

Problematika zanášení membrán a scalingu při zpracování skládkových výluhů membránovými technologiemi

M. Kulhavý¹, J. Cakl¹, L. Václavík², J. Maršálek²

¹Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Studentská 95, 532 10 Pardubice 2, Česká republika
(michal.kulhavy@upce.cz)

²MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem

Abstrakt

Průsakové vody ze skládek komunálních odpadů jsou velmi složitý systém, který obsahuje různé látky v závislosti na stáří skládky, sezónních klimatických podmínkách a typu odpadu. V důsledku toho jsou skládkové výluhy toxické a nebezpečné pro životní prostředí. Jejich zpracování je komplikované a vždy vyžaduje kombinaci několika separačních metod. Tato práce se zabývá zanášením membrán a tvorbu úsad (scalingem) při zpracování skládkového výluhu pomocí elektrodialýzy a reverzní osmózy. Pro experimenty byla použita reálná voda z komunální skládky Svěbořice. Pro modelování a vyhodnocení saturačních indexů byly použity komerční programy ROSA (Dow Filmtec) a Design Systems (Toray). Výsledky jsou diskutovány s ohledem na realizovatelnost uvedených procesů a následných postupů čištění membrán.

Klíčová slova: skládkový výluh, reverzní osmóza, elektrodialýza, fouling, scaling, saturační index

Úvod

Skládkování tuhého komunálního odpadu je jeden z často využívaných a relativně nejméně náročných způsobů likvidace odpadů. Provoz skládek však s sebou přináší řadu problémů, z nichž nejzávažnější jsou například výtoky průsakových vod (skládkových výluhů) z tělesa skládky, vývin skládkového plynu, stabilita tělesa skládky, jeho sedání, splachy, prašnost, úlety materiálu, pachy, popřípadě nadměrný výskyt hlodavců a ptáků a hlučnost provozu. Zdrojem průsakových vod jsou převážně dešťové srážky, voda vznikající při biodegradaci organické hmoty a voda vytlačovaná z pórů v důsledku zatížení vlastním tělesem skládky. Zpočátku probíhá tzv. nasycení vodní kapacity skládky a po jejím překročení, zpravidla po 1-3 letech provozu, dochází k výronu průsakových vod. Průsakové vody ze skládek tuhé komunálního odpadu mají velmi proměnlivé složení. Každý druh ukládaného odpadu může přinést do tělesa skládky jiné druhy látek, jejichž přítomnost se následně promítne do složení skládkových výluhů. Záleží také na stáří skládky, způsobu ukládání, vnitřní stavbě, klimatických poměrech (srážkách, teplotě), přítoku vody z vnějších zdrojů (injektáž spodní vodou a deštěm) a rozsahu a způsobu recirkulace průsakových vod. [1]

Průsakové vody obsahují látky organické i anorganické, obojí především v rozpustné formě. Vyznačují se vysokými hodnotami CHSK, až několik desítek tisíc mg/l a se zvyšujícím se stářím skládky klesá poměr BSK5 ku CHSK průsakové odpadní vody. Snižuje se tedy biologická rozložitelnost skládkového výluhu. Průsaková voda obsahuje často huminové látky a u starších skládek (více než 5 let) se ve výluzech už skoro jiné organické látky nevyskytují. Z anorganických látek se v průsakových vodách také ve zvýšené míře mohou objevovat vyšší koncentrace různých kovů, včetně rizikových prvků. Průsaky obsahují i značná množství amoniakálních solí, dusičnanů a popřípadě i dusitanů, které vznikají díky přítomnosti nitrifikačních a denitrifikačních bakterií. [2] Z méně závadných prvků pro životní prostředí je třeba zmínit vyšší obsahy iontů vápníku, hořčíku, stroncia, barya, železitých iontů, uhličitánů a boru. I přes splnění limitů pro vypouštění těchto prvků a sloučenin do povrchových vod, je nezbytné jejich koncentrace sledovat, jelikož mohou za určitých

podmínek vytvářet omezeně rozpustné sraženiny a ovlivňovat následné zpracování průsakových vod. Vysoký je samozřejmě i obsah jednomocných iontů a běžných aniontů.

Obecně používané metody pro nakládání s odpadními vodami (například aerobní nebo anaerobní biologický rozklad a standardní fyzikálně-chemická úprava) neumožňují dosažení požadovaných limitů určených naší legislativou pro vypouštění vyčištěných skládkových výluhů do recipientu. Jedno z možných řešení pro příslušné čištění skládkové průsakové vody nabízejí membránové separační procesy, z nichž pak obzvláště ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza. Své uplatnění by mohla nalézt i elektrodialýza. Proveditelnost těchto procesů je však velmi ovlivněna prvotním zpracováním skládkového výluhu.

V naší předchozí práci [3] jsme se zaměřili na studium předčištění skládkového průsaku ze skládky komunálního odpadu úpravou pH a přísady různých srážecích, koagulačních a flokulačních činidel. Výsledky provedených experimentů ukazují, že se úprava průsakových vod ze skládek tuhých odpadů studovanými činidly je efektivním způsobem, jak snížit hodnotu celkového uhlíku a v některých případech i dusíku a těžkých kovů v odpadní skládkové vodě. Huminové kyseliny jsou nerozpustné v kyselinách a jejich množství v testované vodě lze snížit úpravou pH na hodnotu nižší než 3, například pomocí kyseliny sírové. Důležitou vlastností huminových látek je též jejich schopnost vytvářet různé komplexy, především s vícemocnými kationty. Schopnost tvorby komplexů se přitom zvyšuje se vzrůstající hodnotou pH a mocností iontu. To je příčinou toho, že i při vyšších hodnotách pH dochází v přítomnosti Ca^{2+} , Al^{3+} a Fe^{3+} iontů k tvorbě nerozpustných humátových komplexů, které lze odstranit například sedimentací. Srážecí proces může být dále umocněn tvorbou nerozpustných částic síranu a uhličitanu vápenatého, hydroxidu hlinitého a hydroxidu železitého. Vznikající jemné částice anorganické sraženiny mohou působit flokulačně a zvyšovat tak účinnost odstranění některých huminových látek. Přídavek zeolitu vnesl do systému větší, nerozpustné částice s velkým měrným povrchem, které napomohly k lepší sedimentaci a shlukování malých agregátů huminových látek, které nebyly schopny samy sedimentovat v průběhu experimentu. Zlepšila se tak účinnost odstranění koloidního organického znečištění dané pravděpodobně nejmenší frakcí koagulovaných huminových kyselin. V neutrálním a zásaditém prostředí se též projevíly iontové výměnné schopnosti zeolitu.

