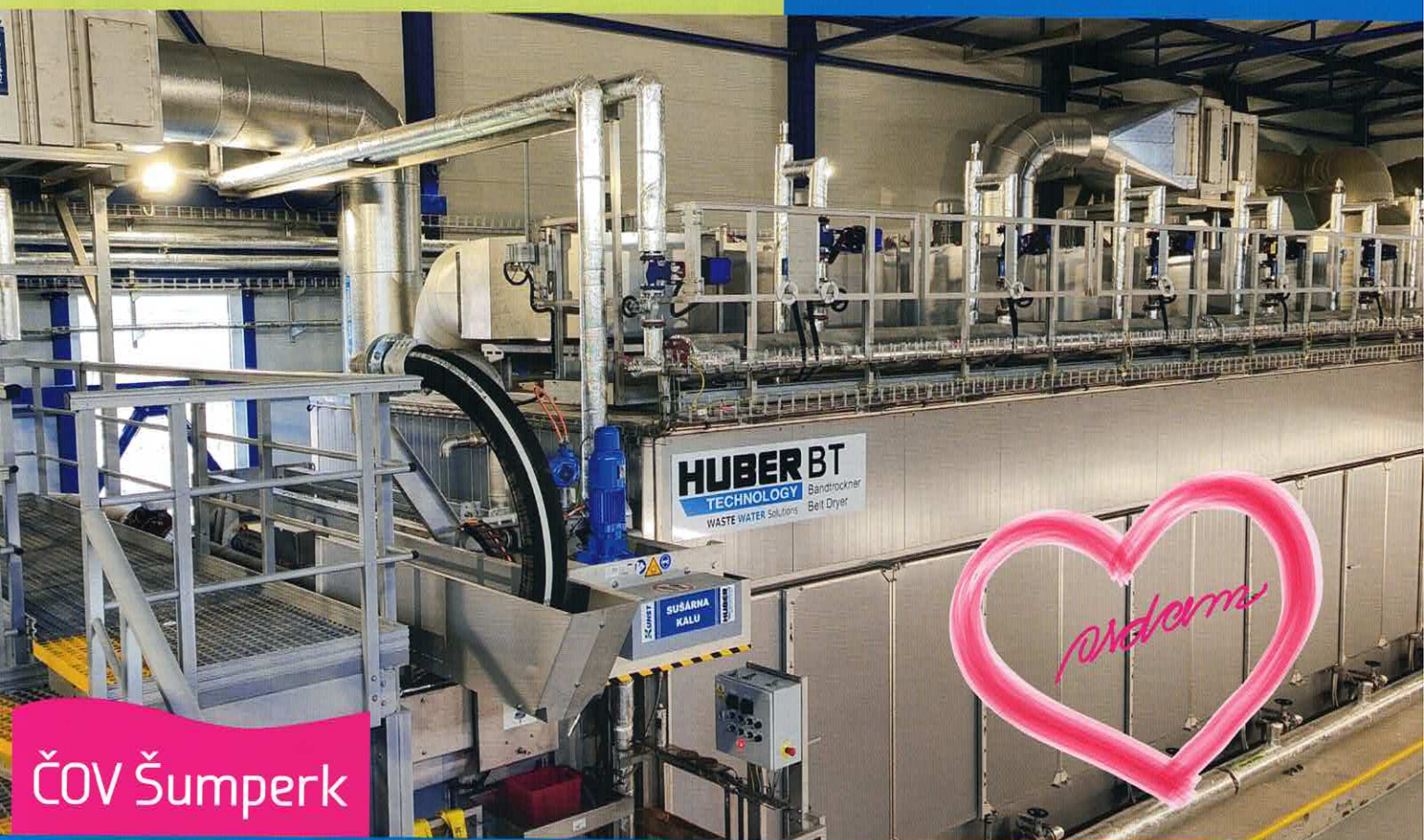




KUNST

Generální dodavatel vodohospodářských
investičních celků

Ve spolupráci se společností
HUBER CS zabezpečíme i pro
Vás projekční návrh a dodávku
nízкотеплотní pásové sušárny
a periferií špičkové kvality.



21.–22. 3. Kaly a odpady. Konference. Senec. Info: miroslav.hutnan@stuba.sk

23.–24. 4. Nové metody a postupy při provozování ČOV. Info: www.vhos.cz

24.–25. 4. Podzemní vody ve vodárenské praxi. Rychnov n. Kn.

Info: studio@studioaxis.cz

Elektrochemické metody pro čištění vody a odstranění fosforu z malých zdrojů znečištění

Blahoslav Maršálek, Eliška Maršálková, Štěpán Zezulka, Klára Odehnalová

Abstrakt

Práce se zabývá možnostmi elektrochemických metod čištění vody, jako jsou elektroflokulace, elektrokoagulace, elektroflotace, elektrooxidace a elektroporace. Speciální pozornost je věnována odstranění fosforu pomocí elektrokoagulace. V textu je popsána konstrukce a použití elektrokoagulační jednotky, která může zpracovat až 10 m³ vody za hodinu provozu, je napájena stejnosměrným proudem a energetická náročnost se pohybuje v rozmezí 400–425 Wh/m³. Hodnoty proudu a napětí při procesu byly 20–55 A, a 8–12 V. V použitém provozním režimu (poloviční osazení deskových elektrod, tedy 10 ks) produkuje jednotka až 20 g Al za hodinu, při průtoku 1,2 m³ za hodinu je to 16,8 g Al, při průtoku 5 m³/h je to 4 g Al/m³. Verifikace účinnosti odstranění fosforečnanového fosforu v provozních podmínkách s přírodní vodou řeky Moravy a Dobřešovického potoka prokázala účinnost 89–98 %. V práci jsou diskutovány výhody a limitace této metody a porovnání se standardní metodou dávkování solí hliníku a železa z hlediska ekonomického, provozního a ekologického.

