

VYUŽITÍ MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ K REGENERACI VODÁRENSKÝCH KALŮ

Mgr. Jan Runštuk, Ing. Libuše Benešová, CSc.,

Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta UK v Praze, Benátská 2,
128 01 Praha 2, stukie@seznam.cz, lbenes@natur.cuni.cz

Abstrakt

Možnostem regenerace koagulačních činidel z vodárenských kalů bylo v minulosti věnováno relativně hodně pozornosti. Mnohé výzkumy však narážely na četná úskalí spojená zejména s výskytem balastních látek ve výsledném regenerátu. Cílem předkládané práce je vyvinout metodu, která mj. řeší eliminaci balastních látek, přítomných v regenerátu. Optimalizace metody probíhá nyní v laboratorním měřítku. Na laboratorní výzkum budou navazovat poloproduční zkoušky, které budou také ověřovat koagulační schopnosti získaného regenerátu. Metoda regenerace kovů je založena na využití homogenních a heterogenních iontovýměnných membrán. Z fyzikálního hlediska se jedná o difúzní dialýzu. V dvoukomorové cele oddělené membránou dochází k výměně kationtů vodíku z roztoku kyseliny za kationty kovů z kalu. Tento proces je vysoce selektivní, ale relativně pomalý. V laboratorních podmínkách dosahuje výtěžnost cca 60% železa v regenerátu.

Klíčová slova: regenerace, vodárenský kal, iontovýměnné membrány

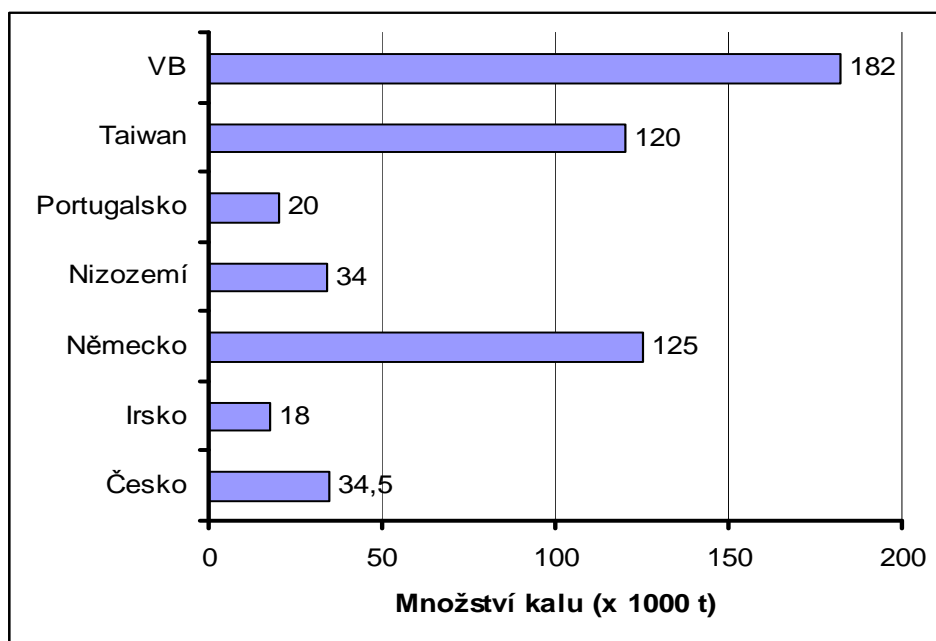
Úvod

Moderní společnost si žádá dostatečné množství kvalitní pitné vody, jejíž výroba má za následek i tvorbu vedlejších produktů. Se stoupajícími požadavky na kvalitu pitné vody rostou jak náklady na její úpravu, tak i množství produkováných odpadů, resp. kalů. Složení kalu je závislé na mnoha faktorech a technologiích úpravy. Nejčastěji používaná technologie kyselého čiření vody má však za následek produkci nejproblematictějšího a také i nejobjemnějšího kalu. V Evropě se každý rok vyprodukuje několik miliónů tun tohoto kalu a jeho množství bude dále stoupat. Se zvyšujícím se množstvím kalu rostou i náklady na jeho odstraňování. V České republice bylo v roce 2006 dle ČSÚ vyprodukováno 34 500 tun kalu z čiření vody. Z toho bylo 4 800 tun nějakým způsobem využito, 2 800 tun odstraněno, 1 000 tun skládkováno a 27 000 tun připadlo na ostatní způsoby nakládání (ČSÚ, 2006). Na obrázku 1 je přehled vybraných zemí s jejich roční produkcí vodárenského kalu.

