenáročný na provozní a investiční náklady. Byly provedeny analýzy odpadní vody, rešerše a koagulační nádobové testy. Cílem bylo vyzdvihnout potenciální řešení, které by bylo nákladově nenáročné a umožňovalo snížit ukazatele znečištění odpadních vod.

**Klíčová slova:** *Coagulation, flocculation, wastewater, potato processing*

## Úvod

Proces koagulace se využívá pro odstranění rozpuštěných a suspendovaných částic v odpadních vodách. Rozpuštěné látky způsobují snížení kvality vody, její zabarvení a turbiditu. Pro separaci rozpuštěných a suspendovaných částic se využívá procesu koagulace a flokulace, který je relativně nenáročný na provozní a investiční náklady (Coagulation-Flocculation), nicméně zejména u atypických vod je problém najít vhodné podmínky pro proces.

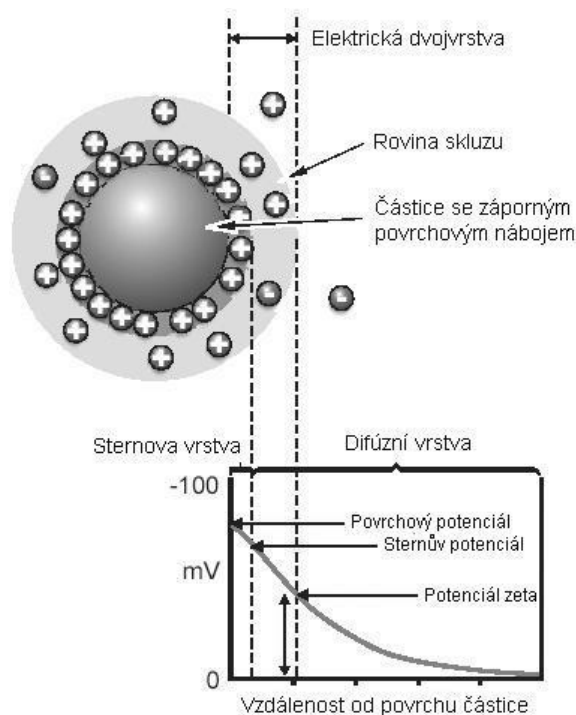
Voda ze zpracování brambor se vyznačuje vysokými koncentracemi CHSK, BSK, fosforu, zápachem a barvou. Vzhledem k použití vody pro hrubé předčištění brambor, se předpokládá v odpadní vodě i obsah jílovitých minerálů, které vytvářejí vysoko stabilní jílo-vodné disperze. Příkladem jílových minerálů jsou kaolinit, illit, montmorillonit a bentonit (Shaikh et al., 2017).

Použití běžně používaných koagulačních činidel pro odstranění jílových minerálů (železné a hliníkové soli) skýtá velké množství nevýhod: nízkou efektivitu odstranění, vysoké potřebné dávky koagulantu, senzitivitu na změnu pH a teploty a produkci vloček s nízkou smykovou odolností. Doporučuje se využití polymerních elektrolýtů nebo polyelektrolýtů pro jejich širokou použitelnost, vysokou účinnost, relativně nízkou toxicitu a nákladovou efektivitu (Shaikh et al., 2017). Jako pomocné koaguly jsou používány často syntetické polyelektrolyty (Oladoja, 2016). Organické polyméry jsou použitelné v širším rozsahu pH jako anaorganické koagulanty, ale jsou obecně několikrát dražší.

Koloidní soustavy jsou ovlivňovány vnějším elektrickým polem, který způsobuje pohyb koloidních částic v elektrickém poli. Nabité částice ve svém okolí seskupují ionty s opačným nábojem. Na fázovém rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím dochází k uspořádání opačných nábojů a vzniká tak nabitá vrstva, která se nazývá elektrická dvojvrstva, viz obr. 1. (Sovová, 2014).

