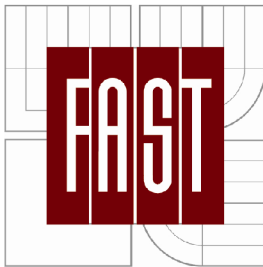




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ OBCÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF MUNICIPAL WATER MANAGEMENT

MOŽNOSTI INTENZIFIKACE PROCESU ÚPRAVY VODY – MIKROFILTRACE A ULTRAFILTRACE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

ZDENĚK ZELENÝ

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor 3647R015 Vodní hospodářství a vodní stavby
Pracoviště Ústav vodního hospodářství obcí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student Zdeněk Zelený

Název Možnosti intenzifikace procesu úpravy vody –
mikrofiltrace a ultrafiltrace

Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Kučera, Ph.D.

**Datum zadání
bakalářské práce** 30. 11. 2011

**Datum odevzdání
bakalářské práce** 25. 5. 2012

V Brně dne 30. 11. 2011

doc. Ing. Ladislav Tuhovčák, CSc.
Vedoucí ústavu



prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

[1] American Water Works Association. Water Quality and Treatment : A Handbook of Community Water Supplies. Fourth Edition. New York : McGraw-Hill, 1990. 1193 s. ISBN 0-07-001540-6.

[2] Disinfection By-products in Water Treatment : The Chemistry of Their Formation and Control. Edited by Roger A. Minear and Gary L. Amy. Boca Raton : CRC Lewis, 1996. 502 s. ISBN 1-56670-136-8.

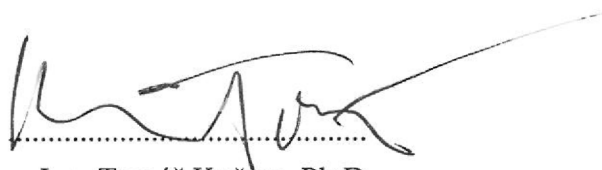
[3] American Water Works Association. Water Chlorination/Chloramination Practices and Principles : Manual of Water Supply Practices. Second Edition. Denver : AWWA, 2006. 176 s. ISBN 1-58321-391-0.

Zásady pro vypracování

Součástí práce bude rešerše obsahující přehled o využití ultrafiltračních a mikrofiltračních technologií u nás i v zahraničí, výsledky výzkumů, poznatky z provozní praxe a také výhody a nevýhody plynoucí z používání těchto technologií. Student se pokusí nastínit možnosti použití těchto technologií při rekonstrukcích úpraven vody v ČR. Předpokládá se schopnost studenta pracovat se zahraniční literaturou.

Předepsané přílohy

Licenční smlouva o zveřejňování vysokoškolských kvalifikačních prací



Ing. Tomáš Kučera, Ph.D.
Vedoucí bakalářské práce

ABSTRAKTY A KLÍČOVÁ SLOVA

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá možnostmi využití membránových filtrací v procesu intenzifikace úpravy vody. V úvodu představuje vznik a vývoj těchto technologií, jejich postupné rozšiřování a uplatnění. Následně se zabývá konkrétními vlastnostmi a možnostmi využití mikrofiltračních a ultrafiltračních membránových modulů. Součástí této práce je i popis jednotlivých využívaných materiálů pro výrobu membrán, jejich výhody a nevýhody. Dále jsou popsány možné přístupy k nastavení a provozování těchto filtračních technologií v oblasti úpravy pitné vody pro zásobování obyvatel. Dalším důležitým bodem této rešerše je popis čištění, údržby a případných oprav, či rozšíření membránových modulů v závislosti na zvoleném způsobu provozování a použitém typu membránového modulu. Dalším zmíněným bodem v této studii je popis používaných způsobů testování integrity membrány, a to jak přímých, tak i nepřímých. Testování membránové integrity je považováno za jednu z nejdůležitějších výhod membránových filtrací oproti alternativním způsobům úpravy pitné vody. Závěrečná část práce se týká poznatků z nedávno probíhajících výzkumů a konkrétního příkladu instalovaného membránového zařízení v České republice.

Klíčová slova

mikrofiltrace, ultrafiltrace, membránový modul, transmembránový tlak, permeát

Abstract

This bachelor's thesis deals with the possibilities of using membrane filtration in water treatment process intensification. The introduction presents the formativ and development of these technologies, their progressive expansion and application. Then deals with specific properties and possibilities of using microfiltration and ultrafiltration membrane modules. Part of this work is the description of the materials used for making membranes, their advantages and disadvantages. Below are the possible approaches to setting and operation of filtration technology in drinking water supply for residents. Another important point of this thesis is the description of cleaning, maintenance and any repairs or expansion of membrane modules depending on the method of operation and the type of membrane module. Another point mentioned in this study is the description of both methods of testing the integrity of membranes, direct and indirect. Testing of membrane integrity is considered one of the most important advantages over alternative membrane filtration water treatment methods. The final part is devoted to recent findings from on going research a concrete example of the membrane device installed in the Czech Republic.

Keywords

microfiltration, ultrafiltration, membrane module, transmembrane pressure, permeate

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

ZELENÝ, Zdeněk. Možnosti intenzifikace procesu úpravy vody – mikrofiltrace a ultrafiltrace. Brno, 2012. 50 s., Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav vodního hospodářství obcí. Vedoucí práce Ing. Tomáš Kučera, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 25. května 2012

.....
podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval za poskytnutou odbornou pomoc, dohled nad mojí činností, trpělivost a ochotu vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Tomáši Kučerovi, Ph.D. Dále bych rád poděkoval za poskytnutá provozní data společnosti Pivovar Rychtář, a.s., jmenovitě mistru výroby panu Petru Šindelářovi.

OBSAH

1	ÚVOD	4
2	HISTORIE	5
2.1	Vznik membrán.....	5
2.2	Přínos Memcoru.....	5
2.3	Nárůst využití a výzkumu dutých vláken.....	5
2.4	První instalace	6
2.5	Historie u nás.....	7
3	SOUČASNÝ STAV	8
4	PRAVDĚPODOBNÝ VÝVOJ	9
5	SROVNÁNÍ S KONVENČNÍMI FILTRAČNÍMI MÉDII	10
6	ODSTRANĚNÍ ČÁSTIC POMOCÍ MF A UF MEMBRÁN	12
6.1	Zákal	12
6.2	Částice.....	13
7	MIKROBIÁLNÍ KONTROLA	14
7.1	Giardia a Cryptosporidium.....	14
7.2	Viry.....	14
8	ORGANICKÁ KONTROLA	15
8.1	Koagulace	15
8.2	Adsorbenty	15
8.3	Barva, chuť a zápach.....	15
8.4	Pesticidy	16
9	ANORGANICKÁ KONTROLA	17
9.1	Železo a mangan.....	17
9.2	Ostatní anorganické látky	17
10	MATERIÁLY A GEOMETRIE MEMBRÁN	18

10.1	Membránové materiály	18
10.2	Polymerní membrány	18
10.3	Keramické membrány	19
10.4	Ionoaktivní membrány	19
10.5	Membránová charakteristika	19
10.6	Membrány podle struktury	20
10.6.1	Isotropní (symetrické).....	20
10.6.2	Asymetrické.....	20
10.6.3	Kompozitní	20
10.7	Modulová geometrie	21
10.8	Membrány z dutých vláken	21
10.8.1	Výhody membrán z dutých vláken	22
10.8.2	Nevýhody membrán z dutých vláken.....	22
10.9	Trubicové membrány	22
10.9.1	Výhody trubicových membrán	23
10.9.2	Nevýhody trubicových membrán.....	23
10.10	Deskové moduly	23
10.11	Spirálově vinuté moduly	23
10.12	Trubkový modul	24
11	ROZŠÍŘOVÁNÍ MEMBRÁNOVÝCH JEDNOTEK	25
12	NASTAVENÍ MEMBRÁN A JEJICH PROVOZU	26
12.1	Možné postupy nastavení	26
12.2	Pojetí MF a UF provozu	27
12.3	Požadavky na čerpání	28
13	ČIŠTĚNÍ MEMBRÁNY	29
13.1	Vnitřní proplachový režim	29
13.2	Vnější proplachový režim	29
13.3	Proplach plynným médiem	29
13.4	Chemické čištění	30
14	TESTOVÁNÍ MEMBRÁNOVÉ INTEGRITY	31
14.1	Nepřímé metody monitorování membrány	32
14.1.1	Sledování zákalu	32
14.1.2	Sčítání částic	32

14.1.3	Sledování částic	33
14.1.4	Biologické sledování.....	33
14.2	Přímé metody monitorování membrány	33
14.2.1	Testování poklesu tlaku vzduchu.....	33
14.2.2	Testování difuzního proudění vzduchu.....	33
14.2.3	Testování odvodu vody.....	33
14.2.4	Bublinové testování	33
14.2.5	Snímání zvukové vlny	34
14.2.6	Vizuální kontrola	34
15	POZNATKY Z VÝZKUMŮ.....	35
15.1	Optimalizace návrhu dutých vláken a provozování nízkotlakých membránových systémů	35
15.2	Vliv modifikace povrchu membrány na úpravu povrchových vod.....	37
16	PŘÍKLADY PRAKTICKÉHO VYUŽITÍ MEMBRÁNOVÝCH FILTRACÍ V ČESKÉ REPUBLICĚ.....	40
16.1	Pivovar hlinsko	40
17	MOŽNOSTI MEMBRÁNOVÝCH FILTRACÍ V ČR	42
18	POUŽITÁ LITERATURA.....	44
	SEZNAM TABULEK	45
	SEZNAM OBRÁZKŮ	46
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	47
	SUMMARY	49

1 ÚVOD

Tato bakalářská práce má za cíl představit mikrofiltrační (dále jen MF) a ultrafiltrační (dále jen UF) membránové procesy, které představují jednu z alternativ ke klasické vodárenské filtraci. Výsledkem této práce by měl být přehled o využití těchto technologií v zahraničí, výsledky některých provedených výzkumů a poznatky z provozní praxe. Vzhledem k tomu, že jsem nenašel v ČR žádnou veřejnou úpravnu vody využívající MF/UF membránovou filtraci, našel jsem alespoň několik příkladů využití membránových filtrací v průmyslu. Dále se moje bakalářská práce zabývá výhodami i nevýhodami plynoucími z používání těchto membránových technologií. Na závěr se pokusím nastítnit možnosti využití MF/UF membránových filtrací při rekonstrukcích úpraven vody v našich podmínkách.