Klíčová slova

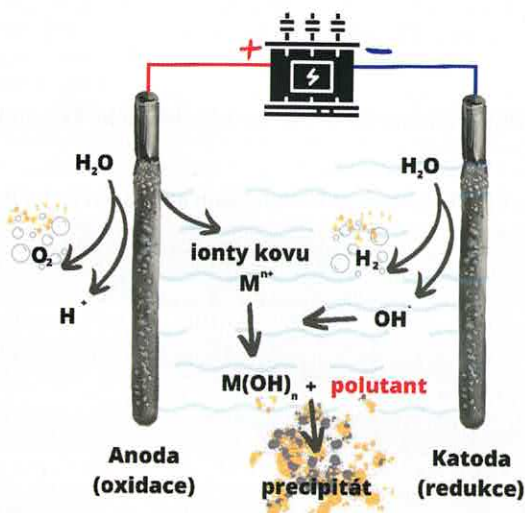
fosfor – elektrokoagulace – technologie čištění vody

Úvod

Mezi nejčastěji zmiňované elektrochemické metody řízení kvality vody řadíme elektroflokulaci, elektrokoagulaci, elektroflotaci, elektrooxidaci a elektroporaci. V příspěvku se sice věnujeme praktické aplikaci elektrokoagulace při procesu úpravy povrchové vody, ale pro správné pochopení jednotlivých pojmů považujeme za důležité popsat typické charakteristiky každé z nich.

Elektrokoagulace a elektroflokulace

Elektrokoagulace (EC) je alternativou chemické koagulace pro úpravu znečištěné vody. Jedná se o elektrolytický proces, při kterém je koagulační (srážecí) činidlo uvolňováno z kovu „obětované“ elektrody v důsledku průchodu elektrického proudu. Schéma mechanismu je znázorněno na **obrázku 1**. Pojem EC zahrnuje dva jevy: prvním je proces, kdy dochází vlivem fyzikálních procesů k **flokulaci**, tedy tvorbě vloček (proto používáme pojmem elektroflokulace). Druhý je chemický proces **koagulace** neboli srážení, při kterém se působením koagulantu



Obr. 1. Schéma možných elektrochemických procesů

destabilizují náboje částic nečistot (obvykle v rozpuštěném nebo koloidním stavu), které se samy neusazují. Vytvořené vločky (agregáty) je následně možné v závislosti na jejich povaze z vody separovat běžnými fyzikálními procesy, jako jsou sedimentace (agregáty větší než 100 μm s vysokou hustotou a odolností), filtrace (malé agregáty < 50–60 μm s vysokou hustotou) anebo flotace (částice o velikosti 25–50 μm s nízkou hustotou). Vločky vytvořené během elektrokoagulace jsou obvykle mnohem větší než ty vytvořené pomocí chemického koagulantu, jsou stabilnější, a proto je lze snadněji oddělit usazováním a filtrací. Koncentrace koagulantu (iontů uvolněných z materiálu elektrod) při EC je přitom mnohem menší a odpadá tak nutnost neutralizace nadbytku přebytečných chemických látek, čímž se minimalizuje riziko potenciálního sekundárního znečištění. Výhodou je také menší množství vznikajícího sedimentu/kalu [1]. Dalším benefitem je i fakt, že EC jednotka může být provozována kontinuálně s vysokým stupněm automatizace a napájena může být solární či větrnou energií [2, 3].

Elektrokoagulace je běžně používaná pro úpravu pitné vody [4, 5] či čištění městských a průmyslových odpadních vod [6–9]. Pomocí EC lze odstraňovat anorganické látky jako dusičnany a dusitany [10], fosforečnany [11] či těžké kovy [12], ale i organické látky, např. hormony [13], léčiva [14], perfluorované sloučeniny [15] či barviva [16]. Tato technika byla také použita za účelem eliminace bakterií [17] a její kombinace s **elektroflotací** na odstranění řas [18].

Elektroflotace

Při elektroflotaci jsou vzniklé vločky z vodního sloupce vynášeny k hladině pomocí drobných bublinek plynu (vodík, kyslík) vznikajících na elektrodách (viz **obrázek 1**). Pokud jsou v roztoku přítomné i chloridové ionty, může se na anodě tvořit i plyný chlór [19]. Bublínky vzniklých plynů, obvykle velikostně významně menší než bubliny z aerátorů (zejména H₂), vynášejí k hladině nežádoucí materiál a taková povrchová vrstva je poté snadno oddělitelná sběračem (tzv. skimmerem) od čištěné vody. Obvyklým cílem elektroflotace je snížení zákalu vody, snížení obsahu suspendovaných částic, biomasy mikroorganismů (bakterie, sinice, řasy), barviv nebo oxidovatelných organických polutantů (snížení hodnoty CHSK) [20].

Elektrody vhodné pro elektroflotaci by měly být vytvořeny především z inertních (korozi odolávajících) materiálů. Pro anody jsou používány titan, platina, grafit, nerezová ocel nebo vodivě smíšené oxidy kovů (tzv. Mixed Metal Oxide electrodes (MMO)), nebo též Dimensionally Stable Anodes (DSA), tvořené oxidy ruthenia, titanu nebo platiny), které jako povrchová vrstva brání korozi vnitřního materiálu elektrody, a přitom katalyzují žádoucí reakce na povrchu (např. produkci plyného chlóru). V literatuře jsou však často zmiňovány i elektrody z běžnějších materiálů, jako jsou Al a Fe, nebo potenciálně nebezpečných prvků, jako jsou Cu a Zn. Jako materiál katod jsou nejčastěji uváděny hliník, uhlík a nerezová ocel kvůli odolnosti a efektivnímu uvolňování plynů [19].

Klíčovými faktory elektroflotace jsou, stejně jako u elektrokoagulace, hustota proudu (obvykle jednotky až stovky mA/cm²) a doba expozice (obvykle cca deset minut).

Z hlediska provedení a vzájemného postavení elektrod jsou výhodné elektrody v podobě mřížky, s vhodnou vzdáleností od sebe (obvykle 5–15 mm), která umožní vznik a uvolnění jemných bublinek plynů. V literatuře je zmiňováno jak vertikální, tak horizontální postavení elektrod.

Elektroporace

Proces elektroporace je trochu výjimkou mezi elektrochemickými procesy vhodnými pro čištění vody. Jeho principem je krátkodobé (v řádu mikrosekund) působení silným elektrickým polem na částice znečištění ve vodě. Elektrické pole je generováno výbojem vysokého napětí (jednotky až desítky kV/cm), vzniká při něm pouze minimum oxidantů, stejně tak ohřátí (ohmické teplo) celého systému je zanedbatelné. Silné elektrické pole však vyvolává poškození organických molekul, včetně buněčných membrán mikroorganismů, což je využíváno pro dezinfekci vod např. bazénů, nebo odtoku ČOV [21]. V závislosti na použitém napětí lze elektroporaci využít v reverzibilním módu, např. pro extrakci biomasy či k jejímu usmrcení [22]. Generování silných elektrických pulzů je ovšem spojeno s nepříznivě vysokou spotřebou energie a také nutností zvýšené bezpečnosti provozu.