Elektrokinetický potenciál, nazýván také zeta potenciál ( $\zeta$  potenciál), je dán potenciálovým rozdílem mezi roztokem a difúzní částí elektrické dvojvrstvy. Stav povrchu koloidní částice z hlediska elektrického náboje indikuje stabilitu koloidních soustav. Systém s částicemi se zeta potenciálem -30 mV až 30 mV je považován za stabilní (Sovová, 2014).

Cílem této studie bylo proměřit úroveň znečištění odpadní vody a provedení nádobových koagulačních testů, které jsou potřebné k volbě vhodného typu pomocného flokulantu a odhadu koncentrace primárního a sekundárního koagulantu a flokulantu nutných pro proces a dále zjištění dosažitelných úrovní odstranění  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  a  $\text{PO}_4\text{-P}$  z odpadní vody.



**Obr. 1: Zobrazení elektrické dvojvrstvy koloidních částic a jejich potenciálů**

## **Materiál a metody**

### ***Vlastnosti odpadní vody***

Pro posouzení úpravy odpadních vod byly vykonány základní rozborů parametrů této vody. Byly měřeny následující parametry: sušina, nerozpuštěné látky, celkové látky, rozpuštěné látky,  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ , koncentrace fosforu, pH, viskozita, zeta potenciál, vodivost a distribuce velikosti částic.

Dynamická viskozita vzorků byla měřena na rotačním viskozimetru Rheolab QC basic (měřicí systém CC10) ve dvou režimech při laboratorní teplotě. Zeta potenciál, závislost zeta potenciálu na pH vody a závislost velikosti částic na pH byly měřeny na přístroji Zetasizer Nano ZS metodou dynamického rozptylu světla (měření distribuce velikosti částic) a elektroforetického rozptylu světla (měření zeta potenciálu).

### ***Koagulační nádobové "JAR" testy***

Byly provedeny srážecí nádobové testy s použitím síranu hlinitého jako činidla a pomocného flokulantu a úpravou pH do alkalické oblasti. Objem vzorku pro srážení byl 200 ml, pro úpravu pH byl použit roztok 1 % hm. NaOH a pomocný flokulant 0,1 % hm. roztok Kemira superfloc A-120 (aniont-aktivní flokulant).

Pro nádobové testy je nutné zvolit vhodnou zdržnou dobu pro jednotlivé kroky procesu (koagulace, flokulace a sedimentace). Dále je nutno zvolit intenzitu míchání po dobu jednotlivých kroků. Tyto dvě proměnné ovlivňují výsledek flokulace. Volba těchto proměnných, by ale zároveň měla kopírovat podmínky, které jsou dosažitelné v provozním měřítku.

Doba koagulace a sedimentace byla volena s ohledem na hodnoty z odborných zdrojů (tab. 1) a podmínky, které jsou dosažitelné v provozním měřítku. Doba koagulace za vysokých otáček míchadla byla 5 min. Doba sedimentace byla zvolena 20 min. Supernatant pro stanovení  $\text{CHSK}$  a  $\text{PO}_4^{3-}$  nebyl při odběru filtrován, nicméně dále pro stanovení  $\text{PO}_4^{3-}$  byl vzorek filtrován z důvodu turbidity vzorku. Původní pH vody bylo 6,0 a vodivost 27 mS/cm.

**Tab. 1:** Rozsah volené intenzity míchání a zdržné doby pro jednotlivé fáze koagulace, flokulace a sedimentace z odborných zdrojů

Reference / Autor, rok publikace	Koagulační krok		Flokulační krok		Sedimentační krok
	Zdržná doba (min.)	Intenzita míchání (rpm)	Zdržná doba (min.)	Intenzita míchání (rpm)	Zdržná doba (min.)
(Apostol et al., 2011)	5	150	10	50	60
(Fendri et al., 2012)	2	200	10	40	5
(Khannous et al., 2011)	2	200	10	40	30
(Teh et al., 2014)	5	150	15	40	4-6

## Výsledky a diskuze

### Vlastností odpadní vody

V provozu se využívají dva typy brambor s různými obsahy škrobu. Různé typy brambor vedou k různým výsledným charakteristikám odpadní vody znázorněným v tab. 2:

