



VÝVOJ TECHNOLOGIE ČIŠTĚNÍ A ZNOVUVYUŽITÍ ODPADNÍCH VOD Z MOŘENÍ KOVŮ

Johnová Milena¹, Lederer T.¹, Nechanická M.¹, Čuboň T.², Herma A.², Horová D.³, Šimek J.⁴, Peroutková K.⁴

Kontaktní email: milena.johnova@tul.cz

¹Ústav pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace, Technická univerzita v Liberci, Bendlova 1409/7, 460 01 Liberec

²EKOMOR, s.r.o., Lískovec 397, 738 01 Frýdek-Místek

³ORLEN UniCRE a.s., Revoluční 1521/84, 400 01 Ústí nad Labem

⁴Univerzita J.E. Purkyně, Přírodovědecká fakulta, Pasteurova 3632/15, 400 96 Ústí nad Labem

Úvod

- EKOMOR – více než 30 let působí v oboru povrchových úprav kovů; mořící linky pro různé typy ocelí a slitin; komplexní technologická zařízení pro moření včetně částí pro čištění odpadů (odsávaných vzdušnin, kapalných odpadů)
- Oplachové vody z provozů moření vysoce legovaných ocelí a slitin – analogie samotných mořících lázní ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$) => nízké pH (1-2,2), vysoké koncentrace fluoridů ($0,5-4,6 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$), dusičnanů (1,7-11,7 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), kovů (Cr 80-940 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$; Fe 300-3000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$; Ni 40-490 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)
- Aktuální stav – neutralizace oplachových vod ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH) – separace kalu – naředění a vypouštění do kanalizace
- Výstup projektu – mobilní jednotka umožňující čištění a následnou recyklaci odpadních oplachových vod - „*offering better solution than dilution*“

Cíle projektu

- Vývoj hybridní technologie umožňující čištění a následné znovuvyužití odpadních vod vznikajících v procesech moření oceli
- Předčištění - nutnost předúpravy OV před biologickým stupněm → zvýšení pH, snížení koncentrace kovů a fluoridů (standardní neutralizace vápnem je problematická)
- Navazující biologický stupeň (denitrifikace v hybridním bioreaktoru s podporou nosičů biomasy) → odstranění vysokých koncentrací dusičnanů
- Izolace a lyofilizace adaptovaných denitrifikačních konsorcií → inokulace systému na jiných lokalitách a reinokulace v případě mimořádné události
- Mobilní provedení technologie v kontejneru

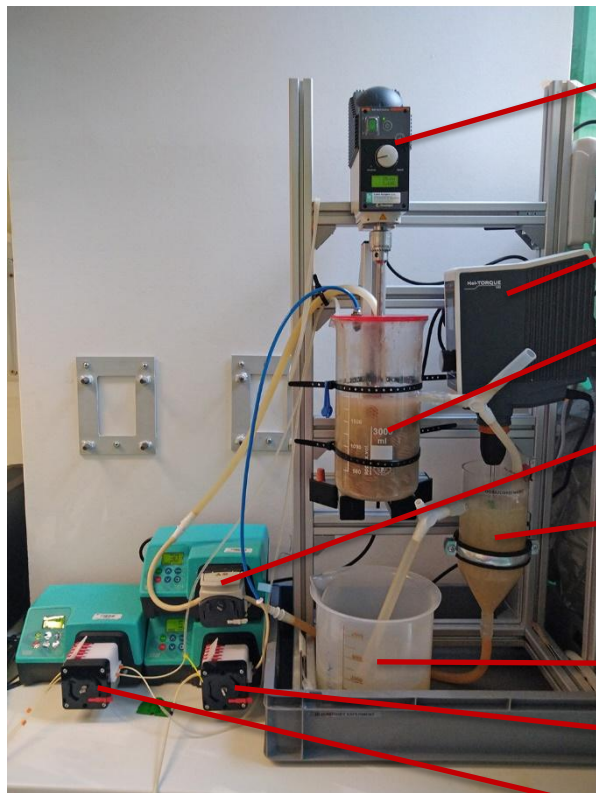
Neutralizace oplachových vod

- Využít patentovaný postup na pracovišti ORLEN UniCRE a.s.
- Postupná neutralizace hydroxidem vápenatým a uhličitánem sodným
- Optimalizace procesu a poloprovozní ověření včetně řízení na základě hodnoty pH
- Cílové hodnoty pro biologický stupeň: $<20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ F}^-$; $<100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$; $<1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Cr}^{3+}$; $<1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$; $<1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$

		Fluoridy [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	Ca [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	Fe [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	Cr [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	Ni [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]
Odpadní oplachová voda bez úprav		1000	94,4	714	241	137
Neutralizovaná OV	N-OV/7	8,5	17,0	$<0,1$	$<0,1$	0,85
	N-OV/8	<2	26,6	$<0,1$	$<0,1$	$<0,1$
	N-OV/10	7,2	7,10	$<0,1$	$<0,1$	$<0,1$