Elektrooxidace

Při elektrooxidaci mohou být znečišťující látky odstraňovány dvěma způsoby: přímou elektrolýzou, kdy jsou polutanty oxidovány

na povrchu anody bez účasti dalších látek, anebo nepřímou elektrolyzou, kdy k výměně elektronů dochází prostřednictvím redoxních činidel, která jsou generována na elektrodách. Je tedy zřejmé že hlavní roli při elektrooxidaci hraje materiál elektrod. Uplatňují se zde materiály, jako je platina, grafit, SnO_2 , PbO_2 , či tzv. borem dopované diamantové elektrody (Boron-Doped Diamond, BDD) [23, 24]. Metoda elektrooxidace patří mezi pokročilé oxidační technologie a byla použita k eliminaci perfluorokarboxylových kyselin [25], léčiv [26] anebo barviv [27]; v kombinaci s EC pak k odstranění pesticidů [28] či fosforu [29].

Mechanismus elektrokoagulačního procesu

Základní koncept procesu elektrokoagulační pochází od Michaela Faradaye. Během procesu dochází k *in situ* tvorbě koagulantu rozpouštěním kovu z anody za současné tvorby hydroxylových iontů a plynů (vodík, kyslík) na elektrodách. Počet, vzájemné uspořádání a zapojení elektrod může být různé. Rozlišuje se monopolární paralelní, monopolární sériové či bipolární uspořádání (obrázek 2). Za energeticky efektivnější je obvykle považováno paralelní uspořádání, vyšší účinnost čištění ale může mít uspořádání bipolární [30]. Výběr materiálu elektrod, zejména anody, je proto jedním z nejdůležitějších kroků procesu elektrokoagulační. Ačkoliv byla testována celá řada kovů, nejčastěji používaným materiálem pro anody jsou hliník nebo železo díky snadné dostupnosti, nízké ceně a lepšímu rozpouštění [30]. V materiálu anody se však mohou vyskytovat i další kovy (např. Zn, Mg, In). Materiál katody může tvořit Fe, Al, Ti, Mg, grafit, nerezová ocel a další [19].

V případě železné anody jsou do roztoku uvolňovány ionty $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, v případě hliníkové pak Al^{3+} . Uvolněné ionty kovu (M) v roztoku okamžitě reagují s hydroxylovými ionty (OH^-) vzniklými na katodě za vzniku hydroxidů ($\text{M}(\text{OH})_n$). Vzniklé nestechiometrické polyhydroxidy se v roztoku vyskytují ve formě koloidních částic schopných adsorpce, a tak vytvářejí agregáty (vločky, precipitáty) se znečišťujícími látkami [31]. Jinak řečeno polyhydroxidy fungují jako destabilizační činidla, která neutralizují elektrický náboj polutantů. Schéma mechanismu je znázorněno na obrázku 1.

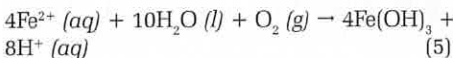
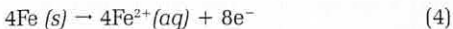
Mechanismus EC je velmi závislý na chemickém složení vodného prostředí, zejména na vodivosti. Proces také ovlivňují další parametry, jako jsou hodnota pH, velikost částic polutantů a jejich koncentrace [32].

V případě použití hliníkových elektrod se elektrolytickým rozpouštěním anody při nízkém pH vytváří kationty Al^{3+} a $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, které se při vhodných hodnotách pH přeměňují nejprve na $\text{Al}(\text{OH})_3$ a nakonec polymerují na $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ podle následujících reakcí:



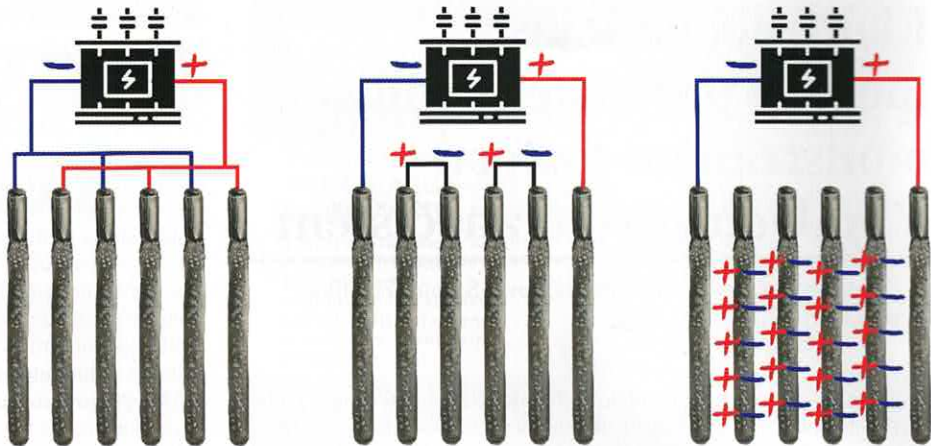
V závislosti na pH vodného prostředí se však mohou vyskytnout i jiné iontové formy, například $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ a $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, či multimerní formy hydroxo- Al^{3+} (viz obrázek 3 a tabulka 1). Tyto nabité gelovité hydroxokationtové komplexy přitahují opačně nabité částice (polutanty), se kterými se spojují a dochází k adsorpci.