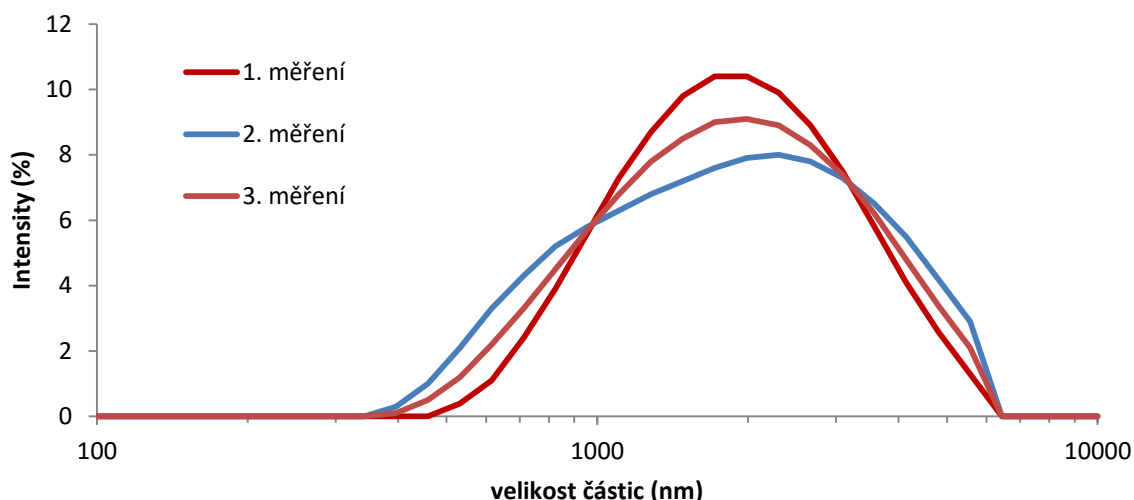
**Tab. 2:** Výsledky stanovení odpadní vody

parametr	označení	jednotka	ze zpracování brambor A*	ze zpracování brambor B**
sušina	TS	[%]	2,7	0,872
nerozpuštěné látky	NL	[mg/l]	10 471	2 600
celkové látky	CL	[mg/l]	26 987	8 720
rozpuštěné látky	RL	[mg/l]	16 516	6 120
chemická spotřeba kyslíku	CHSK <sub>Cr</sub>	[g/l]	37,87	9,61
poměr RL/NL	RL/NL	[-]	1,6	2,4
fosfor	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	[mg/l]	136	168
pH	pH	[-]	5,7	6,0

\*zpracování druhu brambor s vyšším obsahem škrobu; \*\* zpracování druhu brambor s nižším obsahem škrobu

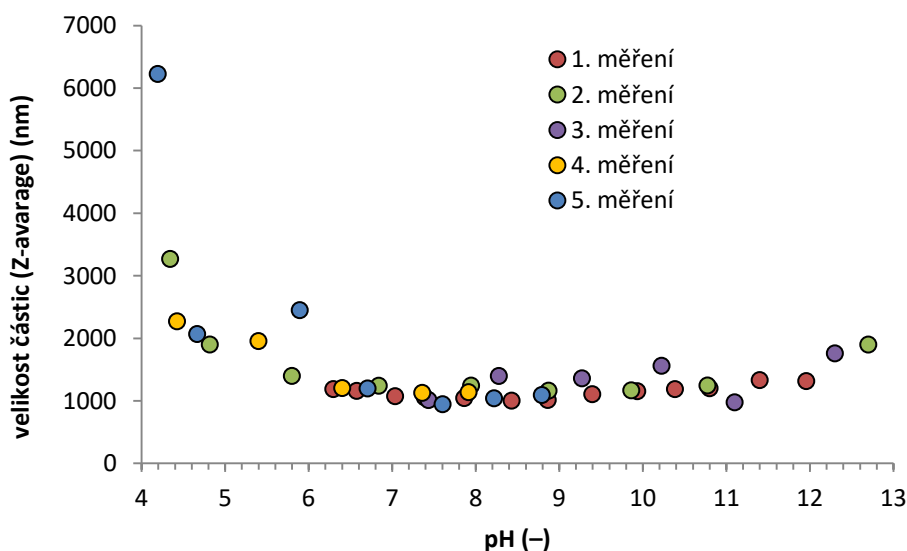
Metodou dynamického rozptylu světla (brambory B) byla zjištěna intenzitní distribuce velikosti částic suspenze odpadní vody (obr. 2). Podle distribučních křivek vzorek odpadní vody obsahuje částice v rozmezí 400 – 5600 nm. Střední velikost částic je cca 2000 nm. Změřená dynamická viskozita (20°C) byla 4,74 mPa.s a zeta potenciál je mírně záporný s průměrnou hodnotou -7,1 mV.