Hlavní složkou vodárenského kalu jsou hydratované oxidy hliníku a železa, které pocházejí z použitého koagulantu. Další kovy jsou primárně obsaženy v surové vodě. Jde především o těžké kovy, ale jejich malé koncentrace je činí v porovnání s kovy z koagulantů méně významnými. Dalšími složkami jsou uhličitán vápenatý nebo hořečnatý z vápna, které se dává během úpravy vody, a také nečistoty ze surové vody (jílovité aj. anorganické látky, huminové látky, ligninsulfonové látky, bakterie, viry a částice bio- a abiosestonu) a také drobná zrna filtračního písku či aktivního uhlí, která se vyplavují při praní filtrů s příslušnou náplní. Ovšem hlavní součástí kalu je voda chemicky shodná s upravenou vodou: tvoří asi 98% objemu surového kalu.

Teoretický přehled

Vlastní zneškodňování kalu obvykle předchází odvodnění a tím se docílí zjednodušení další manipulace. První stupeň odvodňování je z praktického hlediska jednoduchý proces: jde o usazovací nádrže, kde dochází k sedimentaci kalu pomocí gravitačního pole Země. Před další fází odvodňování je nutné kal dále fyzikálními nebo chemickými prostředky předupravit. Poté je kal již odvodňován přirozenou cestou v kalových lagunách či polích nebo strojními způsoby na různých typech odstředivek, kalolisů atp.



Obrázek 1: Produkce sušiny vodárenského kalu vy vybraných zemích (1,2,3,4,6,8)

Mezi klasické postupy konečného odstranění vodárenského kalu patří vypouštění kalu do kanalizace (se všemi svými klady i zápory, případně do vodního toku a skládkování).

Výše zmíněné postupy víceméně mrhají recyklovatelným produktem s relativně velkým ekonomickým potenciálem pro znovuvyužití. Se vzrůstajícím množstvím vodárenského kalu a většími tlaky jak ekonomickými, tak legislativními, které směřují k minimalizaci vznikajících odpadů a jejich maximálnímu využití, bude kladen větší důraz na nové progresivní metody.

Metody vedoucí k využití vodárenského kalu jako sekundárního produktu se dají rozdělit do několika skupin. Mezi ně patří využití koagulačních vlastností kalu, využití ve stavebnictví a v zemědělství a ostatní metody. Předkládaná práce je zaměřena na první skupinu. Účelem práce je pomocí dvoukomorové cely oddělené iontově selektivní membránou získat zpět část koagulačního činidla v podobě železitých případně hlinitých kationtů.

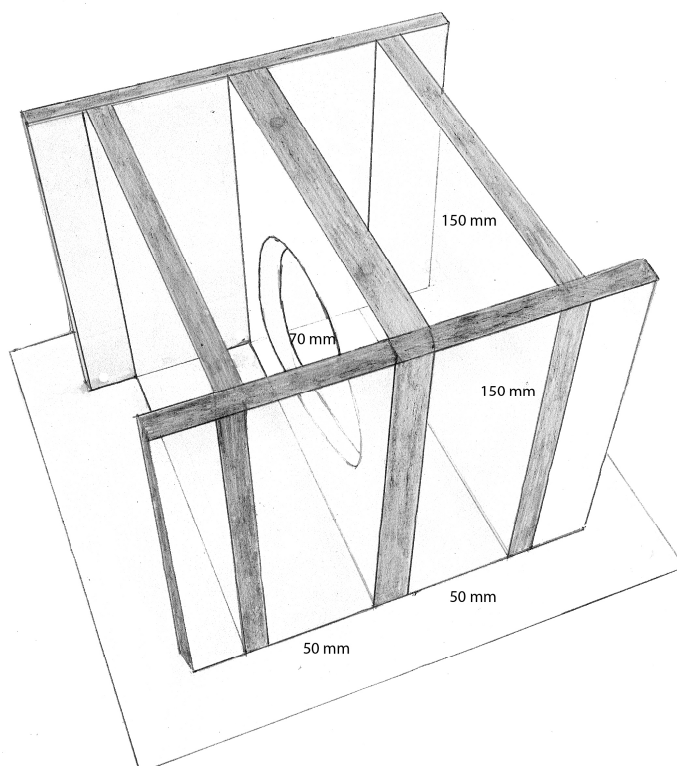
Konkrétně se jedná o využití difúzní dialýzy nebo též Donnan dialýsis (5). Difúzní dialýza se rozvojem a poklesem cen iontovýměnných membrán stává prospěšnou separační technikou při obohacování, regeneraci a separaci iontů kovů. Při difúzní