Při použití železné elektrody jsou uvolňovány železnaté/železité ionty:



Materiál a metody: Elektrokoagulační jednotka EC (reaktor)

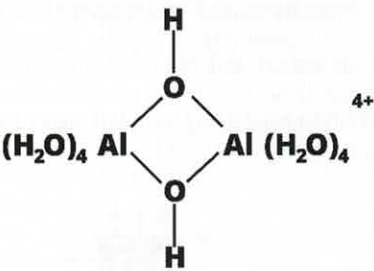
Pro účely projektu „Autonomní systémy pokročilých a přírodě blízkých opatření pro režim péče a zlepšení kvality vody v památkách zahradního umění“ jsme vyrobili provozní



Obr. 2. Možnosti uspořádání elektrod v elektrokoagulační jednotce

elektrokoagulační reaktor o objemu 265 litrů, v němž jsou umístěny elektrody, včetně potřebné elektroniky a zdroje. Pro odstranění fosforu byly použity elektrody z hliníkového plechu o síle 3 mm a rozměrech 40 x 50 cm (s možností instalace 2 x 10 desek), ponořené do čisté vody, která mezi nimi (a okolo nich) proudí. K elektrodám je připojen zdroj elektrické energie, který je modulární – buď je zařízení napájeno jednosměrným proudem se stálou pozicí katod a anod, nebo je napájeno zařízením, které elektronicky pulzuje/mění směr toku elektrického proudu, a to v nastavených časových intervalech (nejčastěji používáme a výsledky zde uvedené se vztahují k pulzaci 120 s). S výhodou lze do reakční nádoby umístit na dno čerpadlo, které homogenizuje vzniklé sloučeniny hliníku, nebo železa tak, aby na odtoku byla stálá požadovaná reakční koncentrace. Nádoba EC jednotky je vytvořena z nevodivého materiálu (plast, plexisklo...). Může tvořit uzavřený systém („batch“ mód) nebo může být průtočná.

Elektrody jsou napájeny stejnosměrným proudem o velikosti jednotek až desítek ampér na 1 m² efektivní plochy elektrod při napětí do 8–12 V. Podle hodnoty proudu, objemu čištěné vody se energetická náročnost elektrokoagulační jednotky pohybuje v rozmezí 400–425 Wh/m³. Hodnoty proudu a napětí při reakci byly 20–55 A, a 8–12 V. V použitém provozním režimu (poloviční osazení desek, tedy 10 ks) produkuje jednotka maximálně 20 g Al za hodinu, při průtoku 1,2 m³/h je to 16,8 g Al, při průtoku 5 m³/h je to 4 g Al. Celé zařízení je vysoce modulární a dle přání a požadavků lokality lze použít železné



Obr. 3. Příklad multimerní formy hydroxohlinitého kationtu

Tab. 1. Možné formy iontů Al a Fe v průběhu koagulační (převzato a upraveno z [33])

Stupeň polymerace	Možné chemické složení	
	Al(III)	Fe(III)
Monomery	Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$	Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$
Oligomery	$\text{Al}_2(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_5^{5+}$, $\text{Al}_4(\text{OH})_6^{6+}$	$\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_5^{5+}$, $\text{Fe}_4(\text{OH})_6^{6+}$
Nižší polymery	$\text{Al}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{15}^{8+}$, $\text{Al}_{10}(\text{OH})_{20}^{10+}$	$\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$, $\text{Fe}_8(\text{OH})_{15}^{8+}$
Střední polymery	$\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$	–
Polymery	$\text{Al}_{15}(\text{OH})_{36}^{9+}$, $\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}^{18+}$	–
Sol, gel	$(\text{Al}_{13})_n$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (amorfni)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (amorfni)
Precipitát	$[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$	$[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$

plechy (také pro odstranění fosforu), nebo například uhlíkové, nerezové, nebo kompozitní pro odstranění farmak a pesticidů pomocí elektrooxidace. Vzdálenost mezi elektrodami je 15 mm. Průtok elektrokoagulační jednotkou je nastavitelný od 1,2 do 5,5 m³/h, jde tedy o průmyslové a plně provozní zařízení schopné zvládat lokální zdroje fosforu, nebo naopak čistit vodu přitékající do objektů, jako jsou parky, zámecké zahrady, veřejná koupaliště apod.

Výsledky a diskuse

Naprostá většina vědecké literatury publikované na Web of Sciences pracuje s laboratorními reaktory v objemech jednotek litrů a reakce je dokumentována v čase jednotek hodin. Reaktor použitý v této studii je průmyslové velikosti, a to jak průtokem, tak elektroinstalací. Vzhledem k problémům, které se vyskytují v reálném provozu, zejména zanášení elektrod, byla k řešení využita elektronická pulzace, která byla po optimalizaci nastavena na 2 minuty. Kratší časový interval vedl ke snížení proudového toku elektrodami, a tedy snížení výkonu produkce koagulantu, což se ukázalo v provozních podmínkách jako velmi funkční a umožňující dlouhodobý provoz bez nutnosti čištění elektrod.

Elektrokoagulační jednotka byla testována na dvou lokalitách (přítok do Arcibiskupských zahrad v Kroměříži, kde je zdrojem vody řeka Morava a na Dobřešovickém potoce přitékajícím do Průhonického parku), a to v průtočném a uzavřeném módu s přidávkou fosforečnanů ve formě KH₂PO₄. Přídavek fosforečnanů do přírodní vody je na rozdíl od dat publikovaných s laboratorní nebo pitnou vodou náročnější odstranit, protože v přírodní vodě se vyskytují také například organismy, které odeberou část koagulační kapacity.

Výsledky prezentované na **obrázku 4** a v **tabulce 2** ukazují, že elektrochemická vodivost vody, která je v publikacích zmiňována jako důležitý parametr, je na testovaných lokalitách optimální a nemá významný vliv na odstranění fosforečnanů. Výsledky dále ukazují, že čím je vyšší koncentrace fosforečnanů (zde přidavek modeluje situaci odtoku ČOV, kde je elektrokoagulační v zahraničí používaná), tím je dosaženo vyšší procento odstranění fosforečnanů. To přináší dvě podstatné informace (i) vyrobené zařízení má dostatečnou kapacitu odstranit fosforečnany nejen z povrchové vody, kde jsou setiny miligramů, ale také z odtoku ČOV, kde jsou jednotky miligramů fosforečnanů; (ii) vyrobená EC jednotka je schopna produkovat dostatečné množství koagulačního činidla, které lze v toku dále ředit dle potřeby dané lokality, takže je možno ošetřit i průtoky kolem 10 m³/h.

