

Česká zemědělská univerzita v Praze
Technická fakulta
Katedra technologických zařízení staveb



Návrh čištění průmyslových odpadních vod

Diplomová práce

Vedoucí práce: doc. Ing. Jan Malat'ák, Ph.D.

Autor práce: Bc. Jakub Kučera

© 2023 ČZU v Praze

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Technická fakulta

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Jakub Kučera

Procesní inženýrství
Technika a technologie zpracování odpadů

Název práce

Návrh čištění průmyslových odpadních vod

Název anglicky

Design of industrial wastewater treatment

Cíle práce

Cílem diplomové práce je navrhnout způsob vyčištění průmyslových odpadních vod. Metodický postup práce bude vycházet z určených klasifikačních, jakostních a specifikačních rámců, charakteristiky legislativy v dané oblasti vodního hospodářství, popisu technologie a techniky vhodné k čištění průmyslových odpadních vod.

Praktická část práce zahrnuje analýzu technických zařízení pro modulární čistírny průmyslových odpadních vod. Bude uskutečněn laboratorní rozbor vybraných parametrů procesních vod. Student vypracuje návrh modulární čistírny podle požadavků na kvalitu odpadních vod a její další využití. Závěrem diplomové práce bude vypracován ekonomický rozbor.

Metodika

Diplomová práce se bude skládat z těchto částí:

1. Úvod
2. Cíl práce a metodika
3. Přehled poznatků z literatury
4. Výchozí podmínky řešení
5. Návrh řešení a dosažené výsledky
6. Diskuse a závěry
7. Seznam literatury
8. Přílohy

Doporučený rozsah práce

50-60

Klíčová slova

Reversní osmóza, nanofiltrace, mikrofiltrace, ultrafiltrace

Doporučené zdroje informací

GRAY, N. F. Water Technology. An Introduction for Environmental Scientists and Engineers. Third Edition. Elsevier, 2010. 747 p. ISBN 978-1-85617-705-4.

JELÍNEK, Luděk. Desalinační a separační metody v úpravě vody. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008, 171 s. ISBN 978-80-7080-705-7.

MALÝ, Josef a Jitka MALÁ. Chemie a technologie vody. 2. dopl. vyd. Brno: ARDEC, 2006, 329 s. ISBN 80-86020-50-9.

MIKULÁŠEK, Petr. Tlakové membránové procesy. Vyd. 1. Praha: VŠCHT Praha, 2013, 254 s. ISBN 978-80-7080-862-7.

PALATÝ, Zdeněk a Bohumil BERNAUER. Membránové procesy. Vyd. 1. Praha: VŠCHT Praha, 2012, 282 s. ISBN 978-80-7080-808-5.

Předběžný termín obhajoby

2022/2023 LS – TF

Vedoucí práce

doc. Ing. Jan Malafák, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra technologických zařízení staveb

Elektronicky schváleno dne 27. 2. 2023

doc. Ing. Jan Malafák, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 8. 3. 2023

doc. Ing. Jiří Mašek, Ph.D.

Děkan

V Praze dne 12. 03. 2023

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma: Návrh čištění průmyslových odpadních vod vypracoval samostatně a použil jen pramenů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů. Jsem si vědom, že odevzdáním diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním dle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a to i bez ohledu na výsledek její obhajoby. Jsem si vědom, že moje diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitní databázi a bude veřejně přístupná k nahlédnutí. Jsem si vědom že, na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla.

V Praze dne 31.3.2023

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval za konzultace při vypracování Diplomové práce doc. Ing. Janu Malaťákovi, Ph.D. a dále své rodině za podporu při studiu.

Návrh čištění průmyslových odpadních vod

Abstrakt

Cílem diplomové práce je navrhnout způsob vyčištění průmyslových odpadních vod. Metodický postup práce vychází z určených klasifikačních, jakostních a specifikačních rámců, charakteristiky legislativy v dané oblasti vodního hospodářství, popisu technologie a techniky vhodné k čištění průmyslových odpadních vod. Praktická část práce zahrnuje analýzu technických zařízení pro modulární čistírnu průmyslových odpadních vod. Byl vypracován návrh modulární čistírny podle požadavků na kvalitu odpadních vod a její další využití. Byl uskutečněn laboratorní rozbor vybraných parametrů procesních vod. Konkrétně se jedná o fyzikální a chemickou analýzu vody pocházející z rafinérského a petrochemického průmyslu. Měření permeátového proudu reverzní osmózy prokázalo, že průměrná míra separace rozpuštěných solí je 98–99 %. Závěrem diplomové práce je vypracován ekonomický rozbor. Zabývající se návratností investice do kontejnerového řešení, při zpracování 1 m³ odpadní vody. Pro finální úpravu odpadní vody je uvažováno využití samostatné jednotky RO. Výsledná konverze jednotky je 70 %, to znamená, že produkuje 0,7 m³.h⁻¹ permeátu a 0,3 m³.h⁻¹ koncentrátu jako odpadního proudu. Výhodou separace pomocí reverzní osmózy je zisk permeátu, který je využíván v rámci průmyslového procesu.

Klíčová slova: reverzní osmóza, nanofiltrace, mikrofiltrace, ultrafiltrace

Design of industrial wastewater treatment

Abstract

The aim of the thesis is to propose a method of industrial wastewater treatment. The methodological procedure of the thesis is based on the identified classification, quality and specification frameworks, the characteristics of the legislation in the given area of water management, description of the technology and techniques suitable for the treatment of industrial wastewater. The practical part of the work includes the analysis of technical equipment for modular industrial wastewater treatment plant. The design of the modular treatment plant was developed according to the requirements for wastewater quality and its further use. Laboratory analysis of selected process water parameters was carried out. Specifically, physical and chemical analysis of water originating from the refinery and petrochemical industries. Measurements of the reverse osmosis permeate stream showed that the average separation rate of dissolved salts is 98-99 %. Finally, an economic analysis is made at the end of the thesis. Dealing with the return on investment of a containerised solution, when treating 1 m³ of wastewater. For the final treatment of wastewater, the use of a separate RO unit is considered. The resulting conversion of the unit is 70%, that is, it produces 0.7 m³.h⁻¹ of permeate and 0.3 m³.h⁻¹ of concentrate as waste stream. The advantage of reverse osmosis separation is the gain of permeate, which is used in the industrial process.

Keywords: reverse osmosis, nanofiltration, microfiltration, ultrafiltration

Obsah

1 ÚVOD	1
1.1 CÍL PRÁCE	2
1.2 METODIKA	2
2 PŘEHLED ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	3
2.1 ODPADNÍ VODY	3
2.2 METODY ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD	5
2.3 MECHANISMUS SEDIMENTACE	6
2.4 MECHANISMUS FILTRACE	7
2.4.1 Filtrace vrstvou zrnitého materiálu	7
2.4.2 Membránová filtrace	8
2.5 TLAKOVÉ MEMBRÁNOVÉ FILTRACE	9
2.5.1 Membránové moduly pro tlakové procesy	10
2.5.2 Základní provozní parametry membránového modulu	13
2.5.3 Režimy filtrace	14
2.5.4 Provozní problémy a jejich řešení	15
2.6 MIKROFILTRACE (MF)	16
2.6.1 Přehled	16
2.6.2 Oblasti použití	16
2.7 ULTRAFILTRACE (UF)	17
2.7.1 Přehled	17
2.7.2 Oblasti použití	18
2.8 NANOFILTRACE (NF)	19
2.8.1 Přehled	19
2.8.2 Oblasti použití	20
2.9 REVERZNÍ OSMÓZA (RO)	21
2.9.1 Přehled	21
2.9.2 Oblasti použití	22
2.10 LEGISLATIVA	23
3 VLASTNÍ PRÁCE	26
3.1 PŘEDČIŠTĚNÍ A ULTRAFILTRACE – KONTEJNER Č. 1	27
3.2 JEDNOTKA MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ – KONTEJNER Č. 2	33
4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH HODNOCENÍ	37
4.1 Vstupní voda	37
4.2 Odběrná místa vzorků	37
4.3 Fyzikální analýza	38

4.3.1	Zhodnocení teploty vody	38
4.3.2	Zhodnocení pH vody	38
4.3.3	Zhodnocené hustoty vody	38
4.3.4	Zhodnocení měření vodivosti	39
4.3.5	Stanovení rozpuštěných látek	40
4.3.6	Stanovení rozpuštěných látek sušením RL105	40
4.3.7	Stanovení rozpuštěných látek žiháním RAS550.....	42
4.3.8	Nerozpuštěné látky NL105	44
4.4	Chemická analýza	46
4.4.1	Zhodnocení chemické analýzy aniontů.....	47
4.4.2	Zhodnocení: mangan (Mn^{2+}) – železo (Fe^{2+}).....	48
4.4.3	Zhodnocení: hliník (Al^{3+}) křemík (Si)	48
4.4.4	Zhodnocení: baryum (Ba^{2+}) – stroncium (Sr^{2+}).....	49
4.4.5	Zhodnocení: draslík (K^+) - sodík (Na^+)	49
4.4.6	Zhodnocení vápník: (Ca^{2+}) – hořčík (Mg^{2+}).....	50
5	ZÁVĚR.....	51

1 ÚVOD

Voda je jednou ze základních podmínek pro život. Voda je využívána pro výrobu energie, v dopravě a průmyslu. Průmyslové odpadní vody jsou vody, které byly použity při výrobním procesu v průmyslových závodech anebo vody chladicí využívané pro chlazení zařízení. Složení průmyslových odpadních vod závisí na uspořádání výrobních procesů, využívané technologii a na odvětví průmyslu z kterého pocházejí. Tyto odpadní vody obsahují různé znečišťující látky, jako jsou látky toxické a biologicky těžko odbouratelné. Odpadní vody z těchto důvodů představují vážný ekologický problém a je tedy nutné, aby byli před vypuštěním do životního prostředí vyčištěny. (SÁKRA, 2006) (SOJKA, 2013)

Pro úpravu odpadní vody se využívá značného množství technologických procesů, které lze rozdělit na procesy fyzikální, chemické a mechanické. Pomocí fyzikálních procesů se z vody odstraňují nerozpuštěné látky. Chemickými procesy se z vody odstraňují látky suspendované. Biologická metoda čištění využívá pro svou činnost mikroorganismů. V posledních letech došlo k velmi rychlému rozvoji tlakových membránových procesů, které lze dále dělit podle druhu využívané membrány a potřebného procesního tlaku na mikrofiltraci (MF), ultrafiltraci (UF), nanofiltraci (NF) a reverzní osmózu (RO). Membránové technologie nacházejí uplatnění v náhradě stávající technologie anebo jejím doplnění. (BINDZAR, 2009) (SÁKRA, 2006)

1.1 CÍL PRÁCE

Cílem diplomové práce je navrhnout způsob vyčištění průmyslových odpadních vod. K tomuto hlavnímu cíli jsou stanoveny jednotlivé dílčí cíle. Prvním dílčím cílem je na základě literárního přehledu stanovit současné metody a techniky využívané v oblasti úpravy odpadních vod. Navrhnout univerzální testovací jednotku pro on-site čištění průmyslových odpadních vod. Stanovit pomocí fyzikální a chemické analýzy parametry výstupních vod z jednotlivých technologických celků. Závěrečným cílem je ekonomické vyhodnocení práce.

1.2 METODIKA

Metodický postup práce vychází z určených klasifikačních, jakostních a specifikačních rámců, charakteristiky legislativy v dané oblasti vodního hospodářství, popisu technologie a techniky vhodné k čištění průmyslových odpadních vod. Praktická část práce zahrnuje analýzu technických zařízení pro modulární čistírnu průmyslových odpadních vod. Byl uskutečněn laboratorní rozbor vybraných parametrů procesních vod. V rámci diplomové práce je vypracován návrh modulární čistírny podle požadavků na kvalitu odpadních vod a její další využití. Závěrem diplomové práce je vypracován ekonomický rozbor.

2 PŘEHLED ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 ODPADNÍ VODY

Definicí odpadní vody jsou dle § 38 „Zákona o vodách č. 254/2001 Sb.“ použité vody z obytných, průmyslových, zemědělských, zdravotnických a jiných staveb, zařízeních nebo dopravních prostředcích, pokud mají po použití změněnou jakost (složení nebo teplotu) a jejich směsi se srážkovými vodami, jakož i jiné vody z těchto staveb, zařízení nebo dopravních prostředků odtékající, pokud mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod. Odpadní vody jsou i průsakové vody vznikající při provozování skládek a odkališť nebo během následné péče o ně, s výjimkou vod, které jsou zpětně využívány pro vlastní potřebu organizace, a vod, které odtékají do vod důlních. (Zákon č. 254/2001 Sb.)

Splaškové vody

Tyto odpadní vody pocházejí z gastro zařízení, domácností, škol, nemocnic apod. Hlavními znečišťujícími látkami jsou metabolické produkty s produkty jejich rozkladu a složky pracích a čistících prostředků (tenzidy, polyfosforečnany a křemičitany), zbytky potravin a tuky z gastro zařízení. Jedná se tedy o látky organického i anorganického původu. Složení splaškových vod kolísá v závislosti na denní době a ročním období. Z biologického hlediska je významným problémem přenos patogenních mikroorganismů. V 1 ml splaškové vody mohou být až desítky milionů kvasinek, bakterií a virů. Průměrné množství vyprodukované splaškové odpadní vody je 200 litrů na osobu denně.

Srážkové odpadní vody

Jsou odpadní vody vzniklé srážkovou činností (deštěm). Dešťová voda smývá z povrchu silnic, střech a trávníků anorganické, organické i nerozpuštěné látky. Složení tohoto typu odpadní vody je různorodé a závislé na frekvenci deště, délce srážkového období a znečištění místa, kde voda dopadá na povrch. Nejvíce znečištěné jsou srážkové vody z oblasti města a silnic, kde může být voda znečištěna ropnými látkami. Dalším velkým znečištěním jsou srážkové vody v podobě roztátého sněhu, který obsahuje vysokou koncentrací solí z posypu silnic. (SÁKRA, 2006) (SOJKA, 2013)

Balastní odpadní vody

Jsou nežádoucím přítokem do odpadní sítě. Může se jednat o statickou situaci, kdy se jedná například o trvalou netěsnost ve stokové soustavě nebo o nárazovou situaci, která je způsobena například havárií vodovodu nebo zvýšením hladiny spodních vod. Balastní voda ve stokové soustavě není žádoucí z důvodu ředění a ochlazování odpadní vody, které má na proces čištění negativní vliv. (MALÝ, 2006)

Průmyslové odpadní vody

Jsou vody, které byly použity při výrobním procesu v průmyslových závodech anebo vody chladicí, využívané pro chlazení zařízení. Jejich znečištění bývá většinou teplotního charakteru. Složení průmyslových odpadních vod závisí na uspořádání výrobních procesů, využívané technologii a na odvětví průmyslu, z kterého pocházejí. Podle původu znečištění lze průmyslové odpadní vody rozdělit na:

- znečištěné, převážně anorganické
- znečištěné, převážně organické
- přechodné znečištění, které je nejčastějším typem

Při zkoumání znečištění je nutné přihlédnout k obsahu toxických látek. V odpadních vodách z průmyslového odvětví bývají zastoupeny látky, které nejsou problematické svou toxicitou, ale spíše špatnou rozložitelností. Chemické sloučeniny, které způsobují převážně organické znečištění odpadních vod, je možné podle jejich povahy rozdělit do následujících čtyř skupin:

- Látky, které nejsou toxické a jsou biologicky rozložitelné, mezi ně patří sacharidy, bílkoviny, alifatické kyseliny.
- Látky, které nejsou toxické, ale jsou biologicky obtížně rozložitelné, mezi ně patří alifatické sloučeniny rozvětvené, ligninsulfonany a organická barviva.
- Látky, které jsou toxické a biologicky rozložitelné jako jsou organofosforové insekticidy a fenoly.
- Látky, toxické a biologicky obtížně rozložitelné, mezi něž patří chlorované uhlovodíky a dinitrofenoly.

Velmi závažné znečištění z ohledu biologie je znečištění odpadních vod ropou a ropnými deriváty, které pronikají skrz půdu do podzemních vod a odkud jsou obtížně odstranitelné. Kromě látek toxických je nutné sledovat i obsah látek, které jsou v malých koncentracích, při nichž nepůsobí toxicky, ale mohou znemožňovat biologické čištění odpadních vod, například tenzidy, které mohou způsobovat nadměrnou pěnivost vody. Průmyslové odpadní vody musí být před vypuštěním do veřejné kanalizace upraveny tak, aby svým složením umožnily čištění na komunální ČOV. Obecně platí, že průmyslové odpadní vody jsou čištěny na samostatných průmyslových ČOV. (SÁKRA, 2006) (SOJKA, 2013)

2.2 METODY ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD

Metody čištění odpadních vod lze rozdělit na:

- fyzikální
- chemické
- biologické

Fyzikální čištění odpadních vod

Prvním stupněm fyzikálních metod je mechanické předčištění, využívané převážně v ČOV. Jde o česle, síta, lapače písku, lapače tuků a rozmělnovače. Tento stupeň odstraňuje největší nerozpuštěné látky a slouží jako ochrana pro další navazující procesy. Další fyzikální metody jsou usazování a filtrace.

