



NÁVRH NOVÉ TECHNOLOGIE ČOV V KERAMICKÉM ZÁVODĚ

JIŘÍ JIŘIČKA - RADMILA KUČEROVÁ

PROPOSAL OF A NEW WASTEWATER TREATMENT PLANT TECHNOLOGY IN CERAMIC PLANT

ABSTRAKT

Tento článek se zabývá technologií čištění odpadních vod v keramickém závodě. Odpadní vody vtékají do čistírny odpadních vod a obsahují částice nerozpuštěných jílových materiálů, sádry, vodního skla, částice brusiva a dále i oxidy železa. V současnosti odpadní technologická voda po průchodu čistírnou odpadních vod nemá takové kvalitativní vlastnosti, které jí zajišťují opětovné využití ve výrobě. Vodu lze vypustit do vodního toku.

Technologie reverzní osmózy byla laboratorně testována na odebraném vzorku odpadní vody. Výzkumem bylo prokázáno, že tato technologie dokáže vyčistit odpadní vodu z keramického závodu, hodnoty vody po vyčištění mají kvalitativní hodnoty, které vyčištěnou vodu předurčují k opětovnému využití pro výrobu keramiky. Tato skutečnost významným způsobem přispěje ke snížení výrobních nákladů na výrobu sanitární keramiky. Dále je možné konstatovat, že environmentální dopady plynoucí z výroby keramiky této společnosti jsou šetrné pro vodní zdroje, což má pro tuto lázeňskou oblast v Teplicích velký význam.

Klíčová slova: Čištění průmyslových odpadních vod, keramický průmysl, membrány, permeát, reverzní osmóza.

ABSTRACT

This article deals with the wastewater treatment technology of a ceramics factory. Waste water flows into the wastewater treatment plant and contains suspended particles of clay materials, plaster, water glass, abrasive particles and oxides of iron. Currently, the wasteprocess water, after passing through the wastewater treatment plant, does not have qualitative characteristics which allow for reuse in production. However, the water can be released back into the watercourse.

Effluent samples from the factory were used to test reverse osmosis technology in the laboratory. This research has shown that this technology can clean waste water from a ceramic factory. The cleaned water has properties that predispose it for re-use in the production of ceramics. This fact will reduce the production costs of sanitary ceramics. It is also possible to state that environmental impacts which arise from the production of ceramics by this company do not have a dangerous impact for water sources, which is of great importance for the spa area of Teplice, too.

Key words: Treatment of industrial wastewater, The ceramic industry, Membranes, The permeate, Reverse osmosis.

Úvod

Tento článek řeší problematiku modernizace technologie ČOV v keramické nadnárodní společnosti v Ústeckém kraji. Zmapováním procesů a výzkumem byly zjištěny postupy, mechanismy a skutečnosti, které jsou výše uvedenou společností využívány při čištění průmyslových odpadních vod. Odpadní průmyslovou vodu lze považovat za odpad, kterému lze úpravnickými procesy a metodami navrátit požadované fyzikálně chemické vlastnosti, které zaručí další opětovné využívání ve výrobě. Pro návrh technologie na zpracování odpadní průmyslové vody byla vybrána odpadní voda z čistírny odpadních vod v této společnosti. Do čistírny odpadních vod vtéká znečištěná voda, která obsahuje částice nerozpuštěných jílových materiálů, sádry, vodního skla, částice brusiva a dále i oxidy železa. V současnosti odpadní technologická voda po průchodu čistírnou odpadních vod nemá takové kvalitativní vlastnosti, které jí zajišťují opětovné využití ve výrobě, vodu ale lze vypustit do vodního toku říčky Bystřice.

Vzorky odpadní průmyslové vody byly odebrány před vstupem a na výstupu čistírny odpadních vod společnosti. Laboratorní testy a rozborů byly prováděny v laboratořích společnosti Povodí Ohře, státní podnik v Teplicích a Zdravotní Ústav v Ústí nad Labem. Tyto laboratoře mají akreditaci ČIA platnou na dobu neurčitou. Dále byly provedeny další laboratorní experimenty v laboratořích VŠCHT Praha, které ověřily v laboratorních podmínkách hypotézy pro návrhy a realizaci v praxi.

Na základě reálných možností a potřeb této společnosti, dále i výzkumných možností, byly stanoveny pro naplnění vědecké hodnoty následující cíle:

- návrh funkční technologie na zkvalitnění úpravy vyčištěné odpadní vody dle rozborů vyčištěné vody,
- návrh technologie čištění odpadních průmyslových vod s využitím procesu reverzní osmózy pro stávající modernizaci ČOV ve společnosti,
- návrh využití vody pro potřeby společnosti po procesu čištění,
- naplnění legislativních požadavků plynoucích z platné legislativy:



- Nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, dále o náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech,
- Zákon č. 254/2001 Sb., zákon o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon) týkající se odpadních vod.