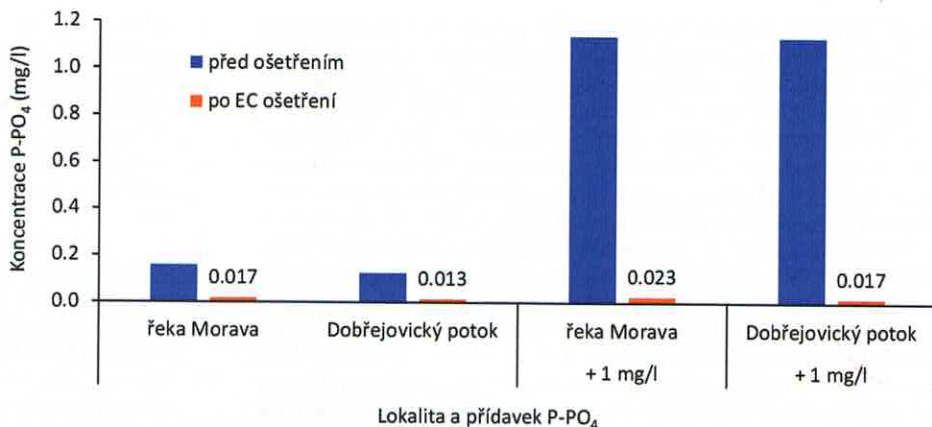
Faktory ovlivňující proces elektrokoagulace

Kromě materiálu elektrod a hodnoty elektrického proudu je efektivita EC velmi závislá také na vlastnostech čištěné vody, jako jsou chemické složení, vodivost, hodnota pH, velikost částic polutantů a jejich koncentrace [32].

Některé studie zmiňují přidání elektrolytu (různých roztoků) pro zlepšení vodivosti upravované vody, což v našem případě není nutné. Vhodné hodnoty pH čištěné vody se obvykle udávají v rozpětí 4–8. Vyčištěná voda má pH okolo 7, elektrochemické děje v průběhu elektrokoagulace přispívají k její neutralizaci.

Vedle elektrickým proudem vyvolané „koroze“ materiálu anody je ve studiích diskutováno také zanášení povrchu elektrod (tzv. pasivace; ulpívání oxidů kovů na anodě, navázané ionty na katodě), které může omezit jejich aktivní povrch vytvořením izolační vrstvy. Možným a účinným řešením je pravidelné přepínání směru toku stejnosměrného proudu tak, jak je použito v naší studii, což se ukázalo jako velmi praktické a funkční.

Elektrokoagulace může být také efektivně zkombinována s ultrazvukem (pro lepší míchání a homogenizaci čištěné vody, či účinnější rozklad některých komplexů), s UV zářením (foto-elektrokoagulace, podpora narušení buněk mikroorganismů, podpora tvorby chlornanů při přítomnosti chloridů a OH radikálů), s produkcí H₂O₂ (podpora



Obr. 4. Porovnání koncentrací fosforečnanů před a po ošetření elektrokoagulační jednotkou

Tab. 2. Výsledky odstranění fosforečnanů z přírodní povrchové vody a vody fortifikované fosforečnanem na hodnotu 1 mg/l

Testovaný vzorek	Vlastnosti vody		Koncentrace P-PO ₄ (mg/l)		Účinnost odstranění (%)
	pH	vodivost	před ošetřením	po EC ošetření	
řeka Morava	7,4	435	0,157	0,017	89,17
Dobřešovický potok	7,8	785	0,123	0,013	89,43
řeka Morava (+1 mg/l P-PO ₄)	7,3	451	1,135	0,023	97,97
Dobřešovický potok (+1 mg/l P-PO ₄)	7,8	891	1,131	0,017	98,50

Fentonových reakcí v prostředí s ionty železa), nebo s filtrací (mikro- i ultrafiltrace, jako metoda předúpravy pro snížení míry ucpávání pórů membrán zejména v přítomnosti organických látek). Všechny tyto metody mírně vylepší účinnost, ale zvýší spotřebu elektrické energie. Náš systém spotřebuje 400–425 Wh/m³ ošetřené vody při účinnosti cca 95 %. Celé zařízení lze napájet fotovoltaickými panely z akumulátorů, kde celý systém pracuje se stejnosměrným napětím 12 V, tedy bez nutnosti konverze na 230 V, a lze jej provozovat také v lokalitách bez připojení elektrické sítě, což je další provozní výhodou. Naše ověřovací pokusy byly napájeny elektrocentrálou se spotřebou benzínu 0,2 l/h, ale systém je především plánovaný na provoz napájený fotovoltaickým systémem s akumulátory.

Elektrokoagulace fosforu a chemická koagulace fosforu

Chemická koagulace fosforu je dobře známá, výhodou je spolehlivost, nevýhodou bývá velká produkce kalu a nutnost dopravit, přečerpat, skladovat a dávkovat koncentrovaný chemický koagulant. Celosvětově je nemálo lokalit, kde je dávkování flokulantu standardním postupem, a tisíce lokalit tak díky dávkování solí hliníku, nebo železa plní normy koncentrace fosforu na odtoku ČOV. Výhodou elektrochemického postupu je produkce koagulantu *in situ* z materiálu anody (nejčastěji Fe, Al nebo Mg) bez nutnosti dopravit, skladovat a čerpat další chemikálie a také např. souběžné odstraňování amonné formy dusíku, což zejména při použití hořčíkové anody vede k produkci struvitu [33] dále využitelného jako hnojivo.

Klíčovými faktory pro efektivní odstranění fosforu není ani tak materiál elektrod nebo jejich vzájemná vzdálenost v elektrokoagulační jednotce (reaktoru), ale zejména hustota elektrického proudu (intenzita el. proudu protékajícího ponořenou plochou povrchu elektrod) a čas expozice, tzv. retenční čas [34, 35]. Tyto dva parametry však působí proti sobě – čím vyšší je hustota el. proudu, tím kratší je nutná doba zdržení čištěné vody v EC jednotce k dosažení vysoké účinnosti čištění (až 97 %), a naopak. Použití silnějšího proudu vede ke zvýšení energetických nároků jednotky ve vztahu k objemu vyčištěné vody, delší zdržení vody a reakční čas v jednotce navíc snižuje množství zpracované vody za časovou jednotku. I tato studie prokázala, že nejpraktičtější jsou průtočné EC jednotky, protože účinnost a produkci účinné látky lze řídit intenzitou energie a průtokem. Elektrokoagulační jednotka napájená fotovoltaickým systémem s akumulátory se ukazuje jako