DLOUHODOBÉ DENITRIKAČNÍ TESTY





Míchání reaktoru

Míchání dosazovací nádrže

Bioreaktor, 50% plnění nosiči Kaldnes K3, $V = 2\text{ l}$; na počátku inokulace kalem z průmyslové ČOV

Čerpadlo na recirkulaci kalu

Dosazovací nádrž, $V = 1,6\text{ l}$

Nádoba na odtok vyčištěné vody

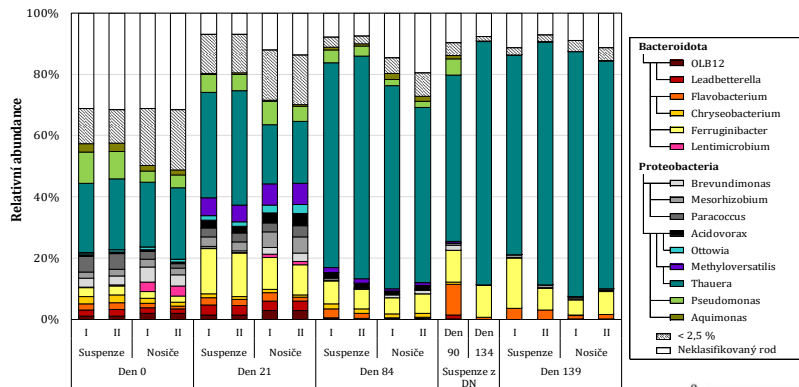
Čerpadlo nátoku

Čerpadlo substrátu

Provoz laboratorního bioreaktoru – hlavní výstupy

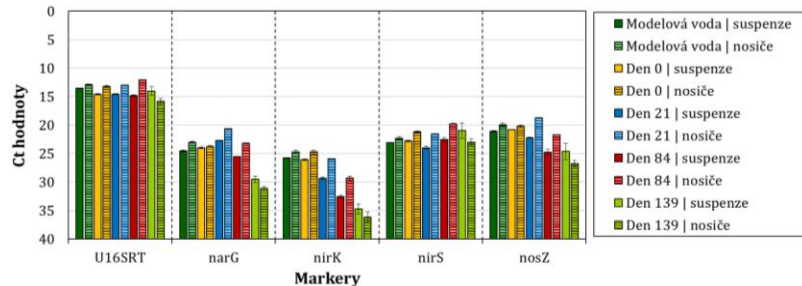
- Doba zdržení 24 h, koncentrace N-NO_3^- na nátoku v rozmezí $0,8-1,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
- Zásadní adaptace bakterií na daný substrát – postupné převedení z ethanolu na ethylenglykol
- Při dávkování ethylenglykolu stabilizace pH na hodnotách 8,4-8,9 (odpovídá vhodným podmínkám pro měření procesní sondy); prokázána úplnost denitrifikace (nedocházelo k hromadění dusitanů, N-NO_2 po celou dobu pod $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Bylo dosaženo látkového zatížení až cca $800 \text{ mg}_\text{N}/(\text{g} \cdot \text{d})$ při zachování účinnosti odstranění dusíku přes 90 %
- Jako možná příčina destabilizace systému bylo vyhodnoceno vyšší zatížení systému fluoridy přesahující $20 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{d})$

Mikrobiologické konsorcium – nosiče vs. kal



Porovnání přítomných mikroorganismů v suspenzi kalu a v biofilmu na nosičích pomocí NGS analýzy

Detekce a kvantitativní vyhodnocení zastoupení funkčních genů specifických pro denitrifikační bakterie pomocí qPCR



Podstatná část denitrifikace probíhá v suspenzi – u nosičů je aktivní jen svrchní vrstva biofilmu, do které optimálně proniká substrát. Nosiče mají zejm. stabilizační význam při neočekávaných stavech.

Upscaling laboratorního zařízení



- Objem bioreaktoru 100 l
- Procesní dusičnanová sonda
- Dosazovací nádrž (při nedostatečné separaci kalu je uvažována možnost flotace, membránové separace)
- Substrát monoethylglykol