2 HISTORIE

2.1 VZNIK MEMBRÁN

Od poloviny do konce 80. let 20. století výzkumníci začali zvažovat použití membránových filtrací (MF a UF) jako metodu pro výrobu vysoce kvalitní pitné vody. V té době byly membránové filtrační procesy limitovány malou kapacitou, polo-hromadnými operacemi, podobně jako vinné a džusové filtry a průmyslové odpadní vody. Membrány těchto typů většinou spoléhaly na systém proudění zevnitř-ven a vysoké průtokové rychlosti pro maximalizaci toku a snížení znečištění membrány. [3]

Počáteční snahy o komercializaci MF/UF pro úpravu pitné vody propagoval Lyonnaise des Eaux (Aquasource; Jacangelo et al. 1989) a Emtec (Memcor; Olivieri et al. 1991a). Technologie Aquasource byla vyvinuta ve Francii pro úpravu podzemní vody a odstranění virů tam, kde je použití chlóru nepříznivé. Australská technologie Memcor byla původně vyvinuta pro průmyslové využití v průtokové konfiguraci s inovativním praním vzduchem. Jeho použitelnost pro úpravu vody byla původně ustanovena Hiblerem (1987) a později Olivierim et al. (1991b), jehož financoval Memcor aby určil, zda by mohla být membrána aplikována na úpravu pitné vody a sekundárních odpadních vod. [1]

2.2 PŘÍNOS MEMCORU

Memcor ustanovil, že CMF, jejich zkratka pro průtokové mikrofiltrace, může být provozován jako mrtvý koncový filtr spoléhající se na proplachový plyn, který sám udrží produktivitu. Pilotní systémy byly založeny v lokalitách pro místní pitnou vodu a čištění odpadních vod k prokázání operativní životaschopnosti výrobku v městském prostředí. Tato zjištění byla zaznamenána u Americké asociace vodních děl (dále jen AWWA) 1991 na Konferenci membránových technologií. Ta popsala počáteční snahy s použitím CMF ke zjištění, zda by koagulační rozšíření mikrofiltrace mohlo být použito ke zlepšení kvality filtrátu a snížení vedlejší produkce dezinfekce (dále jen DBP), tvorba potenciálu (Olivieri et al. 1991b). Druhým aspektem technologie Memcoru, který se zvláště zmiňoval, bylo začlenění membránového testu, který by mohl být použit k potvrzení integrity u dutého vlákna. [1]

2.3 NÁRŮST VYUŽITÍ A VÝZKUMU DUTÝCH VLÁKEN

Výrazný nárůst v oblasti využívání nízkotlakých systémů používajících dutá MF a UF vlákna pro výrobu pitné vody se datuje od 90. let 20. století. K tomuto rozvoji výrazně přispěly změny vyvolané regulačním zákonem „O bezpečné pitné vodě“ vydaném v USA jako pravidla pro úpravu povrchové vody (dále jen SWTR). Tento zákon vyžadoval v přefiltrovaných vodách nižší hodnotu zákalu a odstranění mikroorganismů odolných proti desinfekci, jako jsou Giardia (rod bičíkovců žijících v tenkém střevě savců) a Cryptosporidium (prvok patřící ke střevním kokcidiím). [5] V oblasti zabývající se rekultivací odpadních vod došlo ke srovnatelnému rozvoji ve využívání MF a UF, mají v podstatě nahradit změkčování vápnem a tradiční filtraci jako preferovaný způsob předúpravy před reverzní osmózou (dále jen RO) u pokročilých rekultivačních projektů. [1]

Počátky šíření membránových technologií do procesu čištění městské průmyslové vody ovlivnila skutečnost, že již byly položeny pojmy a základy RO a nanofiltrace (dále jen NF). Díky tomu se dá říci, že je počáteční rozvoj těchto systémů charakteristický mnoha výrobci nabízejícími různorodé patentované technologie membránových systémů. Každý z těchto výrobců využívá své vlastní konstrukční prvky, které se od sebe značně liší a nejsou zaměnitelné. To se ale s postupem vývoje tohoto odvětví může v blízké budoucnosti změnit.

Společným rysem většiny aktuálně dostupných MF a UF membránových zařízení je, že využívají k separaci dutá vlákna. Použití dutých vláken je zvláště vhodné jako separační médium kvůli velkému povrchu v poměru k objemu a vystavení obousměrné síly. Díky těmto vlastnostem se dají prát vodou, vzduchem i kombinací obou. Dutá vlákna se dají různorodě nastavit a provozovat jak ve vnitřním, tak i vnějším způsobu toku. Jako hnací síla přes membrány u těchto systémů slouží tlak nebo vakuum. Přes rozlišení v systémech pojmů jednotlivých výrobců zůstává klíčovým aspektem, který výrazně přispěl k rozvoji a úspěchu této technologie možnost vyzkoušet a ověřit integritu membrány. Výrobci se přizpůsobili pojetí testování integrity z kazety základních filtrací od svých kolegů pracujících s dutými vlákny. Testování integrity poskytuje provozovateli možnost ověřit stupeň odstranění membránovými procesy, usnadňuje diagnostiku poruchy a opravy membrán v případě poruchy integrity. Důležitost testování integrity se zvyšuje se zvyšujícím se množstvím znečištěných povrchových vod. [1]

Povědomí a zájem o MF/UF získalo další impuls díky projektu financovaného AWWA Research Foundation with Jacangelo et al. (1992) a výzkumu prováděnému na Clark University of Illinois Urbana-Champaign (Heneghan and Clark 1991) a Reiss and Taylor z University of Central Florida (Reiss and Taylor 1991). Wiesner z Rice University prokázal, že MF/UF by mohly být považovány za nákladově efektivní u kapacit od 5 mgd (18 925 m³/d) (Wiesner et al. 1994). Asi v té době se Olivieri na plný úvazek připojil k Memcoru a začal rozvíjet pilotní projekty s projektanty a obcemi. [1]

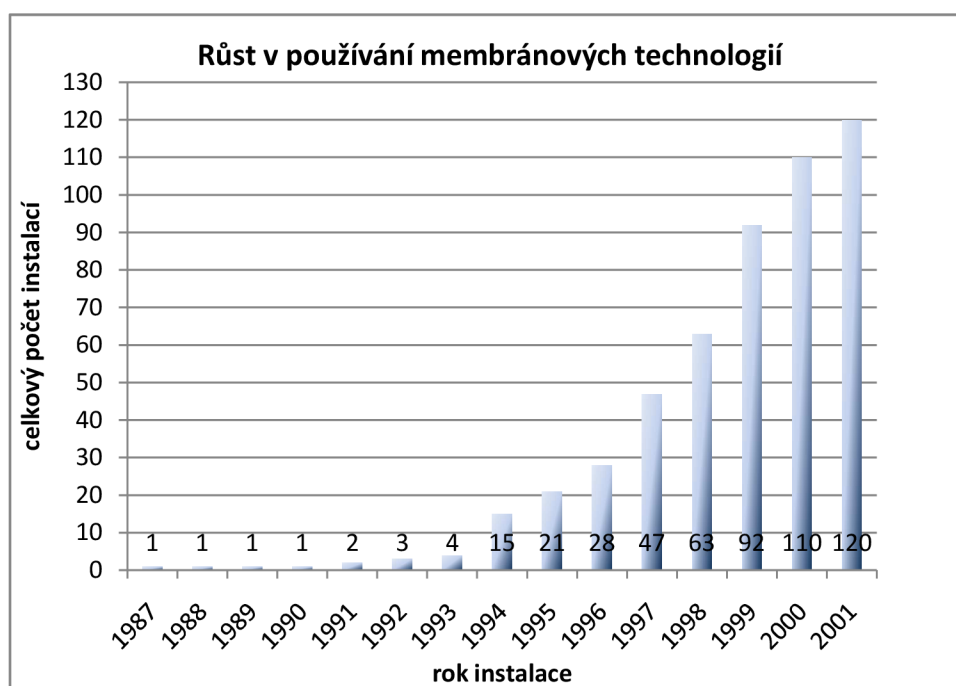
2.4 PRVNÍ INSTALACE

Úvodní úsilí Memcoru vyvrcholilo prvním významným MF zařízením umístěným v San Jose Water Company v Saratoze v Kalifornii na začátku roku 1993 (Yoo et al. 1995). Zařízením mělo výkon 3,6 mgd (13 626 m³/d), zhruba 4,5 krát větší než stávající instalace Memcoru. Saratoga Water Treatment Plant byla typická pro většinu počátečních zpracovatelských zařízení instalovaných Memcorem. Nejvíce, jestliže ne všechny, byly prostorově uspořádané podle požadovků SWTR, který byl schválen v roce 1989 a vstoupil v platnost v roce 1993. Tato zařízení lze charakterizovat jako obecně mající nefiltrovanou vodu s nízkou koncentrací celkového organického uhlíku a DBP tvorbě potenciálu, a pravidelně se vyskytující zákal. Tento typ zařízení je ideální pro MF/UF technologii, proto Memcor dosáhl komerčního úspěchu. Mnoho zařízení, včetně těch nacházejících se na Kenosha, Wisconsin a Marquette, Michigan, se přizpůsobilo tomuto základnímu profilu. Životaschopnost tohoto přístupu byla záhy prokázána. Jako příklad byla uváděna tři zařízení využívající procesy předúpravy postavená v San Patricio County v Texasu, Bexar Metropolitan v Texasu (nedaleko San Antonia) a Appleton ve Wisconsinu. [1]

Potenciál velkých membránových zařízení pro pitnou a rekultivovanou odpadní vodu (který měl podobný úspěch paralelně) měl za následek více výrobců membránových zařízení přicházejících na trh MF/UF úpravy pitné vody. Společnosti, jako jsou Pall Corporation, Zenon Environmental Systems a Koch Membrane Systems začaly rozvíjet systémy pro pitné vody a také dosáhly měřitelných obchodních úspěchů. Technologie Zenon byla zvláště pozoruhodná, byl to první systém využívající jak ponořené membrány, tak vakuum jako hybnou sílu. Největší zařízení Zenon UF zvládal 72 mgd (272 520 m³/d) – Chestnut Avenue Water Works v Singapuru. Kromě toho dodavatelé membránových modulů jako jsou Hydranautics a Norit (X-Flow) získali souhlas regulačních orgánů k výrobě a produkci svých výrobků. Zařízení, jako je například 70 mgd (264 950 m³/d) Columbia Heights Membrane Filtration Plant pro Minneapolis Water Works byla zkonstruována s použitím membránové filtrace. [1]

Nárůst ve využívání membránových technologií se v počáteční fázi vývoje (1987 – 2001) vyznačoval exponenciálním vývojem. Základní příčiny tohoto růstu lze rozdělit takto:

- Regulační – Díky SWTR a následných dodatků, které vyžadují vyšší úroveň odstranění zákalu a částic. MF a UF membránové filtry umožňují důsledné dodržování cílů úpravy.
- Širší použitelnost – MF a UF procesy filtrují pevné částice a na rozdíl od NF a RO neodstraňují rozpuštěné složky. Tento aspekt úpravy z nich činí vhodnější pro použití jako náhradu za běžné filtry.
- Cena – od začátku 90. let 20. století docházelo ke snižování finančních nákladů na MF a UF úpravy, díky inovacím a vlivu konkurenční tržní síly. Srovnatelné MF a UF zařízení vycházejí přibližně na polovinu až třetinu nákladů než NF nebo RO a v mnoha případech jsou cenově srovnatelné s většinou tradičních alternativních systémů. Kromě toho se prováděním inovativního proplachu a čistící strategií sníží provozní náklady. Mnoho MF a UF membránových systémů pracuje při rozdílu tlaků menším než 15 psi = 103,421 kPa.
- Provozní flexibilita – MF a UF čistící procesy jsou vysoce flexibilní a mohou být použity ve spojení s dalšími čistícími procesy k dosažení dalšího odstranění. Kromě toho mohou být membránové systémy jednodušší na ovládání, není ovlivněna kvalita filtrátu procesem chemie nebo změnami na vtoku.



Obr. 2.1 Růst využití membránových technologií [1]

2.5 HISTORIE U NÁS

V ČR se prozatím s těmito technologiemi na úpravnách vody zásobujících větší počty obyvatel nesetkáváme. Nicméně i u nás se od počátku tohoto tisíciletí využívají tyto pokrokové technologie úpravy vody, většinou se jedná o speciální průmyslové technologie vyžadující vysoce kvalitní vodu. Kromě toho se začínají membránové filtry využívat i v potravinářství, kde se jedná především o odstranění nežádoucích mikroorganismů.