praktické řešení tam, kde je malá spotřeba solí železa, nebo hliníku, je problematické zásobování tekutými flokulanty a tam, kde se nevypatří budovat skladovací a dávkovací zázemí. Validace a verifikace naší metody proběhla v místech, kde není ani připojení k elektrické síti. Pokud jde o porovnání metod z hlediska finančního, je důležité, co vše započítáváme do ceny. U klasického srážení solemi železa a hliníku je potřeba počítat s kontejnerem, přípojkou elektrického proudu, skladovacími kontejnery a dávkovacími zařízeními. V případě EC jednotky je to podobné a záleží, zda systém má přípojku elektrického proudu, nebo je budován jako ostrovní, což lze, ale je nutno počítat s vyšší kapacitou akumulátorů, případně kombinací fotovoltaiky s větrnou turbínou. V obou případech doporučujeme nešetřit na kvalitním dávkovacím zařízení, které exaktně promíchá ošetřenou vodu, a také na bezpečnostní elektronice s přenosem dat a kamerovým systémem pro řešení provozních dějů a ochraně proti vandalismu. Do cenového srovnání promlouvá aktuální cena flokulantů (nejčastěji síran železitý, síran hliníkový a polyaluminium chlorid, cena jejich dopravy, čerpání a skladování. V případě elektrokoagulace je to především cena energií spolu s cenou elektrod. Za současných podmínek je standardní cena materiálu bez energií na dávkování solí železa a hliníku nepatrně nižší (cca 0,85–0,97 Kč/m³ ošetřené vody), zatímco cena provozu elektrokoagulace je závislá dominantně na ceně energie (přípojka s cenou elektrického proudu léto 2023 1,25 Kč/ m³ a fotovoltaika s 10 kWh akumulátory 1,12 Kč/m³. Po stránce ekonomické vychází provoz mírně lépe u dávkování solí hliníku a železa. Z ekologického hlediska vychází lépe elektrokoagulace, protože nevnašíme do vody sírany a chloridy, což může být problém v některých citlivých oblastech. Provozně bude náročnější elektrokoagulace, protože jde o technologicky náročnější proces než dávkování solí železa a hliníku, kde je zvládnutá a standardní technologie na stovkách lokalit.

Závěr

Tento článek přináší informace o možnostech ošetření vody pomocí elektrochemických metod, které společně využívají principy elektrokoagulace a elektroflotace zejména na anorganické složky znečištění (N, P, ionty kovů), elektroflotace a elektrooxidace především na organické znečištění. Výhodou elektrokoagulace/elektroflotace je produkce koagulantu/flokulantu přímo na místě z materiálu anody a není proto nutné do procesu přidávat další chemikálie. Zároveň jsou elektrochemické děje na obou elektrodách provázány vznikem bublin plynů, které zajišťují flotaci lehkých organických složek znečištění. Článek popisuje parametry provozní elektrokoagulační jednotky, která byla sestavena s cílem odstranit především fosfor na přítocích do parků a zámeckých zahrad, kde voda znečištěná fosforem vede k masovému rozvoji sinic, což ničí estetickou hodnotu památkově chráněných lokalit. Výsledky měření, která byla realizována s reálnou povrchovou a fosforem obohacenou povrchovou vodou, prokazují cca 90–98% účinnost odstranění fosforu. Nespornou výhodou tohoto zařízení je jeho mobilita a schopnost pracovat v tzv. ostrovním systému napojeném na fotovoltaický systém s akumulátory, protože celý systém pracuje s napětím stejnosměrného proudu 12 V. Nevýhodou tohoto systému je omezená životnost elektrod (podle použitého materiálu a průtoku nutno měnit cca jednou týdně). EC jednotka použitá v této studii spotřebuje 400–425 Wh/m³ ošetřené vody při účinnosti cca 95 %, a při plném obsazení elektrodových pozic je schopna ošetřit 10 m³ za hodinu s cenou mírně vyšší (20–25 %), než je cena standardního dávkování solí železa a hliníku. Produkuje však čistou účinnou látku bez síranů a chloridů, takže mimo jiné produkuje méně kalů.

Poděkování: Tato práce vznikla v rámci projektu NAKI III DH23P03O-VV063 Autonomní systémy pokročilých a přírodě blízkých opatření pro režim péče a zlepšení kvality vody v památkách zahradního umění.