Současný způsob využití průmyslové vody ve společnosti

Jak bylo zmíněno v úvodu, tato nadnárodní společnost se zabývá výrobou sanitární keramiky. Voda je nepostradatelnou surovinou pro její výrobu. Výroba keramiky je závislá na kvalitní vodě, proto je pro potřeby výroby využívána upravená voda z rozvodu pitné vody. Tato voda se používá v procesech úpravy vstupních surovin, v procesu přípravy vstupních surovin a dále i v procesu výroby keramiky, do doby výpalu v peci, následně je voda používána i na chlazení vypálených výrobků. Voda je rovněž využívána pro další běžné potřeby chodu společnosti, a to zejména pro hygienu zaměstnanců, jejich stravování, úklid všech prostor atd.

Ve společnosti je rozvedena kanalizace pro splaškové vody, srážkové vody a technologickou vodu s obsahem nečistot z výroby keramiky. Jedná se především o vodní sklo, částice brusiva, nerozpuštěné jílové materiály a dále i oxidy železa. Splašková voda je svedena do jednoho centrálního bodu, který je napojen na kanalizaci splaškové vody města Teplice. Na tuto kanalizaci jsou napojeny sociální zařízení, centrální sprchy a umývárny, dále závodní jídelna a kantýna. Tyto vody „*jsou dobře biologicky čistitelné*“ [1]. Srážková voda je svedena samostatnou kanalizací z jednotlivých objektů a ploch do koryta říčky Bystřice, která protéká kolem areálu společnosti v Teplicích. Tato voda je nekontaminovaná znečišťujícími látkami. Kontaminované srážkové vody se ve společnosti nevyskytují. Srážková voda se ve společnosti dále nevyužívá. Technologickou znečištěnou vodu lze zařadit do vod průmyslových, je svedena samostatnou kanalizací do čistírny odpadních vod společnosti, kde následně probíhá proces čištění. Poté je upravená a vyčištěná voda vypouštěna do koryta říčky Bystřice, která protéká v těsné blízkosti společnosti. Dle nařízení vodoprávního úřadu musí voda splňovat před vypuštěním do vodního toku kvalitativní kritéria, která jsou pravidelně kontrolována odběrem vzorků vypouštěné vody s následným laboratorním rozбором odebraného vzorku.

Znečišťující látky v průmyslové vodě společnosti

Pro potřeby posouzení znečištění průmyslových vod ve společnosti byly odebrány a zpracovány níže uvedené vzorky. V roce 2012 bylo periodicky odebráno a vyhodnoceno 12 vzorků (perioda odběru: 1x měsíčně) na výstupu ČOV této společnosti. V prosinci roku 2012 byl dále proveden kontrolní odběr a rozbor průmyslové vody na vstupu do ČOV. Veškeré odběry byly prováděny v souladu s ČSN ISO 5667-10 a ČSN EN ISO 5667-1. Vzorky průmyslové vody na výstupu z ČOV byly odebrány automatickým odběrovým zařízením „Morava“, vzorek ze vstupu ČOV byl odebrán ručně.

Odběry vzorků byly odebrány společnostmi Povodí Ohře, státní podnik a Zdravotní Ústav v Ústí nad Labem. Tím, že se jedná o akreditované laboratoře, jsou vzorky a výsledné hodnoty znečištění průmyslové vody považovány za relevantní. Nejistota byla stanovena jako kombinovaná s konkrétním koeficientem rozšíření pro každý parametr, což odpovídá dané hladině spolehlivosti. V průmyslových odpadních vodách byly sledovány tyto ukazatele: adsorbované organicky vázané halogeny, chemická spotřeba kyslíku dichromanem, biologická spotřeba kyslíku (BSK), pH, rozpuštěné látky při 105 °C, nerozpuštěné látky sušené při 105 °C, nepolární extrahované látky.

Porovnáním sledovaných parametrů průmyslové vody, jednotlivých hodnot obsažených látek v průmyslové vodě na vstupu a výstupu ČOV, lze posoudit účinnost technologie ČOV. V rámci realizace tohoto výzkumu byly stanoveny i další látky, které byly zmapovány, popsány a posouzeny s ohledem na naplnění cílů, které povedou k úspěšnému řešení výzkumu.