Využití membránových separací, zejména reverzní osmózy pro čištění (zakoncentrovávání) skládkových výluhů je v posledních letech standardním procesem patřícím do širokého portfolia procesů využívaných při zpracování skládkových výluhů. V současné době je v Evropě (zejména v Německu, Francii, Nizozemí, Belgii a Španělsku) v provozu více než stovka RO jednotek, mnohé z nich po dobu delší než 10 let. Typické příklady lze nalézt například v literatuře [4,5,6]. Při realizaci procesu jsou využívány různé RO moduly zahrnující například upravené trubkové moduly, spirálově vinuté moduly, moduly z dutých vláken a pro tuto aplikaci speciálně vyvinuté DT (disc-tube) moduly. Důležitý je výběr takového modulu a celkové technologie, aby se omezilo zanášení membrány dispergovanými látkami a tvorbě usazenin a sraženin na jejím povrchu. Zároveň je nezbytné, aby konstrukce modulu (zejména uchycení membrány) umožňovala aplikaci vysokých transmembránových tlakových rozdílů přesahujících v některých případech i hodnoty 100 bar. Reverzně osmotické membrány mají obvykle retenci pro většinu znečišťujících látek (včetně jednomocných iontů) vyšší než 98%. Některé jednotky jsou konstruovány jako dvoustupňové s retencí vyšší než 99,6%. Produktem tak je permeát (vyčištěná voda), který splňuje ty nejpřísnější normy pro vypouštění do vodoteče. Důležitým parametrem ovlivňujícím ekonomii provozu RO jednotky je konverzní poměr (stupeň využití nástřiku, recovery). Ten udává procenticky vyjádřený poměr mezi množstvím permeátu (vyčištěné skládkové vody) a množstvím nástřikové (zpracovávané) skládkové vody. Dobře navržené a provozované systémy pracují s konverzním poměrem 60 až 90%. Čím vyšší hodnota, tím vyšší účinnost procesu. Na druhé straně je při vyšších hodnotách konverzního poměru vyšší osmotický tlak systému a vyšší riziko scalingu a zanášení membrán. Proto musí být volba vhodného konverzního poměru předmětem optimalizačních výpočtů a jejich experimentálního ověření.

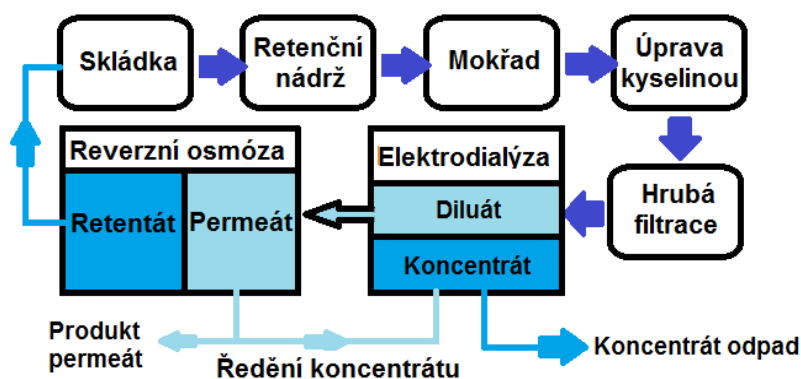
Při zanášení membrány (foulingu) dochází k záchytu makromolekul, biologických materiálů a/nebo koloidních látek na membráně. V případě skládkových výluhů se jedná zejména o látky huminového charakteru. Fouling můžeme rozdělit na tvorbu tzv. koncentrační polarizace, „gelové vrstvy“ na povrchu membrány a na zanášení vnitřních pórů

membrány. Dále v závislosti na obtížnosti odstranění působení těchto jevů na reverzibilní a ireverzibilní zanášení. Reverzibilní (vratný) fouling znamená, že nános lze odstranit vhodnou změnou, například hydrodynamických, podmínek v membránovém modulu. Ireverzibilní zanášení je naopak kompaktní a lze ho odstranit až „drastičtějšími“ postupy, např. chemickým nebo mechanickým čištěním. V některých případech (zejména při zanesení vnitřních pórů membrány) je dokonce odstranění ireverzibilních nánosů nemožné. Míru zanášení lze pro konkrétní nástřik membránové jednotky odhadnout například na základě hodnoty SDI (silt density index). Ten se stanovuje uzančným postupem při využití mikrofiltrační membrány o velikosti pórů 0,45 μm [7].

Dalším faktorem limitujícím návrh a provoz RO jednotky je rozpustnost solí. Srážení solí (scaling) v systému (zejména na povrchu membrány) je nepřijatelné. Přitom je třeba mít na zřeteli, že vlivem koncentrační polarizace jsou nejvyšší koncentrace všech látek v těsné blízkosti povrchu membrány. Zároveň, s ohledem na modulární návrh RO jednotek, je nejvyšší koncentrace v retentátu z posledního modulu membránové jednotky. Scalingem se rozumí ukládání částic na povrchu membrány vlivem jejich vysrážení. Tento jev je příčinou snížení průtoku permeátu, vyšší spotřeby energie a snížení životnosti membrán, protože je nezbytné jejich častější čištění.