Chemické a fyzikálně-chemické čištění odpadních vod

Chemické metody jsou využívány pro odstranění suspendovaných nebo rozpuštěných látek z vody. Přidáním chemických činidel (soli, kyseliny nebo zásady) nebo využitím principů fyzikální chemie. Mezi tyto metody patří neutralizace, srážení, oxidace a redukce. Mezi chemické metody jde o adsorpci a membránové procesy. (SÁKRA,2006) (SÁKRA, 1994)

Biologické čištění odpadních vod

Metoda biologického čištění se využívá pro odstranění látek, které jsou rozpuštěny v odpadní vodě a nejsou schopné sedimentovat. Principem metody je využití mikroorganismů, které jsou schopné rozložit organické znečištění. Rychlost rozkladu je ovlivněna mnoha faktory jako například teplotou vody, pH vody, obsahem kyslíku ve vodě, výskytem toxických činitelů ve vodě. Biologické metody čištění vod je možné rozdělit na:

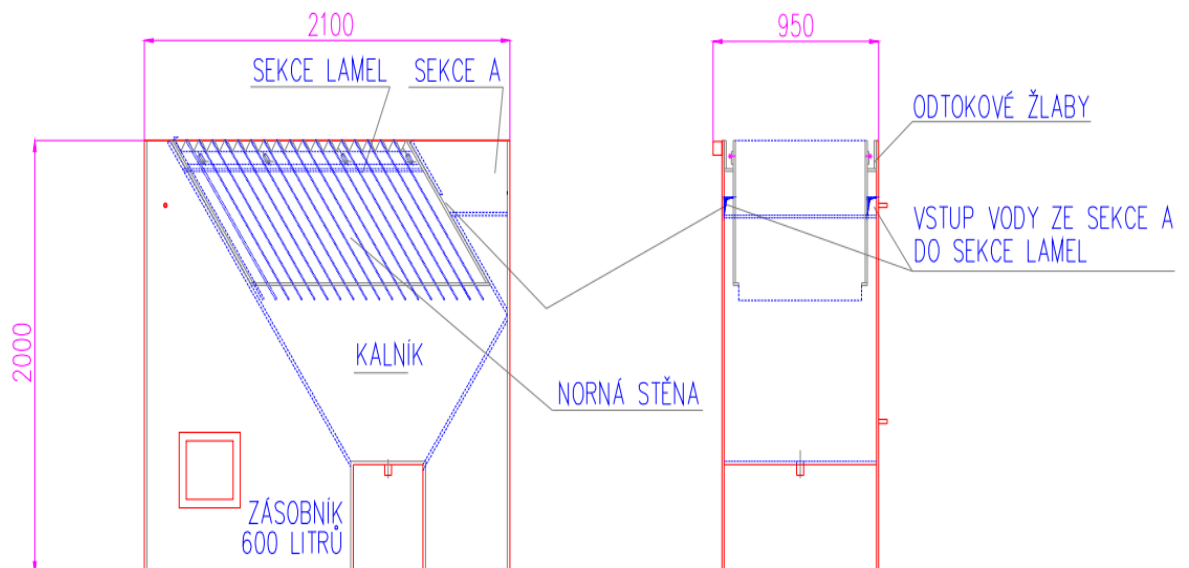
- Aerobní procesy probíhající za přítomnosti vzduchu a mikroorganismů využívajících volný kyslík pro asimilaci organických nečistot
- Anaerobní procesy probíhající za nepřítomnosti vzduchu a mikroorganismů, které pro svou asimilaci organických nečistot kyslík nevyžadují (BINDZAR, 2009)

2.3 MECHANISMUS SEDIMENTACE

Sedimentace je proces, při kterém se částice o větší hustotě než okolní kapalina, pohybují směrem dolů vlivem gravitační síly, která na ně působí. Nakonec dojde k usazení částic na dně lamelového usazováku, odkud je možné je odstranit mechanicky nebo například pomocí kalového čerpadla. Ovlivňujícími faktory na rychlost usazování částic jsou především rozdíl velikosti hustoty kapaliny a částic, koncentrace částic v kapalině a tvar usazovaných částic. (PROCHÁZKA, 2016)

Pro zefektivnění sedimentace se využívá metody flokulace. Principem flokulace je vytvoření shluků částic, které by samostatně šly velmi těžko odstranit. Shluky částic jsou vytvářeny chemicky pomocí flokulačních činidel. Pro účinnou flokulaci musí být flokulanty plně rozpuštěny ve vodě. Toto rozpuštění je časově náročné, při použití práškového flokulantu trvá rozpuštění až 60 minut. Rozpuštění lze zefektivnit využitím tekutého flokulantu a neustálým mícháním kapaliny. Výkon usazováku lze zvýšit pomocí zvětšení usazovací plochy. Nejvýhodnějším řešením s ohledem na zastavěnou plochu je rozdělení prostoru k usazování pomocí lamel. Lamely mají prudký sklon, aby po nich usazenina sklouzla směrem ke dnu nádrže, kde se usadí. Lamelová vestavba je znázorněna na obr. 1. Do lamelového usazováku voda vstupuje přes sekci označenou písmenem A, dále postupuje do sekce s lamelovou vestavbou. Usazenina klesá do zahušťovacího prostoru označeného jako kalník. Z kalníku je kal odveden pomocí kalového čerpadla. Vycištěná voda vstupuje přes odtokové žlaby do zásobní nádrže, která je součástí lamelového usazováku a má objem 0,6 m³. (PŠENICOVÁ, 2010)

Obr. 1 Lamelový usazovák (zdroj, autor)



2.4 MECHANISMUS FILTRACE

Proces filtrace je umístěn hned za sedimentací a mícháním. Principem filtrace je zachycení pevných částic obsažených v kapalině. K zachycení dochází při průchodu kapaliny přes porézní překážku. Filtraci pro čištění odpadních vod můžeme rozdělit do dvou technologických variant: filtrace přes filtrační membránu a filtrace vrstvou zrnitého materiálu. (WAKEMAN-TARLETON, 1999)

2.4.1 Filtrace vrstvou zrnitého materiálu

Principem filtrace vrstvou zrnitého materiálu je proces, při kterém upravovaná voda prochází skrz zrnitý materiál. Při průchodu dochází ke snížení mikrobiologického znečištění, hodnot CHSK, zákalu a při využití chemických látek lze zachytit rozpuštěné látky jako jsou například železo. Při navrhování filtrace je nutné zohlednit mnoho faktorů ovlivňujících účinnost filtračního procesu. Jedná se o konstrukci separačního filtru, rychlost samotné filtrace, druh náplně, způsob provozu a regenerace filtrů. Dále podle chemických a fyzikálních vlastností upravované vody, vlastností suspenzí (fyzikální, chemické a organické složky) a vlastností separovaných částic jako jsou jejich tvar, velikost, koncentrace a hustota. Podle tlakové charakteristiky dělíme filtry na beztlaké a tlakové. (BIELA, 2004) (DOHÁNYOS, 2007)

- Beztlaké filtry využívají výšku vodního sloupce kapaliny jako hnací sílu pro filtraci. Tyto filtry se vyznačují velkou filtrační plochou, ale nízkou rychlostí filtrace.
- Tlakové filtry využívají hnací sílu čerpadla a vyznačují se menší plochou a velkou rychlostí oproti beztlakým filtrům.

Po vyčerpání kapacity filtrační náplně, která se projeví změnou tlaku ve filtru, je potřeba filtrační směs propláchnout. Proplachování probíhá směsí vody a vzduchu opačným směrem než samotná filtrace. Jako zrnitý materiál se nejčastěji využívá křemičitý písek umístěný v několika vrstvách podle velikosti jeho zrn. Kapalina při filtraci protéká směrem od větších zrn po menší. Při filtraci lze využít kromě křemičitého písku i například granulované aktivní uhlí které plní funkci adsorpce. (DOHÁNYOS, 2007)

Filtry s vrstvou zrnitého materiálu se používají pro filtraci technologické vody v průmyslových provozech, v energetice, v hutním a hornickém odvětví, v chemických závodech. Tradičním využitím pískové filtrace je dočišťování pitné vody a na čistírnách odpadních vod jako poslední stupeň čištění. (CHEREMISINOFF, 1998)

2.4.2 Membránová filtrace

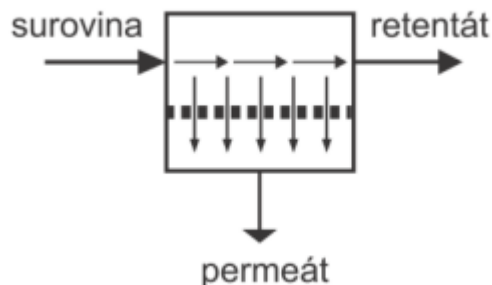
Principem membránové filtrace je oddělení dvou prostředí za pomoci membrány. Membrána je tenká přepážka oddělující tato prostředí a umožňující přenos určitých částic. Pomocí membrán lze oddělit plyny nebo kapaliny. Cílem membránové separace je získání produktu, odděleného od příměsí. Aby došlo k transportu látek skrz membránu je nutná hnací síla. Membránové procesy lze rozdělit podle hnací síly. Hnací silou může být rozdíl tlaku, koncentrace, teploty a elektrického pole. Rozdělení membránových procesů podle hnací síly je znázorněno v tab. 1. (PALATÝ, 2012) (JELÍNEK, 2008)

Tab. 1 Rozdělení membránových procesů podle hnací síly (JELÍNEK, 2008)

HNACÍ SÍLA	MEMBRÁNOVÝ PROSES
Gradient elektrického potenciálu	Elektrodialýza (ED)
	Membránová elektrolýza (ME)
	Elektrodeionizace (EDI)
Gradient tlaku	Mikrofiltrace (MF)
	Ultrafiltrace (UF)
	Nanofiltrace (NF)
	Reverzní osmóza (RO)
Gradient koncentrace	Dialýza (D)
Gradient teploty	Membránová destilace (MD)

Roztok vstupující na membránu se nazývá feed, produkt, který projde skrz membránu je označován jako permeát. Látka zadržena membránou je označována jako retentát, v případě RO koncentrát. Princip vstupů a výstupů v membránového procesu je znázorněn na obr. 2. (HASAL, 2007)

Obr. 2 Princip membránového procesu (HASAL, 2007)



2.5 TLAKOVÉ MEMBRÁNOVÉ FILTRACE

Tlakové membránové procesy zahrnují zpravidla čtyři typy filtračních technik:

- mikrofiltrace (MF)
- ultrafiltrace (UF)
- nanofiltrace (NF)
- reversní osmóza (RO)

Společným znakem je využití gradientu tlaku jako hnací síly pro transport kapaliny skrz membránu. Odlišnost jednotlivých technik separace spočívá ve velikosti použitého tlakového rozdílu a velikostech membránou zadržovaných částic znečištění. U NF a RO hraje významnou roli překonání osmotického tlaku separovaných roztoků. Velikost částic, které je možné na tlakové membráně zachytit, je omezena konstrukční velikostí pórů membrány. V tab.2 je uveden přehled použitelnosti jednotlivých procesů a stupeň odstranění organismů a látek na dané membráně. (JELÍNEK, 2008) (DOLEJŠ, 2002)

Tab. 2 Odstranění látek z vody membránovou separací (DOLEJŠ, 2002)

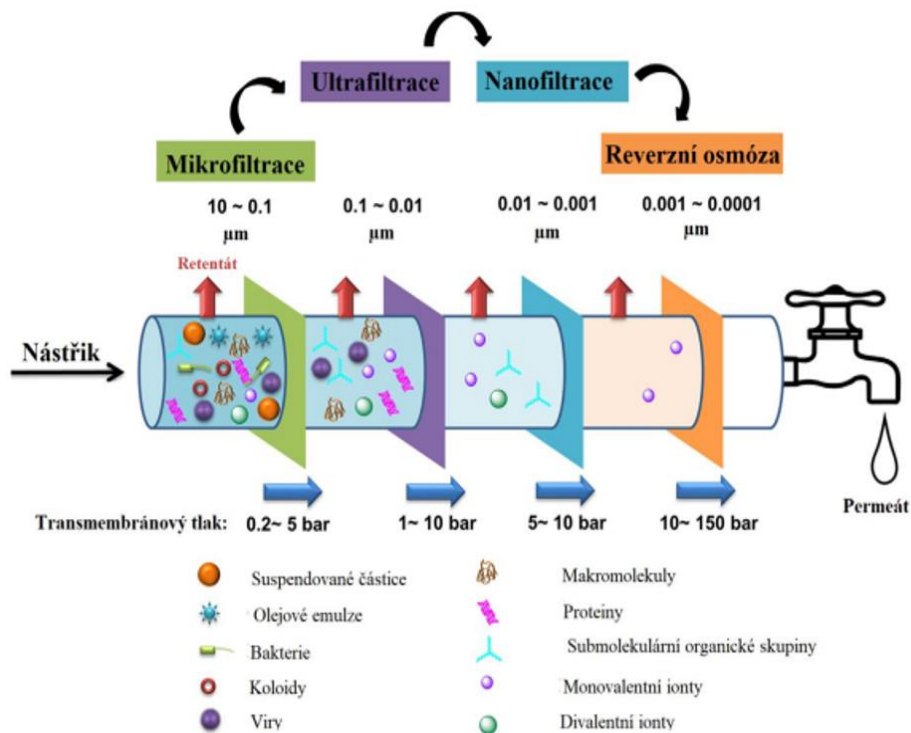
ODSTRAŇOVANÉ LÁTKY / MEMBRÁNOVÝ PROCES	MF	UF	NF	RO
Suspendované látky	C	C	C	C
Prvoci	C	C	C	C
Bakterie	C	C	C	C
Viry	P	C	C	C
Železo, mangan	D	D	C	C
Huminové látky (NOM)	-	P	C	C
CHSK	-	-	P	C
Syntetické organické látky – pesticidy	-	-	P	C
Ca + Mg	-	-	P	C
Dusičnany	-	-	-	C
Amoniak	-	-	-	C

- C – kompletní odstranění
- D – odstranění je možné v závislosti na chemické formě
- P – částečné odstranění

Seřadíme-li membránový proces podle velikosti póru membrány od MF, kde jsou největší, přes UF a NF až po RO, kde jsou naopak póry nejmenší. V závislosti na velikosti pórů membrány je možné zachytit menší molekuly znečištění. Čím menší molekuly je nutné odstranit, tím vyšší tlak je nutné použít. Tlaky pro membránové procesy se pohybují od

0,2 bar u MF až po desítky barů v případě RO. Velikosti tlaků a druhy znečištění, které je membrána schopna zachytit, je vyobrazen na obr. 3.

Obr. 3 Filtrace v závislosti na použitém procesu čištění. (BEDNARDOVÁ, 2018)



Výhody membránových procesů jsou např. obecně nízká energetická náročnost, možnost provádět kontinuální separaci, možnost kombinace s dalšími separačními procesy, snadnost měření provozních parametrů a rozmanitost vlastností membrán a jejich přizpůsobivost. Nevýhodou membránových procesů jsou nízká životnost membrán, nízká selektivita a zanášení membrán a nutnost jejich čištění. (PALATÝ, 2012) (JELÍNEK, 2008)

2.5.1 Membránové moduly pro tlakové procesy

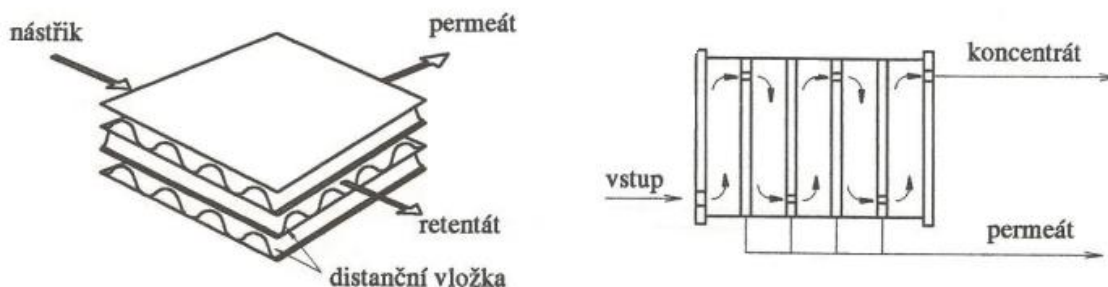
Jedním z požadavků na membránové separační zařízení je separovat velký objem látky efektivně a ekonomicky. V praxi se tento požadavek řeší vtěsnáním co největší membránové plochy do co nejmenšího objemu při zachování separační schopnosti a přijatelného průtoku membránou. Takto vtěsnaná membrána se umísťuje do pouzdra, které se nazývá membránový modul. Membránové moduly lze rozdělit:

- deskové
- spirálně vinuté
- tubulární
- moduly z dutých vláken (MIKULÁŠEK, 2013)

Deskové moduly

Jsou jedny z nejstarších membránových systémů. Z hlediska konstrukce jsou nejjednodušším typem modulů. Moduly jsou složeny z plochých membrán oddělených distanční sítčkou, která umožňuje snadné proudění kapaliny. Takto složené membránové desky jsou uchyceny v rámech obdobně jako například u kalolisu. Složení deskových modulů je znázorněno na obr. 4. Membrány díky distanční síťce vytvářejí střídavě prostory pro nástřik vstupního proudu a permeát. Do nástřikového prostoru na jedné straně vstupuje medium určené pro separaci a na druhé straně vystupuje retentát. Do permeátového prostoru přechází část média, která je propuštěna skrz membránu. Pomocí deskového uspořádání je možné dosáhnout velké měrné plochy membrány s ohledem na velikost zařízení. Z tohoto důvodu se deskových modulů využívá spíše u elektromembránových procesů. (CZEMP, 2019) (JELÍNEK, 2008)

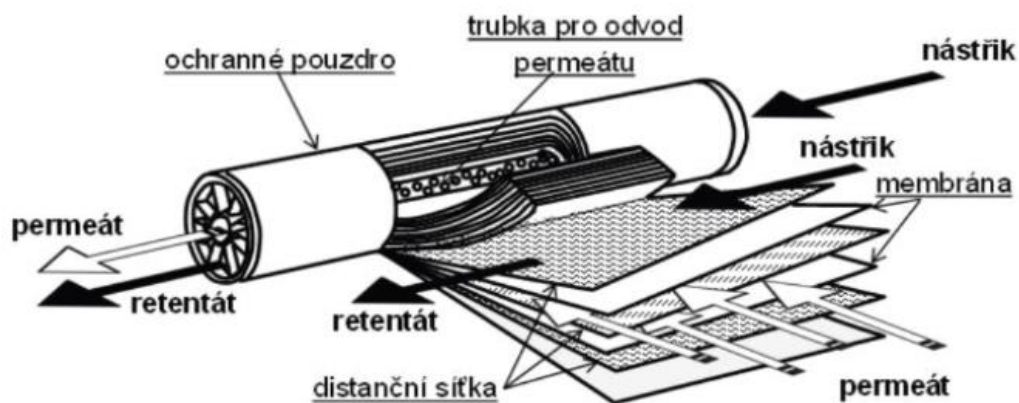
Obr. 4 Deskový modul (DITL, 2008)



Spirálně vinuté moduly

Spirálovitě vinuté moduly jsou tvořeny propustnou membránou navinutou kolem středového jádra, tvořeného odvodní trubkou pro permeát, jak je znázorněno na obr. 5.

Obr. 5 Spirálně vinutý modul (JINDRÁKOVÁ, 2014)



Mezi jednotlivými vrstvami membrány jsou umístěny distanční síťky, které umožňují na vstupní straně průtok nástřiku a odtok koncentrátu (retentátu), a na permeátové straně odtok permeátu. Vstup média probíhá z jednoho konce modulu a výstup z druhého. Separace probíhá uvnitř modulu, koncentrát, který membrána nepropustí, odchází druhou stranu modulu a permeát, který prošel membránou, je na permeátové straně sbírán středovou děrovanou trubkou a vystupuje z modulu středem. Moduly mohou být řazeny sériově i paralelně, v závislosti na požadovaném výstupu. (CZEMP, 2019)

Tubulární moduly

Tubulární neboli trubkové moduly mají tvar trubice, která může být uvnitř rozdělena na segmenty o průměru 4–20 mm. Pomocí segmentů se dosahuje větší plochy a pevnosti. Membrána je nanášena na vnitřní straně kanálek a permeát vystupuje z vnější strany modulu. Výhodou tohoto typu modulu je snížené zanášení membrány pomocí vhodné hydrodynamiky toku média membránou. Možnosti rozdělení na segmenty a řez tubulárním modulem je zobrazeno na obr. 6.

Obr. 6 Segmenty tubulárních modulů a řez modulem (JELÍNEK, 2008) (BAKER, 2004)



Druhou variantou tubulárního modulu je kapilární modul. Tento modul je složen z velkého množství úzkých kapilár o průměru 1,5-4 mm. Tyto moduly jsou převážně používány v ultrafiltrační separaci, při které je upřednostňována vyšší odolnost vůči foulingu než nižší cena. (CZEMP, 2019) (JELÍNEK, 2008)

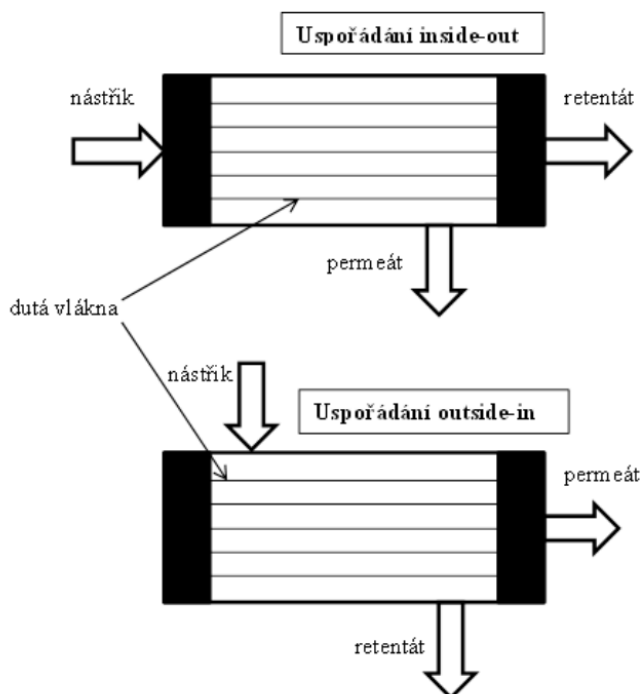
Moduly z dutých vláken

Moduly jsou vytvořeny trubkovým pouzdrem, ve kterém jsou umístěny svazky dutých vláken pouzdro je ze stran zatěsněno epoxidovou pryskyřicí. Průměr dutých vláken je menší než 1 mm. Z hlediska poměru povrchu membrány k objemu modulu jde o nejlepší variantu

z výše uvedených druhů modulů. Separační plocha v poměru k objemu dosahuje až 30 000 m².m⁻³. Z provozního hlediska lze moduly z dutých vláken rozdělit na dva typy znázorněné na obr. 7.