Čistírna odpadních vod společnosti

Čistírna odpadních vod ve společnosti byla instalována v roce 1995. Svou konstrukcí odpovídá mechanicko-chemické čistírně odpadních vod, která má vlastní řízení a obsluhu. Čistící účinek je závislý na správné a přesné obsluze. Pokud je obsluha zařízení v souladu s pokyny výrobce, lze od zařízení očekávat vysoký čistící účinek. Průmyslové odpadní vody z jednotlivých výrobních linek jsou svedeny kanalizací do dvou betonových jímek, každá má cca 50 m³. Veškeré shromážděné vody jsou míchány tlakovým vzduchem. Z obou jímek je znečištěná voda čerpána kalovým čerpadlem přes průtokoměr a směšovač do usazovací nádrže. Před vstupem do usazovací nádrže je do vody dávkován flokulant, který vyvlokuje látky rozptýlené ve vodě. Samotné oddělení flokul je provedeno gravitačně v dosazovací nádrži. Předčištěná voda přetéká přes hranu dosazovací nádrže a hromadí se v jínce předčištěné vody, která je pod úrovní podlahy. Vyflokulovaný kal se usazuje u dna dosazovací nádrže. Vřetenové čerpadlo připojené k této nádrži dopravuje vyflokulovaný kal do nádrže zásobní. Zde se kal shromažďuje před přepravou do lisovací komory komorového lisu. Po naplnění je obsah dopraven tlakovým membránovým čerpadlem do komorového lisu, kde dochází k oddělení vody od kalu. Získaný filtrát – odpadní voda - je vrácen zpět do technologie. Odvodněný kal je výsypkou dopraven do kontejneru, který je následně odvezen k odběrateli. Předčištěné odpadní vody prochází dále pískovou filtrací. Vypouštěné odpadní vody jsou měřeny v měrném objektu v Paršallově žlabu [2].

Množství vody zpracované v ČOV společnosti

Jak bylo popsáno úvodem, voda je na výrobu keramiky odebírána z rozvodu pitné vody. Množství vody, které je kanalizací svedeno na vstup ČOV, není celkovým množstvím vody využité ve společnosti. Část vody je po využití odvedena kanalizací splaškových vod do kanalizace města Teplice, další část se vypaří v jednotlivých procesech výroby. Pro základní přehled o množství zpracovaných odpadních průmyslových vod jsou zde hodnoty spotřeby vyčištěné vody za rok 2011 a 2012. V roce 2011 bylo zpracováno a vypuštěno z ČOV do řeky Bystřice 65 760 m³ vyčištěné vody, v roce 2012 pouze 60 900 m³ vyčištěné vody.

Množství znečišťujících látek obsažených v průmyslové odpadní vodě

Množství znečišťujících látek obsažených v průmyslové odpadní vodě bylo vyhodnoceno, a to na základě provedených odběrů průmyslové vody na vstupu do ČOV a zároveň i na výstupu ČOV. Dne 17. 4. 2013 byly odebrány vzorky průmyslové vody akreditovanou laboratoří Povodí Ohře, č. vzorků jsou 1786/13 a 1787/13, dále Zdravotním ústavem v Ústí nad Labem dne 28. 5. 2013, a to vzorky č. 6195/2013 a 6196/2013. Ze vzájemného porovnání vyplývá, že vzorky odebrané laboratoří Povodí Ohře obsahují jiné ukazatele než vzorky odebrané laboratoří Zdravotního ústavu v Ústí nad Labem. Vzorky odebrané Povodím Ohře sledují v odebraných vodách Fe, Mn, SiO₂, AOX, amonné ionty, dusičnany, dusitany, chloridy, CHSK_{Cr}, elektrickou vodivost, Mg-dopocetm, nerozpuštěné látky (105 °C), pH, sírany, BSK₅, rozpuštěné látky (105 °C), křemičitan a NEL. Zdravotní ústav sledoval více ukazatelů. Jedná se o Al, Fe, Mn, SiO₂, AOX, chloridy, CHSK_{Cr}, nerozpuštěné látky (105 °C), pH, sírany a Ca. Důvodem této skutečnosti je, že vzorky odebrané Zdravotním ústavem byly navrženy tak, aby se množstvím sledovaných ukazatelů co nejvíce přiblížily k vodě pitné.

Z porovnání dvojice vzorků je patrné, že hodnoty jednotlivých ukazatelů znečištění po průchodu ČOV jsou menší. Nárůst hodnot lze sledovat u Mn (z 0,73 na 1,14 mg/l), chloridů (z 11 na 45 mg/l), síranů (ze 110 na 420 mg/l), BSK₅ (z 8,4 na 33 mg/l) a u rozpuštěných látek při 105 °C (z 800 na 815 mg/l). Na základě zvýšených hodnot Mn lze očekávat, že Mn doprovází Fe, vody tedy obsahují Fe. Zvýšená koncentrace chloridů je pravděpodobně důsledkem používání chloridů, které se používají jako koagulanty při regeneraci glazury [3]. Výskyt síranů dále naznačuje, že průmyslová odpadní voda obsahuje anorganické sloučeniny. Zvýšený obsah BSK může napovědět, že je voda znečištěná nebo že došlo ke zvýšenému kyslíkovému režimu vod. Rozpuštěné látky v průmyslové vodě patří mezi základní ukazatele chemického složení vod. Tento ukazatel popisuje rozpuštěné anorganické soli (RAS) [4].