Stupeň nasycení vody uhlíkatým vápenatým udává index LSI (Langelierův saturační index), popřípadě index SDSI (Stiff-Davisův saturační index). Langelierův saturační index je detailně popsán v ISO normě ČSN ISO 6107-2. Udává stabilitu roztoku na základě rozdílu skutečného pH a pH roztoku, který je za dané teploty v rovnováze se sraženinou CaCO_3 . Je-li LSI větší než 0, má voda sklon k vylučování sraženiny uhlíkatu vápenatého; pokud je záporné, má naopak sklon k jejímu rozpouštění a následné případné korozi kovových částí aparatury. V praxi se navrhuje LSI mírně pod rovnováhu, tedy na hodnotu rovnou přibližně (-0,2). Stiff-Davisův index se vyhodnocuje obdobně, ale ve výpočtech se počítá i s iontovou silou roztoku. Kromě CaCO_3 jsou sledovány i rozpustnosti dalších špatně rozpustných solí. Jedná se zejména o CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaF_2 a $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Při návrzích se rozpustnost udává jako % saturace. Hodnota by tedy neměla překročit 100%. Procento saturace lze v některých případech posunout změnou pH nebo přidávkem antiskalanů [7].

Tato práce se zabývá zanášením membrán a scalingem při zpracování skládkového výluhu pomocí elektrodialýzy a reverzní osmózy. Pro experimenty byla použita reálná voda z komunální skládky Svěbořice. Navržené uspořádání experimentů je patrné z obrázku 1. Elektrodialýza je využívána ke snížení solnosti skládkového výluhu (diluát), který je poté zakonzentrován pomocí nízkotlaké reverzní osmózy. Retentát s nízkým obsahem solí a vysokým obsahem organických látek se vrací na skládku, zatímco permeát lze přímo vypouštět do vodoteče, nebo využívat jako kvalitní procesní vodu (ředění, zalévání apod). Koncentrát z elektrodialýzy obsahující vysoké koncentrace anorganických solí je veden k dalšímu zpracování. Pro modelování a vyhodnocení osmotických tlaků a saturačních indexů byly použity komerční programy ROSA (Dow Filmtec) a Design Systems (Toray).



Obr. 1. Začlenění reverzní osmózy a elektrodialýzy do zpracování skládkových výluhů

Experimenty

K experimentům byla použita průsaková voda z komunální skládky Svěbořice (EKOSERVIS RALSKO s.r.o.). Skládky je v provozu od roku 1996. V roce 2004 byla naplněna kapacita původního tělesa skládky a proběhla její rekultivace a následně byly otevřena nová sekce (2005), která má podle dokumentu EIA úložnou kapacitu 185000 m³. Na skládce se ukládá komunální odpad z Mině a okolí. Odpady ukládané na skládce v tomto případě neprocházejí žádnou biomechanickou předúpravou, vytříděním ani drčením.

Výluhy použité při experimentech byly čerpány z retenční nádrže, která slouží k separaci průsakových vod z nové sekce. Tento výluh byl ještě přímo na skládce podroben biologické předúpravě. Nejprve byl načerpán do dvou bioreaktorů, denitrifikačního a nitrifikačního, a pak přes přepad přetékal do nádrže, ve které byl umístěn mokřad - vegetace s kačírkovým podložím. Celou tuto technologii spravovala externí firma [\[AQUATEST a.s.\]](#). Poté se se výluh přepadem sváděl do IBC kontejnerů, které byly převáženy do laboratoře k vlastním experimentům (v objemech přibližně 500 litrů na jeden experiment). V laboratoři proběhla neutralizace (okyselení) výluhu na pH přibližně 7 pomocí 96 % kyseliny sírové (Penta) za stálého aeračního promíchávání vsádky vzduchem. Skládkový výluh byl dále přefiltrován pomocí polymerních svíček o velikosti pórů 10 a 5 μm a veden do externí nádrže s kónickým dnem, která sloužila jako výchozí zásobní nádrž pro testování membránových technologií.

Jako první stupeň úpravy byla použita elektrodialýza. Pro odsolování výluhu se používala pilotní elektrodialyzační jednotka P1 EDR-Y/4 (MemBrain, ČR) provozovaná ve vsádkovém režimu. Měřeny a zaznamenávány byly všechny důležité provozní veličiny (průtok, tlak, teplota, vodivost, pH). Při experimentech byly použity dva sériově zapojené membránové svazky. Každý membránový svazek obsahoval 50 párů iontově – výměnných membrán (katexové a anexové membrány, MEGA, ČR) s celkovou aktivní plochou 8 m². Ionty solí přecházely přes membrány při konstantním vloženém napětí 55 V z diluátu do nádrže s koncentrátem. Do koncentrátové nádrže byl na počátku experimentu předložen permeát z RO v objemu 9 l. Odsolování výluhu (diluátu) bylo ukončeno při dosažení vodivosti 2 mS/cm v tomto procesním proudu. V koncentrátu se byla udržována konduktivita na hodnotě maximálně 60 mS/cm a pH na hodnotě nižší než 8. Pokud v průběhu experimentu byl některý z těchto limitů překročen, začal se dávkovat do koncentrátu permeát (produkt RO), popřípadě kyselina sírová 96 % (Penta). Po ukončení každého experimentu byly provedeny solné testy pomocí roztoku síranu sodného (o koncentraci 20 g/l). Pokud, byla zaznamenána změna průběhu odsolení ve srovnání s prvním (nepoužité membrány) nebo předchozím solným testem, bylo nutné provést čištění jednotky (CIP). To proběhlo nejprve promýváním destilovanou vodou, při kterém se byly odstraněny hrubé nečistoty nezachycené na povrchu membrán. Následně byl použit roztok hydroxidu sodného o koncentraci 10 g/l (Penta), který cirkuloval v systému po dobu 30 minut; po hydroxidovém čištění opět proběhlo vymývání vodou a neutralizace pomocí zředěné kyseliny dusičné (Penta) o koncentraci, které bylo nutné pro navrácení pH do neutrální oblasti. Pro ověření kvality každého stupně čištění byly provedeny opět solné testy pro jednotlivé svazky.