- Inside-out: Vstupní tok je veden do vnitřní části dutých vláken a separace probíhá z vnitřní strany do vnější strany dutého vlákna. Toto uspořádání je vhodné pro vysoké průtoky.
- Outside-in: Vstupní tok je veden na vnější stranu dutých vláken a separace probíhá z vnější strany do vnitřní strany dutého vlákna. Toto uspořádání je výhodné z důvodu snazšího čištění membrány. (CZEMP, 2019)

Obr. 7 Uspořádání membránových modulů z dutých vláken (CZMEP, 2019)



2.5.2 Základní provozní parametry membránového modulu

Mezi základní parametry, které charakterizují membránu, patří transmembránový tlak, flux a permeabilní koeficient. Hnací silou pro membránové separace je tlak, označovaný jako transmembránový (ΔP_{TM}). Výpočet transmembránového tlaku je uveden v rovnici 1. Tento tlak je určen pomocí aritmetického průměru tlaků působících na přítoku na membránu (P_F) a tlakem na koncentrátové straně (P_C) a tlaku působícího na permeátové straně (P_P). Transmembránový tlak je hnací silou každého membránového procesu, jeho velikost odpovídá odporu membrány vůči průchodu permeátu. Se zmenšující se velikostí pórů membrány vzrůstá velikost transmembránového tlaku k zajištění požadovaného průtoku přes membránu.

$$\Delta P_{TM} = \frac{P_F + P_C}{2} - P_P \quad [\text{bar}] \quad (1)$$

Flux (J_P) je parametr hodnotící membránovou jednotku z hlediska jejího hydraulického výkonu. Flux je definován jako průtok permeátu (Q_P) na jednotku plochy membrány (A_M) při ustálených podmínkách za standardní teploty a tlaku. Při neustálených podmínkách lze flux vypočítat jako hodnotu změny objemu permeátu (ΔV_P) vztažený na plochu membrány (A_M) za dostatečně dlouhý časový úsek ($\Delta \tau$). Výpočet fluxu je uveden v rovnici 2.

$$J_P = \frac{Q_P}{A_M} = \frac{1}{A_M} \cdot \frac{\Delta V_P}{\Delta \tau} \quad [\text{l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}] \quad (2)$$

Propustnost membrány je označována pomocí permeabilního koeficientu (L_P). Je definována jako poměr mezi fluxem (J_P) a transmembránovým tlakem (ΔP_{TM}). Výpočet permeabilního koeficientu je definován dle rovnice 3. (DVOŘÁK 2011)

$$L_P = \frac{J_P}{\Delta P_{TM}} \quad [\text{l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}] \quad (3)$$

2.5.3 Režimy filtrace

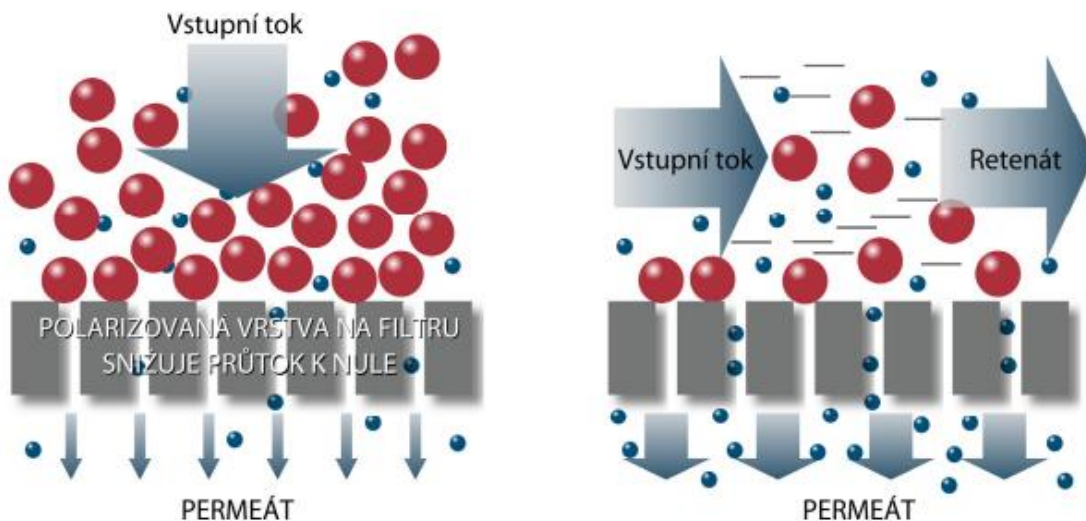
V spojitosti se směrem přiváděného vstupního roztoku rozdělujeme dva režimy membránové filtrace:

- statickou filtraci označovanou jako dead-end
- dynamickou filtraci označovanou jako cross-flow

U statické filtrace je vstupní tok přiváděn kolmo k povrchu membrán, tloušťka filtračního koláče narůstá úměrně se vstupním tokem. Provozem se snižuje průtok permeátu až k nule a je nutné provést čištění membrány a odstranit vniklý filtrační koláč. Výhodou statické metody jsou nižší provozní náklady, jelikož oproti dynamické metodě se čerpá méně vody a výtěžnost systému je podstatně vyšší. Statická filtrace je výhodná pro méně znečištěné vody, při rostoucím znečištění je výhodné přejít na dynamický režim. U dynamické filtrace je vstupní tok přiváděn tangenciálně k povrchu membrány, což snižuje tloušťku filtračního koláče. Tento způsob filtrace po čase umožňuje vznik rovnováhy mezi zanášením filtrační membrány a čistícím efektem, kdy koncentrát unáší nečistoty do odpadu, tím se udržuje konstantní tloušťka filtračního koláče a prodlužuje životnost membrány. Princip statické a dynamické filtrace je znázorněn na obr. 8. Membránová filtrace se provozuje buďto v režimu s konstantním průtokem, anebo tlakem. V případě konstantního průtoku je zapotřebí jeho udržení zvyšovat transmembránovým tlakem z důvodu zanášení membrány.

Naopak v režimu s konstantním průtokem skrz membránu provozem postupně klesá. (HLAVÍNEK, 2012)

Obr. 8 Statická a dynamická filtrace (HLAVÍNEK, 2012)



2.5.4 Provozní problémy a jejich řešení

Během celého filtračního procesu na membráně vzniká vrstva částic a mikroorganismů. Probíhá zde také adsorpce organických látek na povrchu nebo uvnitř pórů membrány, ve kterých se srážejí částice oxidů železa, manganu nebo uhličitanu vápenatého. Toto znečištění se nazývá fouling a s jeho růstem klesá propustnost membrány a celkový hydraulický výkon jednotky. Usazeninu na povrchu membrány lze odstranit zpětným proplachem vodou, nebo směsí vody a vzduchu. Usazeniny uvnitř pórů jsou buďto nevratné, anebo je lze odstranit pomocí chemického čištění. Usazeninám na membráně lze preventivně předejít umístěním předfiltru (například rukávcového filtru) před membránovou jednotku. Dále dávkováním chemického roztoku antiscalantu nebo oxidantu. (KOŽÍŠEK, 2010)

Z důvodu nevratného zanesení membrány se používá chemické čištění, celý systém je pravidelně čištěn. Optimální délka čistícího procesu a jeho četnost závisí na kvalitě vstupní vody a bývá určována pomocí pilotních studií. Metody čištění membrán jsou: Proplach pomocí vody (BW-backwash), pomocí vzduchu (AEB-Air Enhanced Backwashing), chemický proplach (CEB-Chemical Enhanced Backwashing) a čištění na místě (CIP-Clean In Place). (PEINEMANN, 2010)

2.6 MIKROFILTRACE (MF)

2.6.1 Přehled

Mikrofiltrace je membránový proces, založený na základě síťového efektu. Hnací silou je tlakový gradient dosahující hodnoty 0,2 až 5 bar. Mikrofiltrace se využívá k dělení suspenzí a disperzí. Zachycuje koloidní částice a mikroorganismy větších rozměrů než 0,1 μm . MF je často zařazována jako stupeň předúpravy před RO a NF. (MIKULÁŠEK, 2013)

Membrány pro MF je možné používat v následujících modulech: s dutým vláknem, spirálně vinuté, deskové i tubulární moduly. V současné době je nejpoužívanějším typem membrána z dutých vláken. Dutá vlákna jsou v modu umístěna v řádech tisíců a jejich průměr se pohybuje v rozmezí 0,5-1,5mm. MF membrány lze provozovat v režimu dead-end i cross-flow v závislosti na očekávaném stupni zanášení membrány. Výhodou membrán z dutých vláken je jejich snadné čištění pomocí zpětného proplachu vodou, nebo směsí vody a vzduchu. Čištění se provádí pomocí změny směru proudění tak, aby došlo k vyplavení usazených částic na membráně. Pro podpoření účinnosti čištění se používá chemického čištění pomocí slabé kyseliny, hydroxidu nebo chlornanu sodného. Výťažnost MF se pohybuje až k 99 %. Materiály používané pro výrobu membrán se rozdělují do dvou skupin na hydrofilní a hydrofobní.

- Hydrofobní membrány jsou vyrobeny z materiálů jako jsou: PTFE (teflon), PP (polypropylen), PE (polyetylen) a PVDF (polyvinylidenfluorid)
- Hydrofilní membrány jsou vyrobeny z materiálů jako jsou: polykarbonát, polysulfon a alifatické polyamidy (MIKULÁŠEK, 2013) (LI, 2008)

2.6.2 Oblasti použití

Aplikace mikrofiltrace se používá v průmyslovém a laboratorním odvětví tam, kde je nutné z roztoku odstranit částice, které jsou větší než 0,1 μm . V průmyslu bývá nejčastěji využívána jako pojistná filtrace pro předčištění vstupní vody na reverzní osmózu. Například při výrobě procesní vody a při výrobě velmi čisté vody pro farmaceutický, elektrochemický, kosmetický průmysl a v energetice. Nachází uplatnění také v procesu čištění odpadních vod. Pro zpracování odpadních výstupů ve speciálních chemických technologiích, kde umožňuje recyklaci látek, které jsou využity jako zdroj. (CZEMP, 2019)

2.7 ULTRAFILTRACE (UF)

2.7.1 Přehled

Ultrafiltrace tvoří předěl mezi MF a NF. Hnací silou je tlakový gradient, dosahující hodnoty od 1 do 10 bar. Společně s mikrofiltrací se tedy řadí do skupiny nízkotlakých membránových separačních procesů. Využívá se pro zkoncentrování a čištění středně a vysokomolekulárních látek jako jsou například proteiny, karbohydráty a enzymy. Velikost pórů v membráně se pohybuje od 1 nm do 100 nm. Ultrafiltrační membrány lze společně s mikrofiltračními považovat za čistě porézní membrány. Přenos molekul je přímo úměrný velikosti tlakového rozdílu nad a pod membránou. Hlavním rozdílem mezi MF a UF je menší velikost pórů a menší porozita u UF a tedy i vyšší hydrodynamický odpor. Tloušťka aktivní vrstvy je menší než 1 μm . Podle materiálů používaného pro membrány pro ultrafiltraci je lze rozdělit na polymerní a anorganické.

- Polymerní membrány jsou vyráběny z materiálů jako jsou: PES (polysulfony), PVDF (polyvinylfluoridy), PAN (polyakrylonitril), acetáty celulosy, polyamidy, polyimidy
- Anorganické membrány jsou vyráběny z: korundu (Al_2O_3) anebo ze zirkonia (Al_2O_3)

Většina komerčních UF se vyrábí inverzí fází polymerních materiálů. Nejrozšířenějším typem modulů jsou materiály s dutými vlákny a deskové, moduly spirálně vinuté a trubkové se používají méně často. Výhodou dutých vláken je možnost provozu v režimech inside-out i outside-in. Stejně jako MF může UF být provozována v režimu dead-end i cross-flow v závislosti na očekávaném stupni zanášení membrány. Čištění membrán probíhá obdobně jako v případě MF, a to zpětným proplachem vody a vzduchu s možností přidání chemického čištění. (ŠÍPEK, 2018) (SLÁVIK, UHER, 2014)

Výhody MF v porovnání s tradičními způsoby úpravy vody jsou:

- UF membrána představuje dokonalou mechanickou bariéru proti bakteriím, virům a nerozpuštěným látkám.
- Kvalita výstupního filtrátu není ovlivněna kvalitou vstupního toku ani v případě jeho kolísání.
- Menší zástavná plocha umožňuje využití menšího prostoru a tím ušetřit investiční náklady na budovu.
- Umožnění zvýšení produktivity návazných technologií, jako jsou nanofiltrace a reverzní osmóza, jelikož část znečištění, které způsobuje jejich zanášení, je odstraněno na UF. Z tohoto důvodu se snižují provozní a investiční náklady navazující technologie. (SLÁVIK, UHER, 2014)

2.7.2 Oblasti použití

Ultrafiltrace má velké zastoupení v oblastech, kde je potřeba separovat makromolekulární látky. V potravinářském průmyslu nachází uplatnění při separaci složek během zpracování mléka, zkoncentrování mléka, výrobě sýrů, získávání proteinů ze syrovátky, při čištění a sterilizaci ovocných a zeleninových šťáv, alkoholických nápojů a zpracování emulzí olejů. Další aplikace jsou v chemickém a farmaceutickém průmyslu, metalurgii a papírenství. V oblasti úpravy pitné vody může být UF podobně jako MF zařazena jako přípravný stupeň vstupní vody pro RO a NF. (MIKULÁŠEK, 2013)

Na obr. 9 je zobrazen 3D model ultrafiltrační jednotky umístěné na rámu a vybavené měřeními armaturami a odběrným místem pro testovací vzorky.

Obr. 9 Zapojení UF (zdroj, autor)



2.8 NANOFILTRACE (NF)

2.8.1 Přehled

Nanofiltrace patří v oblasti tlakových membránových procesů k těm nejnovějším, je na pomezí UF a RO. Póry nanofiltrační membrány mají velikost 1-3 nm a většinou nesou funkční skupiny se záporným nábojem. Selektivita je dána rozdílnou rychlostí rozpouštění látek v polymeru a rozdílnou rychlostí difuze látek polymerem. Požadavky na tlak jsou vyšší než u MF a UF z důvodu že se začíná projevovat osmotický tlak, který je nutný překonat. Tlakový gradient v případě NF dosahuje hodnoty od 5 do 1 bar. Pomocí NF se separují nízkomolekulární organické látky, z důvodů malé velikosti částic se udává pomocí molekulární hmotnosti 100-1000 Da. Tato hodnota odpovídá molekulám barviv, cukrů, herbicidů a pesticidů. Membrány nanofiltrace jsou složeny z více vrstev odlišného charakteru a každá vrstva bývá navržena ke konkrétnímu účelu jako např. zvýšení mechanické odolnosti, účinnější separaci atd. Nejrozšířenějším typem membrán jsou membrány polymerní. Využívaným polymerem mohou být např. acetáty celulózy, polyamidy, polysulfony atd. Membrány mohou být dále keramické anebo založené na nanomateriálech. (MIKULÁŠEK, 2013) (MILISIC, 2007)

Na obr. 10 je znázorněn 3D model nanofiltrační jednotky s pracovním čerpadlem, umístěné na rámu a vybavené měřením, armaturami a dávkovacími čerpadly chemie.

Obr. 10 Zapojení NF (zdroj, autor)



2.8.2 Oblasti použití

V oblasti úprav pitné vody se využívají NF membrány pro změkčení vody a výrobu pitné vody ze sladkovodních zdrojů, k odsolení mořské vody a k odsolení poloslaných vod. V současné době se proces pro čištění vody ze sladkovodních zdrojů zaměřuje na odstraňování částic, mikrobů a virů. Roste však potřeba odstraňování dalších znečišťujících látek jako jsou pesticidy, těžké kovy a léčiva. Tyto znečišťující látky není možné dostatečně odstranit pomocí tradičních metod, proto se využívá metod membránových. (MIKULÁŠEK, 2013) (ROTH, 2014)

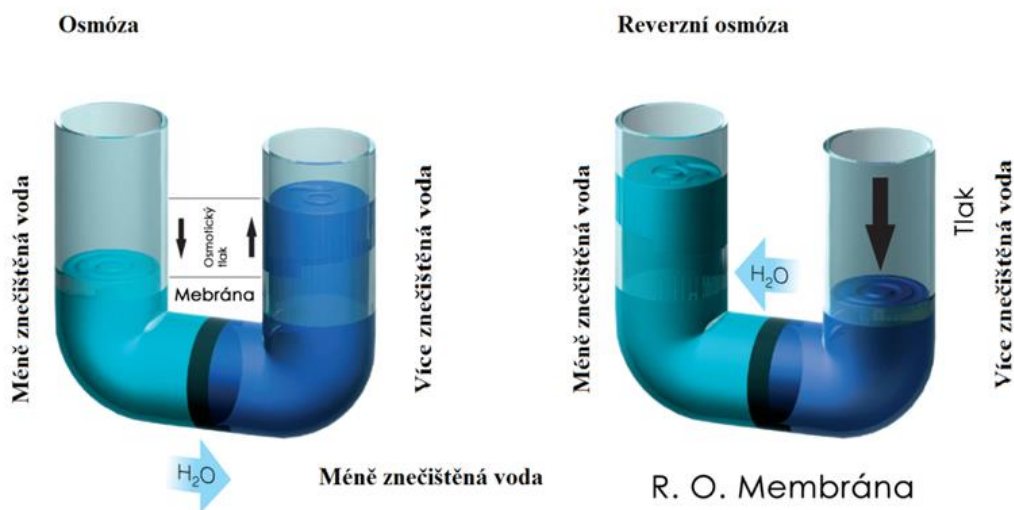
V oblasti čištění odpadních vod určených pro konečné vypuštění nebo opětovné využití se uplatňuje NF pro odstranění povrchově aktivních látek, solí těžkých kovů, toxických kontaminantů a organických barviv. Díky těmto možnostem nacházejí UF uplatnění v odvětvích chemického průmyslu, při povrchových úpravách kovů a v hydrometalurgii. Další oblastí uplatněné UF je textilní průmysl, ve kterém se využívá například k regeneraci soli z barvicích lázní a čištění odpadní vody z barvicích lázní. UF membrány nacházejí uplatnění i v potravinářském průmyslu, obdobně jako u MF a UF slouží k čištění, koncentraci a odkyselení ovocných džusů bez termální degradace výsledného produktu. (NATH, 2018)

