

APPLICATION OF MEMBRANE SEPARATION PROCESSES FOR WASTE WATER REUSE

APLIKACE MEMBRÁNOVÝCH TECHNOLOGIÍ PŘI OPĚTOVNÉM VYUŽITÍ VYČIŠTĚNÝCH ODPADNÍCH VOD

Zuzana Honzajková 1), Eva Podholová 2)

1) VŠCHT Praha, Ústav chemie ochrany prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6,

e-mail: zuzana.honzajkova@vscht.cz

2) VŠCHT Praha, Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6

Abstract:

View of the waste water changing in recent years. Waste water isn't only unnecessary waste, but thanks to new technologies is becoming a re-usable in many areas. Reuse of waste water is common practice in the world. This paper deals with the applicability of membrane separation processes for the tertiary treatment of wastewater. Set of experiments on membrane separation unit was performed. The aim of experiments is remove contamination so as the water meets the quality requirements for reuse.

Keywords:

membrane separation processes, nanofiltration, ultrafiltration, wastewater treatment, wastewater reuse

Úvod

V posledních letech se mění pohled na odpadní vodu, která již není jen nepotřebným odpadem, ale díky novým technologiím se stává znovu využitelnou v mnoha oblastech. Ve světě je opětovné využívání odpadních vod běžnou praxí.

V ČR není díky dostatečnému množství vodních zdrojů tato problematika akutní, avšak se zmenšující se zásobou podzemní vody a se zvyšujícími se náklady ve výrobních procesech spojenými s růstem ceny pitné vody začíná být otázka opětovného využití odpadních vod aktuální.

Možnosti opětovného využití odpadních vod

Vyčištěnou odpadní vodu je možné využít v několika oblastech. Např. pro urbanizovaná území, konkrétně zalévání parků, mytí ulic, požární ochranu, stavební práce, čištění objektů, splachování toalet. Dále potom v oblasti zemědělství, konkrétně pro závlahy pastvin, plodin určených ke krmení hospodářských zvířat, plodin pro průmyslové využití. V oblastech zkvalitňování životního prostředí, a to zejména v letních měsících ke zlepšování průtoku v povrchových tocích a doplňování zdrojů podzemních vod. Např. ve Španělsku je vyčištěná odpadní voda používána pro napájení řek a zavlažování zemědělských ploch¹. Z hlediska úspory vody má vyčištěná odpadní voda význam v oblasti průmyslu, kde může být využita jako procesní voda. Např. v polském Krakově je v průmyslovém odvětví vyčištěná odpadní voda využívána pro chladicí okruhy a vytápění². Jednou z dalších možností je úprava vyčištěné odpadní vody na vodu pitnou. Tento způsob opětovného využití odpadní vody je alternativou k budování nových vodních zdrojů, jako jsou např. přehrady.

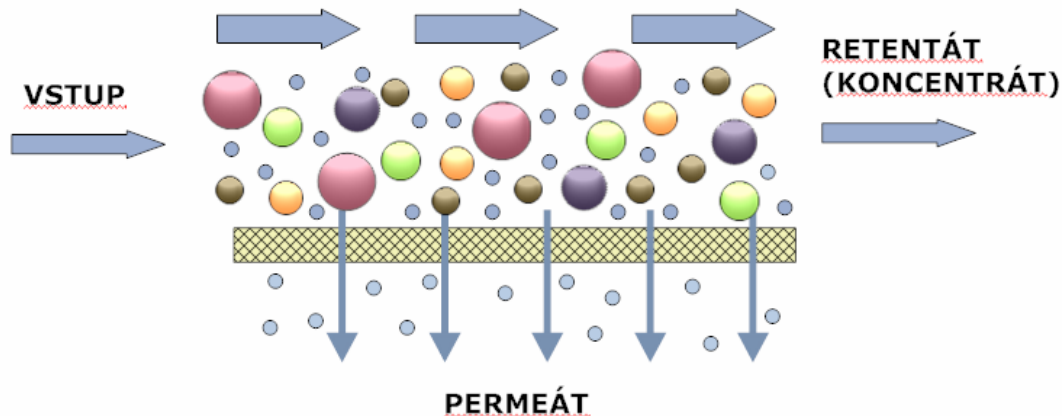
Nicméně, zavedení opětovného využití odpadní vody čelí mnoha překážkám, jedná se hlavně o hygienická rizika s tím spojená. Pro danou oblast použití vyčištěných odpadních vod musí být proto splněny požadavky na kvalitu využívané vyčištěné odpadní vody. Tyto limity a hodnoty uvádí směrnice vydaná Světovou zdravotnickou organizací (WHO). Aby vyčištěná odpadní voda splňovala tyto limity a mohla být tedy dále využívána, musí být většinou terciálně přečištěna. Jednou z metod terciárního čištění odpadních vod je technika membránové separace. Membránové procesy jsou považovány za klíčové prvky systémů pro opětovné využití odpadních vod. Membránové systémy sloužící k terciárnímu čištění odpadních vod jsou nejvíce rozšířené v Evropě, dále pak v Severní Americe, Austrálii nebo jižní Africe³.