Ve druhém stupni navržené technologie - reverzní osmóze - byl zpracováván diluát z elektrodialýzy. Jednotka se skládala z vícestupňového odstředivého čerpadla (max. tlak na výstupu do 15 bar) a spirálově vinutého modulu s polyamidovou membránou RE2540-BE (CSM, Saehan, Korea). Experimenty probíhaly vsádkově při konstantním tlakovém rozdílu, teplotě a cirkulační rychlosti permeátu. Sledovanými parametry byla časová změna hodnoty intenzity toku permeátu, konverzní poměr (recovery) a složení procesních proudů. Po ukončení každého experimentu byl proveden solný test podle instrukcí daných výrobcem membrán, za použití vodného roztoku chloridu sodného koncentrací 2 g/l (Penta). Pokud byla zaznamenána změna pracovních tlaků při konstantních průtocích permeátu a retentátu oproti předchozím solným testům, bylo provedeno CIP čištění obdobnými činidly jako v případě elektrodialýzy. Následný solný test ověřil případné nevratné zanášení modulu.

Vzorky pro charakterizaci složení jednotlivých procesních proudů byly odebírány v každém stupni technologie. Celkový uhlík (TC), celkový organický uhlík (TOC), celkový anorganický uhlík (TIC) a dusík (TN) byly měřeny podle ČSN EN 1484 s využitím TOC–TN analyser (Skalar, NL). Celkové rozpuštěné látky (TDS) byly stanoveny podle normy ČSN EN

15216. Koncentrace vybraných kationtů a aniontů byly sledovány pomocí ICP analýzy (Integra XL2 a Avanta Ultra Z, GBC Austrálie) a iontové chromatografu (DIONEX ICS-5000, Thermo Scientific).

Výsledky a jejich diskuze

Aby byl ověřen vliv proměnlivosti složení skládkového výluhu na studované procesy, byly provedeny experimenty s výluhy označenými jako č.1, č.2 a č. 3, které se lišily dobou odběru ze skládky. Tabulka č. 1 obsahuje nejdůležitější parametry těchto vod v různých fázích zpracování vzorků výluhů. Z tabulky je zřejmé, že složení vzorků surového výluhu se výrazně neliší. Pouze výluh č.1 obsahoval nižší množství anorganického uhlíku a výluh č.2 nižší množství síranů.

Tabulka č. 1 Analýzy složení výluhů a procesních proudů v rámci technologické úpravy

Svébořice, otevřená sekce	pH	Vodivost mS/cm	TDS g/l	TC mg/l	TIC mg/l	TOC mg/l	TN mg/l	B mg/l	Ba mg/l	Ca mg/l	Fe mg/l	Mg mg/l	Sr mg/l	SO ₄ ⁻² mg/l
Surový výluh č. 1	9,01	12,1	9,41	924	236	689	466	10,7	0,25	89,1	3,26	113	0,637	330
Surový výluh č. 2	8,86	11,9	8,6	1260	501	760	527	8,35	0,25	89	3,94	112	0,653	270
Surový výluh č. 3	9,02	12,13	8,76	1157	421	736	365	8,57	0,25	94,3	4,36	113	0,661	364
Okyselený výluh č.1	7,16	12,4	9,57	776	113	663	414	9,83	0,25	91	3,83	109	0,689	1092
Okyselený výluh č. 2	7,43	12,6	9,08	908	212	696	499	8,45	0,25	95,3	4,12	110	0,654	1020
Okyselený výluh č. 3	7,36	12,4	8,95	1070	347	721	346	8,25	0,253	96,8	4,23	110	0,723	1058
Výluh č. 1 diluát	6,56	2,25	2,61	606	21,7	584	114	9,4	0,25	20,4	4,35	19	0,25	530,26
Výluh č. 2 diluát	7,08	2,26	2,56	614	48,8	565	102	7,6	0,25	19	4,51	15,8	0,25	524,24
Výluh č. 1 koncentrát	7,51	64,3	51,9	1450	574	872	2760	9,27	0,539	375	0,25	550	2,52	7519,4
Výluh č. 2 koncentrát	8,33	58,2	44,4	2360	1720	637	2080	6,15	0,25	89,4	0,25	526	1,49	5422,4
Výluh č. 1 retentát (81 %)	7,5	9,47	12,8	2810	46,3	2760	393	21,7	0,41	93,4	20,7	90,5	0,579	2642,3
Výluh č. 2 retentát (81 %)	7,62	9,36	12,2	2970	220	2750	465	16,6	0,391	90	23,2	79,1	0,503	2579,4
Výluh č. 3 retentát (41 %)	7,56	20,7	15,8	1560	421	1140	849	11,5	0,33	171	6,56	199	1,09	1968,2
Výluh č. 1 permeát	6,76	0,047	0,171	3,2	1,4	1,7	2,8	6,8	0,05	0,2	0,05	0,1	0,05	0,5
Výluh č. 2 permeát	7,1	0,051	0,122	2	0,9	1	1,6	4,9	0,05	0,4	0,1	0,1	0,1	1
Výluh č. 3 permeát	6,84	0,652	0,37	11,3	6,9	4,2	27,9	6,2	0,333	0,5	0,1	0,1	0,1	1,1

Ve studovaných skládkových výluzích se překvapivě vyskytuje vyšší množství bóru v koncentracích v rozmezí od 8,35 do 10,7 mg/l. Z tabulky je patrné, že v produktech elektrodialýzy (diluát a koncentrát) je jejich koncentrace blízká koncentraci v surovém výluhu. Při reverzní osmóze je však bór částečně zachytáván. To znamená, že jeho koncentrace v retentátu se zvyšuje, zatímco v permeátu se snižuje. Rejekce membrány pro bór se pohybuje v závislosti na konverzním poměru od 46 do 70,5 %, což jsou hodnoty výrazně nižší než pro běžné jednomocné i vícemocné ionty. Je to způsobeno jeho vyšší prostupností RO membránami (aktivní vrstvou polyamidu) a omezenou mobilitou vícemocných kationtů bóru a boritanových aniontů ED membránami. Vypouštění vody z vyššími obsahy boru není sice v rámci povrchových vod legislativně stanoveno, týká se jen vod pitných, ale přesto by tento problém neměl být dlouhodobě přehlížen.