2.9 REVERZNÍ OSMÓZA (RO)

2.9.1 Přehled

Reverzní osmóza využívá tlakového procesu, který umožňuje transport vody skrz membránu, zatímco rozpuštěné soli a nízkomolekulární látky se zachytí na membráně. Princip funkce vychází z jevu přirozené osmózy, znázornění na obr. 11 v levé části. U přirozené osmózy prochází voda (rozpuštědlo) semipermeabilní membránou z prostoru s méně koncentrovaným roztokem (méně znečištěná voda) do prostoru s více koncentrovaným roztokem (více znečištěná voda). Semipermeabilní membrána je propustná pro rozpuštědlo, ale nepropustná pro rozpuštěné látky. Velikost osmózy je dána rozdílem osmotických tlaků na obou stranách semipermeabilní membrány. Reverzní osmóza je děj, při kterém je osmotický tlak překonán za pomoci dodání vnějšího tlaku. Skrz membránu prochází rozpuštědlo z roztoku a nízkomolekulární látky zůstanou zkoncentrovány před membránou. Tlak, který je nutné vyvinout, aby nedocházelo k pronikání rozpuštědla skrz membránu, se nazývá osmotický tlak π . (MIKULÁŠEK, 2013) (Dostál, 2009)

Obr. 11 Znázornění principu reverzní osmózy (ŠKORVAN, 2014)



Výpočet hodnoty osmotického tlaku π pro ideální elektrolyt (nekonečně zředěný) platí vztah:

$$\pi = i \cdot c \cdot R_g \cdot T \quad [\text{kPa}] \quad (4)$$

i – disociační číslo (počet částic, které rozpuštěná látka disociuje pro neelektrolyty hodnota 1)

c – molární koncentrace [mol.l^{-1}]

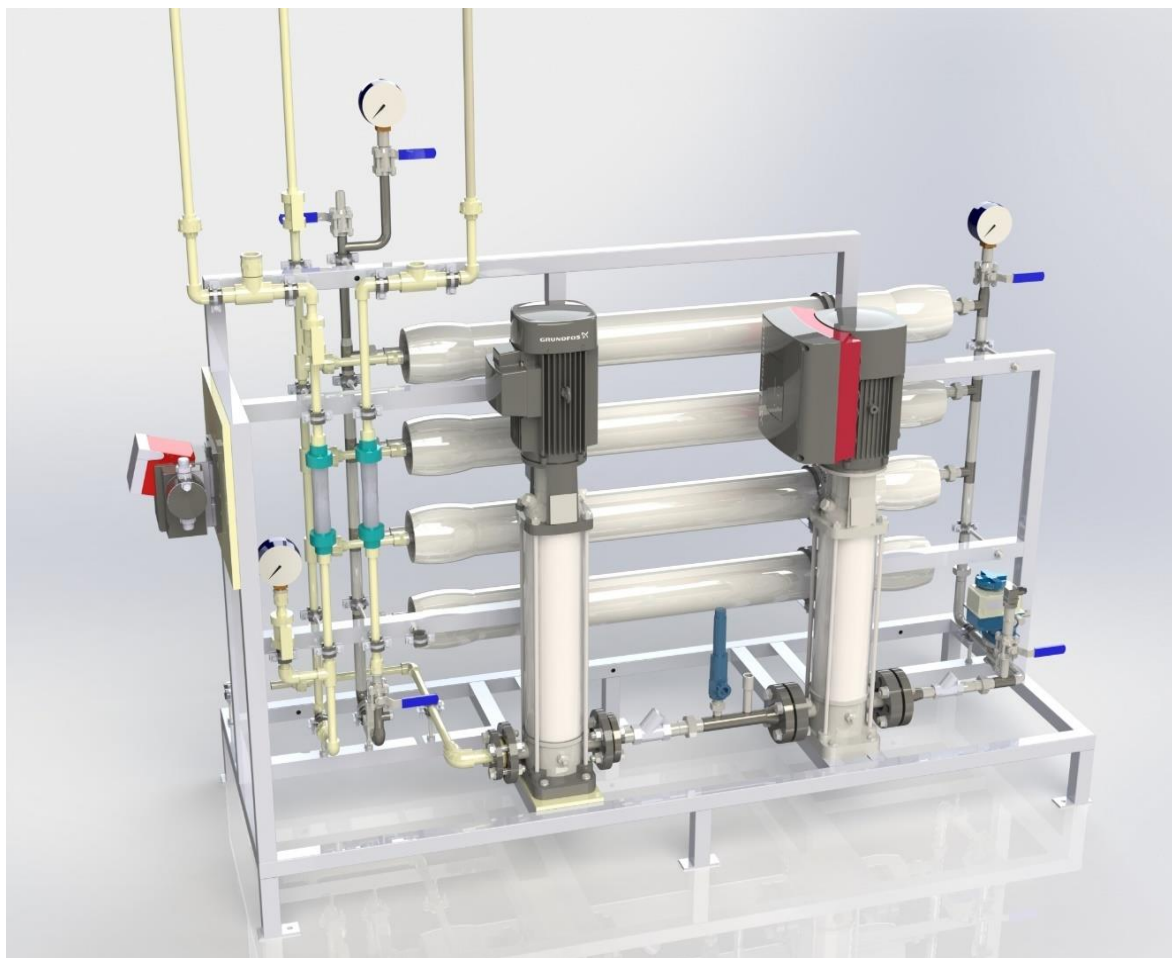
R_g – molární plynová konstanta [$8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$]

T – termodynamická teplota [K]

Membrány pro RO jsou vyráběny z esterů celulózy. Tyto materiály vykazují vysokou propustnost pro vodu a nízkou pro sůl. Nevýhodou je jejich nízká chemická a tepelná odolnost. (MIKULÁŠEK, 2013) (Dostál, 2009)

Na obr. 12 je znázorněn 3D model jednotky reverzní osmózy s pracovním a podávacím čerpadlem umístěné na rámu a vybavené měřením, armaturami a dávkovacím čerpadlem chemie.

Obr. 12 Zapojení RO (zdroj, autor)



2.9.2 Oblasti použití

Reverzně osmotické membrány jsou jednou z hlavních technologií užívaných pro získání pitné vody odsolením slané vody a vody brakické. Další oblastí využití je výroba ultračisté vody pro průmyslové využití a energetiku. V potravinářském průmyslu se RO využívá například při zkoncentrování potravinářských produktů. (CZEMP, 2019)

2.10 LEGISLATIVA

Pro českou republiku jakožto členský stát Evropské unie platí v oblasti ochrany vod závazný právní předpis, kterým je Rámcová směrnice o vodách, celým názvem Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES ze dne 23. října 2000, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky. Je to směrnice Evropské unie, zavazující členské státy dosáhnout dobrého kvalitativního a kvantitativního stavu vnitrozemských povrchových vod, brakických vod, pobřežních vod a podzemních vod. Tato směrnice byla nahrazena Směrnicí Evropského parlamentu a Rady 2013/39/EU ze dne 12. srpna 2013. (2013/39/EU)

Zákony a vyhlášky rámci České republiky:

Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. Tento předpis vychází z požadavků obsažených v evropských směrnících. Kromě úpravy základních pojmů a způsobu měření objemu vypouštěných odpadních vod jsou v přílohách uvedeny konkrétní limity znečištění odpadních vod pro jednotlivé druhy odpadních vod. Dále jsou v nařízení vyhlášena citlivá území. Vybrané limitní ukazatele dle nařízení vlády č. 401/2015 Sb. jsou uvedeny v tab. 3. (nařízení vlády č. 401/2015 Sb.)

Tab. 3 Limitní ukazatele znečištění odpadních vod (nařízení vlády č. 401/2015 Sb.)

VÝROBA CHEMICKÝCH LÁTEK A CHEMICKÝCH PŘÍPRAVKŮ		
Ukazatel	Symbol	Koncentrační limity mg.l ⁻¹
PH	-	6-9
CHSK _{Cr}	mg.l ⁻¹	40
Mangan	mg.l ⁻¹	2
RL	mg.l ⁻¹	4000
RAS	mg.l ⁻¹	3500
NL	mg.l ⁻¹	30
N-NO ₃ ⁻	mg.l ⁻¹	50
Fluoridy	mg.l ⁻¹	9
Sírany	mg.l ⁻¹	3000
Železo	mg.l ⁻¹	8

Vyhláška č. 428/2001 Sb. „Stanovuje nejvyšší přípustné míry znečištění průmyslových odpadních vod vypouštěných do kanalizace, vychází zvláště z celkové bilance znečištění odpadních vod, které je možné do čistírny městských odpadních vod přivést, aniž by došlo ke zhoršení jejího čistícího efektu nebo ke znečištění či poškození přírodní kanalizační stoky. Při vypouštění odpadních vod (z čistírny odpadních vod nebo z kanalizace přímo do vodního toku) nesmí dojít k překročení limitů předepsaných vodoprávním úřadem. Podle konkrétního stavu znečištění průmyslových odpadních vod v lokalitě v místě vypouštění do kanalizace a možnosti čištění a následného vypouštění do recipientu může vlastník kanalizace navrhnout další ukazatele a jejich limity v kanalizačním řádu (např. tuky a oleje). V případě vypouštění odpadních vod, u nichž lze mít důvodně za to, že mohou obsahovat jednu nebo více zvlášť nebezpečných látek (viz § 39 odst. 3 vodního zákona) je nutné tento ukazatel zařadit do kanalizačního řádu. Pro společné čištění městských odpadních vod s výrazným podílem průmyslových odpadních vod je nutné se řídit projektovými parametry pro příslušné míry znečištění všech napojených vod do kanalizace a do čistírny odpadních vod.“ (vyhláška č. 428/2001 Sb.)

Uvedené koncentrační limity v tab. 3 mohou být vlastníkem kanalizace zvýšeny, případně sníženy na omezenou dobu stanovenou v kanalizačním řádu, a to zvláště s ohledem na stávající zatížení vybudované čistírny odpadních vod a její čistící efekt. (vyhláška č. 428/2001 Sb.)

Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách. V tomto zákoně je vymezen pojem odpadní vody a dále jsou zde uvedeny možnosti nakládání s těmito vodami včetně postupů pro vydávání příslušných povolení. Dále tento zákon upravuje i způsob zjišťování a výběr poplatků za vypouštění odpadních vod do vod podzemních a povrchových. (zákon č. 254/2001 Sb.)

Zákon č. 275/2013 Sb. kterým se mění zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích) ve znění pozdějších předpisů a zákon č. 254/2001 Sb. o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon) ve znění pozdějších předpisů. Jsou zde vymezeny základní pojmy a vzájemná práva a povinnosti mezi producenty, vlastníky nebo provozovateli kanalizací včetně možných sankcí v případě porušení povinnosti. (zákon č. 275/2013 Sb.)

Zákon č. 229/2014 Sb. kterým se mění zákon č. 185/2001 Sb. o odpadech a o změně některých dalších zákonů ve znění pozdějších předpisů. Jsou zde vymezeny základní pojmy a vzájemná práva a povinnosti při nakládání s kaly z čistíren odpadních vod a další biologicky rozložitelné odpady. (zákon č. 229/2014 Sb.)

Zákon č. 17/ 1992 Sb. o životním prostředí ve znění pozdějších předpisů je hlavní prioritou v legislativě životního prostředí. Definiuje základní pojmy a stanovuje základní

zásady ochrany životního prostředí a povinnosti právnických i fyzických osob při ochraně a zlepšování stavu životního prostředí a využívání přírodních zdrojů. Vychází přitom z principu trvale udržitelného rozvoje. (zákon č. 17/1992 Sb.)

Vyhláška č. 328/2018 Sb. o postupu pro určování znečištění odpadních vod, provádění odečtů množství znečištění a měření objemu vypouštěných odpadních vod do vod povrchových (vyhláška č. 328/2018 Sb.)

3 VLASTNÍ PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo vytvořit univerzální testovací jednotku pro on-site čištění průmyslových odpadních vod v modulárním provedení, instalovanou do více transportovatelných kontejnerů. Toto provedení umožňuje podle typu čištěné odpadní vody a požadavků na kvalitu výstupního produktu využít buď celou testovací jednotku, nebo jen její část. Jednotka je vybavena systémem měřících, kontrolních a regulačních prvků ve všech uzlových bodech technologie pro kontrolu a optimalizaci procesu čištění. Hustá síť odběrných a monitorovacích míst umožňuje odběr vzorků pro následné detailní technologické a laboratorní analýzy. Velkou výhodou mobilní testovací jednotky je okamžité zpracovávání odpadní vody přímo na místě. Zabrání se tak ovlivnění výsledku, ke kterému dochází při transportu do testovacích center, což může změnit jejich kvalitu, a výsledky testování se pak vztahují k odlišné kvalitě vstupního vody. Testovací jednotka může být také využívána v případě zájmu menšími provozovny pro finální zpracování nižšího množství průmyslových odpadních vod.

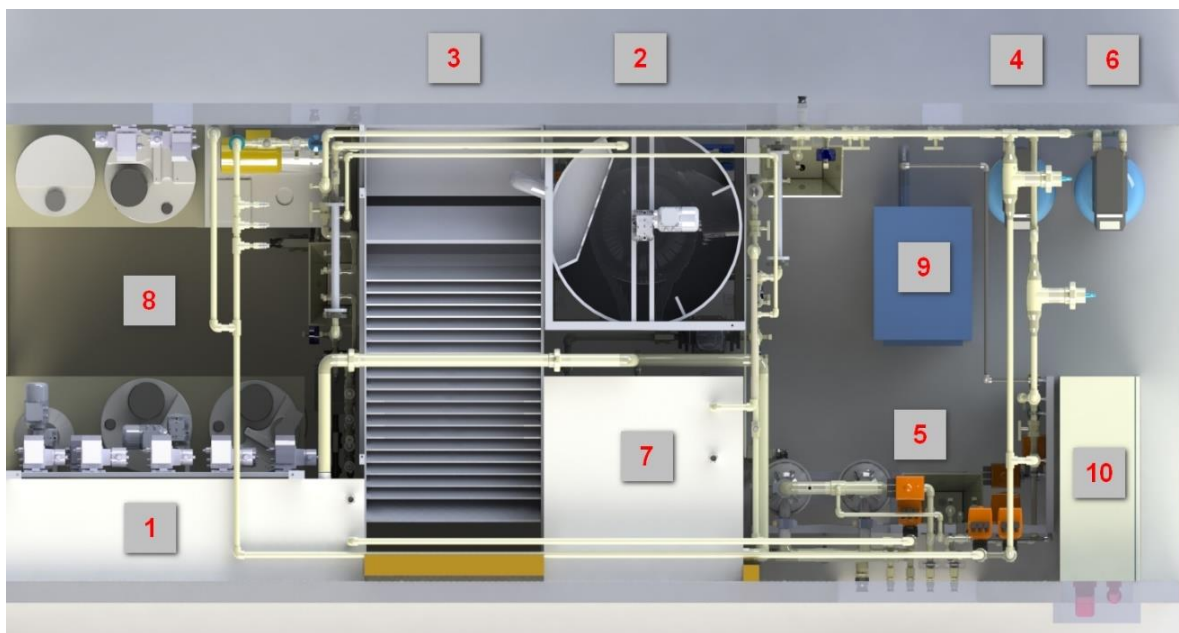
V následujících kapitolách je uveden popis jednotlivých technologických celků obsažených v každém kontejneru. Doplněn o PFD (proces flow diagram) ke každému celku pro lepší orientaci procesních toků. Následně jsou uvedeny výsledky z měření a jejich hodnocení. Konkrétně se jedná o fyzikální a chemickou analýzu vody pocházející z rafinérského a petrochemického průmyslu.

3.1 PŘEDČIŠTĚNÍ A ULTRAFILTRACE – KONTEJNER Č. 1

Hlavním cílem technologií umístěných v kontejneru č.1 je předúprava průmyslové odpadní vody pro následné čištění pomocí membránových procesů citlivých na přítomnost suspendovaných látek a specifických organických a anorganických látek. Linka předčištění a ultrafiltrace obsahuje technologie pro koagulaci, odželeznění a odmanganování, sorpci na aktivním uhlí, ultrafiltraci a dezinfekci. Voda vystupující z této linky je zbavena většiny organických látek, železa, manganu, specifických polutantů a splňuje požadavky na další zpracování pomocí pokročilých membránových procesů nanofiltrace a reverzní osmózy. Linka předúpravy a ultrafiltrace může fungovat dvěma způsoby:

- a) společně s linkou Nanofiltrace a Reverzní osmózy, tj. kontejner č.1 + kontejner č.2
- b) jako samostatná testovací mobilní jednotka, pouze kontejner č.1

Obr. 13 Rozmístění technologie v kontejneru č.1 (zdroj, autor)

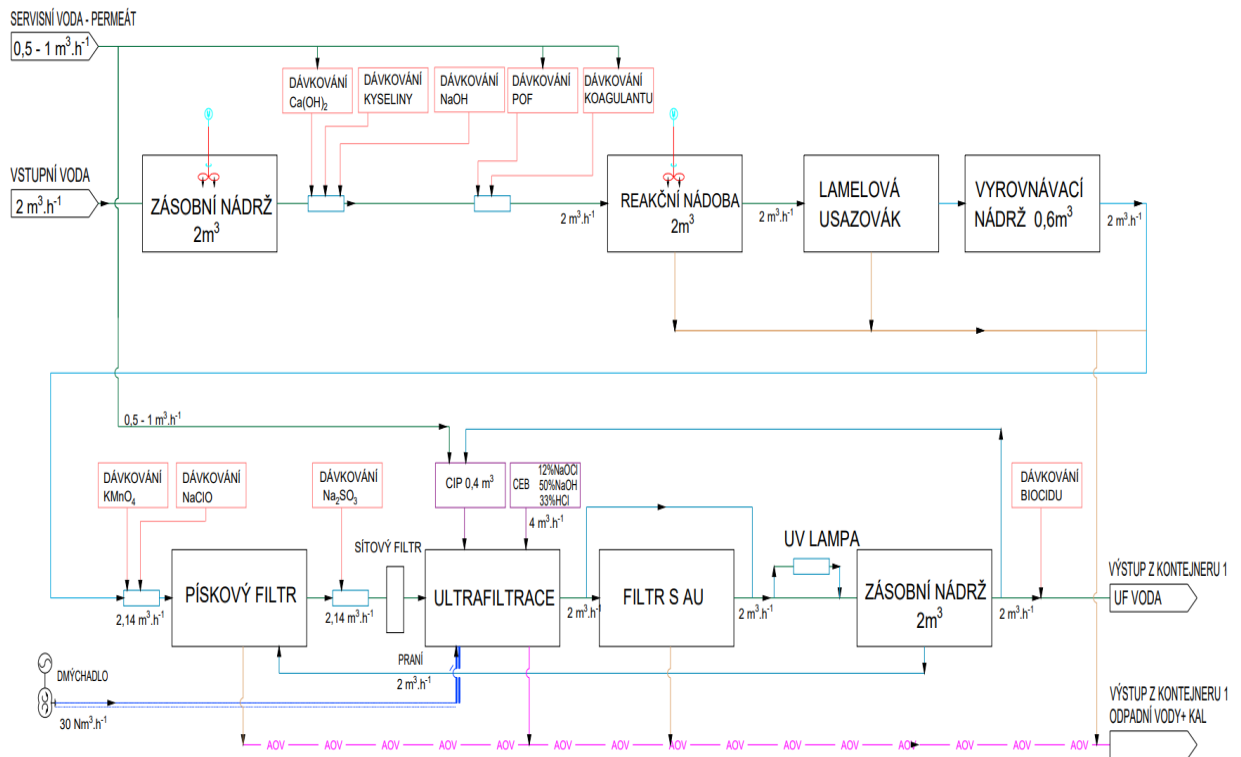


Rozmístění technologických celků v kontejneru č. 1 je znázorněno číselně na obr. 13:

- | | | |
|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 - nádrž na vstupní vodu | 2 - míchaná reakční nádoba | 3 - lamelový separátor |
| 4 - pískový filtr | 5 - jednotka ultrafiltrace | 6 - filtr s aktivním uhlím |
| 7 - výstupní nádrž | 8 - chemické hospodářství | 9 - dmychadlo |
| 10 - elektro rozvaděč | | |

Celkové zobrazení procesních toků kontejneru č. 1 je zobrazeno na ob. 14.