Další grafy znázorňují výsledky pro aditivní pH titrace s detekcí dynamického rozptylu světla (měření distribuce velikosti částic) - obr. 3 a elektroforetického rozptylu světla (měření zeta potenciálu) - obr. 4.

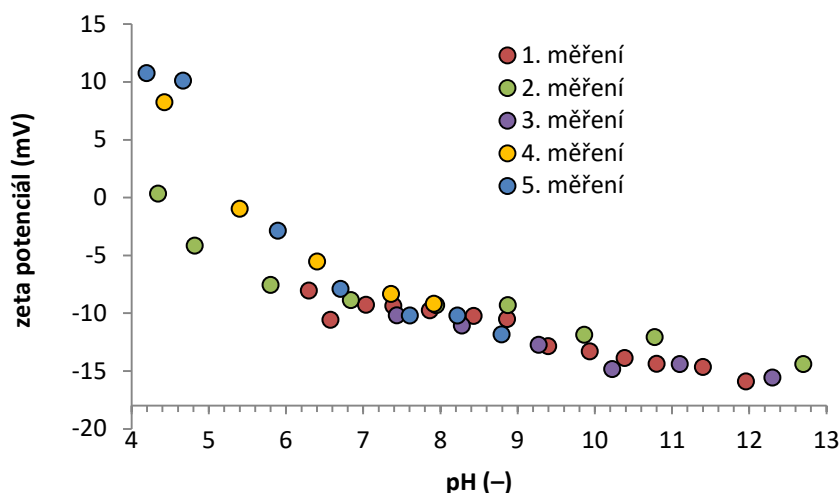


**Obr. 2:** Intenzitní distribuce velikosti částic - metodou dynamického rozptylu světla

S klesající hodnotou pH (směrem do kyselé oblasti) dochází k poklesu absolutní hodnoty zeta potenciálu směrem k nule, tj. dochází k destabilizaci systému. V neutrální a zásadité oblasti tedy mají koloidní částice lehký záporný náboj a vzorek není elektrostaticky stabilní. Pro dosažení stability vůči vzájemné agregaci částic, by zeta potenciál musel být zápornější než  $-30$  mV. S poklesem pH do kyselé oblasti dochází k destabilizaci částic. Někde v rozmezí pH 4,5 a 5,5 se nachází isoelektrický bod. S dalším poklesem pH mění povrchový náboj znaménko na kladný a postupně roste. V rozmezí okolo isoelektrického bodu je vidět i docela výrazný nárůst v naměřené velikosti částic (nestabilní systém, tj. částice navzájem agregují, dochází k nárůstu ve velikosti částic). V rozmezí od pH 5,5 směrem do alkalické oblasti se velikost částic významně nemění. Střední hodnota velikosti částic (zde uvedeno jako Z-průměr velikosti částic) se pohybuje v rozmezí cca 1100 - 1400 nm.