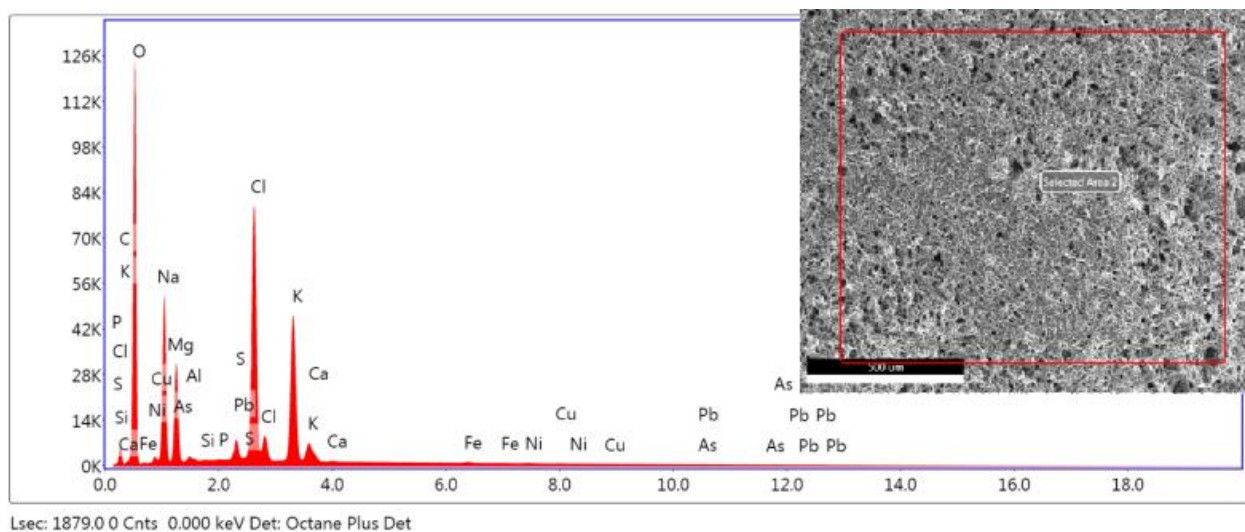
Dalším prvkem, který z dlouhodobého hlediska může způsobovat nevratné zanášení membrán, je železo, v uvedeném případě dominantně Fe³⁺. Ve výluzích se vyskytuje železo o koncentracích do pěti miligramů na liter. I tato počáteční hodnota může způsobovat z dlouhodobého hlediska zanášení pórů, tvorbu povlaků a snižování separační účinnosti membrán, a to v případech obou použitých membránových technologií. V rámci membránových technologií, je podle zkušeností z dlouhodobých provozů stanovena maximální koncentrace železa ve zpracovávaných vodách na hodnoty kolem 0,3 mg/l [8]. Studované výluhy překračují již ve své surové podobě tuto hodnotu až 15krát. Na základě našich předchozích měření [3] se ukazuje, že množství železa v odpadní vodě lze snížit cílenou chemickou předúpravou zakončenou tvorbou nerozpustných humátových komplexů s vícemocnými ionty. Alternativou je možnost předřazení odželezňovacích filtrů. Zde je však riziko jejich zanášení některými, zejména vysokomolekulárními huminovými látkami.

Dalšími sledovanými prvky, jejichž přítomnost ve skládkových výluzích může způsobovat snižování výkonu jak RO, tak i ED jsou Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} a Sr^{2+} ionty. Tabulka č. 2 uvádí výsledky výpočtů saturačních indexů těchto látek a v případě CaCO_3 hodnoty LSI. Výpočty byly provedeny s využitím modelovacích programů pro provoz membránových separací.

Tabulka č. 2 Výpočty a modelování saturačních parametrů pro membránové separace výluhů

Svébořice, otevřená sekce	pH	LSI	Limitní modelové pH pro nižší LSI	Namodelované LSI při modelovém pH	TDS g/l skutečné	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ saturace %	CaSO_4 saturace %	BaSO_4 saturace %	SrSO_4 saturace %
Surový výluh č. 1	9,01	2,16	6,4	-0,2	9,41	0,0033	1,75	398,4	1
Surový výluh č. 2	8,86	1,47	7	-0,2	8,6	0,0031	1,5	343,1	1
Surový výluh č. 3	9,02	2,48	6,3	-0,2	8,76	0,0034	2,13	464,1	1
Okyselený výluh č. 1	7,16	-0,13	7	-0,29	9,57	0,0025	5,3	1128	2
Okyselený výluh č. 2	7,43	0,42	6,8	-0,21	9,08	0,0026	5,51	1187	2
Okyselený výluh č. 3	7,36	0,57	6,6	-0,2	8,95	0,0028	5,75	1209	2
Výluh č. 1 diluát	6,56	-1,83	8	-0,43	2,61	0,00001	1,89	2300	2
Výluh č. 2 diluát	7,08	-1,5	8	-0,5	2,56	0,00008	1,75	2301	2
Výluh č. 1 koncentrát	7,51	1,66	5,7	-0,2	51,9	0,8	41,75	4011,13	10
Výluh č. 2 koncentrát	8,33	2,27	5,9	-0,18	44,4	0,82	8,03	1650	5
Výluh č. 1 retentát (81 %)	7,5	-0,17	7,4	-0,29	12,8	0,0038	14,79	5236	5
Výluh č. 2 retentát (81 %)	7,62	0,6	6,8	-0,2	12,2	0,0043	13,7	4824	4
Výluh č. 3 retentát (41 %)	7,56	1,05	6,3	-0,21	15,8	0,009	12,53	1836	3
Výluh č. 1 permeát	6,76	-4,56	10,3	-0,28	0,171	0	0	1,35	0
Výluh č. 2 permeát	7,1	-4,09	10,2	-0,21	0,122	0	0	2,72	0
Výluh č. 3 permeát	6,84	-3,46	9,8	-0,21	0,37	0	0	17,4	0