3 SOUČASNÝ STAV

MF a UF membránové procesy úpravy jsou obecně přijímány jako schopné splnit požadavky na filtraci pro výrobu pitné vody. Dvě dlouhodobá rozšíření pravidel pro úpravu povrchových vod přijatá AWWA (dále jen LT2ESWTR) určila membránovou filtraci (včetně MF, UF, NF, RO a kazetové membránové filtrace) samostatnou metodou úpravy, která může být použita jako součást „Souboru nástrojů“ procesů úprav k získání vyšší úrovně odstranění Cryptosporidia. To je důležitým prvkem k budoucímu přijetí technologie, jako předchůdce pravidla rozdělení kategorií membránové filtrace jako alternativní filtrační technologie, nebo procesu, který byl upraven místními předními agenturami. Takže, i když by měl být počet zařízení, která budou muset poskytnout pro splnění dodatečného odstranění LT2ESWTR malý, bude mít větší dopad na membránový průmysl. Dopad bude s membránami související právní pojmy a pokyny vypracované k LT2ESWTR budou pravděpodobně upraveny pro ostatní membránová zařízení. V oblasti vývoje membránových systémů dochází k podstatné diverzifikaci typů membránových procesů, které mohou být použity. Obecně platí, že cíle úpravy, ekonomie a provozuschopnost řídí výběr membránových procesů a konfigurace systému. Menší membránové systémy mohou obsahovat více než jeden cíl úpravy. Například koagulace může být provozována před filtrační membránou ke snížení tvorby DBP potenciálu, zatímco u větších zařízení může být použita předúprava k produkci většího množství vody na jednotku plochy membrány. [1]

4 PRAVDĚPODOBNÝ VÝVOJ

S množstvím změn pozorovaných v průběhu posledních 10-ti let se předpokládá, že technologie membrán bude i nadále vyvíjet nové produkty a budou se vyvíjet pojmy související s úpravou. Tyto pojmy zahrnují změny v konstrukci systému, který umožní membránová zařízení větších rozměrů postavená ekonomicky. Úspory z rozsahu na membránovou technologii budou mít s největší pravděpodobností rovněž příznivý dopad na menší zařízení. To může také zahrnovat zavedení membránových konfigurací jiných, než z dutých vláken. V současnosti jsou ve fázi vývoje nebo testování proplachovatelné spirálově vinuté a kazetové konfigurace. Souhrnně, růst MF/UF pro úpravu pitné vody výrazně překročil předpovědi jejich prvních výzkumníků. Membránová filtrace není dlouho klasifikována jako specializovaný proces, který představují inovativní výrobci a dále se rozvíjející systém vzorů, které jsou ekonomicky konkurenceschopné ve velkém měřítku. Tato technologie je dostatečně flexibilní, aby se vešla do technických požadavků na velká konvenční zařízení pro pitnou vodu. V membránové oblasti je všeobecně uznáváno, že MF/UF mají v oblasti filtrace širší použitelnost a jsou nyní upřednostňovány před zrnitými filtračními médii, kvůli jejich dokonalejším vlastnostem částic, odstraňování mikroorganismů a jejich schopnosti být testovány na integritu. Tento trend se očekává i nadále, jelikož jsou předpisy pro pitné vody stále přísnější. [1]

5 SROVNÁNÍ S KONVENČNÍMI FILTRAČNÍMI MÉDII

Při srovnání MF a UF membránových systémů s konvenčními filtračními systémy využívajícími granulovaná filtrační média existuje několik zásadních rozdílů. Prvním je, že MF a UF procesy dosahují odstranění fyzickým oddělením a nevyžadují fyzikálně-chemické ošetření před filtračním médiem k dosažení požadované úrovně odstranění částic. U konvenčních systémů se účinnost zvyšuje pomocí přídavných chemikálií. Druhým důležitým rozdílem je, že MF a UF mají velmi jednotnou velikost pórů materiálu (přibližně 0,1 μm – záleží na typu a výrobci) a jsou schopné velmi vysokého nebo „absolutního“ odstranění cílené velikosti částic mikroorganismů. Konvenční filtrace s pískovým filtračním médiem mají nepravidelnou poréznost (30 – 70 μm) a nejsou schopny spolehlivě odstraňovat mikroorganismy po celou dobu provozu. Mezi další výhody MF/UF systémů patří i stálá účinnost filtrace bez vlivu kolísající kvality vstupní vody, na rozdíl od pískové filtrace, u které je kvalita filtrace závislá na kvalitě přitékající vody. Membránové filtrace mají delší intervaly čištění, a tím i delší životnost membrány. U MF/UF membrán lze provádět test integrity filtru (neporušenosti), to u pískové filtrace nelze. Membránové filtrace také potřebují značně méně proplachové vody a mají 3-4x nižší prostorové nároky oproti pískové filtraci viz tab. 5.1. [4]

Tab. 5.1 Srovnání základních parametrů pískových filtrací s UF [13], [14]

Přehled základních srovnávacích parametrů filtrací		
Parametr	Písková filtrace	Ultrafiltrace
průtoková rychlost [m/h]	0,10 - 0,20	0,07 - 0,12
filtrační rychlost [$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$]	0,10 - 0,30	0,06 - 0,16
přítok [m^3/h]	4,00 - 6,00	2,40 - 6,40
filtrační plocha [m^2]	28,00	40,00
půdorysné rozměry [m]	4,00 x 7,00	0,30 x 1,80
délka cyklu	1 - 3 dny	7 - 15 min
doba čištění [min]	5 - 10	1 - 2
prací médium	voda	voda
ostatní	křemičitý písek frakce 0,3 - 1,0 mm	materiál membrány PVC
	výška pískového lože 0,5 - 1,0 m	11 000 dutých vláken v modulu

MF a UF membrány odstraňují z vody obsažené pevné látky pomocí síťového mechanismu. Účinnost této fyzické bariéry závisí na rozložení pórů v dané membráně. MF a UF membrány nejsou schopné odstranit rozpuštěné organické a anorganické látky bez předchozího předčištění. Pro odstranění rozpuštěných látek z vody je nutná transformace těchto látek do odstranitelné formy částic, například přidáním práškového aktivního uhlí (dále jen PAC) a adsorpci chuti a zápachu (dále jen T&O) chemikálií, koagulantů k rozpuštěnému organickému uhlíku (dále jen DOC), nebo okysličovadla k vysrážení železa a manganu. Částice se po některé z výše uvedených předúprav již nechají z vody odstranit pomocí MF/UF membrán. V tab. 5.2 je uveden přehled o tom, jaké předúpravy jsou nutné pro odstranění jednotlivých kontaminujících látek. Ačkoliv se MF a UF membrány obvykle používají k čištění povrchových vod, mohou být také použity v aplikacích pro podzemní vody (i když to obvykle není kvůli obavám ze znečištění), jako je odstranění železa, manganu a/nebo sirovodíku. [1]

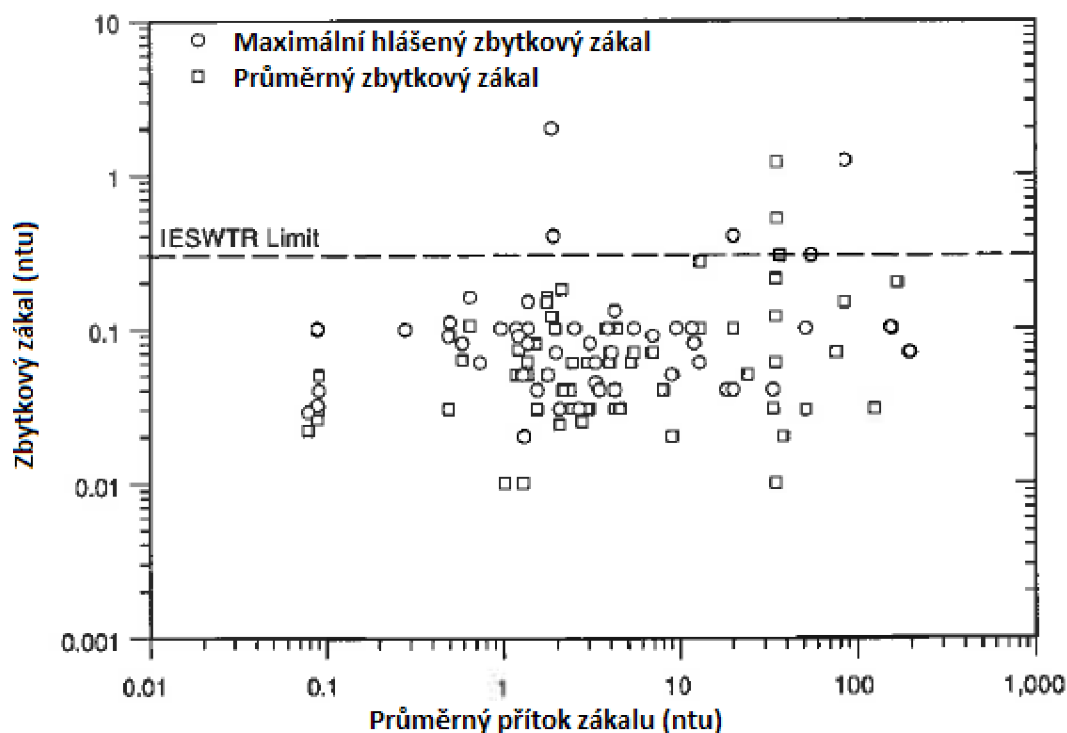
Tab. 5.2 Přehled nutných předúprav pro odstranění určité kontaminující látky

Charakteristika	Předúprava nutná pro důkladné odstranění		
		MF	UF
Částice / mikrobiální	zákal	žádná	žádná
	prvoci	žádná	žádná
	bakterie	žádná	žádná
	viry	koagulace	žádná
Organické	TOC	koagulace/PAC	koagulace/PAC
	DBP předchůdce	koagulace/PAC	koagulace/PAC
	barva	koagulace/PAC	koagulace/PAC
	T&O	koagulace/PAC	koagulace/PAC
	pesticidy	PAC	PAC
Anorganické	železo a mangan	oxidace	oxidace
	arsen	koagulace	koagulace
	sirovodík	oxidace	oxidace

6 ODSTRANĚNÍ ČÁSTIC POMOCÍ MF A UF MEMBRÁN

6.1 ZÁKAL

MF a UF membránové filtry jsou vysoce účinné při odstraňování zákalu s typickými filtračními hodnotami pod 0,1 ntu (nefelometrická jednotka zákalu, též označovaná ZF). Kvůli takto nízkým hodnotám se kvalita filtrace stanovuje detekčním limitem zákalu. Hlavním kladem MF a UF při odstraňování zákalu jsou dlouhodobě stále nízké hodnoty zákalu ve filtrátu. Díky tomu se tyto filtrace začaly rychle využívat pro povrchové vody, u nichž se vyžaduje konečná úroveň hodnoty zákalu ve vodě 0,3 ntu a méně u 95-ti % vzorků v jednotlivých měsících. MF i UF membrány poskytují výsledky s konzistentní kvalitou filtrátu a to téměř bez ohledu na kvalitu napájecí vody. Obr. 6.1 představuje výsledky zákalu u mnoha studií provedených v letech 1989 až 2001. Mapuje jak zákal filtrátu, tak i průměrné a maximální vykazované hodnoty oproti průměrnému přítékajícímu zákalu. Výsledky ukazují, že MF a UF membrány produkují velmi kvalitní vodu bez ohledu na hodnotu zákalu přítoku a že neexistuje žádný zjevný rozdíl mezi typy membrán, výrobci, nebo zda byl použitý koagulant. Hlášený střední zákal filtrátu měl průměrnou hodnotou 0,097 ntu a střední hodnotou 0,06 ntu (maximální hlášený zákal filtrátu měl průměrnou hodnotu 0,13 ntu a střední hodnotu 0,08 ntu). [1]