Porovnání kontrolních vzorků před analýzou v laboratoři

Před zahájením analýz v laboratoři byly vyhodnoceny vzorky odebrané na vstupu a výstupu ČOV, které odebral Zdravotní ústav v Ústí nad Labem. Jedná se o vzorky č. 9 321 a 9 322 ze dne 23. 7. 2013 a dále o vzorky č. 10 923 a 10 924 ze dne 13. 8. 2013. Odebrané vzorky potvrdily, že sledované ukazatele mají odlišné hodnoty a nejsou vždy stejné. Rozdílné hodnoty ukazatelů jsou ovlivňovány kapacitou výroby a složením jednotlivých výrobních surovin v konkrétním výrobním dnu a čase. Cílem sledování ukazatelů znečištění vody je vybrat nejvhodnější membránový proces, který bude plně funkční při kolísání ukazatelů znečištěné vody. V tomto případě se jedná o vody s vyšším obsahem železa, manganu, hliníku a křemíku. Obecně je tento typ průmyslových odpadních vod pomocí membránové separace zpracovatelný, nicméně vyšší obsahy výše zmíněných prvků mohou způsobovat provozní obtíže.

Experimentální část

Průmyslové vody v keramickém závodě jsou v současné době upravovány chemicko-mechanickým způsobem (flotace a flokulace). V současnosti společnost na daném zařízení nevyužívá k dočištění pískovou filtraci, která je mimo provoz. I tak vyčištěná voda splňuje požadavky, které jsou stanoveny pro vypouštění vod do řeky Bystřice. Na základě této skutečnosti lze konstatovat, že je vhodné, ale s ohledem na proaktivní přístup k ochraně životního prostředí i nutné, uvažovat o modernizaci technologie ČOV, než o možné investici do nové pískové filtrace. Vody upravované v zařízení na čištění vod společností jsou vody s obsahem železa, manganu, hliníku a křemíku. Obecně je tento typ znečištěných vod pomocí membránové separace zpracovatelný, nicméně vyšší obsahy výše zmíněných prvků mohou způsobovat provozní obtíže. Výše uvedené tvrzení bylo zjištěno osobním monitoringem zařízení ve společnosti.

Obecně lze konstatovat, že odpadní vody lze upravovat procesy, které se využívají k oddělení jednotlivých složek membrány. Na podporu procesu čištění využívají osmotický tlak nebo tlak vytvořený záměrně v samostatných zařízeních – kompresorech. Takový proces se nazývá „Tlakový membránový proces“, který lze chápat jako proces, schopný dělit kapalinu pomocí polopropustné membrány na dva proudy – koncentrát a permeát. Koncentrát je část upravované odpadní vody obsahující složky, které neprošly membránou, tedy koncentrace koncentrátu je v zahuštěném stavu. Permeát obsahuje pouze složky, které membránou prošly, a jedná se tedy o část čištěných průmyslových vod ochuzených o velkou většinu původně přítomných složek, které byly záměrně odstraněny. Hnací silou procesu je v našem případě tlakový gradient. Tlakové membránové procesy jsou dále rozdělovány podle použitých membrán, resp. podle použitého pracovního tlaku. Vzhledem k požadavku na kvalitu přečištěné vody lze pro výše uvedené účely uvažovat reverzní osmózu a nanofiltraci.

Pro samotné provedení experimentu byly navrženy tři typy membrán: Filmtec SW30 (Reverzní osmotická membrána s maximální mírou separace), Filmtec BW30 (Reverzní osmotická membrána se střední mírou separace), Filmtec NF90 (Nanofiltrací membrána). Pro každý typ membrány byl proveden jeden vsádkový experiment, během kterého byl vzorek postupně zahušťován. Experiment byl ukončen při dosažení požadovaného zahuštění (obvykle 80 až 90 %). V průběhu

experimentu byly online zaznamenávány hodnoty pracovního tlaku, kvality jednotlivých proudů apod. Tyto veličiny ukazují mimo jiné míru negativních vlivů zpracovávaných vzorků na materiál membrány (zanášení, blokace, případně degradace membránového povrchu). V průběhu experimentu byly dále odebrány následující vzorky: vstup, koncentrát, směsný permeát, a 2x okamžitý permeát (vzorek „vstup“ stanovován pouze 1x pro všechny experimenty). Celkem tedy bylo odebráno 13 vzorků. Ve všech vzorcích byly stanoveny následující parametry: pH, vodivost, CHSK_{Cr} , TOC, TIC, SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , Mg, Na, Ca, K, B, Al, Mn, Fe, Si.

Takto koncipovaný soubor experimentů poskytl informace o obecné technologické vhodnosti membránových separačních procesů pro zpracování výše zmíněných vod a výsledky chemických rozborů poukázaly na kvalitu permeátu pro jednotlivé membrány. Pro výše popsany soubor experimentů bylo třeba zhruba 150 litrů vzorku průmyslové odpadní vody z keramického závodu

Laboratorní experimenty

Cílem laboratorních testů bylo ověřit použití technologie reverzní osmózy a nanofiltrace pro čištění odpadní vody z keramického závodu.

Vstupní komponenty pro modelovou výrobu

Pro realizaci experimentů byla použita membránová separační jednotka LAB S2540. Zařízení bylo navrženo v Ústavu chemie ochrany prostředí VŠCHT na základě předchozích zkušeností s provozováním starších zařízení od dánského výrobce Alfa Laval. Zařízení je určeno pro práci ve vsádkovém režimu, který je realizován postupným odebíráním produkovaného permeátu ze systému. Tím je vstupní vzorek postupně zahušťován, čímž je dosaženo požadovaného koncentračního faktoru.