Membránové separační technologie dosahují vysoké účinnosti při odstraňování nerozpuštěných látek, rozpuštěných látek i mikrobiologického znečištění. Výsledkem je tedy vysoká kvalita produkované

vody. Mezi další výhody patří i poměrně malá energetická náročnost a také velká technologická odolnost a stálost zařízení.

Princip membránové technologie⁴

Membránové separační procesy se řadí mezi fyzikálně-chemické separační metody v úpravě vod. Prostřednictvím semipermeabilní membrány, která vytváří selektivní bariéru, se přiváděný roztok dělí na retentát (koncentrát) obohacený o složky, které membrána nepropustí, a na permeát (tok procházející membránou), který je o tyto látky ochuzen.

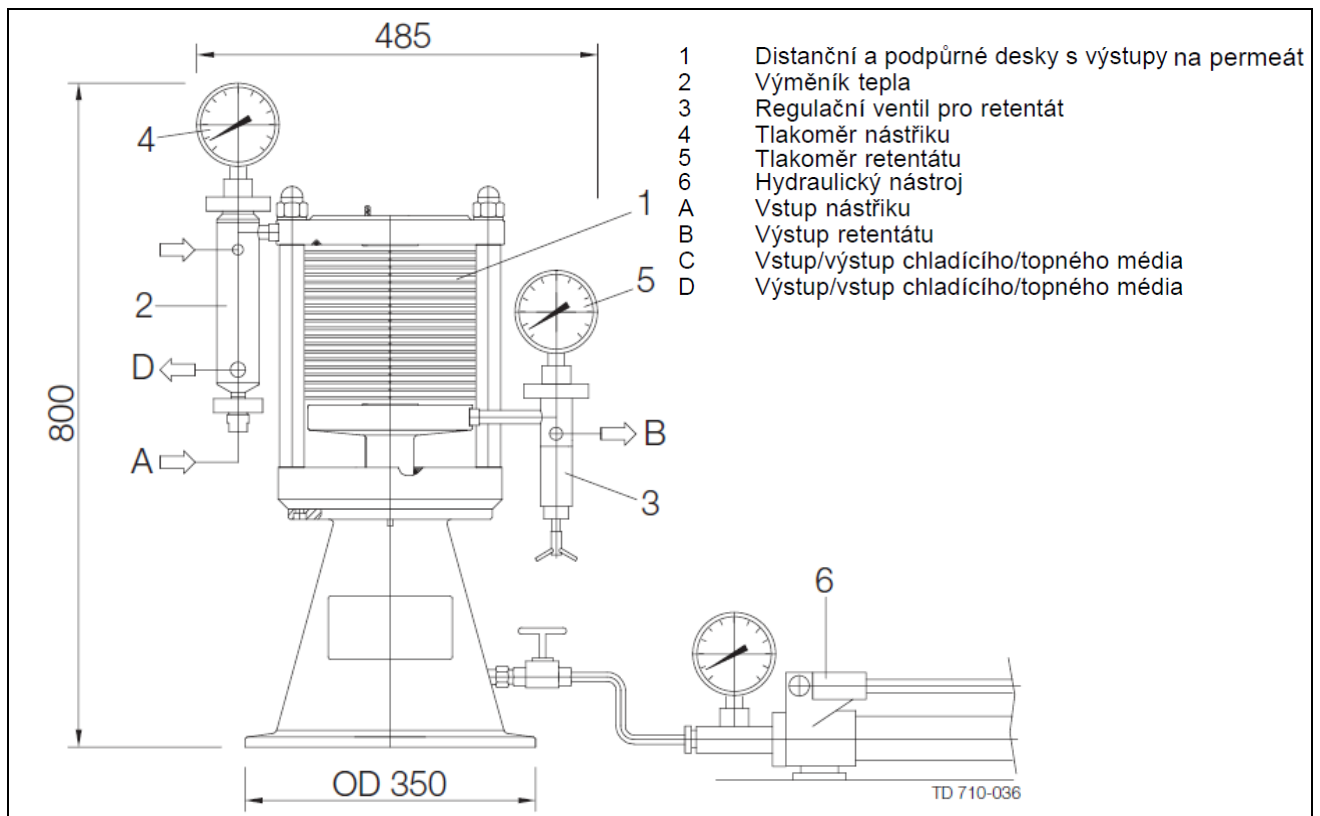


Obr. 1 Princip membránové separace

Separací membrána klade průchodu dělených složek odpor, tok dělených složek membránou lze proto vyvolat a udržet jenom tehdy, existuje-li pro něj nenulová hybná síla. Hnací silou každého membránového procesu je transmembránový gradient, v případě tlakových membránových procesů je hnací silou gradient tlaku. Čím menší je velikost pórů membrány, tím je potřeba větší tlak, abychom zajistili dostatečný průtok permeátu membránou. Tlakové membránové procesy se dělí podle velikosti pórů membrány a podle velikosti aplikovaného pracovního tlaku na mikrofiltraci (MF), ultrafiltraci (UF), nanofiltraci (NF) a reverzní osmózu (RO). Dělicí rozsah membrán charakterizují výrobci pomocí tzv. MWCO (molekular weight cut off), jež udává molekulovou hmotnost molekul, které již membránou neprojdou, vyjádřenou v Daltonech ($1 \text{ D} = 1,66053 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$). Výrobci garantují, že 90 % molekul o molekulové hmotnosti rovnající se dělicímu rozsahu membránou neprojde.