**Obr. 3:** Závislost průměrné velikosti částic na pH



**Obr. 4:** Závislost zeta potenciálu na pH

Z měření vyplývá možnost úpravy pH vody (bez použití koagulantu) na hodnotu 4,5-5,5 pro dosažení aglomerace částic, což by mělo být nápomocné pro zvolení vhodného režimu pro usazovák. pH by pak ale muselo být zpětně upraveno na limit pro vypuštění do kanalizace, tj. 6,0. Podle výsledků měření závislosti zeta potenciálu na pH bude pro srážení sledované suspenze nejspíš vhodné použít jako pomocný flokulant/koagulant kationtové, případně amfoterní polyelektrolyty. Měření zeta potenciálu proběhlo chronologicky až po koagulačních testech, proto nebylo možné využít výsledky měření zeta potenciálu pro volbu parametrů pro nádobové srážecí testy.

#### Koagulační nádobové "JAR" testy

Podmínky pro jednotlivé nádobové testy jsou shrnuty v tab 3. Výsledky nádobových testů jsou shrnuty v tab 4. Vzorek 0 je původní odpadní voda a vzorek 1 je odebrán po prosté sedimentaci neupravené odpadní vody.

**Tab. 3:** Zvolené podmínky pro koagulační nádobové "JAR" testy

číslo vzorku	(-)	0	1	2	3	4	5
dávkování síranu hlinitého	(ml/l)	0	0	1	2	3	5
dávkování Superfloc A-120	(ml/l)	0	0	0	0	0	0
pH	(-)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
číslo vzorku	(-)	6	7	8	9	10	11
dávkování síranu hlinitého	(ml/l)	10	3	5	10	5	5
dávkování Superfloc A-120	(ml/l)	0	0	0	0	4	4
pH	(-)	6,0	8,0	8,0	8,0	6,0	8,1

**Tab. 4:** Výsledky pro vybrané koagulační nádobové "JAR" testy

číslo vzorku	pův (0)	1	4	5	6	8	10	11
dávkování síranu hlinitého	(ml/l)	0	0	3	5	10	5	5
dávkování Superfloc A-120	(ml/l)	0	0	0	0	0	4	4
pH	(-)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	8,0	6,0
PO <sub>4</sub> -P	(mg/l)	43,0	40,5	41,5	20,0	36,8	43,5	37,0
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	(mg/l)	131,8	124,2	127,2	61,3	112,7	133,4	113,4
η <sub>odst</sub> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	(%)	-	<b>5,81</b>	<b>3,49</b>	<b>53,49</b>	<b>14,53</b>	<b>-1,16</b>	<b>13,95</b>
CHSK <sub>Cr</sub>	(mg/l)	11808	11702	9199	6584	7105	5693	6159
sm. odch. CHSK <sub>Cr</sub>	(mg/l)	238	195	305	1590	1155	1586	1434
η <sub>odst</sub> CHSK <sub>Cr</sub>	(%)	-	<b>0,90</b>	<b>22,10</b>	<b>44,24</b>	<b>39,83</b>	<b>51,78</b>	<b>47,84</b>

Nejúčinnější režimy z hlediska redukce  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  a fosforu jsou podle výsledků režim s dávkováním síranu hlinitého 5 ml/l a bez úpravy pH a dále režim s dávkováním síranu hlinitého 5 ml/l, dávkování Superflocu A-120 4 ml/l a úpravou pH na 8,1.

## Závěr

Zjištěné znečištění odpadní vody ze zpracování brambor je značně vysoké. Podle rešerše jsou pro obdobné typy odpadní vody, zatížení a použití koagulace a flokulace obvykle používané systémy 2 a víc různých typů koagulantů a flokulantů (resp. pomocných koagulantů).

Byla změřena závislost velikosti částic a zeta potenciálu na pH. Toto stanovení jednak indikuje pH, při kterém je suspenze nejmíň stabilní (zeta potenciál blížící se nule) a typ vhodného pomocného flokulantu – typ polyelektrolytu nebo organického polymeru. Bylo zjištěno, že izoelektrický bod bez použití flokulantu leží v oblasti pH 4,5 - 5,5. Úpravou vody do této oblasti dochází k aglomeraci suspendovaných částic a zvětšení jejich průměrné velikosti, což může být přínosné pro usazování.