Zařízení se skládá ze zásobní nádrže na 50 litrů, pístmembránového čerpadla Wanner G10XK s motorem Siemens 1LA7. Požadovaný průtok vstupní vody je nastavován pomocí frekvenčního měniče čerpadla. Během experimentů byla frekvence čerpadla nastavena na 40 Hz, což odpovídá průtoku 13,5 l/min. Zařízení je konstruováno pro použití spirálně vinutých modulů komerčního rozměru 2 540 (tedy průměr 2,5', délka 40'). Při jednotlivých experimentech bylo zařízení postupně osazeno třemi různými membránovými moduly (BW30 – 2 540, SW30 – 2 540 a NF – 2 540) od firmy Filmtec, plocha membrány v modulu je 2,6 m². Dle údajů výrobce mohou membrány pracovat v širokém rozmezí pH 2–11 (BW30 a SW30), pH 3–10 (NF) a tlaku 41 bar (BW30, NF) až 69 bar (SW30). Požadovaný pracovní tlak se nastavuje manuálně regulací ventilu. Hodnoty pracovních tlaků lze odečítat ze dvou analogových tlakoměrů umístěných před a za membránovým modulem. Rozdíl tlaků na obou tlakoměrech umožňuje zjistit aktuální tlakovou ztrátu membránového modulu. Zařízení je vybaveno, pro případ poruchy nebo chyby obsluhy, bezpečnostním ventilem, který neumožní překročení předem nastaveného tlaku, a tím zabraňuje poškození zařízení. Zařízení je opatřeno tepelným výměníkem typu kapalina – kapalina, umožňujícím regulovat teplotu vstupního roztoku. Součástí zařízení je 50 litrová nerezová nádoba, která slouží jako zásobní nádrž pro vstupní roztok.

Součástí jednotky LAB S2540 jsou měřicí cely, v nichž jsou umístěny sondy pro měření pH a konduktivity vstupního roztoku, koncentráta a permeátu. Armatura výstupní permeátové části je osazena průtokoměrem. Všechny tyto senzory jsou propojeny pomocí odpovídajících snímacích jednotek a převaděčů přímo s počítačem, kam jsou veškeré měřené hodnoty kontinuálně zapisovány v libovolně volitelných časových intervalech. Během experimentů byla data odečítána v intervalech jedné minuty.

Popis vlastních experimentů

Celkem byly provedeny tři separační testy, označené jako RUN1; RUN2 a RUN3. Všechny experimenty probíhaly ve vsádkovém režimu, objem vstupu byl vždy 40 litrů. Všechny testy probíhaly při konstantní teplotě 20 °C. Vstupní roztok byl konstantním průtokem 13,5 l/min cirkulován přes spirálně vinutý modul. Permeát byl kontinuálně odváděn ze systému, čímž docházelo k postupnému zakoncentrování vstupního roztoku. Pracovní tlak byl při každém experimentu nastaven na různou hodnotu, podle typu použité membrány (BW30 – 8 bar, SW30 – 16 bar, NF – 5 bar). V průběhu testu byl v minutových intervalech měřen průtok a parametry vstupu (koncentráta) a permeátu.

Výsledky a diskuze

Níže je popsán průběh a zpracovaná data z jednotlivých experimentů. Všechny RUNy probíhaly za stejných provozních podmínek, lišily se pouze nastaveným pracovním tlakem a použitou membránou. Z hlediska využitelnosti membrány je permeační výkon její důležitou charakterizující vlastností. S postupným zakoncentrováním vstupního roztoku dochází také ke snižování permeačního výkonu membrány. To je způsobeno zejména zvyšujícím se osmotickým tlakem roztoku a dále pak může být způsobeno i zanášením membránového povrchu.

Při všech experimentech bylo dosaženo koncentračního faktoru 10, tedy 90 % vstupního objemu vzorku bylo převedeno na permeát, celkem bylo tedy ze 40 litrů vstupního roztoku odebráno 36 litrů permeátu a 4 litry koncentráta. Vzhledem k tomu,



že ani u jedného experimentu nedošlo k prekročeniu součinnů rozpustnosti iontů, a tedy ke krystalizaci složek v koncentrátu, nebyl zaznamenan rapidní pokles permeačního výkonu membrány způsobený zanesením pórů nebo zvýšením hodnoty osmotického tlaku a bylo by tak teoreticky možné dosáhnout ještě většího koncentračního faktoru. Dosažený koncentrační faktor 10 je však při objemu vstupního roztoku 40 litrů maximální dosažitelný z hlediska konstrukce zařízení, kde je nutný minimální objem zbylého koncentrátu 4 litrů. Pokud by byla potřeba dosažení většího koncentračního faktoru – více než 10 (např. konverze 96 %), musel by být navýšen objem vstupního roztoku třeba až na 100 litrů.