Experimentální zařízení

Pro realizaci experimentů byla použita membránová separační jednotka LAB M240, která se skládá ze zásobní nádrže na 50 litrů, pístomembránového čerpadla Wanner G10XK, s motorem Siemens 1LA7 a deskového membránového modulu LabStak[®] M20 od firmy Alfa Laval. (obr. 2).



Obr. 2 Schéma membránového modulu Labstak

Pro účely této práce byl modul sestaven ze tří typů membrán, konkrétně z ultrafiltračních membrán GR61PP (20000 D) a ETNA01PP (1000 D) a z nanofiltrační membrány NF99. Dodavatelem membrán je firma Alfa Laval. Plocha každé membrány je 0,0174 m², pracují v rozmezí pH 1 - 12 a tlaku max. 10 bar. Požadovaný pracovní tlak se nastavuje regulací ventilu. Průtok upravované vody je zajišťován čerpadlem, nastavením frekvenčního měniče na 17- 50 Hz lze volit průtok v rozsahu 5 - 15 l/min. Chlazení modulu a upravované vody zajišťují dva zabudované výměníky tepla kapalina-kapalina, oba výměníky jsou průtočně chlazené vodovodní vodou. Regulace teploty se provádí přes zabudované výměníky nastavením požadovaného průtoku chladicí vody.

Vlastní experimenty

Experimenty byly zaměřené na zjištění účinnosti různých typů membrán v odstraňování chemického a mikrobiologického znečištění vody. Jako vstupní proud do zařízení byly použity vody odebrané na odtoku ze dvou různých čistíren odpadních vod. Na každé ze sad membrán byla provedena stejná série experimentů za stejných provozních podmínek.