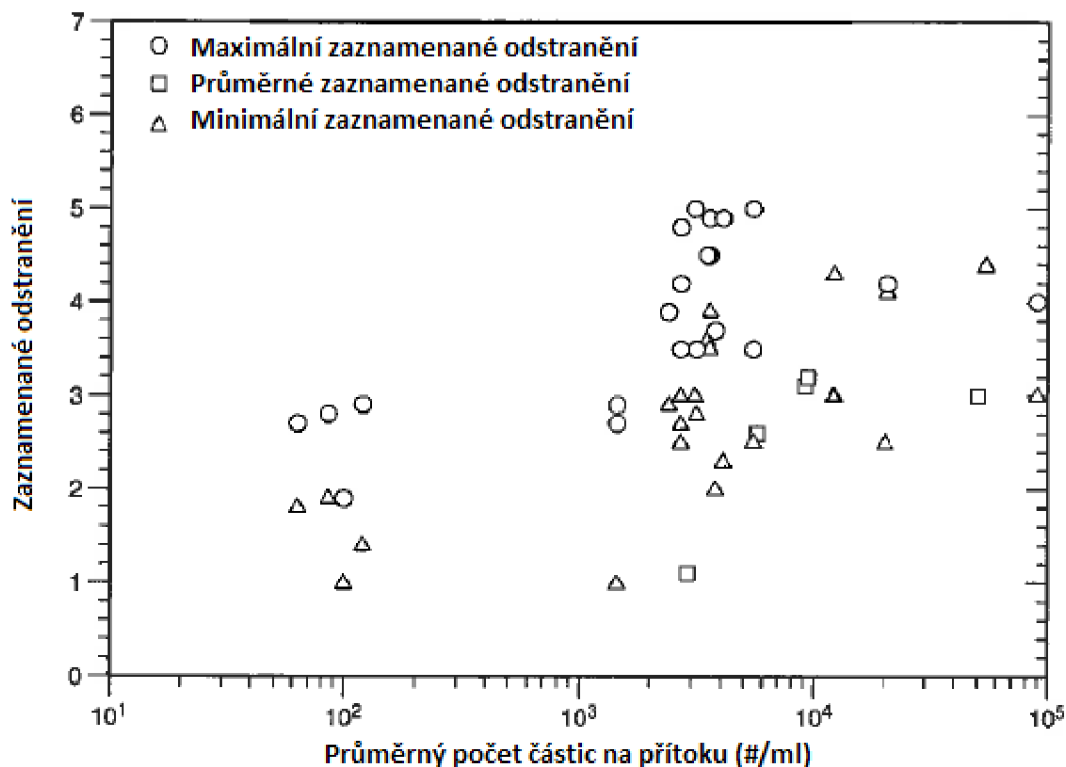
Obr. 6.1 Shrnutí výsledků zákalu na přítoku a odtoku z přehledu literatury

Ze 122 sad měření zákalu filtrátu znázorněných na obr. 6.1 jen šest vykazuje maximální nebo průměrný zákal filtrátu nad prozatímní rozšířená pravidla pro povrchové vody (dále jen IESWTR) limit 0,3 ntu. Každá studie obsahuje desítky až stovky jednotlivých měření zákalu a vysoké hodnoty zákalu ve filtrátu u membránových systémů jsou často způsobeny vzduchovými bublinami při vzduchovém vymývacím čištění. Ačkoliv měření zákalu není dostatečně citlivé pro stanovení membránové integrity, jsou užitečné při prokazování, že MF

a UF membrány produkují vysoce kvalitní filtrovanou vodu. Ta je kvalitativně srovnatelná nebo lepší než dobře fungující konvenční čištění a filtrační zařízení.

6.2 ČÁSTICE

Počítání částic je citlivější pro měření míry odstranění částic než měření zákalu u MF a UF membrán. Obr. 6.2 ukazuje velké množství výsledků počítání částic za různých podmínek, popisuje minimální, průměrné a maximální počty zaznamenaných částic. U zaznamenaných odstranění větších než je definovaná hodnota se uvažuje za minimální popsané odstranění. Obecně platí, že se odstranění u MF a UF membrán s i bez koagulantů pohybuje v rozmezí 2 až 5. To se projevuje nejvíce u studií s vysokými počty přitékajících částic #/ml větší než 5 000. Stejně jako u zákalu, vzduchové bublinky při praní i další předměty ve filtrátu uměle snižují hlášené zaznamenané odstranění. To znamená, že odstranění patogenních mikroorganismů by mělo být hodnoceno přímo, nebo by měly být vytvořeny konzervativní náhrady. [1]



Obr. 6.2 Shrnutí počtu odstraněných částic MF/UF zaznamenanými z přehledu literatury

7 MIKROBIÁLNÍ KONTROLA

MF a UF membránová síta odstraňují částice z vody na základě velikosti pórů spojených s konkrétním materiálem membrány. Pro komerčně dostupné membránové systémy jsou obvykle velikosti pórů menší než 0,3 mikronů. Proto může být odstraňování zákalu a mikrobiálního znečištění provedeno v podstatě kompletně. Jedním komplikujícím faktorem pro odhad mikrobiálního odstranění je, že přirozené nebo vyvolané znečištění koláčové vrstvy může zlepšit odmítavé vlastnosti (Jacangelo et al. 1995a; DeCarolis et al. 2001). Znečištěná koláčová vrstva se chová jako druhá bariéra pro transport částic. Jacangelo et al. (1995b) studoval jak přírodní znečištění, tak znečištění vyvolané kaolinitem a zjistil, že znečištění zlepšuje odmítavé vlastnosti. [1]

7.1 GIARDIA A CRYPTOSPORIDIUM

Protože je Giardia a Cryptosporidium zřídka k vidění v přírodních vodách v koncentracích dostatečně vysokých, aby se dalo přesně určit zaznamenané odstranění, používají se u provedených studií napájecí vody obohacené patogeny. Ani to není snadno proveditelné, protože je často obtížné získat dostatek Giardia cyst a Cryptosporidium oocyst pro dlouhodobé studium na zkušební úrovni průtoku. Proto se v některých studiích obohacují zdrojové dávky o známá čísla a sleduje odtok z membrány při napájení z této nádrže. Zjištěné odstranění je vypočteno z celkového zjištěného počtu v odpadní vodě v porovnání s celkovým počtem obohacení v přítokové nádrži. I s touto technikou je obtížné vyčíslit dosažené odstranění, protože účinnost MF/UF procesů odmítá mikrobiální činitele. Často je zjištěné odstranění větší než určitý počet, což znamená, že se čísla filtrátu dostala pod vyčíslitelnou hranici. Pro Giardia a Cryptosporidium byla zjištěná odstranění obecně vyšší než 4,5 jak pro MF, tak i UF membrány. Více provedených studií ukázalo, že na měřitelném měřítku všechny testované membrány (tři MF a tři UF) s výjimkou jednoho (MF, který obsahoval vadný O-kroužek) odstranily Cryptosporidium a Giardia pod detekčním limitem (1 cysta/l) (Jacangelo et al. 1995b). Tyto výsledky byly potvrzeny v pilotním testování. Zaznamenané hodnoty odstranění byly v rozmezí 6 až 7 a byly omezeny pouze koncentrací na přítoku Cryptosporidia a Giardia. Proto se zdálo, že obě polymerní MF a UF membrány byly absolutními překážkami pro cysty prvoků, dokud byla membrána neporušená pro studium problému mikrobiální koncentrace. [1]

7.2 VIRY

Obecným rozdílem mezi MF a UF membránami je, že UF membrány jsou schopny zachytit viry, zatímco MF membrány nikoliv. Převládajícím virem u provedených studií byl MS-2 bakteriofága kvůli možnosti získat velké množství za stoupajícími účely a její přijetí, jako dobrou náhradu střevních virů. UF membrány obvykle odstraní více než 3,0 zjištěných virů, zatímco MF membrány běžně odstraní méně než 2,5 zjištěných virů. S ohledem na velikost MS-2 fágů (0,024 μm) v poměru k velikosti pórů testovaných MF membrán (0,1 až 0,2 μm), je vysoká úroveň odstranění virů MF membránami vysvětlitelná buď uchycením velkých částic virů přirozeně se vyskytujících v napájecích vodách, nebo zachováním viry znečištěnou (koláčovou) vrstvou na povrchu membrány. [1]

8 ORGANICKÁ KONTROLA

MF a UF membrány jsou určeny k odstraňování částic, nikoliv rozpuštěných organických látek, ačkoliv nějaké snížení bylo zjištěno v pilotní kompletní instalaci. K odstranění rozpuštěných organických látek u MF a UF membrán dochází použitím ostatních procesů, jako jsou koagulanty a absorbenty, které musí být integrovány do čistícího schématu. Organické kontaminanty se pak mohou srážet nebo absorbovat, a proto se spojují v částice, které mohou být odstraněny na MF nebo UF membránách. [1]

8.1 KOAGULACE

Údaje provedených studií ukazují, že bez koagulantů DOC, předchůdce trihalogenmethanu (dále jen THM), předchůdce kyseliny halogenoctové (dále jen HAA) a předchůdce celkového organického halogenidu (dále jen TOX) jsou obecně odstraňovány méně než 20%. S hliníkovými nebo železitými koagulanty se procento odstranění pohybovalo mezi 12 a 83 pro DOC, 30 a 88 pro předchůdce THM, 39 a 92 pro předchůdce HAA, 20 a 85 pro předchůdce TOX. Množství odstranění je závislé na dávce koagulantu, typu koagulantu, pH, teplotě, době míchání, rychlosti míchání. Jedná se o stejný princip odstranění, jaký je k vidění u běžných čistíren odpadních vod, i když k o něco vyššímu odstranění může teoreticky dojít u integrovaných membránových systémů, protože vyšší koncentraci srážedla lze získat pomocí membránových systémů, neboť umožňuje řízení průměrného flokačního retenčního času. [1]

8.2 ADSORBENTY

Adsorbenty, jako je PAC a oxidy železa můžeme odstranit předchůdce DOC/DBP. Odstranění závisí na koncentraci DOC, adsorpční dávce, adsorpční schopnosti DOC, pH, teplotě a době kontaktu. U konvenčních čistíren odpadních vod není PAC obvykle využíván pro odstranění předchůdce DOC nebo DBP, protože heterogenní materiál nedostatečně adsorbuje a kontaktní čas je příliš krátký na to, aby byl PAC nákladově více efektivní než granulované aktivní uhlí. O použití adsorbentů oxidu železa je méně známo, ale jsou pravděpodobné podobné závěry. U adsorbentů integrovaných membránových systémů se průměrná doba kontaktu adsorbentu zvyšuje, což vede k větší koncentraci adsorbentu uvnitř membránového systému. To může vést k vyšší účinnosti za použití adsorbentů s membránami pro kontrolu organické sloučeniny. Bez adsorbentu nebo koagulantu byly hodnoty odstranění DOC, předchůdců THM, předchůdců HAA a předchůdců TOX obecně nižší než 20 procent. S použitím PAC se pohybovala procenta odstranění mezi 7 a 82 pro DOC, 0 a 97 pro předchůdce THM, 26 a 81 pro předchůdce HAA a 20 a 85 pro předchůdce TOX. S přidáním oxidu železa se pohybovala procenta odstranění mezi 21 a 75 pro DOC a mezi 30 a 88 pro předchůdce THM. Tyto výsledky ukazují, že integrovaný adsorbent v membránových systémech může být efektivní při odstraňování předchůdců, ale je to místně, adsorpčně a dávkově specifický jev, který je třeba posoudit pro každý nástroj takového uvažovaného systému. [1]

8.3 BARVA, CHUŤ A ZÁPACH

Otázky týkající se odstraňování barev způsobených sloučeninami jsou podobné jako u DOC, i když barevně působící látky se o něco snadněji odstraňují než DOC. Odstranění barvy je velmi variabilní, v rozsahu od 0 do 100%. Koagulanty velmi pomáhají při odstraňování barev způsobenými sloučeninami, jak demonstroval Thomson a Galloway (2001) a Reiss et al. (1999). Clair et al. (1997) zjistil, že PAC mohou pomoci při odstraňování barev, ale stejně jako u odstraňování DOC se očekává, že by k podstatnému odstranění bylo

zapotřebí vysoké dávky PAC. Adsorbenty integrované v membránových systémech mohou být velmi efektivní pro kontrolu T&O. Odstranění bez koagulantu nebo adsorbentu se pohybovalo mezi 21 a 49 procenty. Pomocí koagulace nebo PAC se většina odstranění pohybovala v rozmezí 49 až 100% pro T&O, geosmin (=“vůně země“) a 2-methylisoborneol. Problémy / omezení pro odstraňování T&O jsou podobné těm, jako u odstraňování DOC a barev. [1]