Při experimentech RUN1 s membránou BW30 a RUN2 s membránou SW30 byl permeační výkon membrán po dobu separace téměř konstantní, došlo pouze k malému poklesu řádově kolem 5 %. Je možné říci, že tyto membrány jsou dobře odolné proti zanášení a poskytují po dobu separace stabilní výkon zařízení. V případě RUNu3 s membránou NF došlo během testu k poklesu permeačního výkonu až o 25 %, lze tedy konstatovat, že použitá nanofiltrační membrána je zřejmě více náchylná k zanášení a při separačním procesu je nutné počítat s poklesem výkonu zařízení.

Z hlediska efektivity separačního procesu je samozřejmě žádoucí co největší permeační výkon membrány. Je ovšem nutné zvážit potřebný pracovní tlak k dosažení takového permeačního výkonu u jednotlivých druhů membrán. Z obecného hlediska platí, že čím menší jsou póry membrány, tím je potřeba většího pracovního tlaku. Zatímco membrána NF dosahuje permeačního výkonu 23–31 l/h . m² při tlaku 5 bar, pro membránu BW30 je již nutný pro dosažení permeačního výkonu 22–24 l/h . m² tlak 8 bar a pro membránu SW30 je to dokonce už 16 bar pro dosažení permeačního výkonu 20–22 l/h . m². Samozřejmě s vyšším požadovaným pracovním tlakem vzrůstá i energetická, a tím i ekonomická náročnost procesu.

Nejlepší výsledky, co se čistoty permeátu týče, byly podle očekávání dosaženy při RUNu2 s membránou BW30, konduktivita tohoto permeátu je srovnatelná s vodivostí destilované vody. Konduktivita koncentrátu a permeátu se mění s konduktivitou vstupní vody. Vlivem postupného zkoncentrování dochází k většímu propouštění složek membránou, narůstá tedy postupně i vodivost permeátu. Tento jev je typický pro všechny membránové procesy.

Při použití membrány BW30 nastává rapidnější nárůst konduktivity permeátu při zakoncentrování na hodnotu větší než 70 % (cf = 3,3). Pokud by tedy byly při použití této membrány kladeny vysoké nároky na čistotu permeátu, např. při jeho dalším využití jako procesní nebo chladicí voda, není vhodné překračovat tuto míru zakoncentrování.

Při separaci pomocí membrány SW30 zůstává kvalita permeátu konstantní prakticky až na konverzi 83 % (cf = 6), při vysokých nárocích na kvalitu permeátu je tedy použití této membrány asi nevhodnější. Při použití membrány NF byl patrný pozvolný nárůst vodivosti permeátu již od začátku separace. Tato membrána je tedy z hlediska kvality permeátu zřejmě nejméně vhodná.

Pro účely experimentů byla měřena procentuální celková rejekce membrány pro všechny ionty, která byla počítána z poměru vodivosti permeátu a koncentrátu. Logicky je tak hodnota rejekce spíše orientační. Rejekce je míra zadržení látky membránou, tedy poukazuje na průběh a účinnost separace během experimentu. Při experimentu RUN1 s membránou BW30 bylo dosaženo rejekce 99–99,5 %, což poukazuje na velmi vysokou separační účinnost membrány. Ovšem nejlepší účinnosti separace bylo dosaženo při experimentu RUN2 s membránou SW30, rejekce se zde po dobu experimentu pohybovala v intervalu 99,5–99,8 %. Nejnižší účinnosti separace bylo dosaženo při experimentu RUN3 s membránou NF, kdy se rejekce pohybovala v intervalu 98,9–99,2 %. Zde se ovšem oproti dvěma předchozím experimentům nejedná o reverzní osmózu, ale o nanofiltraci. Nižší hodnota rejekce než u reverzní osmózy je zde tedy obecně předpokladatelná. Ovšem dosažené hodnoty kolem 99 % jsou pro proces nanofiltrace velmi vysoké a neobvyklé. Tato vysoká míra rejekce u nanofiltrace je dána složením vstupního roztoku, kde převažují dvojmocné ionty. Nanofiltrační membrány obecně vykazují nižší účinnost při odstraňování jednomocných iontů, ale právě dvojmocné a trojmocné ionty jsou nanofiltrací běžně odstraňovány s účinností více než 99,5 %.

Hodnoty pH vstupu a koncentrátu se po dobu separace prakticky nemění, permeát má nízké pH, které je způsobeno pronikáním H⁺ iontů do permeátu. Hodnoty pH během průběhu experimentu nejsou v našem případě až tak důležité, neboť použité membrány mohou pracovat v širokém rozmezí hodnot pH (NF 3–10, BW30 a SW30 2–11).