Všechny experimenty probíhaly ve vsádkovém režimu, objem vstupní vody byl vždy 12 l. Voda byla nalita do zásobní nádrže zařízení, byl odebrán vzorek pro analýzy a vstupní roztok byl konstantním průtokem 8 l/min cirkulován přes deskový modul. Permeát se kontinuálně odváděl ze systému, tím docházelo k postupnému zakoncentrování vstupní vody. Separace probíhala do dosažení koncentračního faktoru 2, to odpovídá stavu, kdy 50 % objemu vstupní vody bylo převedeno na permeát. Pracovní tlak byl nastaven na 9 bar v průběhu všech experimentů. Teplota byla udržována na konstantní úrovni kolem 20 °C. V průběhu testu byl ve zvolených intervalech měřen průtok a parametry vstupu (koncentráty) a okamžitého permeátu. Sledovanými veličinami byly teplota, vodivost, pH a permeační výkon membrány.

Výsledky

V následujících tabulkách jsou uvedeny hodnoty chemických a mikrobiologických rozborů. Co se týče odstranění rozpuštěných látek chemických složek, byla podle očekávání nejučinnější membrána, která měla ze všech nejmenší póry, tedy nanofiltrační membrána NF 99. Ultrafiltrační membrány dokáží ve větší míře odstranit jen organické látky.

Účinnost odstranění patogenů byla u všech membrán stoprocentní. V permeátech byly naměřeny vyšší hodnoty kultivovatelných bakterií. Je třeba podotknout, že tyto hodnoty však ještě splňují limity pro pitnou vodu dané vyhláškou č. 252/2004 Sb. Naměřené hodnoty kultivovatelných bakterií v permeátech ale neznamenají to, že by tyto bakterie membránou procházely. Jedná se o sekundární znečištění permeátu z výstupních hadiček, ve kterých došlo při nečinnosti zařízení k nárůstu biofilmu. Při dalších experimentech bude tento problém odstraněn důkladným vyčištěním těchto hadiček před každým experimentem.

Tab. 1 Výsledky chemické analýzy odtoku z ČOV 1 a příslušných permeátů

ukazatel	jednotka	odtok COV1	permeát		
			NF99	ETNA	GR61
NO_3^-	[mg/l]	47,0	39,0	50,0	47,0
NO_2^-	[mg/l]	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
N-NH ₃	[mg/l]	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20
SO_4^{2-}	[mg/l]	100,0	1,1	62,0	99,0
Cl ⁻	[mg/l]	100,0	39,0	100,0	100,0
HCO_3^-	[mg/l]	82,3	19,6	71,1	72,9
TOC	[mg/l]	12,9	0,6	3,4	6,0
RL	[mg/l]	625,8	3,9	524,0	602,0
vodivost	[μS/cm]	961	232	797	853
pH		7,7	7,1	7,6	7,6
Na	[mg/l]	79,1	23,1	72,9	75,5
Fe	[mg/l]	0,21	<0,05	<0,05	<0,05
Pb	[mg/l]	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Ca	[mg/l]	88,2	9,1	67,7	76,9
Mg	[mg/l]	20,2	1,6	17	18,5
Mn	[mg/l]	0,36	<0,10	0,29	0,30
K	[mg/l]	18,7	7,6	16	16,1

Tab. 2 Výsledky mikrobiologické analýzy odtoku z ČOV 1 a příslušných permeátů

ukazatel	jednotka	odtok ČOV1	permeát GR 61PP	permeát ETNA 01PP	permeát NF 99
<i>Escherichia coli</i>	KTJ/100 ml	59 000	0	0	0
intestinální enterokoky	KTJ/100 ml	6 000	0	0	0
<i>Clostridium perfringens</i>	KTJ/100 ml	1 000	0	0	0
Kultivovatelné bakterie při 22 °C	KTJ/1 ml	6 000	20	58	28
Kultivovatelné bakterie při 36 °C	KTJ/1ml	52 000	0	1	1
Mikroskopický obraz – abioseston	%	5	3	8	2
Mikroskopický obraz – počet organismů	jedinci/1 ml	220	0	0	0
Mikroskopický obraz – počet živých organismů	jedinci/1 ml	200	0	0	0