8.4 PESTICIDY

Integrované PAC / membránové systémy mohou být účinné při odstraňování pesticidů. Anselme et al. (1991) potvrdil účinnost PAC / UF systému při odstraňování pesticidů a syntetických organických látek. Jack a Clark (1998) zjistili, že PAC / UF systém byl schopný odstranit 61% přitékajícího atrazinu (herbicid) a 70% přitékajícího cyanazinu (herbicid) při 10 mg/l PAC. Clair et al. (1997) hlásil 57 procentní odstranění atrazinu při použití 5 mg/l PAC a 89 procentní u 20 mg/l PAC. Tyto výsledky jsou pravděpodobně podobné těm, které se získají s příměsí PAC v konvenčních čistírnách odpadních vod, ačkoliv jak již bylo zmíněno výše, může být adsorpční retenční čas delší u integrovaných membránových systémů. To vede k větší adsorpci. Poslední stupeň adsorpce závisí na dalších faktorech, jako je typ PAC, konkurenceschopnost adsorpce k přírodním organickým látkám nebo jiným nečistotám, doba kontaktu, dávka PAC, teplota a pH (v případě, že jsou pesticidy v přírodě iontové). [1]

9 ANORGANICKÁ KONTROLA

Stejně jako u odstraňování organických látek na MF a UF membránách, souvisí odstraňování anorganických látek s procentním podílem druhů částic a jejich stavem. Odstraňování může být zvýšeno použitím koagulantu, oxidantu a iontové výměny pryskyřice. Některé studie prokázaly, že anorganické druhy mohou být odstraněny pomocí jevu využívajícího nábojový odpor v případě, že je membrána velmi nabitá. Nicméně, tento jev se vyskytuje v největší míře v laboratorně čistých vodách, které nemají přirozené ionty, které neutralizují povrch membrány. Proto se u MF a UF membrán odstranění anorganických látek omezuje na integrované membrány s použitím koagulantu, oxidantu a iontové výměny pryskyřice. [1]

9.1 ŽELEZO A MANGAN

Odstranění železa a manganu závisí na oxidaci těchto prvků tak, aby vznikla sraženina. Vzniklé sraženiny mohou být odstraněny pomocí MF nebo UF membrán. Stejně jako u konvenčních úprav odpadních vod je možné oxidovat železo a mangan buď provzdušňováním, nebo chemickými oxidanty, jako je manganistan, chlor nebo ozón. Provzdušňování je obvykle účinnější u železa než u manganu. Počet studií hodnotících odstranění železa a manganu je omezený, vykazují různé výsledky, a to zejména u obtížnější oxidace manganu. Sedm studií u železa prokázalo odstranění vyšší než 70%. U kontroly manganu Schneider et al. (2001) zkoumal účinnost různých oxidantů s MF a zjistil, že kyslíčnick chloričitý je neúčinnější. Crawford a Bach (2001) zjistili, že je odmanganování velmi proměnlivé v závislosti na koagulantu a pH. Neemann et al. (2001) zjistil, že je odmanganování velmi proměnlivé v závislosti na dávkování manganistanu draselného. Obecně platí, že integrované membrány spolehlivě odstraní železo díky jeho snadné oxidaci, zatímco odmanganování je obtížnější, protože je mangan více závislý na oxidačních a oksyločovacích dávkách. [1]

9.2 OSTATNÍ ANORGANICKÉ LÁTKY

MF/UF membránami se nechají použít i pro odstraňování arzenu, ale pouze pokud byl použit adsorbent nebo železitý koagulant. Jeffcoat et al. (2001) prokázal dobré odstranění arzenu s využitím integrovaného UF systému s aktivovaným oxidem hlinitým. Odstranění silně adsorbujícího As(V) je mnohem větší, než špatně adsorbujícího As(III). Chang et al. (2001) objevil dobré odstranění arzenu pomocí chloridu železitého, přičemž Shorney et al. (2001) objevil dobré odstranění pomocí síranu železitého. V některých případech, jako je arzen, umožňuje transformování částic do vyššího oxidačního stavu nabití podržení odporu a nabití UF membrány. Amy et al. (1995) zjistil, že 10 000 Daltonovým membránám se podařilo dosáhnout 63 procentního odmítnutí As(V), ačkoliv zároveň nebyly schopny odmítnout As(III). Nicméně, Yoon et al (2001) a Liang et al. (2001) ukázali, že nabité UF membrány nedokázaly odmítnout chloristan v přírodní vodě, kvůli neutralizaci povrchu membrány přírodní směsí iontových částic ve vodě. Je třeba poznamenat, že pro odstranění arzenu a chloristanu musí být do membránového systému zahrnuty koagulační nebo iontové výměny pryskyřice. Sirovodík není obecně odstranitelný MF a UF membránami, kvůli relativním nákladům ve srovnání s odstraněním pomocí aerace. Nicméně ve specifických aplikacích, jako jsou ty, které vyžadují vysoké odstranění, je možné MF a UF membrány účinně využívat. Studie Talton et al. (2001) ukázala v podstatě úplné odstranění rozpuštěného plynu sirovodíku pomocí oxidace chlorem / membránovou filtrací. [1]

10 MATERIÁLY A GEOMETRIE MEMBRÁN

10.1 MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

V počátečních fázích vývoje MF/UF membrán dominovaly polymerní materiály, především polyethersulfon (dále jen PES) a polypropylen (dále jen PP). Ty byly postupně vytlačeny polyvinilidendifluoridem (dále jen PVDF). Postupně se objevují další polymery, které by se daly využívat pro výrobu membrán, například polytetrafluorethylen. Pro řešení problémů s porušováním integrity polymerních membrán z dutých vláken je třeba hledat odolnější a masivnější konfigurace i materiály. I když ne zcela nově, ale s novým potenciálem se nabízí možnost využití keramických mikrofiltračních membrán. Každý má své výhody a nevýhody pro provoz a údržbu, to je třeba zvážit při hledání správné membrány pro MF a UF aplikace. Tabulka 10.1 představuje přehled vybraných vlastností některých membránových materiálů. [1]

Tab. 10.1 Vlastnosti vybraných membránových materiálů

Membránový materiál	Typ	Hydrofobnost	Oxidační tolerance	Rozsah pH	Odolnost znečištění / čistitelnost
PVDF	MF/UF	Upravený hydrofilní	Velmi vysoká	2 – 11	Výborná
PP	MF	Mírně hydrofobní	Nízká	2 – 13	Přijatelná
PES	UF	Velmi hydrofilní	Vysoká	2 – 13	Velmi dobrá
Polysulfon (PS)	UF	Upravený hydrofilní	Mírná	2 – 13	Dobrá
Acetát celulózy (CA)	UF	Přírodně hydrofilní	Mírná	5 – 8	Dobrá

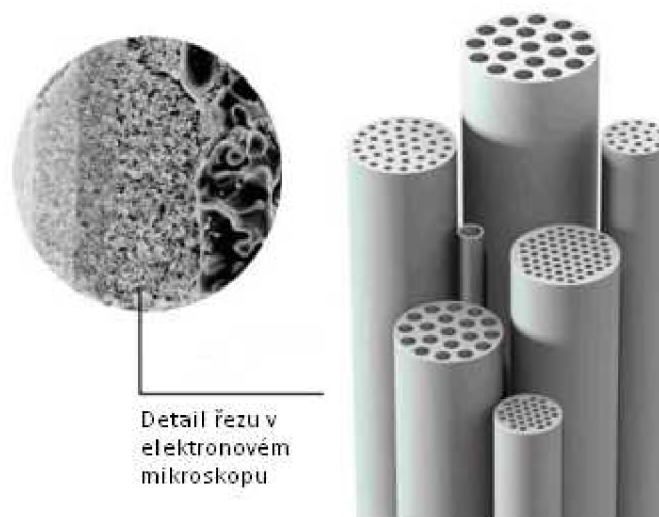
10.2 POLYMERNÍ MEMBRÁNY

Starší generace polymerních (organických) membrán byla vyráběna na bázi přírodních polymerů (celulosa a její deriváty). Nyní se stále více uplatňují polymery syntetické. Ty se vyznačují lepší chemickou i fyzikální stabilitou, jsou odolné vůči organickým rozpouštědlům, pH, teplotě. Polymerní membrány jsou lehké, tenké a zabírají málo prostoru. Jsou využitelné v mnoha konfiguracích, z dutých jemných vláken navinutých spirálovitě jako povrchový povlak membránových jednotek tvořených plochou a rámem. CA membrány jsou hydrofilní, díky tomu jsou odolné proti znečištění organickými látkami z napájecí vody. Jsou schopny vydržet změny pH v rozsahu od 4 do 8, i když životnost membrány je maximální při zatížení mezi 5,5 – 6,0 a teplotách až 50°C. Celulózní materiály odolávají chlóru pouze při nízkých koncentracích, obecně nižších než 1 mg/l. Ačkoliv i tyto nízké koncentrace přispívají v průběhu času k oxidaci membránových materiálů. Nicméně, některé sloučeniny chlóru jsou nutné pro řízení biologického růstu na membráně. Většina syntetických membrán pro úpravu vody je hydrofobní. Ty musí být skladovány vlhké nebo plněné smáčedlem. Pokud se nechají zaschnout, může dojít ke změně struktury, což vede ke ztrátě dosažitelného toku. PS membrány jsou jedním z nejvíce využívaných materiálů pro MF a UF. Je to kvůli jejich relativně vysoké toleranci k pH a odolnosti vůči oxidantům. Zvládají pH v rozmezí zhruba od 2 do 13 a vydrží vysoké teploty okolo 75°C. Jsou docela odolné proti oxidaci chlórem i ostatními oxidanty používanými v čištění pitných vod. Kromě PS jsou dva hlavní materiály používané jako základ k vytvoření membrán, PVDF

a PES. Výzkum v oblasti membrán pro větší toky a chemickou odolnost pokračuje a nové materiály i nadále zvyšují svojí odolnost vůči oxidaci a hydrolýze. [1]

10.3 KERAMICKÉ MEMBRÁNY

Tyto membrány jsou vyráběny z oxidů hliníku, zirkonu, titanu, silikátových materiálů, karbidů, zeolitů aj., které vynikají pevností a odolností. Jsou vyráběny spékáním výše zmíněných anorganických materiálů do křehkých, jílu podobných keramických forem. Nejčastěji používanými stavebními materiály bývají oxid hlinitý, oxid titaničitý, oxid zirkoničitý, nebo uhlíkové kompozity. Takovéto membrány jsou tlustší než organické membrány a jsou obvykle tvarovány do monolitických trubkovitých membrán. Keramické membrány mohou mít větší odpor vůči přepravě vody, a proto mohou vyžadovat vysoký transmembránový tlak k udržení požadovaného toku. Nicméně jsou často jednodušší na údržbu a čištění, než organické polymerní membrány, což se může promítnout do nižších provozních nákladů. Keramické membrány mají schopnost odolávat velmi velkému rozsahu pH, obecně od 0 do 14. Odolávají vysokým teplotám (někdy i vyšším než 100°C) a velmi vysokým tlakům až 2 kPa. Keramické membrány jsou schopny udržet vysoké toky filtrované vody v případě, že se při provozování používají správné čistící postupy. [1]



Obr. 10.1 Vzhled keramických membránových modulů Schumasiv firmy Pall Corporation [8]

10.4 IONOAKTIVNÍ MEMBRÁNY

Speciální typ membrán, které umožňují transport kationtů (kationaktivní membrány) nebo anionů (anionaktivní membrány). Těto selektivity je dosaženo tím, že kladné nebo záporné ionty jsou pevně vázány v polymerní struktuře membrány, zatím co protioionty se mohou volně pohybovat. Charakteristickým znakem nabitých membrán je jejich elektrická vodivost daná množstvím nabitých pohyblivých částic na jednotku plochy membrány. [2]