Literatura/References

- [1] Mollah, M.Y. A., et al., *Electrocoagulation (EC) - science and applications*. Journal of Hazardous Materials, 2001. **84**(1): p. 29–41.
- [2] Zhang, S. X., et al., *Removal of phosphate from landscape water using an electrocoagulation process powered directly by photovoltaic solar modules*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013. **117**: p. 73–80.
- [3] Jeon, S. B., et al., *Self-powered electro-coagulation system driven by a wind energy harvesting triboelectric nanogenerator for decentralized water treatment*. Nano Energy, 2016. **28**: p. 288–295.
- [4] Emamjomeh, M. M.; Sivakumar, M., *Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor*. Journal of Environmental Management, 2009. **90**(2): p. 1204–1212.
- [5] Emamjomeh, M. M.; Sivakumar, M., *Denitrification using a monopolar electrocoagulation/floation (ECF) process*. Journal of Environmental Management, 2009. **91**(2): p. 516–522.
- [6] Pouet, M. F.; Grasmick, A., *URBAN WASTE-WATER TREATMENT BY ELECTROCOAGULATION AND FLOTATION*. Water Science and Technology, 1995. **31**(3–4): p. 275–283.
- [7] Elazzouzi, M., Haboubi, K.; Elyoubi, M. S., *Electrocoagulation flocculation as a low-cost process for pollutants removal from urban wastewater*. Chemical Engineering Research & Design, 2017. **117**: p. 614–626.
- [8] Babu, D. S., et al., *Industrial wastewater treatment by electrocoagulation process*. Separation Science and Technology, 2020. **55**(17): p. 3195–3227.
- [9] Mavrov, V., et al., *New hybrid electrocoagulation membrane process for removing selenium from industrial wastewater*. Desalination, 2006. **201**(1–3): p. 290–296.
- [10] Nazlbad, E.; Moghaddam, M. R. A.; Karamati-Niaragh, E., *Simultaneous removal of nitrate and nitrite using electrocoagulation/floation (ECF): A new multi-response optimization approach*. Journal of Environmental Management, 2019. **250**.
- [11] Akbay, H. E. G., Akarsu, C.; Kumbur, H., *Investigation of electrocoagulation process for the removal of phosphate: full-scale process optimization, operation cost and adsorption kinetics*. Desalination and Water Treatment, 2019. **155**: p. 168–174.
- [12] Bazrafshan, E., et al., *Heavy metals removal from aqueous environments by electrocoagulation process-a systematic review*. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2015. **13**.
- [13] Maher, E. K., et al., *Analysis of operational parameters, reactor kinetics, and floc characterization for the removal of estrogens via electrocoagulation*. Chemosphere, 2019. **220**: p. 1141–1149.
- [14] Negarestani, M., et al., *Simultaneous removal of acetaminophen and ibuprofen from underground water by an electrocoagulation unit: Operational parameters and kinetics*. Groundwater for Sustainable Development, 2020. **11**: p. 9.
- [15] Liu, Y., et al., *Removal of perfluorooctanoic acid in simulated and natural waters with different electrode materials by electrocoagulation*. Chemosphere, 2018. **201**: p. 303–309.
- [16] Abdulrazzaq, N. N.; Al-Sabbagh, B. H.; Shanshool, H. A., *Coupling of electrocoagulation and microflotation for the removal of textile dyes from aqueous solutions*. Journal of Water Process Engineering, 2021. **40**.
- [17] Ghernaout, D., et al., *Application of electrocoagulation in Escherichia coli culture and two surface waters*. Desalination, 2008. **219**(1–3): p. 118–125.
- [18] Gao, S. S., et al., *Electro-coagulation-floation process for algae removal*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **177**(1–3): p. 336–343.
- [19] Aljaberi, F. Y., et al., *Recent advances and applicable flexibility potential of electrochemical processes for wastewater treatment*. The Science of the total environment, 2023. **867**: p. 161361–161361.
- [20] Ricordel, C.; Darchen, A.; Hadjiev, D., *Electrocoagulation-electroflotation as a surface water treatment for industrial uses*. Separation and Purification Technology, 2010. **74**(3): p. 342–347.
- [21] Zeng, J., et al., *Optimization of electrocoagulation process parameters for enhancing phosphate removal in a biofilm-electrocoagulation system*. Water Science and Technology, 2021. **83**(10): p. 2560–2574.
- [22] Chen, Z. Z.; Lee, W. G., *Electroporation for microalgal biofuels: a review*. Sustainable Energy & Fuels, 2019. **3**(11): p. 2954–2967.
- [23] Panizza, M.; Cerisola, G., *Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants*. Chemical Reviews, 2009. **109**(12): p. 6541–6569.
- [24] Martinez-Huitle, C. A.; Ferro, S., *Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes*. Chemical Society Reviews, 2006. **35**(12): p. 1324–1340.
- [25] Barisci, S.; Suri, R., *Electrooxidation of short and long chain perfluorocarboxylic acids using boron doped diamond electrodes*. Chemosphere, 2020. **243**.
- [26] Perez, J. F., et al., *Treatment of real effluents from the pharmaceutical industry: A comparison between Fenton oxidation and conductive-diamond electro-oxidation*. Journal of Environmental Management, 2017. **195**: p. 216–223.
- [27] Rodriguez, J., et al., *Electrochemical oxidation of Acid Yellow 1 using diamond anode*. Journal of Applied Electrochemistry, 2009. **39**(11): p. 2285–2289.
- [28] Biswas, B.; Goel, S., *Electrocoagulation and electrooxidation technologies for pesticide removal from water or wastewater: A review*. Chemosphere, 2022. **302**: p. 11.
- [29] Sanni, I., et al., *Coupling electrocoagulation with electro-oxidation for COD and phosphorus removal from industrial container wash water*. Separation and Purification Technology, 2022. **282**.
- [30] Didar-UI Islam, S. M., *Electrocoagulation (EC) technology for wastewater treatment and pollutants removal*. Sustainable Water Resources Management, 2019. **5**(1): p. 359–380.
- [31] Akhter, F., et al., *Pollutant Removal Efficiency of Electrocoagulation Method from Industrial Wastewater: Comparison with Other Treatment Methods and Key Operational Parameters-a Comparative Study Review*. Water Air and Soil Pollution,

- [32] Emamjomeh, M. M. Sivakumar, M.; *Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes*. Journal of Environmental Management, 2009. 90(5): p. 1663–1679.
- [33] Bhoi, G. P.; Singh, K. S.; Connor, D. A., *Optimization of Phosphorus Recovery using Electrochemical Struvite Precipitation and Comparison with Iron Electrocoagulation System*. Water environment research : a research publication of the Water Environment Federation, 2023: p. e10847–e10847.
- [34] Omwene, P. I. Koby, M., *Treatment of domestic wastewater phosphate by electrocoagulation using Fe and Al electrodes: A comparative study*. Process Safety and Environmental Protection, 2018. 116: p. 34–51.
- [35] Omwene, P. I., Koby, M.; Can, O. T., *Phosphorus removal from domestic wastewater in electrocoagulation reactor using aluminium and iron plate hybrid anodes*. Ecological Engineering, 2018. 123: p. 65–73.

prof. Ing. Blahoslav Maršálek, CSc. (autor pro korespondenci)
Ing. Eliška Maršálková, Ph.D.
RNDr. Štěpán Zezulka, Ph.D.
Ing. Klára Odehnalová, Ph.D.
Botanický ústav AVČR, v.v.i.
oddělení experimentální fykologie a ekotoxikologie
Lidická 25
602 00 Brno
blahoslav.marsalek@ibot.cas.cz
603 872 955

Pasivní odběr a analýza mikroplastů v povrchových vodách

Eva Horáková, Lenka Wimmerová

Abstrakt

Téma mikroplastů je stále aktuální, nejen z pohledu zkoumání vlivu těchto částic na životní prostředí, organismy a lidské buňky. Víme, že ve vodním prostředí se jich běžně nachází mnoho. Problematické je ale jejich vyčíslení a identifikace díky strukturálním změnám povrchu, ke kterým ve vodním prostředí dochází. Významným faktorem je také způsob odběru vzorků v terénu, kde často dochází ke kontaminaci vzorku. Článek je proto zaměřen na vyhodnocení výskytu mikroplastů ve vybraných povrchových vodách s využitím pasivních metod vzorkování. Pro účely odběru vzorků byly vybrány vodní toky Morava, Bečva, Haná, Labe a Jizera. Výskyt mikroplastů byl hodnocen kvantitativní analýzou pomocí optické mikroskopie, a ve vybraných případech byla využita Ramanova spektrometrie k identifikaci nalezených mikroplastových částic. Kvantitativní analýzy byly zjištěny četnosti mikroplastů v rozmezí 0,063–0,590 MPa/m³ povrchové vody. Kvalitativní analýzou byla ve vybraných vodních tocích potvrzena přítomnost PET, PE, celulózy, silikonu, nylonu a PVC.