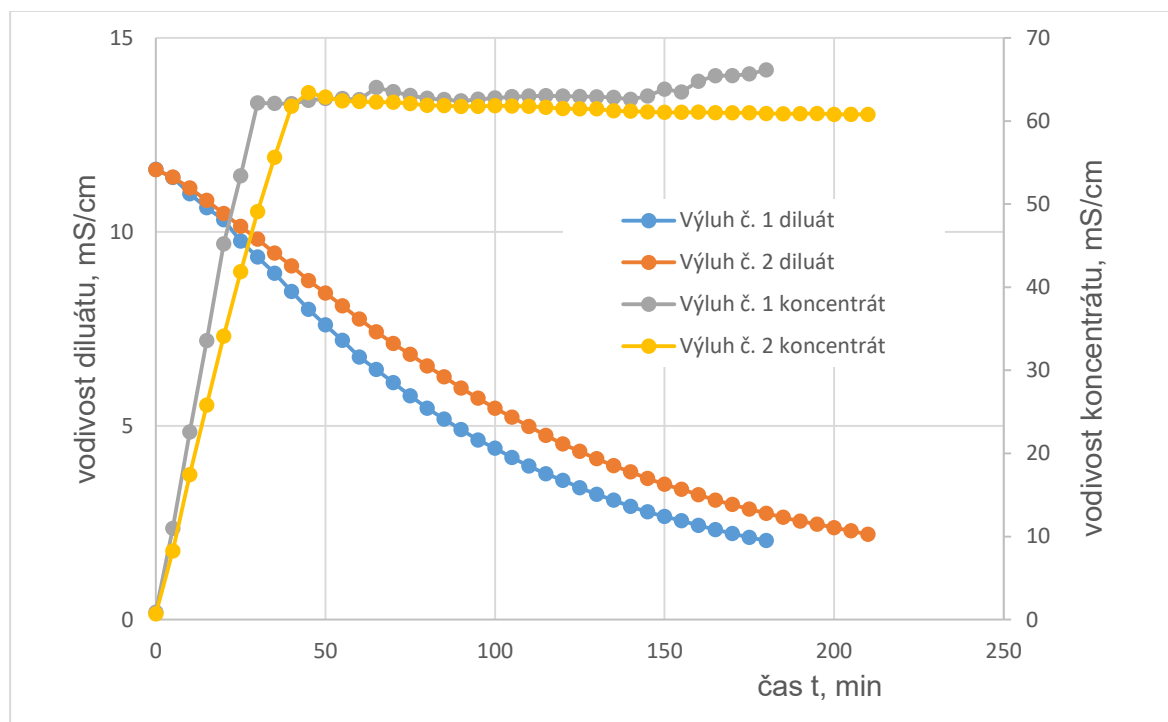
Langelierův saturační Index (LSI) popisuje riziko vysrážení uhličitanu vápenatého. Z tabulky 2 je zřejmé, že v případě studovaných skládkových výluhů, je riziko vysrážení uhličitanu vápenatého velké už v surových výluzích, neboť hodnota LSI je kladná a dosahuje až hodnotu 2,5. Hodnoty LSI po neutralizaci (okyselení) se sice přibližovaly nule, ale pro dosažení hodnoty LSI -0,2 je nutné další snížení pH až na hodnoty uvedené v tabulce 2 jako „limitní modelové pH“. Diluát z ED a permeát z RO vykazovaly ve všech případech výrazně záporné hodnoty LSI, což znamená, že riziko zanášení membrán sraženinou CaCO_3 je zanedbatelné. Na druhé straně, v koncentrátech (ED) a retentátech (RO) již srážení hrozí a je tedy nezbytné pečlivě monitorovat a upravovat hodnotu pH těchto procesních proudů. Modelový experiment s neokyseleným koncentrátem ED prokázal, že při vodivosti koncentrátech přesahující 70 mS/cm se vytváří v systému bílá krystalická sraženina obsahující převážně uhličitán vápenatý, ionty hořčíku, chloridy a ve velmi nízkém zastoupení i některé těžké kovy (viz obrázek 2).



Obrázek 2.: Zastoupení prvků ve sraženině a obrázek vzniklé sraženiny, analyzováno pomocí elektronového mikroskopu

V případě dalších zmíněných sloučenin, je ve výluzích vysoce překročen saturační index pouze pro síran barnatý. Díky velmi nízkému součinu rozpustnosti ($1,08 \times 10^{-10}$) dochází k jeho srážení již při extrémně nízkých koncentracích. Navíc k dalšímu posunu jeho srážení dochází i vlivem zvýšené koncentrace síranových iontů v systému. Výsledkem je predikce srážení síranu barnatého ve všech procesních proudech. Přesto ve sraženině (viz obrázek 1) nebylo baryum prokázáno. To může být zapříčiněno mezí detekce použité analytické metody, anebo, což je pravděpodobnější, přítomností fulvických kyselin, které díky své dobré afinitě ke kovům, mohou ionty barya vázat na své funkční skupiny a díky tomu bránit vzniku vazby se sírany. Obdobné chování bylo potvrzeno například u sloučenin olova. Pokud bude tato hypotéza potvrzena dalšími experimenty lze považovat přítomné fulvické kyseliny za přirozený antiskalant, který posunuje srážecí rovnováhu a zabraňuje při zvažovaných koncentracích srážení síranu barnatého na povrchu membrán. Dále lze doporučit k přímé úpravě pH v cirkulačním okruhu membránové jednotky přidavek kyseliny chlorovodíkové namísto kyseliny sírové, aby se zbytečně neposunovaly srážecí rovnováhy přidavkem síranů.