Majoritní anionty ve složení vody tvoří sírany, chloridy a dusičnany, z kationů to jsou potom vápník a sodík a z kovů zinek a železo. Tato voda ve větší míře neobsahuje žádné prvky, které by mohly negativně působit na membránu (Mn, Fe, TOC). Všechny produkované permeáty se svým složením blíží k destilované vodě. Při všech experimentech došlo k více než 99% odstranění všech iontů ze vstupní vody. Nejčistší permeát byl získán při experimentu RUN2 s membránou SW30, tento permeát odpovídá prakticky destilované vodě. Pokud by byly kladeny vysoké nároky na čistotu permeátu, např. při jeho dalším využití jako procesní nebo chladicí voda, je tedy použití membrány SW30 nevhodnější.

Změna technologie ČOV

Výzkumem bylo prokázáno, že technologie reverzní osmózy je vhodnou technologií na dočištění vody do použitelné úrovně pro výrobu keramiky, kvalitativně se blíží vodě destilované. Tento zásah nevyžaduje rozsáhlou modernizaci ČOV dané společností, mělo by se jednat o modernizaci posledního stupně čištění vody. Předčištěná voda z jímky předčištěných vod a dále i vody z kalolisu vstupují do zařízení reverzní osmózy vstupním potrubím, které musí být po modernizaci připojeno na



stávající rozvody. Výzkumem bylo prokázáno, že odpadní průmyslová voda závodu v Teplicích je po průchodu ČOV vhodná pro dočištění technologií reverzní osmózy. Při testování nedocházelo k zanášení BW30, SW30 a NF membrán. Při modernizaci stávající technologie je nutné zajistit, aby předčištěné vody z jímky předčištěných a čistých vod prošly filtrací na vstupu do reverzní osmózy. Vody, které prošly kalolisem, jsou dostatečně předčištěny. Čím lépe budou vody na vstupu reverzní osmózy vyčištěny, tím méně bude docházet k zanášení filtrační membrány zařízení, což přinese ekonomický efekt ve snížení nákladů na údržbu.

Bylo prokázáno, že ze 100 % odpadní průmyslové vody lze využít po vyčištění reverzní osmózou 90 % vody pro potřeby společnosti, tedy i pro výrobu keramiky a další průmyslové využití (broušení, oplachování, voda pro chlazení atd.). Vyčištěná voda se blíží kvalitativně vodě destilované, nelze ji však po vyčištění používat na hygienu zaměstnanců. Zbýlých 10 % je koncentrát. Koncentrát lze vypouštět na vstup ČOV, kde bude ředěn průmyslovou odpadní vodou, která bude následně upravována a čištěna.

V současnosti je možná i poloprovozní zkouška, která by pomohla přesně specifikovat parametry technologie reverzní osmózy pro výrobu sanitární keramiky v závodě v Teplicích. Tento výzkum je možný dále po zajištění dalších finančních prostředků. V neposlední řadě je nutný souhlas managementu společnosti pro další pokračování testování.

Využití permeátu pro výrobu sanitární keramiky

Výzkum prokázal odstranění více než 99 % všech iontů ze vstupní vody. Jak bylo uvedeno v předešlé kapitole, nejčistší permeát byl získán při experimentu RUN2 s membránou SW30, tento permeát odpovídá prakticky destilované vodě.

Výroba keramiky potřebuje kvalitní suroviny pro všechny stupně výrobního procesu. Hlavními procesy, kde je potřeba využívat kvalitní vodu, jsou výroba sádrových forem, výroby hmoty a výroba glazur. Výsledky potvrdily, že pro výrobu hmoty pro odlévání keramických výrobků lze použít BW30, SW30 a NF membrány. Veškeré hodnoty permeátů vyrobených reverzní osmózou na těchto membránách zaručí požadované kvalitativní vlastnosti hmoty. Toto tvrzení vychází ze zkušenosti odpovědných vedoucích zaměstnanců za výrobu receptury hmoty. Před zahájením výroby je vhodné testovat výrobu hmoty s vodou z reverzní osmózy. Pro výrobu sádrových hmot a glazur bylo výzkumem zjištěno, že je žádoucí používat osmotickou jednotku na úpravu pitné vody. Osmotická jednotka kompletně upraví pitnou vodu, kterou lze následně použít pro výrobu sádry a glazur. V rámci dalších provozních zkoušek je možné vyčištěnou průmyslovou vodu z jednotky reverzní osmózy přefiltrat na osmotické jednotce. Tento test je možný po udělení souhlasu managementu společnosti. Při výrobním procesu není možné testování a zkoušení alternativních procesů a zdrojů surovin. Výroba keramiky je velice citlivá na změny surovin, změny výrobních postupů, změny atmosférických vlivů, ale také na přístup zaměstnanců k práci. Dále lze konstatovat, že testy a výzkum, který byl prováděn s odpadní průmyslovou vodou z keramického závodu v Teplicích, nemusí při stejném testování v jiném keramickém závodě mít stejné výsledky.