Obr. 14 Zobrazení procesních toků v kontejneru č.1 (zdroj, autor)



Technologický celek koagulace

Technologický celek koagulace je prvním v řadě a s jeho využitím se počítá při všech aplikacích. Maximální pracovní průtok kontejneru č. 1, a tedy i celku koagulace je konfigurován na $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, ale pracovní průtok může být nastaven i na nižší výkon dle aktuální potřeby. Zobrazení procesních toků technologického celku koagulace je uveden na obr. 15. Technologický celek koagulace obsahuje následující technologické prvky:

Zásobní nádrž

Zásobní nádrž pro odpadní vodu se šikmým dnem umožňujícím snadné čištění má objem 2 m^3 . Pomocí čerpadla vstupní vody je připouštěna vstupní voda do zásobní nádrže. Potrubím je vstupní voda dále vedena pomocí čerpadla do reakční nádoby. Potrubí je osazeno snímáním průtoku, měřením vodivosti, teploty, místním měřením tlaku a pH.

Míchaná reakční nádoba:

Reakční nádoba má objem 1 m^3 a je vybavena pomaloběžným míchadlem a ruční armaturou pro možné vypouštění kalů. Tato míchaná nádoba s laminárním prouděním slouží k tvorbě a zrání vloček. Cílem je udržet vločky ve vznesu, ale nerozbít je. Rychlost otáček

míchadla je volitelná v rozsahu 20-60 ot.min⁻¹. Nastavování rychlosti otáček je možné ručně dle výsledků laboratorních testů a vizuálně dle stavu vloček v reaktoru. Hodnota pH vody v reakční nádobě je měřena pH-metrem. Pomocí dávkovacího čerpadla je do nádoby dávkován polyflokulant (POF). Potrubím je voda dále vedena do lamelového usazováku.

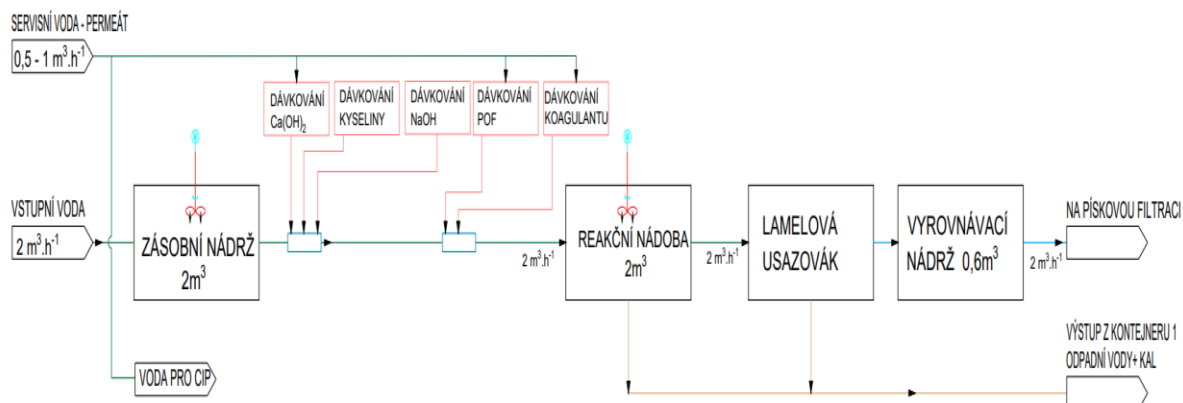
Lamelový usazovák a vyrovnávací nádrž

Lamelový usazovák slouží k dokončení fáze zrání vloček a separaci vloček od kapaliny. Je vybaven kalovým čerpadlem a elektroarmaturou pro vypouštění kalů. Vypouštění kalu z lamelového usazováku je řízeno časovým spínačem. Z lamelového usazováku je voda vedena do vyrovnávací nádrže o objemu 0,6 m³. Vyrovnávací nádrž je součástí lamelového usazováku a hladina vody v ní je kontrolována hladinoměrem. Do vyrovnávací nádrže jsou dávkovány kyselina a NaOH. Z vyrovnávací nádrže je čiřená voda čerpána pomocí čerpadla do pískového filtru. Potrubí je osazeno snímaním průtoku a měřením pH. Tyto parametry jsou přenášeny do systému. Potrubí je dále osazeno místním měřením tlaku. Potrubní trasa je osazena statickým mísičem a do proudu výše zmiňovaného media probíhá dávkování KMnO₄ a NaClO. V případě, že obsluha na základě analýzy vody rozhodne, že není nutné používat pískový filtr, je možné zavřít ruční ventily a otevřít by-pass. Tím je umožněno přejít přímo na ultra filtraci. Pomocí by-passu je možné dle potřeby vynechat ultrafiltraci, filtr s aktivním uhlím a UV lampu.

Dávkování činidel pro koagulaci

Výběr činidel i jejich dávka se bude řídit výsledky laboratorních technologických testů realizovaných na konkrétní vstupní vodě. Nikdy nebudou využívána všechna činidla. Např. bude využívána buď kyselina nebo NaOH, eventuálně ani kyselina ani louh v případě, že nebude třeba pH vstupní vody měnit. Koagulant bude využíván vždy. Výběr konkrétního koagulantu bude vycházet z laboratorních testů (chlorid či síran železitý, chlorid hlinitý nebo jeho alternativy, případně polymerní koagulant). Všechny nádrže s činidly budou míchané, dávka jednotlivých činidel bude na čerpadlech nastavována ručně dle výsledků laboratorních testů. Dávkování bude řízeno řídicím systémem dle aktuálního průtoku vody koagulačním celkem. Koagulační činidlo s kyselinou, či louhem bude před vstupem do reakční nádoby smícháno ve směšovači. Hodnota pH za směšovačem bude kontrolována pH-metrem. Suspenze vápenného mléka bude dávkována do potrubí před vstup do reakční nádoby, aby se dostatečně promíchala, ale tak aby zároveň nedocházelo k ucpávání potrubí kalem kvůli předčasnému vyvločkování.

Obr. 15 Zobrazení procesních toků technologického celku koagulace (zdroj, autor)



Technologický celek odželeznění a odmanganování

Technologický celek odželeznění a odmanganování navazuje na celek koagulace. S jeho využitím se počítá u většiny aplikací, výjimkou by byla úprava vody nebo koncentrátů se zanedbatelným obsahem železa a manganu. Optimální výběr a dávka činidel pro odstranění železa a manganu budou určeny na základě technologických laboratorních testů on-site. Technologický celek odželeznění a odmanganování obsahuje následující technologické prvky:

Směšovač pro aplikaci oxidačního činidla

Voda z vyrovnávací nádrže je vedena do směšovače, do kterého je dávkováno oxidační činidlo, a to buď roztok KMnO_4 , nebo NaClO . Volba činidla je řešena dle výsledků laboratorních testů. V případě, že Fe či Mn není třeba odstraňovat, dávkování oxidačního činidla odpadá a voda proteče směšovačem beze změny. Následuje písková filtrace.

Pískový filtr

Na pískovém filtru se odstraní většina suspendovaných látek z koagulované vody a hydratované oxidy železa a manganu. Po průtoku vody pískovým filtrem bude nezreagované množství oxidačního činidla aplikovaného před pískový filtr odstraněno roztokem Na_2SO_3 , který bude dávkován do potrubí za pískový filtr. Nebudou-li se dávkovat oxidační činidla před pískový filtr, nebude se dávkovat redukční činidlo za pískový filtr. Posledním krokem je pojistný potrubní síťový filtr s porozitou 100-300 μm , za kterým by se ve vodě neměly vyskytovat suspendované látky. Potrubím je filtrovaná voda dále vedena do stanice ultrafiltrace. Potrubí je osazeno místním měřením tlaku.

Technologický celek ultrafiltrace

Stanice UF je navržena na průtok 2 m³/h s výtěžností 93,49 %. Ultrafiltrát je dále veden na filtr s aktivním uhlím, nebo bypassem přímo do zásobní nádrže o objemu 2 m³. Na přívodním potrubí jsou instalována čidla vstupní teploty a zákalu. Do celku ultrafiltrace vstupuje voda zbavená suspendovaných látek, železa a manganu. Ultrafiltrační jednotka odstraní mikroorganismy a viry, zákal (stabilizace zákalu na hodnotě nižší nebo rovný 0,1 NTU) a snižuje SDI (koloidní index) na hodnoty vyhovující požadavkům pro následné čištění pomocí NF a RO. Technologický celek ultrafiltrace obsahuje následující technologické prvky:

Ultrafiltrační jednotka

Pro stanici ultrafiltrace je navržena ultrafiltrační membrána z materiálu PVDF s velikostí pórů 0,08 μm. Průtok vody skrz membránové vlákno je „out-in“, neboli vstupní voda vstupuje při filtraci vně dutin jednotlivých kapilár vlákna. Filtrace vody přes membránu pak probíhá směrem dovnitř kapiláry, přičemž nečistoty jsou zachytávány vně vláken. Značnou provozní výhodou tohoto systému „out-in“ je použití tlakového vzduchu pro praní membrány, čímž se dosahuje nižší spotřeby upravené vody pro vlastní zpětné praní. Membrány pracují v režimu „dead end“, kdy okamžitý průtok filtrátu z membrány je shodný s aktuálním nátokem vstupní vody na membránu (tj. žádná část vstupní vody není v době filtrace odváděna do odpadu). Jednotlivá ultrafiltrační vlákna jsou pevně a nedílně umístěna ve filtračních modulech s definovanou membránovou plochou. Moduly jsou vybaveny distribučními prvky pro napojení dolního vstupu vody (respektive odvod odpadní vody v době praní), napojení dolního a horního výstupu filtrované vody (respektive vstupu prací vody v době praní či chemického čištění) a vstupu pracího vzduchu. Moduly jsou umístěny ve svislé poloze z důvodu zajištění důkladného odvzdušnění a možnosti snadné kontroly integrity ultrafiltrační membrány. Konstrukce stanice UF je řešena jako 1 samostatná jednotka obsahující dva ultrafiltrační moduly. Nominální výkon linky UF je 2 m³.h⁻¹, maximální výkon je 2,36 m³.h⁻¹. Součástí linky UF je stojan s membránovými moduly a distribuční armaturní uzel, umožňující všechny fáze semi-automatického provozu (filtrace, praní vzduchem, chemické praní, nápravné chemické čištění). Armatury jsou s pneumatickým pohonem, popř. elektroarmatury nebo solenoidy. Součástí stanice ultrafiltrace jsou automatický síťový filtr pro filtraci hrubých mechanických nečistot ze vstupní vody, dávkovací čerpadla chemikálií pro chemická čištění a CIP tank.

Chemické čištění

Praní vzduchem i chemické praní (CEB) probíhá automaticky v pravidelných intervalech dle předepsaných algoritmů. Při poklesu měrné tlakové ztráty pod nastavenou úroveň je třeba provést intenzivní chemické čištění za zvýšené teploty (CIP). Součástí

stanice UF je mobilní CIP systém pro čištění membrán. Systém je tvořen nádrží pro přípravu čisticích a konzervačních roztoků, potrubním rozvodem a cirkulačním čerpadlem. V případě provádění CIP operací bude linka UF odstavena z automatického provozu a obsluha provede potřebné operace. Voda, která prošla ultrafiltrací, je dále vedena na filtr s aktivním uhlím.

Technologický celek sorpce na aktivním uhlí

Sorpce na aktivním uhlí bude pravděpodobně nejméně využívaným technologickým celkem kontejneru č.1. O využití čištění na aktivním uhlí bude rozhodnuto na základě chemické analýzy vstupní vody a požadavků na kvalitu výstupní vody. Důvodem pro jeho použití bude přítomnost specifických organických látek a organických mikropolutantů. Pro odstraňovaný polutant bude pořízen optimální dostupný typ aktivního uhlí. Voda vystupující z ultrafiltrace bude vedena na filtr s aktivním uhlím, nebo ve většině případů bypassem přímo do zásobní nádrže ultrafiltrátu se šikmým dnem o objemu 2 m³.

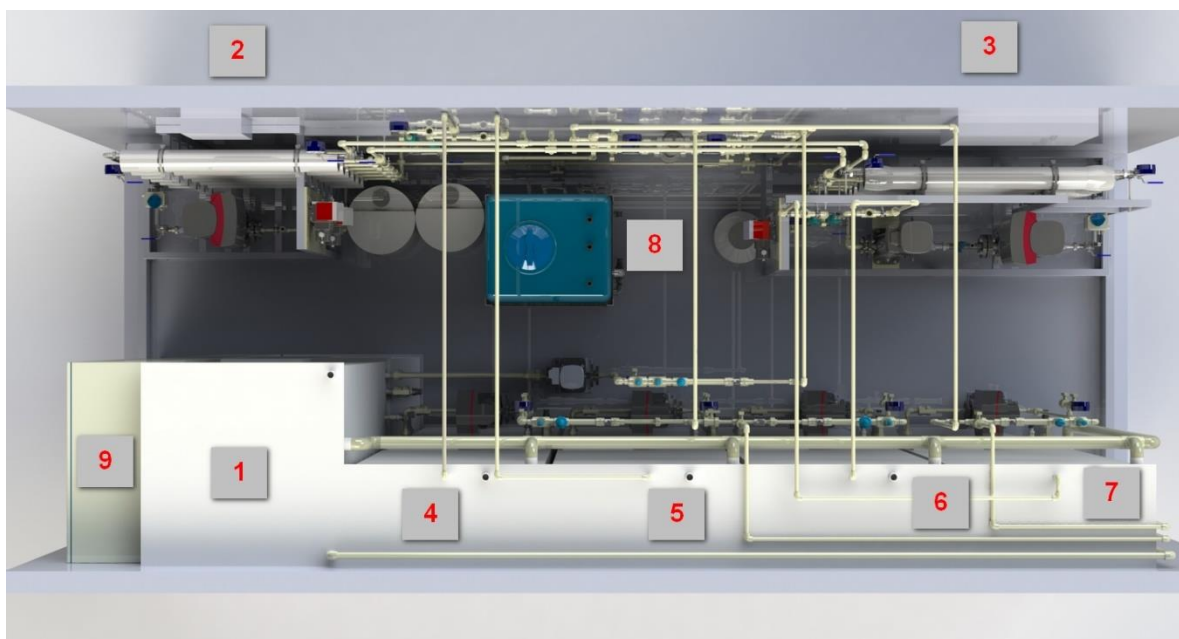
Technologický celek dezinfekce

Dezinfekční prvky budou dva – UV lampa zařazená na vstupu do zásobní nádrže ultrafiltrátu a dávkování vhodného biocidního roztoku na odtoku z této nádrže. O aktivním zařazení dezinfekčních prvků bude rozhodnuto na základě chemické analýzy vstupní vody a požadavků na kvalitu výstupní vody. Voda vystupující z ultrafiltrace bude vedena přes filtr s aktivním uhlím do jednotky vybavené UV zářením a následně do zásobní nádrže se šikmým dnem o objemu 2 m³. Pokud nebude třeba čištěnou vodu dezinfikovat, bude vstup na UV jednotku uzavřen a voda vedena z předchozího technologického celku přímo do zásobní nádrže. Upravená voda ze zásobní nádrže je čerpána pomocí čerpadla na další zpracování do kontejneru číslo 2.

3.2 JEDNOTKA MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ – KONTEJNER Č. 2

Základními prvky jednotky membránových procesů jsou: nanofiltrace a reverzní osmóza, které jsou umístěny společně v jednom kontejneru. Jednotka membránových procesů může v závislosti na kvalitě vstupu pracovat samostatně, nebo být zapojena za jednotku předúpravy a filtrace. Propojení jednotlivých prvků membránových procesů je koncipováno tak, že je možné využít celou linku, nebo jen její část. Vstupní voda jednotky membránových procesů bude čerpána ze zásobní nádrže o objemu 2 m³. Na jejím výstupu se bude monitorovat pH, vodivost, teplota a průtok. V případě potřeby je možná úprava pH před vstupem na RO aplikací kyseliny, nebo louhu. Kontejner 2 se dále skládá ze čtyř zásobních nádrží o objemu 1 m³. Nádrže jsou vybavené snímáním hladiny a ručním armaturami pro vypouštění nádrží. Součástí výbavy je i vyhřívaná nádrž o objemu 0,2 m³ pro přípravu čistících roztoků pro CIP procedury nanofiltrace a reverzní osmózy.

Obr. 16 Rozmístění technologie v kontejneru č.2 (zdroj, autor)

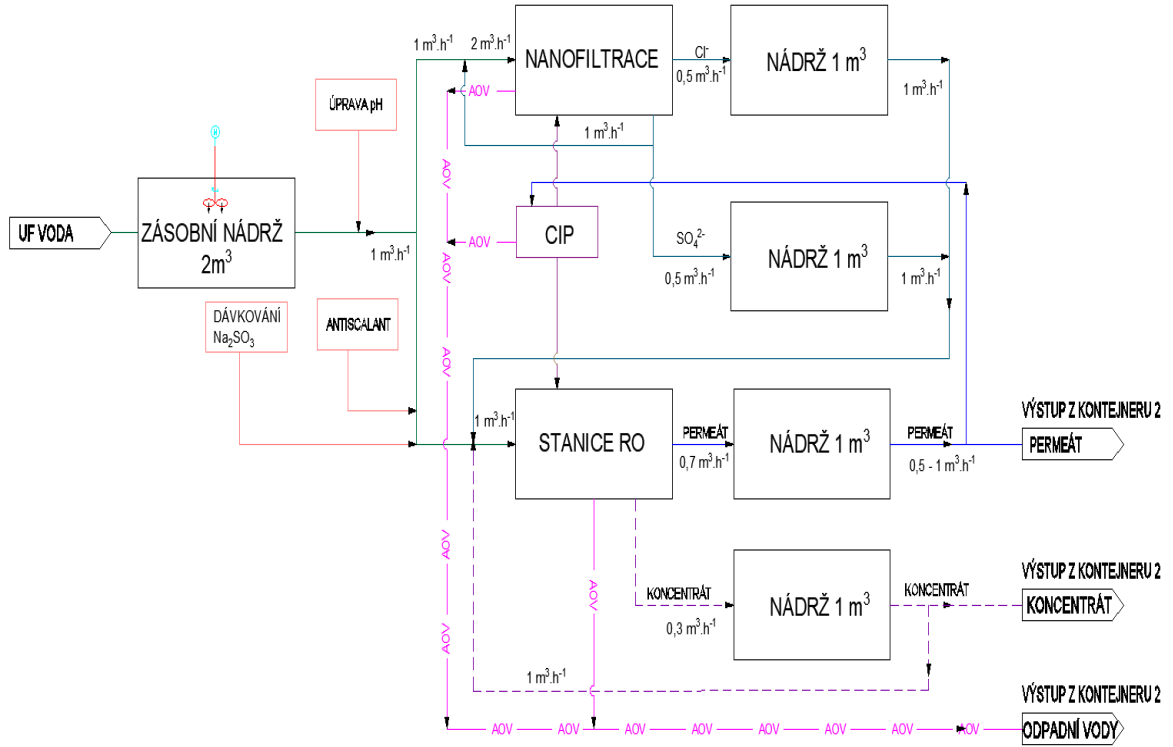


Rozmístění technologických celků v kontejneru č. 2 je znázorněno číselně na obr. 16:

1 - nádrž na vstupní vodu	2 - nanofiltrační jednotka	3 - reverzní osmóza
4 - nádrž koncentrátu NF	5 - nádrž permeátu NF	6 - nádrž koncentrátu RO
7 - nádrž permeátu RO	8 - CIP stanice	9 - elektro rozvaděč

Celkové zobrazení procesních toků kontejneru č. 2 je zobrazeno na obr. 17.