10.5 MEMBRÁNOVÁ CHARAKTERISTIKA

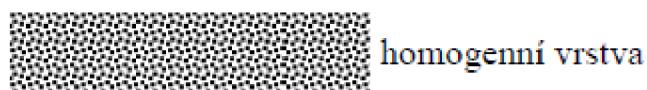
Důvodem membránové charakterizace je předpovídání membránového výkonu systému na základě měřitelných vlastností. Pokud jsou některé vlastnosti membrány známy, je výběr vhodné membrány pro požadované aplikace snadnější. V případě, že jsou informace o vlastnostech dané membrány nedostatečné, často nezbude nic jiného, než provést

laboratorní instalaci pro výzkum charakteristik. Znalost struktury pórů po vložení do vhodného dopravního modelu přinese rozumné odhady objemového toku a odmítavých vlastností membrány. Důležité pro pochopení možných vlastností membrány jsou její morfologické charakteristiky, jako je pórovitost, velikost pórů, tvar pórů a drsnost povrchu. Velikost pórů není tak jednoduché definovat. Ve většině případů nejsou při kolmém řezu přes membránu otvory pórů válcovité. Póry se liší tvarem a mnoha velikostmi pórů, které mohou být na jedné membráně. Existuje několik metod používaných k charakterizaci morfologie membránových pórů. Patří mezi ně bublinový bod testování, imunologické testy a mikroskopická měření, jako je elektronová mikroskopie, transmisní elektronová mikroskopie a mikroskopie atomárních sil. Kromě morfologické charakteristiky jsou membránové vlastnosti sledované kvůli výkonu. Jak kvůli výkonu počátečnímu, tak především kvůli výkonu který bude daný osazený systém produkovat v dlouhodobém horizontu. Čistota vyčištěné vody z toku membrány je jednou z výkonnostních charakteristik. Membrána, u níž se zjistí vysoká počáteční čistota membránového toku, by mohla být vhodným kandidátem pro provoz při nízkém tlaku, čímž se šetří náklady na energii. Nicméně by ze stejné funkční vlastnosti mohlo rovněž vyplývat, že může být membrána neschopna odmítnout některé částice na požadovanou míru. Z tohoto důvodu se nedá čistý tok vody použít jako nezávislá morfologická charakteristika membrány. Vše je výsledkem souhry mezi membránovými póry, tortuozitou, propojením pórů a tloušťkou aktivní vrstvy. Konečně, interakce částic nebo rozpuštěných látek s membránou může být velmi silně ovlivněna chemickými funkčními skupinami na povrchu membrány. Tyto chemické funkční skupiny mohou být stanoveny různými způsoby: skenovací elektronovou mikroskopií s energií disperzní spektrometrie, rentgenovou fotoelektronovou spektrometrií a Fourierovou transformací infračervené spektroskopie. [1]

10.6 MEMBRÁNY PODLE STRUKTURY

10.6.1 Isotropní (symetrické)

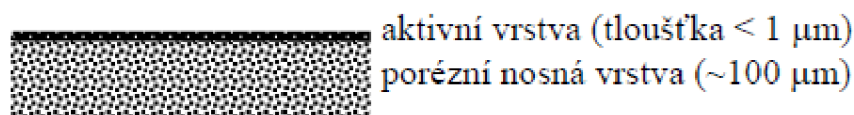
Jedná se o membrány, které jsou na řezu homogenní. Mohou být porézní i neporézní. [2]



Obr. 10.2 Vzhled isotropní membránové struktury [2]

10.6.2 Asymetrické

Tyto membrány mají hustou, velice tenkou aktivní vrstvu tloušťky do 1 μm , která membráně propůjčuje její separační vlastnosti. Pod ní se nachází v tloušťce okolo 100 μm porézní nosná vrstva. Aktivní i nosná vrstva jsou vyrobeny ze stejného materiálu. [2]

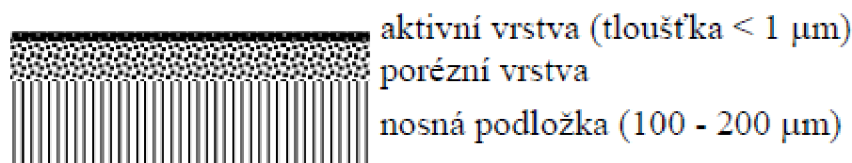


Obr. 10.3 Vzhled asymetrické membránové struktury [2]

10.6.3 Kompozitní

Takovéto membrány jsou složené z více vrstev různých materiálů a rozdílné funkce. Vrchní aktivní vrstva v tloušťce do 1 μm zajišťující separační vlastnosti, je ukotvena

na porézní vrstvě. Ta plní především funkci drenáže (odvod permeátu). Toto vše je fixováno na nosné makroporézní podložce (většinou z tzv. netkané textilie) o síle 100 až 200 μm . Ta membráně propůjčuje dobré mechanické vlastnosti, především pevnost a manipulovatelnost. [2]



Obr. 10.4 Vzhled kompozitní membránové struktury [2]

10.7 MODULOVÁ GEOMETRIE

Membrány se vyrábějí ve dvou základních tvarech, jako ploché membrány ve formě listů různé velikosti a tubulární membrány s průměrem od 0,1 mm (ty jsou označovány jako dutá vlákna) do několika cm. Nástřiková strana membrány je většinou orientována na vnitřní stranu „trubky“, permeát je odváděn z vnější strany membrány. Pro dobrou využitelnost membrány je nutné její umístění do vhodného zařízení – membránového modulu. Jedním ze základních kritérií hodnocení membránových modulů je poměr plochy instalovaných membrán k objemu celého zařízení. Obecnou snahou výrobců je, aby tato hodnota byla co nejvyšší. Pro čištění pitné vody je několik komerčně využívaných membránových geometrií. Mezi nejpobulárnější patří:

- Spirálově vinuté
- Trubkovité
- Duté vlákno
- Deska a rám
- Kazetové

Pro městský rozsah použití aplikací na čištění pitné vody se nejčastěji používají spirálově vinuté, trubkovité a dutá kapilární vlákna. Pro MF a UF nebyla konfigurace spirálově vinutá tradičně využívána kvůli povaze plochých listů membrány, která se obtížněji udržuje na povrchu membrány čistá. Dutá vlákna a tubulární konfigurace umožňují u membrán zpětný proplach, ten je řízen znečištěním způsobeným částicemi a organickými látkami. [1]

10.8 MEMBRÁNY Z DUTÝCH VLÁKEN

MF a UF membrány z dutých vláken se obvykle sestávají z několika stovek až tisíců vláken uzavřených v modulu, vlákna jsou vzájemně spojena epoxidovou nebo uretanovou pryskyřicí. Vnitřní lumeny i vnitřní průměr vláken jsou malé na to, aby se nezhroutily pod tlakem, jsou v rozmezí od 0,4 do 1,5 mm. Fyzickou sílu těchto vláken umožňuje zpětné praní. Existují dva různé režimy proudění v dutém vlákně MF a UF: zevnitř-ven a zvenku-dovnitř. Protože voda protéká skrz soustředěný kanál nebo lumen, membrána typu zevnitř-ven umožňuje dobrou kontrolu nad hydrodynamickým modulem. U opačného systému proudění je kontrola modulu náročnější (když je průtok využíván). Často je obtížné zabránit nasměrování proudění a/nebo mrtvé zóně na konci. Navíc je u tohoto tokového režimu mnohem obtížnější vyprázdnění částic z modulu při praní ve srovnání s membránovým systémem zevnitř-ven. Nicméně výhodou membránových systémů zvenku-dovnitř v porovnání s opačným odtokovým poměrem je, že jsou obvykle nižší tlakové ztráty přes modul. [1]



Obr. 10.5 Příčný řez modulem Microza LGV firmy Pall Corporation [8]

10.8.1 Výhody membrán z dutých vláken

- Přímocháre průtokové rychlosti jsou nízké, v rozsahu od 0 do 2,5 m/s
- U tokové struktury zevnitř-ven je vysoká míra smyku z důvodu malých vnitřních lumenů vláken
- Velká plocha povrchu k objemu, nebo „hustota“ membrány
- Vlákná se dají propláchnout
- Nízké transmembránové tlaky, obvykle 0,2 až 1,0 bar, ale v některých případech je možné je provozovat do 3 bar
- Nízká tlaková ztráta v modulu, v rozsahu od 0,1 do 1,0 bar

10.8.2 Nevýhody membrán z dutých vláken

- Malé průměry trubic jsou náchylné k ucpávání, pokud je aplikováno předprověrování
- Velký počet vláken v modulu může potenciálně představovat problémy při odhalování ztráty membránové integrity u velkých zařízení



Obr. 10.6 Pohled na membráná vlákna v UF PURON MBR Series od firmy Koch membrane systems [9]

10.9 TRUBICOVÉ MEMBRÁNY

Trubicové membrány mají poměrně velké vnitřní průměry od 1,0 do 2,5 cm (Quinn 1983). Membrány, mohou být složeny z polymerních nebo keramických materiálů, jsou obvykle umístěny v nerezových trubkách nebo skleněnými vlákny vyztužených plastových trubkách. Ty jsou utěsněny těsněním a vnějším prstencem objímky. Mohou být jedno nebo více průtokové kanály. Napájecí voda, která je pod tlakem, proudí přes vnitřní lumen trubice a průsak je shromažďován ve vnějším plášti modulu. Jiný typ membránového systému je ten, který využívá flexibilní, tkané polyesterové trubky, jež jsou vyráběny jako vertikální pole známé jako závěsy. V tomto trubicovém systému není stěna hlavní filtrační bariérou.

Místo toho odmítnutí kontaminantů probíhá na koláčové vrstvě, která se tvoří na stěně trubky krátce po zahájení filtračního cyklu. Toto se často uvádí jako dynamická filtrace. Uzavření obalu koláče umožňuje zadržení částic, které jsou často o několik řádů menší, než póry ve stěně trubky. Proto je koláč nebo znečištěná vrstva, které jsou nežádoucí u mnoha klasických MF systémů, účinně využívány u systémů ze tkaných vláken. V případech, kdy je v napájecím proudu dostatečné znečištění, aby se vytvořila efektivní filtrační bariéra, využívá se k vytvoření koláče jiných materiálů, jako jsou vápenec nebo kaolin před přivedením napájecí vody. Toto se označuje jako předobložení membrány. Když tok klesne na nepříjemně nízkou hodnotu, jsou pružné trubky mechanicky očištěny, zničena nebo odstraněna znečištěná vrstva a obnovena propustnost trubek. Nutno je však poznamenat, že systém s předem potaženým tkaným vláknem neposkytuje tak účinnou bariéru jako ostatní polymerní membrány. Dále není umožněno snadné testování integrity. [1]

10.9.1 Výhody trubicových membrán

- Velký průměr kanálů (1 až 2,5 cm) umožňuje zpracování vody s vysokým obsahem pevných látek a velkých částic
- Vysoké průtokové rychlosti vlákna (až 5 m/s) lze použít pro kontrolu znečištění
- Velký průměr kanálů umožňuje snadné čištění; v některých případech lze použít strojní čištění
- Trubicové keramické membrány vykazují dobrou mechanickou pevnost