dialýze přecházejí ionty skrz iontovýmennou membránu na základě Donnanovy membránové rovnováhy. Hnací silou procesu je rozdíl chemických potenciálů jednotlivých látek a iontů na obou stranách membrány. Vlivem elektrostatických sil jsou však souhlasně nabitě iontu roztoku membránou zadržovány, zatímco opačně nabitě membránou snadno procházejí (kation-výmenná membrána zadržuje anionty a propouští kationty a naopak). Separční schopnost iontově výměnných membrán vůči kationtům nebo aniontům je poměrně vysoká, výjimku tvoří vodíkové ionty vyznačující se velkou pohyblivostí.

Nespornou výhodou difúzní dialýzy je její nízká energetická náročnost při jejím provozu jako důsledek skutečnosti, že k separaci dochází beze změny skupenství a za běžných tlaků. Veškerá dodaná energie se spotřebovává pouze na dopravu kapalin do dialyzačního zařízení. Ve srovnání s ostatními membránovými separacemi je však difúzní dialýza v průmyslové praxi méně rozšířena a vzhledem k difúznímu charakteru je pak samotný proces podstatně pomalejší (5,7,10).

Metodika

Základním vybavením experimentu je dvoukomorová cela z plexiskla zobrazená na obrázku 2. Objem obou komor je 1 litr, kruhový prostor pro membránu má průměr 69 mm. Při experimentech jako zdroj H^+ iontů je používána 1M HCl. V první fázi pokusů byl používán cca 0,1 M roztok chloridu železitého. V druhé fázi železitý kal z kyselého čiření z úpravní Praha – Podolí. V dalších fázích bude ověřována selektivita procesu na katech se zvýšenou koncentrací kovů a dalších balastních látek (např. kal z ÚV Poděbrady).