Obr. 17 Zobrazení procesních toků v kontejneru č.2 (zdroj, autor)



Jednotka nanofiltrace

Konstrukce stanice NF je řešena jako jedna samostatná linka. Výkon linky je navržen pro zajištění zpracování $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ vstupní vody ze zásobní nádrže. Součástí linky NF je stojan s tlakovými nádobami, kde jsou umístěny membránové moduly, rozdělené do 2 membránových stupňů z důvodu zajištění optimálního hydraulického průtoku. Konstrukční provedení umožňuje provádění CIP operací po jednotlivých modulových stupních odděleně. Vstupní voda ze zásobní nádrže objemu 2 m^3 je filtrována přes pojistný svíčkový filtr s porozitou $5\text{--}10 \text{ }\mu\text{m}$ a vedena pomocí pracovního čerpadla s otáčkami řízenými pomocí frekvenčního měniče do prvního stupně NF. Za vysokotlakým čerpadlem jsou na potrubí instalována čidla vstupního tlaku, pH, průtoku a vodivosti. Stanice se skládá ze dvou stupňů. Retentát z prvního stupně je veden jako vstupní proud do druhého stupně, odkud se finální retentát částečně vrací ($1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) na vstup NF, a zbytek ($0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) se vede do nádrže (objemu 1 m^3). Filtrát ($0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) je z obou membránových stupňů sbírán do společného odváděcího potrubí a přes čidlo vodivosti, tlaku a průtokoměr je odváděn výstupem do nádrže permeátu objemu 2 m^3 .

Výstup NF tvoří dva proudy:

- SO_4^{2-} jsou zadržovány NF membránou a koncentrovány na vysokou koncentraci a tvoří hlavní složku prvního proudu (koncentrát)
- Cl^- procházejí membránou a jsou hlavní složkou druhého výstupního proudu (nanofiltrát)

Při odstavení linky NF z provozu je automaticky prováděn proplach permeátem z nádrže permeátu.

Chemické čištění

Intenzivní chemické čištění (CIP) je nutné použít ať už z důvodu samotného čištění membrán, nebo z důvodu sanitace a konzervace některé linky NF (např. z důvodu plánovaného dlouhodobého odstavení z provozu). CIP operace jsou prováděny ručně obsluhou. CIP nádrž je sdílena jednotkami NF a RO. Pomocí ručních armatur se nastavuje odděleně průtok čistícího roztoku do každého modulového stupně NF odděleně a zpátky do CIP tanku. Čištění CIP bude prováděno s kyselinami, např. směs kyseliny fosforečné a kyseliny dusičné s následným alkalickým čištěním. Frekvence chemického čištění závisí na zatížení membrány.

Jednotka reverzní osmózy

System reverzní osmózy produkuje vždy dva kontinuální výstupy: upravenou vodu (permeát) a odpad (koncentrát). Výtěžnost (neboli konverze, tj. poměr průtoku permeátu vůči průtoku vstupní vody) se dle podmínek provozu může typicky pohybovat v rozsahu 50 až 90 %. Vícevalenční ionty jsou zachycovány s vyšší účinností. Průměrná míra separace rozpuštěných solí je 98–99 %. Oxid uhličitý a jiné rozpuštěné plyny pronikají membránami do permeátu. Konstrukce stanice RO je řešena jako 1 samostatná linka, která umožní zkoncentrování koncentrátu na vysokou salinitu. Součástí linky RO je stojan s tlakovými nádobami, kde jsou umístěny membránové moduly, rozdělené do 2 membránových stupňů z důvodu zajištění optimálního hydraulického průtoku. Konstrukční provedení umožňuje provádění CIP operací po jednotlivých modulových stupních i jednotlivých tlakových nádobách odděleně. Provádění automatických provozních fází každé linky zajišťují elektroarmatury a regulační elektroarmatura koncentrátu. Pracovní bod každé linky RO je automaticky regulován pomocí řízení otáček pracovního čerpadla a řízení polohy regulačního ventilu koncentrátu. Součástí stanice RO jsou čidla chemických a fyzikálních veličin. Na společném potrubí vstupního filtrátu do stanice RO jsou umístěna čidla měření tlaku, vodivosti a pH. Vstupní voda do stanice RO je předupravená voda ze zásobní nádrže o objemu $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, nebo jeden z proudů odtoku z jednotky NF:

- proud obsahující chloridy ($1 \text{ m}^3/\text{h}$) z nádrže permeátu NF
- nebo proud obsahující sírany ($1 \text{ m}^3/\text{h}$) z nádrže koncentráту NF

Vstupní voda je vedena na stanici RO čerpadly, řízenými jako automatická tlaková stanice, s otáčkami řízenými podle požadavku tlaku na vstupu do stanice RO. Vstupní voda vstupující do RO je filtrována v pojistném svíčkovém filtru s porozitou cca 5–10 μm a vedena na pracovní vysokotlaké čerpadlo s otáčkami řízenými pomocí FM. Před vysokotlakým čerpadlem jsou na potrubí instalována čidla vstupní vodivosti, průtoku, vstupního tlaku a pH. Dále jsou zde místa pro dávkování redukčního činidla (Na_2SO_3) a antiscalantu. Pracovní čerpadlo podává vodu přes vstupní rozběhovou armaturu do tlakových nádob s membránovými elementy. Membrány reverzní osmózy jsou umístěny v tlakových nádobách vyrobených z laminátu. Membránové elementy jsou rozděleny do dvou stupňů – koncentrát z prvního stupně je veden jako vstup do druhého stupně, odkud se finální koncentrát částečně vrací na vstup RO, a zbytek vysoce koncentrovaného koncentrátu se vede přes čidlo vodivosti, tlaku a průtokoměr do nádrže koncentrátu o objemu 1 m^3 . Permeát je z obou membránových stupňů sbírán do společného odváděcího potrubí a odváděn výstupem do nádrže permeátu o objemu 1 m^3 . Permeát se dále používá k přípravě chemikálií pro CIP čištění nebo pro proplachy a zbytky jsou vyvedeny z kontejneru. Kromě regulačního ventilu jsou jednotky reverzní osmózy standardně vybaveny i proplachovou armaturou. Proplachy jsou prováděny při najetí do provozu, za provozu, při odstavení a v době stání. Proplach při najetí zajistí pozvolné najetí a dobrou kvalitu permeátu ihned od začátku provozu, proplach při odstavení pak zajišťuje snížení koncentrace solí před odstavením dané linky.

Chemické čištění

CIP nádrž je sdílena jednotkou NF a RO. Znečištěné RO moduly vykazují vyšší tlakové ztráty. Je proto důležité, aby bylo možné čistit i jednotlivé tlakové nádoby odděleně. Z tohoto důvodu jsou na vstupu do každé tlakové nádoby s RO moduly umístěny ruční uzavírací armatury. Čištění CIP bude prováděno kyselinami s následným alkalickým čištěním. Frekvence chemického čištění bude záviset na zatížení membrány.

4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH HODNOCENÍ

4.1 Vstupní voda

Zdrojem vstupní vody byla odpadní voda z rafinérského a petrochemického průmyslu. V tab. 4 jsou uvedeny fyzikální parametry vstupní vody.

Tab. 4 Fyzikální parametry vstupní vody (zdroj, autor)

FYZIKÁLNÍ ANALÝZA							
Jednotky	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mS.cm ⁻¹	-	g.cm ⁻³	°C
Měřené veličiny	NL 105	RL 105	RAS 550	Vodivost	pH	Hustota	Teplota
Vstupní voda	<2,00	6370	6160	14,14	9,27	1,0052	21,4

4.2 Odběrná místa vzorků

Odběrná místa v pilotní jednotce byla volena s ohledem na ověření funkčnosti a možnosti testování technologie v reakci na dávkování chemických činidel. Odběrná místa jsou v kontejneru 1 umístěna následovně:

- na vstupu do kontejneru
- na usazovací nádrži za koagulací
- za ultrafiltrační jednotkou, ze které je ultrafiltrovaná voda výstupem z kontejneru 1 a zároveň vstupní vodou pro kontejner 2

V kontejneru dva jsou odběrná místa umístěna:

- na nanofiltraci na koncentrátové a filtrátové straně, která je vstupem do jednotky reverzní osmózy
- na reverzní osmóze na koncentrátové a permeátové straně

V následujícím textu jsou uvedeny základní metodiky, se kterými jsem pracoval při analýzách vzorku v laboratoři. Měření se skládalo z fyzikální analýzy, chemické analýzy kationtů a chemické analýzy aniontů. Všechny hodnoty uvedené v následujících tabulkách jsou průměrné hodnoty z většího počtu kontrolních měření ze stejného zdroje vstupní vody.

4.3 Fyzikální analýza

Použité přístroje:

Vodivost, pH a teplota byla měřena pomocí přenosného tříkanálového multimetru WTW Multi 3420 s rozsahem a přesností měření:

- pH 0,000 až 14,000 pH / $\pm 0,004$
- Vodivosti 1 μS až 2000 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ / $\pm 0,5 \%$
- Teploty 0 až 100 $^{\circ}\text{C}$ / $\pm 0,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Měření hustoty vzorků probíhalo za pomoci digitálního hustoměru METTLER TOLEDO Densito 30Px s rozsahem 0 až 2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ s rozlišením 0,0001 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a přesností 0,001 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Sušina byla měřena na sušících váhách VWR MB 160 při 105 $^{\circ}\text{C}$ s rozsahem 0, 1 mg s přesností 0,001 %.

4.3.1 Zhodnocení teploty vody

Dle nařízení vlády č. 401/2015 Sb. je teplotní limit vypouštěné odpadní vody stanoven na 40 $^{\circ}\text{C}$. Průměrná teplota měřených vzorků vody byla 21,4 $^{\circ}\text{C}$. V průběhu měření nebylo zaznamenáno žádné nadlimitní zvýšení teploty. Hodnoty fyzikální analýzy jsou uvedeny v tab. 3.

4.3.2 Zhodnocení pH vody

Dle nařízení vlády č. 401/2015 Sb. je stanoven limit pH vypouštěné odpadní vody v rozmezí mezi 6 až 9. Hodnota pH vody byla sledována v celém průběhu čištění. Průmyslová odpadní voda vykazuje nadlimitní hodnotu, a to konkrétně pH 9,27. Vzorek vody za koagulaci vykazoval zvýšenou hodnotu pH 11,84. Toto zvýšení bylo zapříčiněno použitím dominantně alkalického čiření pomocí hydroxidu vápenatého $\text{Ca}(\text{OH})_2$ při $\text{pH} > 10$. Před ultrafiltrací byl dávkován Na_2SO_3 , toto dávkování vedlo ke snížení pH, jehož hodnota za ultrafiltrací byla 6,76. V kontejneru č. 2 nedošlo k zvýšení nebo snížení pH mimo požadované rozmezí 6 až 9. Naměřená hodnota pH u permeátu RO 6,8 má nižší hodnotu oproti koncentrátu RO 7,64. Tento rozdíl je zapříčiněn tím, že CO_2 prochází skrz membránu nezachycen, a naopak hydrogenuhličitany a uhličitany které zvyšují pH procházejí do koncentrátu.

4.3.3 Zhodnocené hustoty vody

Hustota vody se zvyšuje se stoupajícím obsahem minerálů a znečišťujících látek obsažených ve vodě. Z tab. 5 je patrné, že každou navazující technologii dochází k čištění vody a hustota se snižuje. Z naměřených hodnot je zřejmé, že se snižující hodnotou hustoty filtrátu (permeátu) roste hustota v retentátu (koncentrátu). Nejnižší hustota byla naměřena podle očekávání a u permeátu z reverzní osmózy, a to konkrétně 0,9987 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Největší

hustotu měl koncentrát reverzní osmózy, a to konkrétně $1,0196 \text{ g.cm}^{-3}$. Tato hodnota je vyšší než u vstupní vody, což je umožněno tím, že vlivem zkoncentrování znečištění v odpadní vodě z membránové technologie má větší hustotu než voda vstupující na membránu.

Tab. 5 Celková tabulka fyzikální analýzy (zdroj, autor)

FYZIKÁLNÍ ANALÝZA							
Jednotky	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mS.cm ⁻¹	-	g.cm ⁻³	°C
Měřené veličiny	NL 105	RL 105	RAS 550	Vodivost	pH	Hustota	Teplota
Vstupní voda	<2,00	6370	6160	14,14	9,27	1,0052	21,4
Z usazováku za koagulací	540	8120	7860	16,00	11,84	1,0066	21,5
Za UF	<2,00	8390	8090	15,42	6,76	1,0058	21,4
NF filtrát	<2,00	6760	6600	13,58	6,85	1,0044	21,4
NF retentát	<2,00	12800	12500	18,80	6,91	1,0096	21,4
RO permeát	<2,00	39	<100	0,11	6,80	0,9987	21,4
RO koncentrát	<2,00	25300	24500	45,00	7,64	1,0196	21,6

4.3.4 Zhodnocení měření vodivosti

Vodivost je sumární parametr pro koncentraci iontů měřeného roztoku. Čím více solí, kyselin a zásad obsahuje měřený roztok, tím je větší jeho vodivost. Jednotkou konduktivity je S.m^{-1} . V praxi jsou nejpoužívanější jednotkou mS.cm^{-1} . V praxi slouží měření vodivosti např. pro kontrolu výroby ultračisté vody nebo pro stanovení salinity mořské vody. (HORÁKOVÁ et. al., 2007)

Hodnota vstupní vodivosti byla $14,14 \text{ mS.cm}^{-1}$. Zvýšená hodnota byla naměřena v lamelovém usazováku za koagulací $16,00 \text{ mS.cm}^{-1}$. Tento nárůst byl způsoben alkalickou koagulací pomocí hydroxidu vápenného (Ca(OH)_2). Za UF stupněm došlo k mírnému poklesu vodivosti na $14,42 \text{ mS.cm}^{-1}$. V kontejneru č. 2 byla hodnota vodivosti na NF nižší oproti UF, konkrétně $13,58 \text{ mS.cm}^{-1}$. Naopak retentát NF vykazoval zvýšenou hodnotu z důvodu zkoncentrování znečišťujících složek, a to konkrétně $18,8 \text{ mS.cm}^{-1}$. Nejnižší hodnotu vodivosti vykazoval poslední stupeň membránové separace (RO), kde v permeátové straně byla hodnota vodivosti $0,11 \text{ mS.cm}^{-1}$ a obdobně jako u NF z důvodu zkoncentrování znečišťujících látek vykazovala koncentrátové strana 45 mS.cm^{-1} .

4.3.5 Stanovení rozpuštěných látek

Mezi základní ukazatele jakosti vod patří rozpuštěné látky stanovené odpařením vody a následným vysušením odparku. Tento ukazatel zahrnuje rozpuštěné anorganické a netěkavé látky. Dalším významným ukazatelem jakosti vod je zbytek po procesu žihání rozpuštěných látek, který lze považovat za přibližnou míru koncentrace rozpuštěných anorganických složek ve vodě. Výsledky však vždy nekorrespondují se skutečným složením vody, protože během procesu sušení a žihání dochází k chemickým přeměnám některých složek a také ke ztrátám jejich rozkladem či sublimací. Z fyzikálně-chemického hlediska se za rozpuštěné látky přítomné v pravých roztocích považují ionty nebo molekuly, které se rozměrově pohybují až v jednotkách nanometrů. Látky, které jsou přítomny ve velikosti částic od jednotek nanometrů až po 1,0 μm , se nazývají koloidně dispergované. Tato diferenciací má význam hydrochemický i toxikologický z důvodu rozdílných vlastností skutečně rozpuštěných látek a koloidně dispergovaných látek. Filtrace vzorku vody pomocí filtrů s velikostí pórů v jednotkách nm je časově velmi náročná, z toho důvodu byla v hydrochemii ustanovena dohoda, že za rozpuštěné látky se považují takové, které projdou filtrem o střední velikosti pórů 0,45 μm . Dle normy se metoda rozděluje na:

- rozpuštěné látky v sušině RL105: jsou to látky, které zůstanou za určených podmínek ve zfiltrovaném, dosucha odpařeném a vysušeném vzorku při 105 °C, definovány jako látky, které prošly membránovým filtrem o střední velikosti pórů 0,45 μm
- rozpuštěné látky žihané RL550 (RAS550): jsou látky, které při žihání sušených rozpuštěných látek při teplotě 550 °C zůstaly stabilní. Ukazatel rozpuštěné látky žihané bývá označován jako rozpuštěné anorganické soli (RAS)

Teplota žihání 550 °C byla zvolena z důvodu, že jde o minimální teplotu, při níž dochází k oxidaci většiny organických látek a ve zbytku zůstávají jen anorganické látky. (ČSN 75 7346)

4.3.6 Stanovení rozpuštěných látek sušením RL105

Podstatou zkoušky je odpaření známého objemu vzorku do sucha a vysušení odparku při 105 °C. Následuje stanovení hmotnosti odparku pomocí vážení. Metodu stanovení rozpuštěných látek sušením lze použít u vzorků s koncentrací rozpuštěných látek nad 10 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Zkoušku lze provést pomocí standardních laboratorních přístrojů a dále pomocí vybavení jako je sušárna s regulací teploty 105 °C \pm 2 °C, analytické váhy s vážicí přesností nejméně 0,1 mg, vodní lázeň, exsikátor s náplní silikagelu, odpařovací misky s pracovním objemem 100 až 200 ml, vzorkovnice ze skla nebo polyethenu o objemu 500 až 1000 ml, zařízení pro vakuovou filtraci nebo membránovou filtraci s filtrem o střední velikosti pórů 0,45 μm . Filtry je nutné promýt asi 150 ml destilované vody a sušit při 105 °C po dobu nejméně jedné hodiny.

a) Odběr a příprava vzorku

Odběr vzorků se provádí do vzorkovnic. Pokud jsou ve vzorku obsaženy nerozpuštěné látky, je nutné je bezprostředně po odběru vyfiltrovat přes filtr podle postupu dle ČSN EN 872. Při manipulaci se vzorky se postupuje podle ČSN EN ISO 5667-3 vzorky je nutné zpracovat do 24 h po odběru, po odebrání se vzorky uchovávají v chladu a temnu při teplotě 2 až 5 °C. Před odměřením objemu zkoušeného vzorku se vzorky temperují na teplotu laboratoře (20 ±3 °C).

b) Provedení zkoušky

Odpařovací miska se vyžihá umístěním do muflové pece předehřáté na 550 °C, po jejím ochlazení v exsikátoru se provede zvážení. Do vyžíhané a zvážené misky se odměří objem vzorku a na vodní lázni nebo v sušárně se odpaří do sucha. Sušení odparku probíhá při teplotě 105 °C, než se docílí konstantní hmotnosti (cca 2 hodiny), nebo do doby, kdy změna hmotnosti sušiny odparku je menší než 4 % (případně 0,5 mg). Poté se spodní část misky očistí filtračním papírem od nečistot z vodní lázně a následně opláchne destilovanou vodou. Následně se miska vychladí v exsikátoru a provede se zvážení. Objem vzorku je nutné zvolit tak, aby hmotnost odparku byla minimálně 10 mg, maximálně však 250 mg. Pokud nelze odhadnout předem potřebný objem, postupuje se tak, že do předem vyžíhané a zvážené misky se přidá 100 ml vzorku po vysušení se zváží a je-li hmotnost menší než požadovaných minimálních 10 mg, postup se opakuje, dokud hmotnost odparku není větší nebo rovna 10 mg. (ČSN 75 7346)

Výpočet hmotnostní koncentrace rozpuštěných látek sušených je uveden v rovnici 5.

$$\rho(\text{RL105}) = \frac{1000 \cdot (b - a)}{V} \quad [\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}] \quad (5)$$

a – hmotnost misky [mg]

b – hmotnost misky se zbytkem po sušení [mg]

V – objem vzorku [ml]

Zhodnocení rozpuštěných látek RL105:

Naměřené hodnoty RL105 jsou uvedeny v tab. 6. Dle nařízení vlády č. 401/2015 Sb. je koncentrační limit rozpuštěných látek vypouštěných do odpadní vody stanoven na 4000 mg.l⁻¹. Vstupní průmyslová odpadní voda vykazovala nadlimitní hodnotu rozpuštěných látek 6370 mg.l⁻¹. Hodnota odebraného vzorku z usazovací nádrže za koagulaci vykazuje oproti vstupní vodě zvýšenou hodnotu 8120 mg.l⁻¹, zvýšená hodnota přetrvávala i na vzorku z výstupu z kontejneru č.1, tato zvýšená hodnota byla způsobena přidáním koagulačních činidel a chemie. Z těchto hodnot vyplývá závěr, že předúprava není

koncipována na odstranění rozpuštěných látek, ale na odstranění látek nerozpuštěných. Z naměřené hodnoty nanofiltrátu 6760 mg.l⁻¹ při průtoku 0,5m³ je prokazatelné, že nanofiltrace dokázala odstranit jen část rozpuštěných látek ve vodě, přibližně 20 %. Reverzní osmóza při průtoku 0,7 m³ na permeátové straně odstranila většinu rozpuštěných látek, až na hodnotu 39 mg.l⁻¹. Hodnota odebraných vzorků koncentrátů NF a RO vykazuje vysoké hodnoty rozpuštěných látek, konkrétně 12800 mg.l⁻¹ při průtoku 0,5 m³ u NF a 25300 mg.l⁻¹ při průtoku 0,3 m³ u RO. Tyto vysoké hodnoty jsou z důvodu zkoncentrování rozpuštěných látek, které neprošly skrz membránu.