10.9.2 Nevýhody trubicových membrán

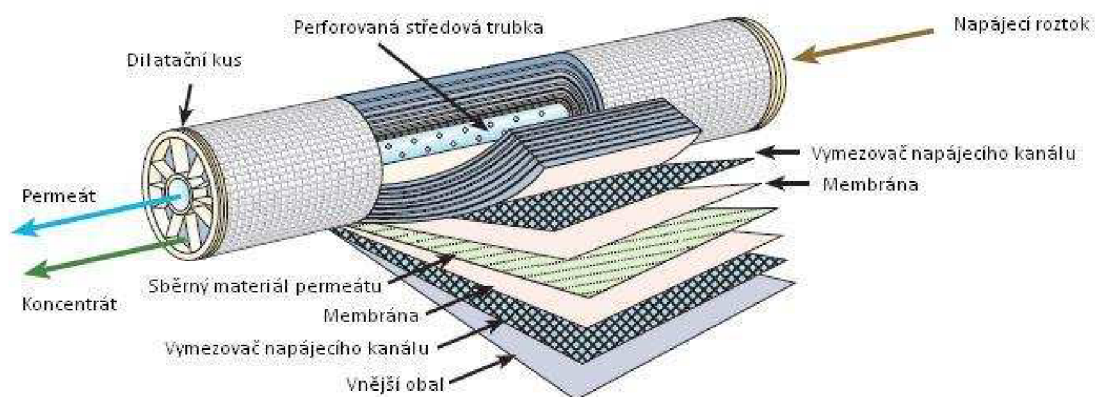
- Malá plocha povrchu k objemu nebo „hustota“ membrány
- Vyšší náklady trubicových keramických membrán na čtvereční metr plochy filtrace ve srovnání s jinými membránovými konfiguracemi

10.10 DESKOVÉ MODULY

Jedná se o nejčastější umístění plochých membrán. Uspořádání je podobné jako u deskového filtru nebo kalolisu (místo plachetky je zde použita membrána a v prostoru nad membránou je díky usměrňovačům toku a turbulizátorům zajištěna vysoká rychlost proudění). Tato zařízení jsou finančně nákladná. Jejich největší výhodou je možnost jejich rozebrání a výměny při jejich poškození. [2]

10.11 SPIRÁLOVĚ VINUTÉ MODULY

Další způsob využití plochých membrán. Dvojice membrán je přiložena permeátovou stranou k sobě a po okraji slepena. Vzniklá kapsa je zasazena do podélně prořízlé trubky a na tuto trubku navinuta. Nástřík je veden z čela modulu do mezikruží. Permeát prochází membránou do prostoru uvnitř kapsy a je odváděn centrální trubkou. Výhodou je dosažení lepšího poměru membránové plochy k objemu zařízení. Nevýhodou může být díky kompaktnosti konstrukce modulu u některých aplikacích obtížnější sanitace. [2]



Obr. 10.7 Schéma spirálově vinutého membránového modulu ZENON [10]

10.12 TRUBKOVÝ MODUL

Je vhodný pro tubulární membrány. Jedná se o svazek membrán vložených do trubky a na obou stranách v čelech zafixovaných a zalepených. Nástřík je přiváděn do čela modulu a prochází vnitřní stranou membrán, na opačné straně je odváděn retentát, permeát se hromadí v meziprostoru a je odváděn z boku modulu. Většina tubulárních membrán je tzv. samonosná a nevyžadují podporu z vnější strany. Trubkové moduly se vyznačují nejvyšším poměrem plochy membrán k objemu modulu, zvláště v případě modulů s dutými vlákny. Trubkové moduly se lépe sanitují než spirálově vinuté. [2]

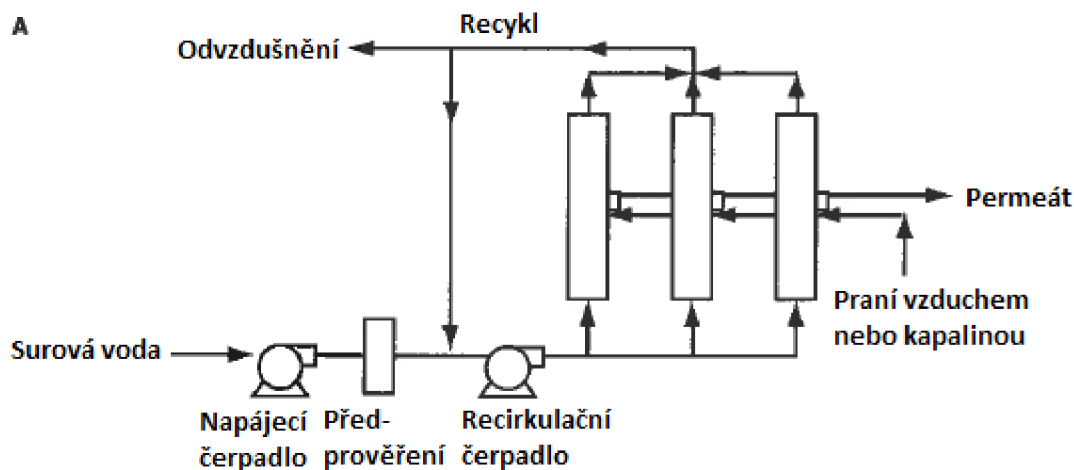
11 ROZŠIŘOVÁNÍ MEMBRÁNOVÝCH JEDNOTEK

Velkou výhodou membránových jednotek je jejich vysoká flexibilita umožňující rozšíření jednotky pomocí sériového či paralelního uspořádání modulů, případně pomocí kombinace obou způsobů. Díky modulárnímu charakteru membránových separačních jednotek je možné zvyšovat výkon a efektivně reagovat na změny technologie. U obou způsobů rozšíření filtračního zařízení dochází ke zvětšení membránové plochy. Při paralelní expanzi zařízení pokud chceme zachovat stejné podmínky jako u původního modulu tj. lineární rychlost toku a gradient hnací síly (např. transmembránového tlaku), je nutné n -násobně zvýšit průtok nástríku podle rozšíření. Při sériovém zapojení modulů nemohou být operační podmínky konstantní pro všechny membránové moduly, protože na každý modul je přiváděn nástríkový proud jiného složení a podél membrány dochází ke změně velikosti hnací síly procesu. Toto uspořádání prodlužuje dráhu kontaktu s membránou a simuluje v podstatě několikanásobný průchod nástríku / retentátu membránovým modulem. Výsledkem je zvýšení koncentrace látek zadržovaných membránou ve výstupním proudu retentátu, často doprovázené i výrazným nárůstem hustoty a viskozity, vyšším než by bylo možné dosáhnout při provozování modulu ve vsátkovém uspořádání. [1]

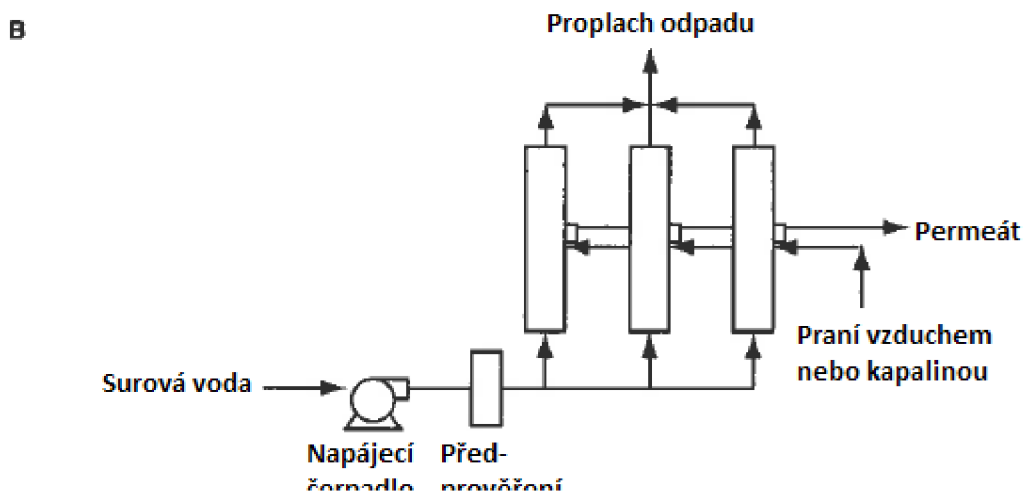
12 NASTAVENÍ MEMBRÁN A JEJICH PROVOZU

12.1 MOŽNÉ POSTUPY NASTAVENÍ

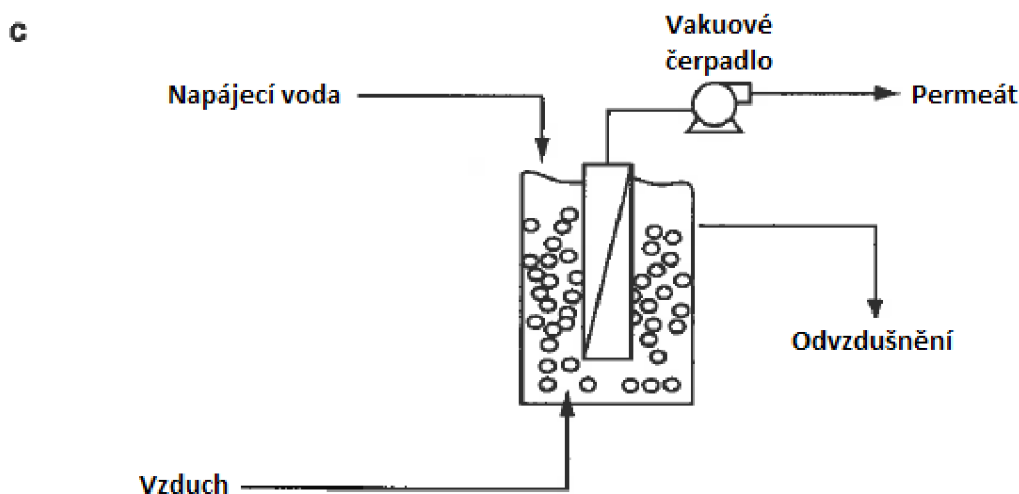
MF a UF membrány jsou většinou provozovány ve třech rozdílných postupech nastavení, jak ukazuje obrázek 12. Na obrázku 12.1 je napájecí voda čerpána průtokově tečně k membráně. Voda, která neprojde přes membránu je recirkulována jako koncentrát těsně před vstupním filtrem a smíšena s další napájecí vodou. V tomto režimu je tlak na koncentrační straně uchováván a odečten z celkové požadované síly. Průsakový proud může být použitý pro kontrolu koncentrace pevných látek v recirkulační smyčce. V různých časech může být soustředěný odpad vypouštěn z recirkulační smyčky. Membrány mohou být provozovány v přímé konfiguraci (obrázek 12.2), během které není aplikován žádný průtočně. Toto je často nazýváno mrtvá koncová filtrace nebo filtrace v ukládacím režimu. Před filtrovanou vodou se aplikuje přímo na membránu. Protože všechny předprověřované napájecí vody procházejí membránou mezi proplachy, je tam 100 procentní využití této vody. Nicméně, nějaká voda se obvykle používá pro proplach a splachovací systém. V přímém filtračním módu je značná úspora energie, protože není třeba žádné recirkulace koncentráту. Tam je hlavní úspora, neboť nejsou zapotřebí žádná recirkulační čerpadla nebo přidružená potrubí. Další konfigurace membránového systému (obrázek 12.3) je ta, kdy je membránové vlákno přímo ponořené do nádrže s vodou k vyčištění. Vlákna jsou ponořena do napájecí vody. Vakuem, které se používá pro vnitřní lumen na membránovém vlákne, vytváří potřebný tlak k začátku filtrace. Vnější vlákna jsou pravidelně (v některých případech nepřetržitě) čištěna vzduchem, jsou se vzduchem čerpána ve spodní části modulu. Působení vzduchu odstraní pevné látky z povrchu membrány do napájecí vody v nádrži. Praní membrán s permeátem je provedeno v různých časových intervalech. [1]



Obr. 12.1 Tlakem a vakuem řízené membránové systémy vytvořené pro průtočné MF a UF [1]



Obr. 12.2 Tlakem a vakuem řízené membránové systémy vytvořené pro MF a UF s přímým tokem [1]



Obr. 12.3 Tlakem a vakuem řízené membránové systémy vytvořené pro přímotoké ponořené MF a UF [1]