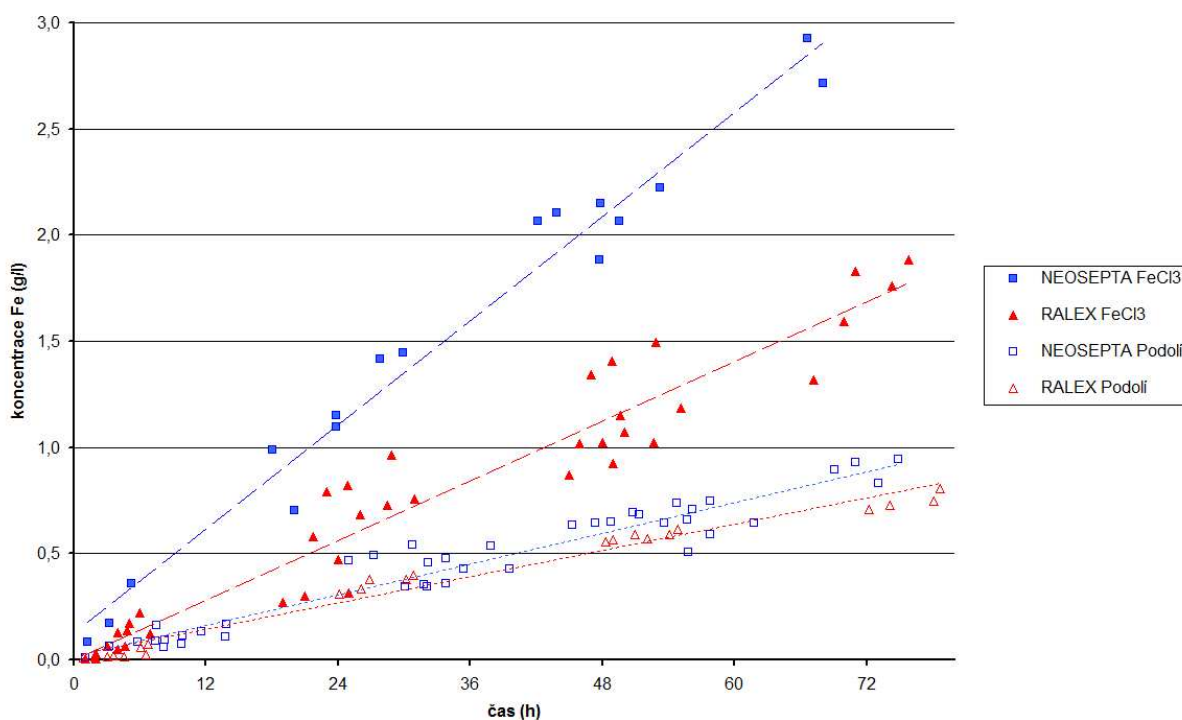
Obrázek 2. Nákres dvoukomorové cely

Použité membrány jsou dvou typů. Membrána heterogenní RALEX® CM(H) PES (MEGA, a.s.) a homogenní membrána NEOSEPTA CMX (ASTOM Corporation). Použité membrány se liší hlavně přítomností armující textilie (PES) v heterogenní membráně RALEX, která předurčuje vyšší mechanickou pevnost oproti homogenním membránám. Mezi nevýhody heterogenní membrány patří větší tloušťka (0,7 mm oproti 0,17 mm v zbotnalém stavu) a s tím spojený větší odpor. Oproti homogenním jsou heterogenní membrány řádově levnější.

Při experimentu je levá komora cely naplněna 1 l kyseliny a pravá 1 l roztoku či mírně okyseleného kalu. Komory jsou propojeny příslušnou membránou. Část s kalem je promíchávána hřídelovým míchadlem. V časových intervalech je odebráno z levé komory malé množství vzorku pro stanovení obsahu železa případně hliníku. Na konci experimentu zpravidla po 3-4 dnech je odebrán vzorek i z pravé a také změřeno konečné pH.

Výsledky

V první fázi experimentu byly porovnávány schopnosti membrán převodu v nejméně komplikovaném prostředí. Jednalo se o výměnu iontů mezi 1M roztokem kyseliny chlorovodíkové a cca 0,1M roztokem chloridu železitého. Každý jednotlivý pokus trval 4 - 8 dní. V prvních 3 - 4 dnech byl nárůst koncentrace kationtů železa v komoře s kyselinou lineární. Poté systém postupně dospíval k rovnováze.



Obrázek 3. Nárůst koncentrace železa v regenerátu v závislosti na čase
 (NEOSEPTA – homogenní membrána, RALEX – heterogenní membrána,
 FeCl3 – 0,1M roztok FeCl₃, Podolí – kal z ÚV Podolí)

Z dosažených výsledků je nejvíce zřejmý rozdíl mezi membránami v rychlosti převodu železitých iontů. Tento rozdíl plyne už ze samé struktury membrán: heterogenní membrány se vyznačují větší tloušťkou a přítomností zpevňujících textilií, které znesnadňují průchod iontů. Při přepočtu na 1 m² procházelo homogenní membránou 10,9 g iontů železa za hodinu, u heterogenní 6,2 g/h. Výtěžnost kationtů železa u homogenní membrány byla až 75 % u heterogenní 45 %. Těchto hodnot bylo dosaženo až po cca 8 dnech. Ve vrcholu lineárního nárůstu, tedy po 3 - 4 dnech, byla výtěžnost cca 45 % u homogenní a cca 30 % u heterogenní membrány. Na obrázku 3 je porovnání lineárního nárůstu koncentrací železa v regenerátu pro obě membrány a také pro obě uskutečněné série pokusů.

V druhé fázi experimentu probíhalo porovnání membrán při použití kalu z ÚV Podolí. Jedná se o silně zvodnělý (0,5% sušiny) železitý kal ze dna čířičů. Při pokusech byl kal používán lehce okyselený 1M HCl pro rychlejší aktivaci vázaných kationtů železa. Další postup byl shodný z předcházející fázi.

Z výsledků je patrný minimální rozdíl mezi membránami. Použitím hodnot z regrese a při přepočtu plochy membrány na m², dochází k převodu cca 3,2 g Fe za hodinu u homogenní a cca 2,4 g Fe za hodinu u heterogenní membrány. Tento rozdíl však není průkazný na 5%ní hladině významnosti.

Hodnoty dalších kovů, zvláště těžkých, nebyly sledovány pro jejich minimální zastoupení v surové Vltavské vodě.