Závěr

Výzkumem bylo zjištěno, že technologie reverzní osmózy je vhodnou technologií pro čištění odpadních vod v keramickém závodě, celková rekonstrukce technologie ČOV není nutná, lze pouze ČOV modernizovat. Následnou modernizací a rozšířením o stupeň reverzní osmózy dojde k čištění odpadních vod na požadované hodnoty blížící se vodě destilované, které lze dále regulovat výběrem vhodné membrány. Použitím recyklované vody dojde ke snížení nákladů za čerpání pitné vody. Doposud je vyčištěná voda vypouštěna do vodního toku řeky Bystřice. Tato voda splňuje hygienické limity, které byly stanoveny vodoprávním úřadem, ale nelze ji využívat opakovaně pro výrobu keramiky. Hlavní příčina nevhodnosti opakovaného využití v současnosti je, že se ve vodách nachází sírany, chloridy a křemičitany, které v procesu výroby keramiky způsobují neopravitelné škody na sanitární keramice.

Provedené experimenty potvrdily obecnou použitelnost jak technologie reverzní osmózy, tak i nanofiltrace pro úpravu těchto odpadních průmyslových vod z keramického závodu v Teplicích. Na základě získaných a výše prezentovaných výsledků lze konstatovat, že všechny testované typy membrán jsou použitelné pro čištění předmětné odpadní vody v keramickém závodě. Při všech experimentech došlo k více než 99% odstranění všech nerozpuštěných i rozpuštěných látek a iontů ze vstupní vody, produkované permeáty se tak svým složením blíží k destilované vodě. Volba vhodného typu membrány pak bude záviset především na konkrétních požadavcích kladených na kvalitu permeátu, a tedy způsobu jeho dalšího využití. V případě vysokých požadavků na kvalitu permeátu je nevhodnější použít membránu SW30, protože permeát svou kvalitou prakticky odpovídá destilované vodě. Nevýhodou procesu je však nutný vyšší pracovní tlak, který s sebou nese zvýšení energetických, a tím i finančních nároků na celý separační proces. Jestliže nebudou kladeny vysoké nároky na kvalitu permeátu, je zřejmě nevhodnější volbou pro čištění těchto odpadních vod membrána NF, která dosahuje z testovaných membrán největšího permeačního výkonu za současně nízkého pracovního tlaku.

Při všech experimentech bylo dosaženo koncentračního faktoru 10, tedy hodnoty konverze 90 %, což v praxi představuje, že 90 % vstupního objemu vzorku bylo převedeno na permeát. Celkem bylo tedy vždy ze 40 litrů vstupního roztoku odebráno 36 litrů permeátu a 4 litry koncentrátu. Vzhledem k výše diskutovaným výkonovým charakteristikám procesu by bylo teoreticky možné dosáhnout ještě většího koncentračního faktoru, a tím minimalizovat objem koncentrátu. Ověření této teorie by však bylo vhodné spíše již v rámci poloprovozních experimentů, týkajících se čištění odpadní vody, po vyčištění i využití recyklované vody pro výrobu keramiky. Obecně lze konstatovat, že každý výrobce technologie použije vlastní komponenty na sestavení technologie reverzní osmózy. Každá sestava je tedy originálem, vždy je přihlédnuto k požadavku zákazníka, který si stanoví podmínky a parametry odpovídající procesu, z kterého odpadní vody vznikají. Vždy však musí být zajištěno,

že vstupní voda vstupující do jednotlivých modulů reverzní osmózy, musí být předupravená tak, aby nedocházelo k zanášení modulů s následným poškozením technologie reverzní osmózy.

Ze zaslanych nabídek od tří společností byla doporučena s ohledem na cenu a stav technologie nabídka společnosti BGK, Úprava vody s.r.o. Cena je přiměřená v době pořízení s ohledem na požadavek společnosti. Společnost provozuje technologii reverzní osmózy v sádrovně, a to bez provozních potíží. V rámci ekonomického zhodnocení byla tato cenová nabídka zaokrouhlena na vyšší celé tisícikoruny, a to na částku 1 224 000,- Kč a bylo s touto částkou dále uvažováno jako celkové výdaje investice. Z daného posouzení investice do modernizace ČOV vyplynulo, že **doba návratnosti investice je 3,54 let**. Byla stanovena nejzazší doba návratnosti 10 let, takže toto kritérium hodnocení bylo splněno a lze konstatovat, že **investici lze doporučit k realizaci**.

ZÁZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZŮ

- [1] Bindzar, J. a kolektiv. Základy úpravy a čištění vod. 1. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2009. 251 s. ISBN 978-80-080-729-3.
- [2] Manipulační a provozní řád ČOV. Teplice, 2012.
- [3] Rusko, M.; Krečmerová, T. Sustainable development and technology. In: Trans & Motauto `05+ : XII International scientific-technical conference. 2005. ISBN 954-9322-14-9. p. 105-108.
- [4] Horáková, M. a kolektiv. Analytika vody. - 2. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. 335 s. ISBN 978-80-7080-520-6.

ADRESY AUTOROV

Ing Jiří Jiříčka, Most-Vteln, Židovická 158, 434 01 Most, jirjiricka@seznam.cz

doc. Dr. Ing. Radmila Kučerová, VŠB-TUO, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, radmila.kucerova@vsb.cz

RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU

Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.

REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS

Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.