Klíčová slova

mikroplast – voda povrchová – odběr – pasivní – analýza – kvantitativní – kvalitativní

1. Úvod

Plasty jsou hojně používaným materiálem, který lidé dnes využívají v mnoha odvětvích. Jejich používání nese však řadu rizik pro životní prostředí a plasty v makro-, mikro- a nanorozměrech se díky dlouhé době rozkladu hromadí v přírodě, oceánech [1] i dalších vodních plochách. Od roku 2017 je v Evropské unii otevřeně diskutována nutnost zákazu používání některých syntetických mikročástic plastů v průmyslu. Velká část znečištění mikroplasty vzniká neúmyslně, jako např. v důsledku rozkladu větších kusů plastového odpadu, opotřebení pneumatik a náterů silnic nebo praní syntetických oděvů. Drobné fragmenty syntetických nebo chemicky upravených přírodních polymerů se však také cíleně vyrábějí a používají jako takové nebo se

Electrochemical methods for water treatment and phosphorus removal from small pollution sources (Marsalek, B.; Marsalkova, E.; Zezulka, S.; Odehnalova, K.)

Abstract

This paper deals with the possibilities of electrochemical water treatment methods such as electrocoagulation, electroflotation, electrooxidation and electroporation. Special attention is paid to phosphorus removal by electrocoagulation. It describes the design and use of an electrocoagulation unit which can process up to 10 m³ of water per hour of operation, is DC-powered and has an energy consumption of 400–425 Wh/m³. The current and voltage values during the reaction were 20–55 A and 8–12 V, respectively. In the operating mode used (half the plates, i.e. 10 pcs), the unit produces up to 20 g Al per hour; at a flow rate of 1.2 m³/h it is 16.8 g of Al, at a flow rate of 5 m³/h it is 4 g of Al per cubic meter. Verification of the phosphate phosphorus removal efficiency under operating conditions with natural water of the Morava river and Dobřejovice stream showed an efficiency of 89–98 %. The advantages and limitations of this method and comparison with the standard method of aluminum and iron salts dosing in terms of economic, operational and ecological aspects are discussed in this article.

Key words

phosphorus – electrocoagulation – technology for water treatment

dále přidávají do výrobků. Podle odhadů Evropské environmentální agentury (EEA) se v současné době do životního prostředí ročně dostává více než 42 000 tun takto záměrně přítomných mikroplastů (MPs). Je proto pozitivní, že jejich omezení bylo nedávno přijato Evropskou komisí jako aktualizace přílohy č. XVII nařízení REACH [2].

Dle odborné literatury jsou mikroplasty definovány jako plastové částičky o velikosti menší než 5 mm [3]. Jedná se především o vlákna, filmy, pěny, fólie, pelety, kulaté částice nebo úlomky [4, 5]. Některé vláknité syntetické polymerní částice jsou však delší než 5 mm, ale zároveň kratší než 15 mm (např. částice používané pro vyztužení adhezivních materiálů a betonu). Vzhledem k tomu, že tyto vláknité částice jsou velmi perzistentní [2] a rizikové, byly rovněž omezeny výše uvedeným nařízením REACH. Současně, aby se zabránilo nevhodnému nahrazování omezených mikročástic ve výrobcích ještě menšími polymerními částicemi, a byla zajištěna právní vymahatelnost nařízení, byla do zákazu uvedena také spodní hranice velikosti mikroplastů, tj. 0,1 μm pro částice a 0,3 μm pro vlákna [2].

V obecné rovině lze konstatovat, že nám plastové výrobky v mnoha ohledech usnadňují život. Často jsou lehčí a levnější než jiné materiály. Obavy však vzbuzuje právě fakt, že nepotřebné plastové výrobky často končí pohozené v životním prostředí, špatně se rozkládají a vedou tím sekundárně ke vzniku mikroplastů. Tyto částice či vlákna se pak hromadí v živočišných, včetně ryb a měkkýšů, a následně jsou díky tomu, že člověk stojí na vrcholku potravního řetězce, zkonsumovány i lidmi. Mikroplasty byly v minulosti již nalezeny v mořských, sladkovodních i suchozemských ekosystémech, ale také v různých potravinách (např. mléku) a pitné vodě. I přes jejich současné omezení jejich neustálý koloběh přispívá stále k trvalému znečišťování ekosystémů a potravních řetězců [6].

Výrazným zdrojem mikroplastů v povrchových sladkých vodách jsou zejména vypouštěné průmyslové odpadní vody, ale také emisní spad vláken z ovzduší, intenzivní zemědělství i abraze pneumatik z dopravy. Podstatná část těchto částic se odstraňuje z vody při procesu čištění odpadní vody na běžných čistírnách odpadních vod. Problémem v tomto případě je však fakt, že odstraněné mikroplasty se kumulují v čistírenských kalech, které se po dalším zpracování, stabilizaci a hygienickém zabezpečení velmi často využívají jako hnojivo pro zemědělské půdy. Mikroplasty se tak dostávají do půdy, a následně opět do koloběhu vody a ostatních složek životního prostředí. Z dostupných vědeckých publikací vyplývá (obr. 1), že ve vodním prostředí se tyto nejběžnější vyskytují ve formě mikroplastů polypropylen (PP), polyethylen (PE), polystyren (PS), polyvinylchlorid (PVC) a polyethylentereftalát (PETF) [1, 4].

Mikroplasty navíc mohou být nosiči řady toxických chemických látek [7, 8]. Např. látek, které často sloužily k modifikaci vlastností původních plastů. Mezi nejčastější patří polychlorované bifenylly (PCB), organochlorové pesticidy, polycyklické aromatické uhlovodíky