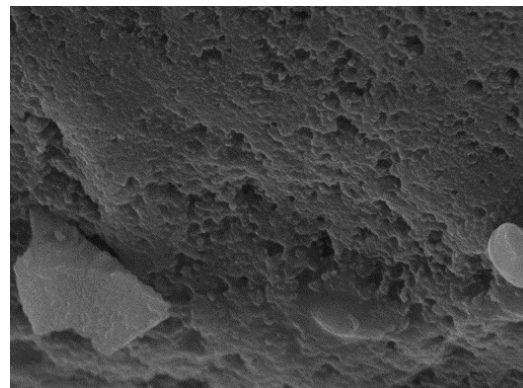
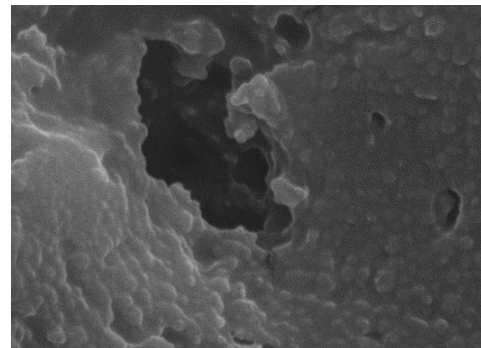
Lyofilizace kalu: způsob dlouhodobějšího uchování adaptovaných mikroorganismů

Cíle:

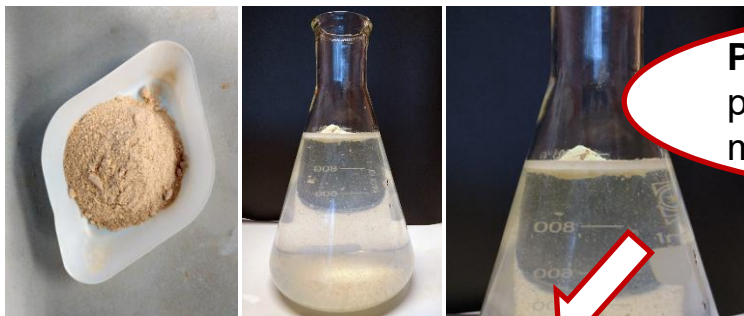
- Prostřednictvím lyofilizace zakonzervovat adaptované kmeny mikroorganismů
- Nalézt optimální postup lyofilizace (složení a množství lyoprotekčního média)
- Ověřit životaschopnost a metabolickou aktivitu lyofilizovaných kmenů

Metodika:

- Adaptovaný kal centrifugován a smíchán s lyoprotekčním médiem (maltodextrin, laktosa, sušené mléko, sodná sůl kys. glutamové) v poměru 1:4; 1:1; 1:0,5 (sušina : médium), případně bez přídavku lyoprotekčního média
- Zamražení při $-62\text{ }^{\circ}\text{C}$, lyofilizace 48 h při tlaku 1 Pa a $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$



Testy viability a metabolické aktivity lyofilizovaných vzorků kalu



Primární baňka (zaočkovaná přímo lyofilizátem do modelové nebo reálné vody)



Sekundární baňka model. voda
(zaočkovaná 100 ml inokula z primární baňky (24-48 h od rehydratace) do modelové vody)

- Vstupní koncentrace N-NO_3^- shodně $500 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
- Dávkován substrát a fosfor

Sekundární baňka real. voda
(zaočkovaná 100 ml inokula z primární baňky (24-44 h od rehydratace) do reálné vody)



Testy viability a metabolické aktivity lyofilizovaných vzorků kalu

- U všech vzorků testovaných lyofilizátů byla prokázána jejich životaschopnost a metabolická aktivita bez ohledu na přítomnost a množství lyoprotekčního média
- Vzorky bez lyoprotekčního média měly větší tendenci k hromadění dusitanů
- Vzorky s nadbytečným množstvím lyoprotekčního média měly větší tendenci k rozvoji fermentace ve fázi rehydratace
- Byla ověřena možnost rehydratace do reálné zředěné oplachové vody s přidavkem substrátu a fosforu a následná inokulace reaktoru o 10x větším objemu
- Byla ověřena životaschopnost vzorku lyofilizátu po 20 měsících skladování bez přístupu vzduchu při teplotě 4 °C bez výraznějšího negativního vlivu na rychlost denitrifikace
- Při oživení je nutné použít adekvátní substrát pro dosažení maximálních denitrifikačních rychlostí

Další postup

- Provoz zařízení se 100 l bioreaktorem na pracovišti UJEP, denitrifikace oplachových vod ze dvou různých lokalit
- Monitoring mikrobiálního konsorcia a případných změn v souvislosti s provozními podmínkami a limitními stavy
- Konstrukce poloprovozního zařízení pro nasazení přímo na lokalitě (1 m³/den)
- Vyřešení separace kalu, pokud se DN ukáže jako nedostatečná (flotace, membránová filtrace)
- Pokračování v testech lyofilizace a navazujících testech životaschopnosti a metabolické aktivity



Děkuji za pozornost

Tento projekt byl finančně podpořen Technologickou agenturou ČR pod evidenčním číslem FW06010536 „Vývoj inovativní hybridní technologie recyklace odpadních vod z procesů moření oceli a kovů“.