Zeta potenciál neupraveného vzorku je mírně záporný – průměrná hodnota -7,1 mV, tj. bude pro srážení sledované suspenze nejspíš vhodné použít jako pomocný flokulant/koagulant kationtový, případně amfoterní polyelektrolyt. Ke stejnému závěru se došlo podle přehledu výsledků koagulace a flokulace bentonitový disperzí pomocí různých druhů flokulantů (Shaikh et al., 2017).

Dle provedené literární rešerše by bylo vhodné použít kombinaci základního flokulantu soli kovu ve větší koncentraci spolu s příměsí kationického polyelektrolytu a případně neionického polymeru a amfoterního polyelektrolytu v nižší koncentraci.

Byl vykonán počáteční screening účinnosti koagulace a flokulace pro různé dávkování hlavního (síran hlinitý) a pomocného flokulantu (Kemira superfloc A-120) a úpravou pH do alkalické oblasti. V době testování byl k dispozici pouze aniont-aktivní pomocný flokulant. Nejlepších výsledků se povedlo dosáhnout za podmínek:

- Dávkování síranu hlinitého 5 ml/l, bez úpravy pH, účinnost odstranění byla pro  $\text{PO}_4\text{-P}$  53,5 % a pro  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  44,24 %.
- Dávkování síranu hlinitého 5 ml/l, dávkování Superfloc A-120 4 ml/l, pH = 8,1, účinnost odstranění byla pro  $\text{PO}_4\text{-P}$  43,0 % a pro  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  47,3 %.

## Poděkování

Tento článek byl vytvořen v rámci projektu LO1202 za finanční podpory MŠMT v rámci Národního programu udržitelnosti I, ve spolupráci na projektu Centrum kompetence pro energetické využití odpadů TE0200023 a v rámci projektu OP PIK Aplikace CZ.01.1.02/0.0/0.0/15\_018/0004937.

## Literatura

Coagulation-Flocculation. *SSWM* [online]. Compiled by: Félicien Mazille (Aquasis, cewas, international centre for water management services), Dorothee Spuhler (seecon international gmbh) [cit. 2017-08-10].

SHAIKH, Shifa M.R., Mustafa S. NASSER, Ibelwaleed HUSSEIN, Abdelbaki BENAMOR, Sagheer A. ONAZI a Hazim QIBLAWEY. Influence of polyelectrolytes and other polymer complexes on the flocculation and rheological behaviors of clay minerals: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*. 2017, **187**, 137-161. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.06.050. ISSN 13835866.

SOVOVÁ, Š. Studium interakcí a stability v systému biopolymer-tenzid. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 44 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tereza Krutišová.

FENDRI, Imen, Lamia KHANNOUS, Timoumi ASMA, Gharsallah NEACUTE JI a Gdoura RADHOUANE. Optimization of coagulation-flocculation process for printing ink industrial wastewater treatment using response surface methodology. *African Journal of Biotechnology*. 2013, 12(30), 4819-4826. DOI: 10.5897/AJB12.1900. ISSN 1684-5315.

KHANNOUS, L, ABID, D, GHARSALLAH, N, KECHAOU a Mihoubi BOUDHRIOUA. Optimization of coagulation-flocculation process for pastas industry effluent using response surface methodology. *African Journal of Biotechnology*. 2011, 10(63), 13823-13834. DOI: 10.5897/AJB11.1142. ISSN 1684-5315.

TEH, Chee Yang, Ta Yeong WU a Joon Ching JUAN. Optimization of agro-industrial wastewater treatment using unmodified rice starch as a natural coagulant. *Industrial Crops and Products*. 2014, 56, 17-26. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.02.018. ISSN 09266690.

OLADOJA, Nurudeen Abiola. Advances in the quest for substitute for synthetic organic polyelectrolytes as coagulant aid in water and wastewater treatment operations. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2016, 3, 47-58. DOI: 10.1016/j.scp.2016.04.001. ISSN 23525541.