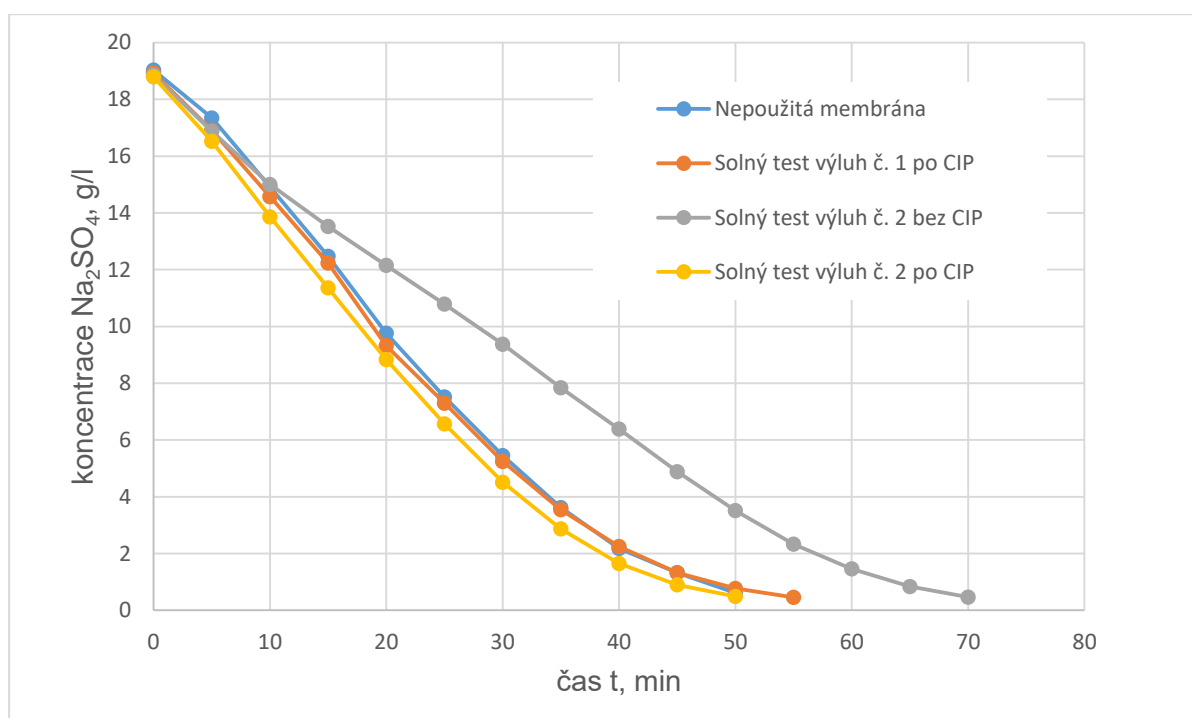
Typický průběh elektrodialyzačních odsolovacích experimentů je na obrázku 3. Pro oba vzorky výluhu probíhalo odsolení obdobně. Koncentrace solí (vyjádřeno vodivostí) v diluátu klesala. Přibližně po 3 hodinách dosáhla vodivost své limitní hodnoty (2 mS/cm). V koncentrátovém proudu bylo během několika desítek minut dosaženo požadované vodivosti 60 mS/cm a proto se začal se do tohoto okruhu dávkovat permeát, aby byla udržena tato hodnota vodivosti a nedocházelo k tvorbě dříve diskutovaných sraženin. Při požadavku dosažení vyšších koncentrací solí, respektive vyšších vodivostí, v koncentrátu byla nezbytná úprava pH (viz tabulka 2)



Obrázek 3.: Průběh odsolení skládkových výluhů č. 1 a 2 elektrodialýzou

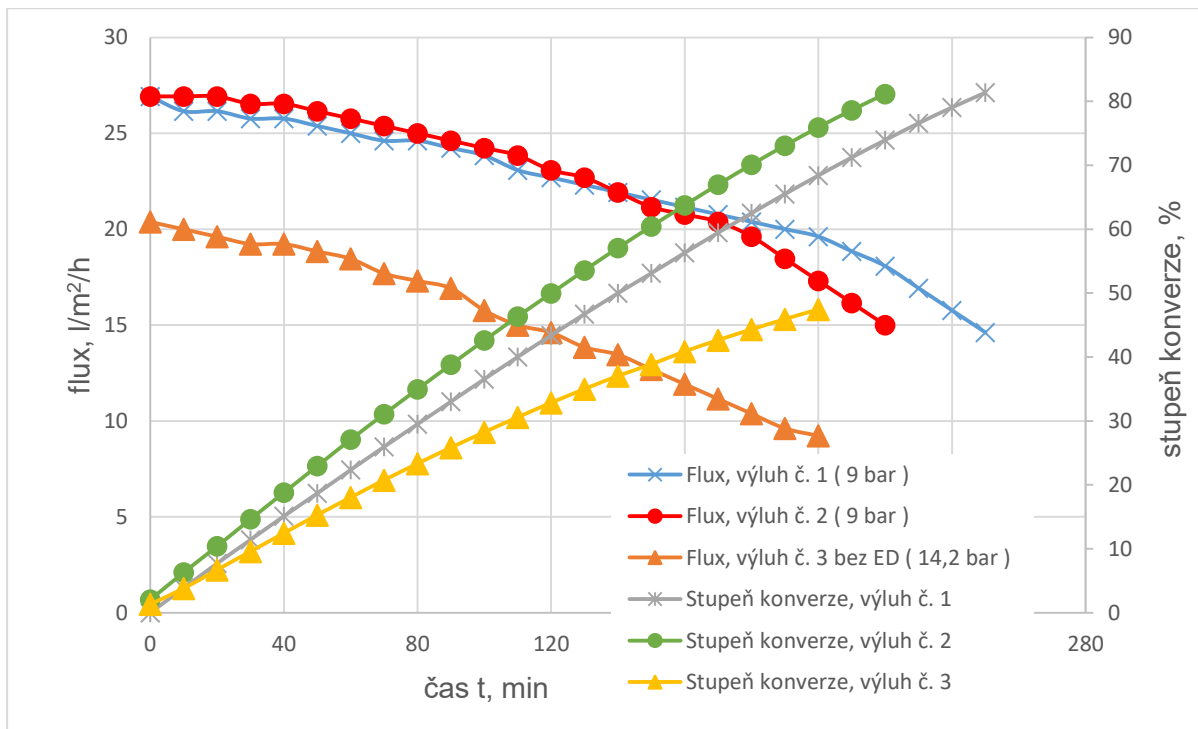
Rychlost odsolení výluhu závisí především na teplotě a odporu při rozdílných potenciálech v rámci změny koncentrace iontů v nádražích. Dále může být rychlost ovlivněna výše popsaným zanášením membrán a scalingem. Ale v rámci provedených experimentů bylo vizuálně pozorováno pouze zanášení pomocí organického znečištění. Jak už bylo uvedeno, výluhy mohou obsahovat huminové látky, které se dělí podle své molekulové hmotnosti na huminové kyseliny a fulvické kyseliny. Tyto látky si nesou obvykle záporný