Tab. 6 Rozpuštěné látky v sušině – RL105 (zdroj autor)

Rozpuštěné látky v sušině (RL105)							
Zdroj vzorku	Vstupní voda	Z usazovaku za koagulací	Za UF	NF filtrát	NF retentát	RO permeát	RO retentát
Jednotky mg.l ⁻¹	6370	8120	8390	6760	12800	39	25300

4.3.7 Stanovení rozpuštěných látek žiháním RAS550

Podstatou zkoušky je vyžhání rozpuštěných sušených látek při teplotě 550 °C, kde se hmotnostní zbytek po žihání stanoví pomocí vážení. Metodu lze použít u vzorků vod s koncentrací zbytku po žihání nad 10 mg.l⁻¹. Zkoušku lze provést pomocí standartních laboratorních přístrojů a dále pomocí vybavení jako je sušárna s regulací teploty 105 °C ± 2 °C, muflové pece s regulovanou teplotou umožňující zahřívání na teplotu 550 °C, analytické váhy s vážící přesností nejméně 0,1 mg, vodní lázeň, exsikátor s náplní silikagelu, odpařovací misky s pracovním objemem 100 až 200 ml, vzorkovnice ze skla nebo polyethenu o objemu 500 až 1000 ml, zařízení pro vakuovou filtraci nebo membránovou filtraci s filtrem o střední velikosti pórů 0,45 µm. Filtry je nutné promýt asi 150 ml destilované vody a sušit při 105 °C po dobu nejméně jedné hodiny. (ČSN 75 7346)

a) Odběr a příprava vzorku

Odběr vzorků se provádí umístěním do vzorkovnic. Pokud jsou ve vzorku obsaženy nerozpuštěné látky, je nutné je bezprostředně po odběru vyfiltrovat přes filtr podle postupu dle ČSN EN 872. Při manipulaci se vzorky se postupuje podle ČSN EN ISO 5667-3. Vzorky je nutné zpracovat do 24 h po odběru, po odebrání se vzorky uchovávají v chladu a temnu při teplotě 2 až 5 °C. Před odměřením objemu zkoušeného vzorku se vzorky temperují na teplotu laboratoře (20 ± 3 °C).

b) Provedení zkoušky

Miska se sušinou po stanovení rozpuštěných látek se žihá v muflové peci při teplotě 550 °C do konstantní teploty (asi jedna hodina), nebo do doby, kdy zbytek po žihání nevykazuje větší hmotnostní úbytek než 4 % resp. 0,5 mg. Doba žihání závisí na složení sušiny rozpuštěných látek a její hmotnosti. Po vychlazení v exsikátoru se provede vážení zbytku po žihání. Z důvodu, že látky v sušině jsou značně hydroskopické, je nutné zvážit misku po vyjmutí z exsikátoru rychle. Pokud vzorek obsahuje velké množství organických látek, musí žihání probíhat se zvýšenou opatrností, protože by mohlo dojít ke ztrátám anorganických látek při vznícení organického podílu. (ČSN 75 7346)
 Výpočet hmotnostní koncentrace rozpuštěných látek žihaných je uveden v rovnici 6.

$$\rho(\text{RL550}) = \frac{1000 \cdot (b-a)}{V} \quad [\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}] \quad (6)$$

a – hmotnost misky [mg]

b – hmotnost misky se zbytkem po sušení [mg]

V – objem vzorku [ml]

Zhodnocení rozpuštěných látek žiháním RL505:

Naměřené hodnoty rozpuštěných anorganických solí (RAS550) jsou uvedeny v tab. 7. Dle nařízení vlády č. 401/2015 Sb. je koncentrační limit rozpuštěných anorganických solí vypouštěných do odpadní vody stanoven na 3500 mg.l⁻¹. Zhodnocení účinnosti procesů čištění je téměř totožné jako u RL105 z důvodu, že obsah rozpuštěných anorganických solí byl ve vzorcích rozpuštěných látek zastoupen z více než 90 %.

Tab. 7 Rozpuštěné látky žihané RL550 (zdroj, autor)

Rozpuštěné látky žihané (RL550)							
Zdroj vzorku	Vstupní voda	Z usazováku za koagulací	Za UF	NF filtrát	NF retentát	RO permeát	RO retentát
Jednotky mg.l ⁻¹	6160	7860	8090	6600	12500	<100	24500

4.3.8 Nerozpuštěné látky NL105

Podstatou zkoušky je filtrace vzorku přes filtr ze skleněných vláken v podtlaku nebo přetlaku. Následně se filtr vysuší při teplotě $105\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ a zváží se hmotnost látek které se zadržely na filtru. Přístroje používané pro testování jsou: zařízení pro vakuovou nebo tlakovou filtraci, sušárna s regulací teploty $105\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$, analytické váhy s vážicí přesností nejméně 0,1 mg, filtry z borosilikátových skleněných vláken

Borosilikátové filtry musí splňovat tato kritéria:

- nesmí obsahovat žádná pojidla
- musí být kruhové s průměrem shodným jako filtrační zařízení
- její hmotnost na jednotkovou plochu musí být mezi 50 g.m^{-2} až 100 g.m^{-2}

a) Odběr a příprava vzorku

Odebírání vzorků podléhá normám EN 25667-2 a EN ISO 5667-3. Vzorek se naplňuje do transparentních lahví. Lahve se naplňují tak, aby pod uzávěrem zůstal volný prostor pro možnost lahve protřepat. Nerozpuštěné látky se ze vzorku stanovují co nejdříve po odběru, ideálně do 4 hodin po odběru. Pokud není možnost tuto časovou lhůtu dodržet, je možné vzorky uchovat v temnu a chladu při teplotě 1 až 5 °C. Vzorky pro stanovení nerozpuštěných látek nesmí být konzervovány za pomoci přídavku chemie. Pokud uplyne doba od odebrání vzorku více než dva dny, musí být hodnoty interpretovány s opatrností a musí být tato skutečnost uvedena v protokolu o zkoušce včetně podmínek uchování vzorku. ,

b) Provedení zkoušky

Vzorky se temperují na teplotu laboratoře. Filtry se ponechají v blízkosti vah z důvodu ustálení rovnováhy s vlhkostí vzduchu. Poté se zváží s přesností na 0,1 mg. Je nutné zabránit znečištění filtrů prachem. Proveďte se důkladné protřepání vzorku a jeho odlití do odměrného válce. Objem vzorku se volí tak aby hmotnost sušiny na filtru dosahovala 5–50 mg. Maximální objem by neměl být větší než 1000 ml, objemy vzorků menších než 25 ml se musí odvažovat. Vzorek se zfiltruje a odměrný válec se propláchne 20 ml destilované vody a toto množství se použije pro propláchnutí filtru. Stejně množství se použije pro propláchnutí stěny filtračního zařízení. Podtlak nebo přetlak se ve filtračním zařízení uvolní tehdy, když je filtr téměř suchý. Po dokončení se provádí kontrolní zkouška s 200 ml pracovní kalibrační suspenze. Výtěžnost musí být mezi 90 a 110 %. (ČSN EN 872)
Hmotnostní koncentrace nerozpuštěných látek se vypočítá podle rovnice 7.

$$\rho = \frac{1000 \cdot (b-a)}{V} \quad [\text{mg.l}^{-1}] \quad (7)$$

a – hmotnost filtru po filtraci [mg]

b – hmotnost filtru před filtrací [mg]

V – objem vzorku [ml]

Výsledky pod 2 mg.l⁻¹ se uvádějí jako <2 mg.l⁻¹

Tab. 8 Nerozpuštěné látky NL105 (zdroj, autor)

Nerozpuštěné látky (NL105)							
Zdroj vzorku	Vstupní voda	Z usazovacího za koagulaci	Za UF	NF filtrát	NF retentát	RO permeát	RO retentát
Jednotky mg.l ⁻¹	<2,00	540	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00

Zhodnocení nerozpuštěných látek NL105:

Naměřené hodnoty nerozpuštěných látek jsou uvedeny v tab. 8. Dle nařízení vlády č. 401/2015 Sb. je koncentrační limit nerozpuštěných látek vypouštěných do odpadní vody stanoven na 30 mg.l⁻¹. Vstupní průmyslová odpadní voda měla hodnotu pod 2 mg.l⁻¹. Odebraný vzorek z usazovací nádrže za koagulaci vykazoval oproti vstupním parametrům vysoké hodnoty nerozpuštěných látek, konkrétně 540 mg.l⁻¹. Tato hodnota značí nedostatečnou sedimentaci koagulačních vloček. Problém se dá vyřešit např. pomocí snížení povrchového napětí snížením průtoku, změnou podmínek koagulace, mícháním, změnou dávky koagulačního činidla anebo změnou dávky flokulantu. Tato situace však nemá na návaznou technologii zásadní dopady. Po koagulaci následuje písková filtrace a ultrafiltrace, která má zamezit nerozpuštěným látkám projít na návaznou technologii v kontejneru č.2. Z odebraných vzorků za ultrafiltrací s koncentrací nerozpuštěných látek pod 2 mg.l⁻¹ je zřejmé, že zařízení je účinné.

4.4 Chemická analýza

Principem chemické analýzy je metoda IC-ICP-MS. Spočívající v oddělení jednotlivých forem daného prvku pomocí iontové chromatografie a jejich následné detekce až na stopové úrovni pomocí ICP. Použité přístroje :

- iontového chromatografu ICS-5000 Dionex s koncentračním rozsahem 0,05 – 100 mg.l⁻¹.
- spektrometru ICP-OES iCAP 7000 Thermo se spektrálním rozsahem 166–847 nm a optickým rozlišením 7 pm při 200 nm

Iontový chromatograf ICS-5000 je přístroj určený pro stanovení organických a anorganických iontů. Vyznačuje se vysokou selektivitou a účinností iontové separace. Umožňuje zmenšení zrnitosti stacionární fáze na bázi iontoměníčů a elektrolyticky generovaný gradient mobilní fáze. Systém dokáže pracovat i v samostatném režimu a je vybaven vyhodnocovacím softwarem Chromeleon. Spektrometr IPC-OES je využíván pro prvkovou analýzu geomateriálů. Přístroj umožňuje stanovení široké škály hlavních, vedlejších i stopových prvků. Pracuje na principu optické emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou. Sestava IC-ICP-MS je znázorněna na obr. 18. (PRAGOLAB, 2014)

Obr. 18 Sestava IC-ICP-MS (PRAGOLAB, 2014)



4.4.1 Zhodnocení chemické analýzy aniontů

Chemická analýza aniontů je uvedena v tab. 9. Dle nařízení vlády č. 401/2015 Sb. je koncentrační limit fluoridů vypouštěných do odpadní vody stanoven na 9 mg.l^{-1} . Vstupní voda měla koncentraci fluoridů (F^-) $3,1 \text{ mg.l}^{-1}$. K jejich odstranění došlo až na reverzní osmóze, kde na permeátové straně při průtoku $0,7 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ byla jejich koncentrace $0,805 \text{ mg.l}^{-1}$ a na koncentrátové straně při průtoku $0,3 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ byla jejich koncentrace $6,52 \text{ mg.l}^{-1}$. Dle nařízení vlády č. 401/2015 Sb. je koncentrační limit dusičnanů vypouštěných do odpadní vody stanoven na 50 mg.l^{-1} . Vstupní voda měla koncentraci dusičnanů (NO_3^-) 140 mg.l^{-1} . K jejich odstranění došlo až na reverzní osmóze, kde na permeátové straně při průtoku $0,7 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ byla jejich koncentrace $5,41 \text{ mg.l}^{-1}$ a na koncentrátové straně při průtoku $0,7 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ byla jejich koncentrace 520 mg.l^{-1} .

Dle nařízení vlády č. 401/2015 Sb. je koncentrační limit síranů vypouštěných do odpadní vody stanoven na 3000 mg.l^{-1} . V odstraňování síranů (SO_4^{2-}) nachází uplatnění nanofiltrace, která snížila jejich obsah z vody vstupující z ultrafiltrace z hodnoty 1110 mg.l^{-1} na $35,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Pomocí reverzní osmózy byl obsah síranů snížen pod hranici detekce na $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$. Hodnota fosforečnanů (PO_4^{3-}) ve vzorku vstupní vody byla nízká pod $2,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Výstupním produktem z nanofiltrace byl roztok s obsahem chloridů 4600 mg.l^{-1} , které prošly membránou a jsou hlavní složkou vstupujícího roztoku do reverzní osmózy. Na reverzní osmóze byl jejich obsah snížen hodnotu $30,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Z naměřených hodnot vyplývá, že technologii reverzní osmózy je vhodné využít pro odstranění dusičnanů, chloridů, fluoridů i síranů z odpadních vod. Hlavním účelem nanofiltrace je rozdělení iontů podle velikosti či náboje. Na chloridový proud, který se na membráně nezachytí a prochází jako filtrát ($0,5 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$) a na síranový proud který membrána zachytí a odchází jako retentát ($1,5 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$).

Tab. 9 Chemická analýza – anionty (zdroj, autor)

CHEMICKÁ ANALÝZA – ANIONTY					
Jednotky	mg.l^{-1}	mg.l^{-1}	mg.l^{-1}	mg.l^{-1}	mg.l^{-1}
Měřené veličiny	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Cl^-	F^-
Vstupní voda	140	<2,50	1120	4570	3,1
Z usazováku za koagulací	136	<2,50	1110	4570	3,5
Za UF	138	<2,50	1110	4680	3,16
NF filtrát	114	<2,50	35,1	4600	2,61
NF retentát	139	<2,50	3890	4550	3,61
RO permeát	5,41	<2,50	<0,05	30,1	0,805
RO koncentrát	520	<2,50	128	17200	6,52

Jednotlivé naměřené hodnoty chemické analýzy kationtů jsou uvedeny v tab. 10.

Tab. 10 Chemická analýza – kationty (zdroj, autor)

CHEMICKÁ ANALÝZA – KATIONTY										
Jednotky	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹	mg.l ⁻¹
Měřené veličiny	Al ³⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Fe ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Na ⁺	Si	Sr ²⁺
Vstupní voda	<0,05	0,084	451	0,527	153	124	0,072	2340	7,53	0,478
Z usazováku za koagulací	<0,05	0,036	99	0,36	130	36,6	0,039	3190	7,48	0,523
Za UF	<0,05	0,034	99	0,022	141	35,9	<0,005	3180	4,08	0,332
NF filtrát	<0,05	<0,02	33,1	<0,005	107	6,13	0,005	2590	3,88	0,283
NF retentát	<0,05	0,086	242	0,125	175	98,1	0,025	4130	4,57	1,96
RO permeát	<0,05	<0,02	<0,100	<0,005	0,896	<0,005	<0,005	7,73	<0,01	<0,01
RO koncentrát	<0,05	<0,02	84,4	0,012	321	18,5	0,011	3770	5,38	0,533

4.4.2 Zhodnocení: mangan (Mn²⁺) – železo (Fe²⁺)

Principem odstraňování železa a manganu z vodného prostředí je jejich převedení z rozpustné formy Fe²⁺ a Mn²⁺ na nerozpustnou – železo do formy Fe(OH)₃ a mangan do formy MnO(OH)₂. K oxidaci se používá kyslík rozpuštěný ve vodě, roztok KMnO₄, nebo roztok chlornanu. Dle nařízení vlády č. 401/2015 Sb. je koncentrační limit železa vypouštěných do odpadní vody stanoven na 8 mg.l⁻¹ a manganu 2 mg.l⁻¹. Vstupní průmyslová odpaní voda měla obsah manganu 0,072 mg.l⁻¹ a železa 0,527 mg.l⁻¹. Z odebraných hodnot za koagulací 0,039 mg.l⁻¹ a 0,036 mg.l⁻¹ vyplývá, že pomocí koagulace došlo ke snížení hodnot téměř o 50 %. Největší podíl se dále odstranil na pískovém filtru a zbytek na ultrafiltrační jednotce. Nezreagovaná rezidua oxidačního činidla jsou po průchodu pískovým filtrem zredukována přidávkou roztoku siřičitanu sodného. Měření za ultrafiltrační jednotkou potvrzuje funkčnost této části železo, bylo odstraněno na hodnotu 0,022 mg.l⁻¹ a mangan pod 0,005 mg.l⁻¹.

4.4.3 Zhodnocení: hliník (Al³⁺) křemík (Si)

Obsah hliníku v odpadní vodě byl pod hranicí detekce 0,05 mg.l⁻¹ v průběhu čištění se u odebraných vzorků neobjevila zvýšená hodnota. Obsah křemíku ve vzorku vstupní vody byl 7,53 mg.l⁻¹. Hodnota vzorku za ultrafiltrací vykazuje snížení obsahu křemíku o více než 50 % konkrétně 4,08 mg.l⁻¹. Nanofiltrační jednotka neměla na odstranění křemíku vliv. Ve filtrátovém proudu o průtoku 0,5 m³.h⁻¹ byla jeho koncentrace 3,88 mg.l⁻¹ a v koncentrátovém proudu o průtoku 0,5 m³.h⁻¹ byla jeho koncentrace 4,57 mg.l⁻¹.