Závěr

Z prvních získaných dat nelze činit zásadní závěry. Výzkum však již přinesl překvapivé zjištění ohledně rozdílu mezi membránami. Oproti publikovaným výsledkům podobných prací (9) a výsledkům první série pokusů druhá série odhalila minimální a statisticky neprokazatelný rozdíl mezi membránami při převodu železa z vodárenského kalu z ÚV Podolí. Zda je tento jev způsoben obsahem organických látek v kalu nebo je to obdobné i u jiných druhů kalů se pokusí odhalit další série pokusů s vodárenským kalem z ÚV Poděbrady. Tento kal vznikající především při odmanganování a odželezňování podzemní vody je zatížen vysokým obsahem manganu.

Získaný regenerát jak z kalu z ÚV Podolí, tak i z kalu z ÚV Poděbrady (případně z dalších ÚV) bude dále porovnán v poloprovozních podmínkách s komerčně dostupnými koagulanty. Krom toho bude stanoven obsah těžkých kovů, organických látek a dalších balastních látek v regenerátu. Tyto hodnoty budou porovnány s rozbory použitých kalů.

Použitá technika neřeší otázku vznikajícího kalu úplně, pouze získává zpět část použitého koagulantu. Po každém pokusu též zůstává zhruba stejný objem kalu ochuzený o kationty železa (případně hliníku), ale obohacený o ekvivalentní množství vodíkových kationtů. Tyto kationty snižují původní pH z hodnoty cca 4,5 až k hodnotám blízkým 1. Tento dalo by se říci nebezpečný odpad představuje jedno z největších úskalí použité techniky. V případě zavedení do praxe by se tento problém dal elegantně vyřešit smícháním s odpadem z vápenného hospodářství.

Největším problémem však je časová náročnost samotné dialýzy. Částečným řešením by zajisté byla optimalizace plochy membrán, ale pomalost tohoto procesu předurčuje využití membránových technik spíše do menších úpraven, které mají též problémy s obsahem těžkých kovů.

Po ekonomické stránce je řešení snadné. Z důvodu minimálně řádového cenového rozdílu mluvícího v neprospěch homogenních membrán je jejich užití v tomto procesu neopodstatněné. Je otázkou zdali užití „levnějších“ heterogenních membrán se osvědčí v běžných provozních podmínkách.

Účelem článku je seznámit odbornou veřejnost s postupy, vedoucími k využití jednoho z nejproblematičtějších odpadů. Do dnešní doby není zcela uspokojivě vyřešena otázka nakládání s vodárenským kalem z kyselého čiření. Metoda membránové difúzní dialýzy by mohla být jednou z cest, jak zhodnotit odpad a využít ho jako druhotnou surovinu.

Poděkování:

Autoři článku děkují firmě Mega a.s. a doc. Ing. Zdeňku Palatému, CSc. z Univerzity Pardubice, za poskytnutí vzorků membrán a za pomoc při realizaci výzkumu.

Literatura

1. BABATUNDE, A.O.; ZHAO, Y.Q.; Constructive approaches toward water treatment works sludge management: An international review of beneficial reuses. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **2007**, 37, 129-164.
2. CARVALHO, M.; ANTAS, A.; Drinking water sludge as a resource. *Proceedings of IWA Specialised Conference on Management of Residues Emanating From Water and Wastewater Treatment*, **2005**, Johannesburg, South Africa.
3. ČSÚ.; Produkce, využití a odstranění odpadů v České republice v roce 2006. *Tab. 9 Produkce odpadů dle druhu odpadu (v kg)*, **2007**.
4. DHARMAPPA, H.B.; HASIA, A.; HAGARE, P.; Water treatment plant residuals management. *Water Science and Technology*, **1997**, 35 (8), 647-680.
5. DONNAN, F.G.; The theory of membrane equilibria. *Chemical Review*, **1924**, 1, 73-90.
6. GOLDBOLD, P., et al.; The potential reuse of water utility products as secondary commercial materials. *WRC technical report series*, **2003**, No UC 6081, project contract no.12420-0, Foundation for Water Research, UK.
7. PALATÝ, Z., ŽÁKOVÁ, A.; Difúzní dialýza. *CHEMagazín*, **2002**, 12(4), 8-9.
8. PAN, J.R.; HUANG, C.; LIN, S.; Reuse of fresh water sludge in cement making. *Water Science and Technology*, **2004**, 50 (9), 183-188.
9. PRAKASH, P.; SENGUPTA, A.K.; Selective coagulant recovery from water treatment plant residuals using donnan membrane process. *Environmental Science & Technology*, **2003**, 37 (19), 4468-4474.
10. PYRZYNSKA, K.; Review: Preconcentration and recovery of metal ions by donnan dialysis. *Microchimica Acta*, **2006**, 153, 117-126.