náboj kolem 20 mV. Díky němu jsou schopné tvořit na elektrodialyzačních membránách vrstvu částic, která zpomaluje proces odsolení. V případě fulvických kyselin, které mají nižší molekulovou hmotnost, se uplatňuje i jejich průchod membránou do koncentrátu. Díky zápornému náboji fulvické kyseliny prochází především přes aniontově výměnné membrány, kde mohou být částečně zachytávány a způsobovat jejich žluté zbarvení. Proto bylo po ukončení odsolení výluhu aplikováno čištění membrán 2 % roztokem hydroxidu sodného. Výsledky solných testů, které charakterizují míru vyčištění membrán, jsou znázorněny na obrázku 4. I přes žluté zbarvení aniontově výměnných membrán se zatím v kratším časovém horizontu nepotvrdilo nevratné zanášení membrán dané přítomností fulvických kyselin ve výluhu. Obrázek 3 také ukazuje výrazné zpomalení průběhu solného testu uskutečněného po odsolení výluhu č. 2 a následné navrácení k původním hodnotám, které vyjadřuje křivka průběhu solného testu výluh č. 2 po CIP. V grafu je také znázorněn průběh solného testu na nepoužité membráně, který je brán jako výchozí parametr k porovnání míry zanášení.



Obrázek 4.: Solné testy pro ověření zanášení membrán a jejich čištění po elektrodialýze (experimenty s výluhy č. 1 a 2)

Vliv organického znečištění na zanášení reverzně osmotických membrán byl oproti elektrodialýze minimální. Díky zápornému náboji aktivní polyamidové vrstvy membrány, byly huminové látky od povrchu membrány odpuzovány. Průběh reverzní osmózy byl tak limitován ve velké míře jen stoupajícím osmotickým tlakem, který narůstal díky zakonzentrování látek v retentátu (zvyšování recovery). Po každém experimentu prokázal solný test určitou míru zanášení svazku; ve všech případech však stačilo pouze modul vymýt kontinuálně destilovanou vodou, aby bylo dosaženo původních hodnot solného testu, který byl proveden pro nepoužitou membránu. Na obrázku 5 je zobrazen průběh reverzní osmózy pro tři skládkové výluhy. Výluhy č. 1 a 2 byly před procesem upraveny elektrodialýzou a k experimentům byl použit diluát. Výluh č. 3 úpravou pomocí elektrodialýzy neprošel.



Obrázek 5.: Průběh reverzní osmózy za konstantního tlakového rozdílu při separaci odsolených (č.1 a 2) a původních (č.3) skládkových výluhů

Z obrázku 5 je patrné, že u odsolených skládkových výluhů bylo možné nastavit již od počátku vyšší hodnotu fluxu a jejich separace probíhala prováděna při nižších tlacích, než u neodsoleného výluhu č. 3. Počáteční flux u výluhu č. 3 byl limitován výkoností čerpadla, které zvládalo nastavení pracovního tlaku pouze do 15 bar. Odsolené výluhy taktéž díky nízké hodnotě osmotického tlaku dosahovaly mnohem vyššího fluxu, a to při skoro dvojnásobném výtěžku permeátu než u výluhu neodsoleného.

Závěr

Výsledky experimentů a jejich diskuze ukazují, že

- při zpracování skládkových výluhů lze účinně využít elektrodialýzu i reverzní osmózu,
- elektrodialýza umožňuje snížení solnosti výluhu, takže následná RO může být provozována při nízkých pracovních tlacích,
- průběh obou procesů je ovlivňován zanášením huminovými látkami a případným srážením některých látek. Přitom vyšší náchylnost k zanášení vykazují aniontové výměnné elektrodialyzační membrány,
- srážecí rovnováhy jsou ovlivňovány zejména hodnotou pH,
- ve výluzech byl vysoce překročen saturační index pro síran barnatý, avšak přítomné fulvické kyseliny lze považovat za přirozený antiskalant, který posunuje srážecí rovnováhu a zabraňuje při zvažovaných koncentracích srážení síranu barnatého na povrchu membrán.
- výluhy obsahovaly zvýšené množství železitých iontů, které přesahovalo doporučené limity. Ve většině případů bude nezbytná předúprava výluhu,
- rejeckce reverzně osmotické membrány pro bór se pohybovala v závislosti na konverzním poměru od 46 do 70,5 %, což jsou hodnoty výrazně nižší než pro běžné jednomocné i vícemocné ionty.

Literatura

- [1] Malý J., Šálek J.: Vodní hospodářství skládek domovního odpadu a čištění průsakových vod. CERM, 2002.
- [2] Honzajková Y., Kubal M., Podhola M., Patočka T., Šír M., Kocourek P.: Membránové technologie a jejich použití při čištění podzemních vod a skládkových výluhů. Chem. Listy 105, 245-250 (2011)
- [3] Kulhavý M., Smolný M., Jiránková H., Cakl J.: The use of precipitation methods in treatment of leachate from municipal waste landfills. Innovative remediation technologies - research and experience, ISSUE 9, stran 1-7, 2017
- [4] Peters T. A.: Desalination 119, 289 (1998).
- [5] Yanping L., Xiujin L., Baozhen W., Shuo L.: Front. Environ. Sci. Engin. China 2, 24 (2008).
- [6] Chianese A., Ranauro R., Verdone N.: Water Res. 33, 647 (1999).
- [7] Mikulášek, P. a kol. Tlakové membránové procesy. 1. Vydání. Praha, 2013. str. 260. ISBN 978-80-7080-862-7
- [8] Novák, L. a kol. Elektromembránové procesy. 1. Vydání. Praha, 2014. str. 305. ISBN 978-80-7080-865-8