Tab. 3 Výsledky chemické analýzy odtoku z ČOV 2 a příslušných permeátů

ukazatel	jednotka	odtok z COV2	permeát		
			NF99	ETNA	GR61
NO ₃ ⁻	[mg/l]	6,5	3,2	5,3	5,4
NO ₂ ⁻	[mg/l]	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
N-NH ₃	[mg/l]	2,9	1,4	2,5	2,6
SO ₄ ²⁻	[mg/l]	133,9	41,4	64,1	99,8
Cl ⁻	[mg/l]	120,1	47,5	114,5	114,5
HCO ₃ ⁻	[mg/l]	260,3	47,8	210,2	224,3
TOC	[mg/l]	13,2	0,1	5,2	6,7
RL	[mg/l]	685	172	586	608
vodivost	[μS/cm]	961	232	797	853
pH		7,7	7,1	7,6	7,6
Na	[mg/l]	79,1	23,1	72,9	75,5
Fe	[mg/l]	0,08	<0,05	<0,05	<0,05
Pb	[mg/l]	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Ca	[mg/l]	88,1	9,1	67,9	76,9
Mg	[mg/l]	20,2	1,63	17,0	18,5
Mn	[mg/l]	0,36	<0,10	0,29	0,30
K	[mg/l]	18,7	7,57	16,0	16,1

Tab. 4 Výsledky mikrobiologické analýzy odtoku z ČOV 2 a příslušných permeátů

ukazatel	jednotka	odtok ČOV 2	permeát GR 61PP	permeát ETNA 01PP	permeát NF 99
<i>Escherichia coli</i>	KTJ/100 ml	198 600	0	0	0
enterekoky	KTJ/100 ml	6 200	0	0	0
<i>Clostridium perfringens</i>	KTJ/100 ml	4 400	0	0	0
Kultivovatelné bakterie při 22 °C	KTJ/1 ml	72 000	41	178	141
Kultivovatelné bakterie při 36 °C	KTJ/1ml	34 100	1	0	0
Mikroskopický obraz – abioseston	%	3	3	7	1
Mikroskopický obraz – počet organismů	jedinci/1 ml	2 000	0	0	0
Mikroskopický obraz – počet živých organismů	jedinci/1 ml	1 840	0	0	0

Závěr

Závěrem lze říci, že ultrafiltrace a nanofiltrace jsou vhodné technologie pro terciální úpravu odpadní vody na vodu užitkovou. Díky schopnosti membrán z vody úplně odstranit patogeny je produkovaná voda hygienicky zabezpečena a tak může být dále využita v zemědělství a pro urbanizovaná území. Při využití membránové technologie pro terciální úpravu odpadních vod v praxi bude záležet na účelu, k jakému bude vyčištěná odpadní voda použita, a podle toho bude pak volen i typ membrány.

V laboratorních experimentech budeme nadále pokračovat, v nejbližší době budou provedeny testy s vodami z dalších čistíren odpadních vod. Testovány budou i jiné další typy membrán. V budoucnu budou následovat i poloprovodní zkoušky na zařízení LAB M1000 se spirálně vinutým modulem.

Poděkování

Příspěvek byl připraven v rámci výzkumu realizovaného s podporou projektu MSM6046137308.

Použitá literatura

- [1] CAZURRA T., (2008): Water reuse of south Barcelona's wastewater reclamation plant, *Desalination 218*, 2008, p. 43-51
- [2] KURBIEL J., ZELIN K., RYBICKI S. M., (1996): Implementation of the Cracow municipal wastewater reclamation system for industrial water reuse, *Desalination 106*, p. 183-193
- [3] WINTGENS T., MELIN T., SCHÄFER A., KHAN S., JUSTIN M., VISIO D., THOEYE C., (2005): The role of membrane processes in municipal wastewater reclamation and reuse, *Desalination 178*, p. 1-11
- [4] BAKER R. W.: *Membrane technology and applications*, Wiley, England, 2004