K odstranění křemíku došlo, až na reverzní osmóze, kde hodnota odebraného vzorku byla u permeátu o průtoku $0,7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ pod $0,01 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. V koncentrátové straně RO o průtoku $0,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ byla jeho koncentrace $5,38 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

4.4.4 Zhodnocení: baryum (Ba^{2+}) – stroncium (Sr^{2+})

Problémem, který způsobuje baryum v membránové technologii je jeho reakce se síran a vzniku nerozpustného síranu barnatého:



Obdobný problém nastává u kationtu stroncia a jeho reakce se sírany za vzniku nerozpustného síranu strontnatého:



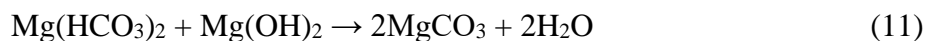
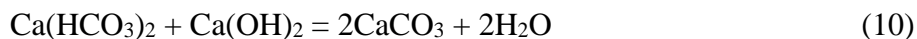
Tyto sloučeniny tvoří usazeniny na membránách (scaling). Jedná se o ostré krystaly, které se špatně odstraňují a poškozují membrány. Řešením je přidání antiscaľantu před vstupem na membránu. Hodnota barya ve vstupní vodě do kontejneru č. 1 byla $0,084 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. K částečnému odstranění došlo v průběhu koagulace, za kterou byla naměřena hodnota $0,036 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. K plnému odstranění barya došlo na jednotce nanofiltrace, kde v permeátové straně jeho obsah je již pod detekční limit $0,02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Hodnota stroncia ve vzorku vstupní vody byla $0,478 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, technologie v kontejneru č. 1 nejsou koncipované k jeho odstranění. K odstranění došlo až na reverzní osmóze, kde na permeátové straně je jeho hodnota pod $0,01 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

4.4.5 Zhodnocení: draslík (K^+) - sodík (Na^+)

Hodnota odebraného vstupního vzorku byla u draslíku $153 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a sodíku $2340 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. U draslíku je možné pozorovat lehký nárůst hodnot za ultrafiltrační jednotkou. Konkrétně z hodnot $130 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ za koagulací na hodnotu $141 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, k zvýšení došlo tím, že před pískovým filtrem je dávkován manganistan draselný KMnO_4 pro odstranění manganu Mn^{2+} a jeho převedením na nerozpustnou formu $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Ultrafiltrační jednotka nedokáže draslík odstranit, a proto tato zvýšená hodnota je detekována i za touto jednotkou. Z hodnot draslíku u odebraných vzorků vyplývá, že jeho účinné odstranění je možné až pomocí reverzní osmózy, za kterou byla naměřena hodnota draslíku v permeátu $0,896 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Hodnota odebraného vstupního vzorku průmyslové odpadní vody byla u sodíku $2340 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Koncentrace sodíku vykazuje nárůst za koagulací na hodnotu $3190 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, tento nárůst je způsoben dávkováním hydroxidu sodného (NaOH) v alkalickém čiřením. Ultrafiltrace ani nanofiltrace neměla na odstranění sodíku zásadní vliv, jeho odstranění došlo až na reverzní osmóze, kde jeho koncentrace byla snížena na $7,73 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

4.4.6 Zhodnocení vápník: (Ca²⁺) – hořčík (Mg²⁺)

Odstranění tvrdosti probíhá pomocí metody chemického srážení. Principem je k rozpuštěným anorganickým solím přidat sloučeninu a vytvořit tak soli nerozpustné:



Pomocí chemického srážení bylo za koagulačním stupněm odstraněno 78 % obsahu Ca²⁺ ve vodě, konkrétně z 451 mg.l⁻¹ na 99 mg.l⁻¹ a 71 % obsahu Mg²⁺ z 124 mg.l⁻¹ na 35,9 mg.l⁻¹. Ultrafiltrační membrána neměla na jejich odstranění vliv. Nanofiltrace však vykazuje další významnější separaci, u vápníku byla jeho hodnota snížena o 66 % na 33,1 mg.l⁻¹ a u hořčíku došlo ke snížení o 80 % na 6,13 mg.l⁻¹. Reverzní osmóza dokázala odstranit vápník a hořčík z vody pod detekční limit.

5 ZÁVĚR

Hlavním cílem technologií umístěných v kontejneru č.1 je předúprava průmyslové odpadní vody pro následné čištění pomocí membránových procesů citlivých na přítomnost suspendovaných látek a specifických organických a anorganických látek. Voda vystupující z této linky je zbavena většiny organických látek, železa, manganu. Z naměřených hodnot vyplývá, že zařízení je účinné. Vstupní voda měla koncentraci železa $0,527 \text{ mg.l}^{-1}$ a manganu $0,072 \text{ mg.l}^{-1}$. Na výstupu z kontejneru č.1 mělo železo sníženou hodnotu na $0,022 \text{ mg.l}^{-1}$ a mangan pod $0,005 \text{ mg.l}^{-1}$. Další oblastí, kde se kontejner č. 1 projevuje jako účinný je v odstraňování vápníku a hořčíku. Pomocí chemického srážení bylo za koagulačním stupněm odstraněno 78 % obsahu Ca^{2+} ve vodě, konkrétně z 451 mg.l^{-1} na 99 mg.l^{-1} a 71 % obsahu Mg^{2+} z 124 mg.l^{-1} na $36,9 \text{ mg.l}^{-1}$.

V kontejneru č. 2 došlo na nanofiltrační jednotce k dalšímu snížení obsahu vápníku a hořčíku. Obsah vápníku byl snížen o 66 % , konkrétně z hodnoty 99 mg.l^{-1} vystupující z ultrafiltrace na hodnotu $33,1 \text{ mg.l}^{-1}$. U hořčíku došlo ke snížení o 82 % , konkrétně z hodnoty $35,9 \text{ mg.l}^{-1}$ vystupující z ultrafiltrace na hodnotu $6,13 \text{ mg.l}^{-1}$. Hlavním účelem nanofiltrace je rozdělení iontů podle velikosti či náboj. Na chloridový proud, který se na membráně nezachytí a prochází jako filtrát ($0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) a na síranový proud který membrána zachytí a odchází jako retentát ($1,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). V chloridovém (filtrátovém) proudu bylo naměřeno snížení síranů téměř o 97 % , konkrétně hodnoty 1110 mg.l^{-1} na $35,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Reverzní osmóza využívala jako zdroj vstupní vody chloridový proud z nanofiltrace. Měření permeátového proudu reverzní osmózy prokázalo, že průměrná míra separace rozpuštěných solí je 98–99 %.

Přínos univerzální testovací jednotky pro on-site čištění průmyslových odpadních vod v modulárním provedení je v oblasti výzkumu. Velkou výhodou mobilní testovací jednotky je okamžité zpracovávání odpadní vody přímo na místě. Zabrání se tak ovlivnění výsledku, ke kterému dochází při transportu do testovacích center, což může změnit jejich kvalitu, a výsledky testování se pak vztahují k odlišné kvalitě vstupní vody. Testování odpadní vody přímo na místě umožňuje navrhnout a optimalizovat následný návrh technologie čištění. Testovací jednotka může být také využívána v případě zájmu menšími provozovny pro finální zpracování nižšího množství průmyslových odpadních vod.

V tab. 11 je uveden ekonomický rozbor pro 1 m^3 odpadní vody. Je uvažováno využití kontejneru č.1 společně s kontejnerem č. 2. Pro finální úpravu odpadní vody je uvažováno využití samostatné jednotky RO. Výsledná konverze jednotky je 70 % , to znamená, že produkuje $0,7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ permeátu a $0,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ koncentráту jako odpadního proudu. Výhodou separace pomocí reverzní osmózy je zisk permeátu, který je využíván v rámci průmyslového procesu. Výše poplatků za vypouštění odpadních vod se stanovuje dle vodního zákona č. 254/2001 Sb., v závislosti na kanalizačním řádu a na možnosti ČOV umístěné pod producentem. Můžeme uvažovat, že poplatek může být dle znečištění v rozmezí od $100 \text{ Kč} \cdot \text{m}^{-3}$ až $1000 \text{ Kč} \cdot \text{m}^{-3}$. Celková produkce odpadní vody vychází z předpokladu, že linka

pojede 24 hodin denně nepřetržitě celý rok. Náklady na obsluhu nejsou zahrnuty v ekonomickém rozboru, je předpokládáno využití stávající obsluhy. Cena spotřební chemie je odhadována na 70 000 Kč.rok⁻¹. Celková cena obou kontejnerů je 6 000 000 Kč. Návratnost u uvažovaného nízkého poplatku 100 Kč.m⁻³ je 11 let. Návratnost u uvažovaného vysokého poplatku 1000 Kč.m⁻³ je 1 rok. Z tohoto rozboru vyplývá, že toto konkrétní řešení je ekonomicky nevýhodné pro málo znečištěné odpadní vody u kterých je poplatek nižší oproti více znečištěným vodám.

Tab. 11 Ekonomický rozbor (zdroj, autor)

PRODUKCE ODPADNÍ VODY (m ³ .rok ⁻¹)	bez úpravy (m ³ .rok ⁻¹)	8 760
	s úpravou (m ³ .rok ⁻¹)	2 628
POPLATKY (100 Kč.m ⁻³)	bez úpravy (Kč.rok ⁻¹)	876 000
	s úpravou (Kč.rok ⁻¹)	262 800
POPLATKY (1000 Kč.m ⁻³)	bez úpravy (Kč.rok ⁻¹)	8 760 000
	s úpravou (Kč.rok ⁻¹)	2 628 000
ROZDÍL V NÁKLADECH	nízká sazba (100 Kč.m ⁻³)	613 200
	vysoká sazba (1000 Kč.m ⁻³)	6 132 000
NÁVRATNOST (ROKY)	nízká sazba (100 Kč.m ⁻³)	11
	vysoká sazba (1000 Kč.m ⁻³)	1

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

Baker, Richard. *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Volume 346, Issue 2, 2010. ISSN 0376-7388

BERNARDOVÁ, Petra, *Čištění odpadních vod pomocí nanovláknenných membrán*. Pardubice, 2018. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Ochrana životního prostředí. Vedoucí práce Mikulášek, Petr.

BIELA, Renata a Josef BERÁNEK. *Úprava vody a balneotechnika*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004, 164 s. ISBN 80-214-2563-6.

BINDZAR, Jan. *Základy úpravy a čištění vod*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2009, 251 s. ISBN 978-80-7080-729-3

CHEREMISINOFF, Nicholas. *Liquid Filtration*, 2nd ed., Printed in the United States of America. Woburn-Butterworth-Heinemann 1998. Pages 334. ISBN: 0-7506-7047-9.

CZEMP. *Strategická výzkumná agenda*. Česká Lípa: Česká membránová platforma, 2019, 139 s. ISBN 978-80-906831-6-7.

DITL, Pavel. *Difúzně separační pochody*. Vyd. 3. Praha: Česká technika – nakladatelství ČVUT, 2008, 231 s. ISBN 978-80-01-03972-4.

DOHÁNYOS, Michal, Jan KOLLER a Nina STRNADOVÁ. *Čištění odpadních vod*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 2007, 254 s. ISBN 978-80-7080-619-7.

DOLEJŠ, Petr, Nataša KALOUSKOVÁ a Zuzana NOGOVÁ. Využití membránových procesů při úpravě pitné vody. In: *Voda Zlín 2002* [online] Zlín: Moravská vodárenská, a.s., březen 2002.[cit. 2023-02-16]. Dostupné z: <http://www.smv.cz/res/archive/014/001646.pdf>

DVOŘÁK, Lukáš. *Laboratorní jednotka pro separaci tuhých částic z kapaliny*. Praha, 2011. Disertační práce. VŠCHT Praha, Ústav technologie vody a prostředí, Vedoucí práce Jiří Wanner

HASAL, Pavel, Igor SCHREIBER a Dalimil ŠNITA. *Chemické inženýrství I*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2007, 351 s. ISBN 978-80-7080-002-7

HLAVÍNEK, Petr. *Aktivační čistírny odpadních vod se separací kalu ponořeným membránovým modulem: Activated sludge wastewater treatment plants with sludge separation by means of submerged membrane module: teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru Vodní hospodářství a vodní stavby*. Brno: VUTIUM, 2012, 30 s. ISBN 978-80-214-4436-2.

HORÁKOVÁ, Marta, et. al. *Analytika vody*. Vyd. 2. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2007, 335 s. ISBN 978-80-7080-520-6.

JELÍNEK, Luděk. *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008, 171 s. ISBN 978-80-7080-705-7.

JINDRÁKOVÁ, Hana. *Membránové procesy v potravinářství a mlékárenství, 2014* [online]. [cit. 2023-02-28]. Dostupné z:

<http://www.czemp.cz/sites/default/files/clanek/1071/prilohy/1.mempro-mlk.pdf>

KOŽÍŠEK, František. *Využití membránové filtrace při úpravě vody*. Vytápění, větrání, instalace: Časopis Společnosti pro techniku prostředí. Praha. roč. 2010. s. 52-54. ISSN 1210-1389.

LI, Norman , et. al. *Advanced membrane technology and applications*. Hoboken: John Wiley, 2008, 1016 p. ISBN 978-0-471-73167-2.

MALÝ, Josef a Jitka MALÁ. *Chemie a technologie vody*. 2., dopl. vyd. Brno: ARDEC, 2006, 331 s. ISBN 80-86020-50-9.

MIKULÁŠEK, Petr et.al. *Tlakové membránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013, 260 s. ISBN 978-80-7080-862-7.

MILISIC, Vuk et al. *New equipment for characterization of nanofiltration membranes*. Stud. Surf. Sci. Catal., 2007, 160, 675–680.

NATH, Kaushik et al. *Revisiting the recent applications of nanofiltration in food processing industries: Progress and prognosis*. Trends Food Sci. Technol., 2018, volume 73, page 12–24. ISSN 0924-2244

PALATÝ, Zdeněk a Bohumil BERNAUER. *Membránové procesy*. V Praze: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012, 296 s. ISBN 978-80-7080-808-5.

PEINEMANN, Klaus Viktor a Suzana Pereira NUNES. *Membranes for water treatment*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010, 251 s. Membrane technology, v. 4. ISBN 978-3-527-31483-6.

PRAGOLAB. *Speciační analýza IC-ICP-MS: snátek z lásky i rozumu* [online]. 2014 [cit. 2023-03-29]. Dostupné z: <https://www.pragolab.cz/speciacni-analyza-pomoci-ic-icp-ms-snatek-z-lasky-i-z-rozumu>

PROCHÁZKA, Petr. *Laboratorní jednotka pro separaci tuhých částic z kapaliny*. Praha, 2016. Magisterská práce. České vysoké učení technické v Praze, ústav procesní a zpracovatelské techniky, Vedoucí práce Krátký Lukáš

PŠENICOVÁ, Lenka. *Mikroorganismy v procesu flotace a flokulace* [online]. Ostrava, 2010 [cit. 2023-02-27]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/wo5xxk/>. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta. Vedoucí práce Vladimír Čablík.

ROTH, Curtis et al. *Customization and Multistage Nanofiltration Applications for Potable Water, Treatment, and Reuse*. In: STREET, A. et al. *Nanotechnology Applications for Clean Water: Solutions for Improving Water Quality*. 2nd Ed., William Andrew Publishing, 2014, 704 p., ISBN 978-1-4557-3116-9

SÁKRA, Tomáš a Vojtěch DIRNER. *Modul 4: Ochrana vod*. 2006 [online] [cit. 26. 2. 2023]. Dostupné z <https://www.hgf.vsb.cz/export/sites/hgf/546/.content/galerie-souboru/Studijni-materialy/EV-modul4.pdf>

SÁKRA, Tomáš a Lubomír KACETL. *Procesy a aparáty tvorby a ochrany prostředí*. 2. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1994, 221 s. ISBN 80-85113-71-6.

ŠLÁVIK, Andrej a Milan UHER. ASIO. *Membránové procesy při úpravě vod* [online]. 2014 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: <https://www.asio.cz/cz/news/membranove-procesy-pri-uprave-vod.228>

SOJKA, Jan. *Čistírny odpadních vod: pro rodinné domy*. Praha: Grada, 2013, 96 s. Profi & hobby. ISBN 978-80-247-4504-6.

ŠÍPEK, Milan. *Základní membránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2018, 62 s. ISBN 978-80-7592-023-2.

ŠKORVAN, Ondřej. *Tlakové membránové procesy ve vodním hospodářství* [online]. In: . 2014 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: <https://www.asio.cz/cz/news/tlakove-membranove-procesy-ve-vodnim-hospodarstvi.243>

WAKEMAN, Richard a E. S. TARLETON. *Filtration: equipment selection, modelling and process simulation*. New York: Elsevier Advanced Technology, 1999, 454 s. ISBN 1-85617-345-3.

SEZNAM NOREM A LEGISLATIVNÍCH PODKLADŮ

Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech

Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon)

Zákon č. 275/2013 Sb. zákon, kterým se mění zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích), ve znění pozdějších předpisů, a zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon), ve znění pozdějších předpisů

Vodní rámcová směrnice 2013/39/EU, Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2013/39/EU ze dne 12. srpna 2013, kterou se mění směrnice 2000/60/ES a 2008/105/ES, pokud jde o prioritní látky v oblasti vodní politiky Text s významem pro EHP

Zákon č. 229/2014 Sb. zákon, kterým se mění zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů

Zákon č. 17/1992 Sb. o životním prostředí

Vyhláška č. 428/2001 Sb., Ministerstva zemědělství, kterou se provádí zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích).

Vyhláška č. 328/2018 Sb. o postupu pro určování znečištění odpadních vod, provádění odečtů množství znečištění a měření objemu vypouštěných odpadních vod do vod povrchových

ČSN 75 7346: *Jakost vod – stanovení rozpuštěných látek*, oprava 1. Praha: Český normalizační institut, 2006.

ČSN EN 872 (757349): *Jakost vod – Stanovení nerozpuštěných látek – Metoda filtrace filtrem ze skleněných vláken*. Praha: Český normalizační institut, 2005

Seznam obrázků

Obr. 1 Lamelový usazovák (zdroj, autor)	6
Obr. 2 Princip membránového procesu (HASAL, 2007)	8
Obr. 3 Filtrace v závislosti na použitém procesu čištění. (BEDNARDOVÁ, 2018).....	10
Obr. 4 Deskový modul (DITL, 2008)	11
Obr. 5 Spirálně vinutý modul (JINDRÁKOVÁ, 2014)	11
Obr. 6 Segmenty tubulárních modulů a řez modulem (JELÍNEK, 2008) (BAKER, 2004) .	12
Obr. 7 Uspořádání membránových modulů z dutých vláken (CZMEP, 2019)	13
Obr. 8 Statická a dynamická filtrace (HLAVÍNEK, 2012)	15
Obr. 9 Zapojení UF (zdroj, autor).....	18
Obr. 10 Zapojení NF (zdroj, autor).....	19
Obr. 11 Znázornění principu reverzní osmózy (ŠKORVAN, 2014)	21
Obr. 12 Zapojení RO (zdroj, autor)	22
Obr. 13 Rozmístění technologie v kontejneru č.1 (zdroj, autor)	27
Obr. 14 Zobrazení procesních toků v kontejneru č.1 (zdroj, autor).....	28
Obr. 15 Zobrazení procesních toků technologického celku koagulace (zdroj, autor)	30
Obr. 16 Rozmístění technologie v kontejneru č.2 (zdroj, autor)	33
Obr. 17 Zobrazení procesních toků v kontejneru č.2 (zdroj, autor).....	34
Obr. 18 Sestava IC-ICP-MS (PRAGOLAB, 2014)	46

Seznam tabulek

Tab. 1 Rozdělení membránových procesů podle hnací síly (JELÍNEK, 2008).....	8
Tab. 2 Odstranění látek z vody membránovou separací (DOLEJŠ, 2002).....	9
Tab. 3 Limitní ukazatele znečištění odpadních vod (nařízení vlády č. 401/2015 Sb.).....	23
Tab. 4 Fyzikální parametry vstupní vody (zdroj, autor)	37
Tab. 5 Celková tabulka fyzikální analýzy (zdroj, autor)	39
Tab. 6 Rozpuštěné látky v sušině – RL105 (zdroj autor)	42
Tab. 7 Rozpuštěné látky žíhané RL550 (zdroj, autor).....	43
Tab. 8 Nerozpuštěné látky NL105 (zdroj, autor).....	45
Tab. 9 Chemická analýza – anionty (zdroj, autor).....	47
Tab. 10 Chemická analýza – kationty (zdroj, autor).....	48
Tab. 11 Ekonomický rozbor (zdroj, autor)	52