12.2 POJETÍ MF A UF PROVOZU

Spolu s konfigurací systému je třeba hodnotit požadované provozní koncepce. Jak již bylo uvedeno, k řízení proudu vody přes membrány je používán tlak nebo vakuum. Při úvahách o fungování membránového systému existují dvě základní provozní koncepce: konstantní tlak a konstantní tok. Provozní koncepce s konstantním tlakem znamená, že je přírodní tlak udržován na nastavené hodnotě tlaku bez ohledu na změnu rychlosti toku membránového systému. S touto koncepcí se v čase zvyšuje transmembránový tlak úměrně tomu, jak dochází k poklesu průtoku permeátu, kvůli zapojení membrány před každým proplachem. Výhodou pojetí s konstantním tlakem je, že mohou být napájecí čerpadla dimenzována pro udržení konstantního tlaku s jednoduchou zapnuto / vypnuto kontrolou a spotřeba energie je v čase konstantní. Bohužel, poklesem průtoku permeátu v průběhu času dochází ke snížení výkonu zařízení. V závislosti na konstrukčních omezeních může být zapotřebí dalších kapacit k zajištění minimálních konstrukčních toků v systému. U provozní koncepce s konstantním tokem se v čase zvyšuje vstupní tlak k udržení konstantního průtoku permeátu skrz

membrány. Kvůli znečištění membrány se zvyšuje transmembránový tlak, a proto musí být úměrně zvýšen i vstupní tlak k udržení konstantního toku mezi proplachy. Výhodou pojetí s konstantním tokem je, že není nutné žádné předdimenzování systému pro splnění projektované kapacity zařízení. Napájecí čerpadla musí být dimenzována tak, aby vyhovovala požadavku vyššího tlaku, což znamená, že se sníží energetická účinnost a spotřeba energie se zvýší se zvyšujícím se transmembránovým tlakem. Nicméně, systém s proměnnou rychlostí čerpadla je často používá pro řešení problémů s účinností čerpadla. Většina kompletních membránových čistíren odpadních vod pitné vody využívá operační strategii konstantního toku. [1]

12.3 POŽADAVKY NA ČERPÁNÍ

MF a UF čistírny mají odlišné typy čerpadel. Odstředivé čerpadlo s proměnnou rychlostí se obvykle používá pro dodávku surové vody do zásobní nádrže membrány pro požadovaný průtok a provozní tlak (obvykle mezi 1,4 a 2,0 bary pro membrány z polymerních dutých vláken). V některých aplikacích trubicových membrán je používáno progresivní dutinové čerpadlo, aby se zabránilo stříhu částic, které musí být z napájecí vody odstraněny. U malých čistíren mohou být jednotlivá čerpadla dána ke každé zásobní nádrži membrány. Nicméně u velkokapacitních čistíren může jedna napájecí čerpací stanice s proměnnou rychlostí čerpadel dodávat surovou vodu do mnoha zásobních nádrží, což snižuje celkový počet požadovaných napájecích čerpadel. Permeátové vakuové čerpadlo se používá u membránových systémů, které pracují pod vakuem. Většinou je tam jedno čerpadlo pro každou zásobní nádrž membránového systému. Sací místo výtlačku čerpadla je připojeno k zásobní nádrži membrány. S tímto uspořádáním čerpadlo vytváří vakuum, protože čerpá vodu z nádrže přes membrány. Čerpadlo je dimenzováno na produkci permeátu průtočné kapacity jednotlivých zásobních nádrží membrány. Další kategorií čerpadel je oběhové čerpadlo, které se používá především u proudění konfigurovaného jako typ zevnitř-ven. Při čištění surové vody s vysokou hodnotou zákalu a celkového organického uhlíku se může využít průtokové operace. V takových případech je recirkulace napájecí vody zajištěna oběhovým čerpadlem navrženým pro každou zásobní nádrž membrány. Recirkulační čerpadlo by mělo být v případě potřeby schopno poskytovat cirkulaci průtoku surové vody v poměru 3:1 až 6:1, v závislosti na kvalitě surové vody. Pokud je zjištěna dobrá kvalita vody, může být použito přímé napájení nebo provozován systém nazývaný mrtvý konec. Tento typ operace nevyžaduje recirkulační čerpadla v návrhu čistícího procesu. Jedna třetina čerpadel se využívá pro praní membrán, to může být provedeno za použití kapalného nebo plynného média. Podobně jako u čerpadel surové vody jsou jednotlivá čerpadla určena pro jednotlivé zásobní nádrže membrány u malých čistíren. Proplach čerpací stanice se používá pro praní všech zásobních nádrží membrán u velkých nízkotlakých zařízení. Kvůli minimalizaci požadavků na čerpání proplachového média jsou zásobní nádrže membrán seřazeny tak, aby se proplachovaly kaskádovitě (nebo sériově), nikoli paralelně (př. každá zásobní nádrž membrány je propláchnuta individuálně). Membránové systémy, které využívají strategii zvanou čištění na místě, mohou mít jedno nebo více čerpadel vyhrazených pro tuto funkci. [1]

13 ČIŠTĚNÍ MEMBRÁNY

Kontroluje se ukládání látek hromaděných na povrchu membrány, provádí se praní membrány. Na rozdíl od běžných filtračních médií u MF a UF membrán prací cyklus trvá pouze několik minut. U nízkotlaké membránové technologie se pro praní používají kapalná i plynná média. Při praní kapalinou, což se obvykle provádí u membránového systému zevnitř-ven, může být provedeno ve dvou režimech. Pro většinu systémů je praní plně automatizováno, zahajuje se, pokud transmémbránový tlak dosáhne určité nastavené hodnoty. Praní může být zahájeno po naprogramované době provozu nebo po předem stanoveném množství vyprodukovaného permeátu. U většiny nízkotlakých systémů je praní prováděno každých 30 až 120 min provozu po dobu 1 až 5 min. [1]

13.1 VNITŘNÍ PROPLACHOVÝ REŽIM

V rámci tohoto proplachového režimu je výstupní otvor permeátu membrány uzavřen, je aplikován průtok vody. Tlaky ve vláknech membrány a pláště modulu se vyrovnají a ustálí se díky průtoku vody diferenční tlak v celé délce membrány. Ve vysokotlakém konci membrány je tok napájecí vody z vnitřní na vnější stranu membrány a je produkovan permeát. U nízkotlakých konců membrány je znovu obnovena produkce permeátu do vnitřního lumenu dutého vlákna a membrána se čistí. Proud napájecí vody je pak vyhrazen k proplachu na opačném konci vlákna. Výhodou této metody je, že není pro praní nezbytné žádné specializované čerpadlo nebo nádrž na skladování permeátu. Nicméně, účinnost praní je často omezena z důvodu proplachovacích tlaků. Průtoky nejsou často snadno nastavitelné a kontrolovatelné. [1]

13.2 VNĚJŠÍ PROPLACHOVÝ REŽIM

Podle tohoto scénáře je permeát shromažďovaný v nádrži produktů vody využíván k proplachu membrány. Proud kapaliny přiváděný pod tlakem (0,5 až 2,0 bary) od proplachových čerpadel přes permeátový port uvolní pevné látky z vnitřního povrchu membrány. K praní se také využívá pro ponořené membránové systémy. Při normálním provozu, kdy jsou membrány s permeátem proplachovány po 30 sekund každých 15 minut až několik hodin, zpětná pulzace uvolní veškeré uložené vrstvy nahromaděné na membráně. Rozšířená zpětná pulzace může být využita proplachem ponořeného membránového systému. Současný trend jde směrem ke sdružování chemického čištění a zpětného proplachu. Místo jednoduchého proplachu membrány pomocí proudu kapaliny jsou používány v proplachové vodě chemické látky ke zvýšení účinnosti praní. Chlór se často používá v koncentracích až několik set miligramů na litr u čištění povrchu membrány, podpoře oxidace adsorbovaných organických látek a kontrole biologického růstu na povrchu membrány nebo podpůrných materiálů. Kromě toho, membrány namáčené po dobu několika hodin s chlorem, kyselinou, nebo jinými čisticími prostředky jsou často začleněny do proplachové strategie membrány. [1]

13.3 PROPLACH PLYNNÝM MÉDIEM

Některé nízkotlaké systémy používají praní pomocí vzduchu k uvolnění pevných látek z membrány, které je používáno u systému zvenku-dovnitř během běžné filtrace. Proplach je obvykle zahájen každých 30 až 60 minut po dobu 2 až 3 minut. V této době membrána nepracuje. Na začátku proplachu je z membránového modulu vypuštěn permeát i napájecí voda, záklopka permeátu je uzavřena. Vzduch je pak přiveden pod relativně vysokým tlakem (6 až 7 barů) přes vnitřní lumen membrány. Když je proplachová záklopka odpadních vod

otevřená, stlačený vzduch proniká membránou z vnitřní strany membránového lumenu ven, v důsledku 6-ti, až 7-mi násobného rozšíření atmosférického tlaku. Vzduchový impuls je rychlý, proběhne ve 2 až 3 sekundách. V důsledku silné interakce mezi membránou a plynem se uvolní pevné látky na vnější straně membrány. Poté je do modulu znovu přivedena napájecí voda na dobu přibližně 30 sekund ke spláchnutí nebo odstranění uvolněných pevných látek. Splachovací voda je pak vypuštěna. [1]

13.4 CHEMICKÉ ČIŠTĚNÍ

Úměrně tomu, jak se hromadí znečišťující materiál na povrchu membrány, se zvyšuje ztráta transmembránového toku. Praní membrány je rutinní metodou k odstranění těchto materiálů. Jestliže již nemohou být více odstraněny znečišťující látky z povrchu membrány praním, je nutné začít k čištění membrány používat chemické prostředky. Po chemickém čištění je dosaženo částečného nebo úplného obnovení transmembránového toku (nebo tlaku). K úvahám o chemickém čištění patří frekvence čištění, doba čištění, chemikálie a jejich koncentrace, čistící a oplachový objem, teplota čištění, využití a opětovné použití čistících chemikálií, neutralizace a likvidace čistících chemikálií. Pro chemické čištění nízkotlakých membrán mohou být použity různé látky, včetně detergentů, kyselin, zásad, oxidačních činidel, izolačních látek a enzymů. Chlór může být používán v dávkách od 2 do 2 000 mg/l. Toho se obvykle používá s PS nebo PS-deriváty materiály a PVDF membránami. Kromě toho působí jako oxidant schopný oxidovat organický materiál na membráně, chlór se používá k řízení biologického znečištění. Další materiály, jako je PP, jsou citlivé na chlór. U takovýchto materiálů se používají alternativní čistící prostředky. Čištění je obvykle zahájeno poté, co transmembránový tlak překročí 0,7 až 2,0 bary, v závislosti na konkrétní membráně. Někdy se dosahuje vyšší účinnosti zvýšením teploty čistícího roztoku na 35°C – 40°C. [1]

14 TESTOVÁNÍ MEMBRÁNOVÉ INTEGRITY

Jeden z nejdůležitějších aspektů využívání membránových technologií je zajistit, aby byly membrány neporušené a nadále poskytovaly bariéru mezi napájecí vodou a permeátem nebo produkty vody. Právě možnost testování membránové integrity patří k velkým výhodám MF a UF membránových systémů. Existuje několik různých metod, které lze využít ke sledování membránové integrity včetně:

- Sledování zákalu
- Sčítání částic
- Sledování částic
- Biologické sledování
- Testování poklesu tlaku vzduchu
- Testování difuzního proudění vzduchu
- Testování odvodu vody
- Bublinové testování
- Snímání zvukové vlny
- Vizuální kontrola

Tab. 14.1 Srovnání různých metod monitorování integrity membrány [1]

Monitorovací metoda	Výhody	Nevýhody
Sledování zákalu	<ul style="list-style-type: none"> • Rozsáhlé zkušenosti s jeho využíváním ve vodním hospodářství • Laserová turbidimetrie může objevit malé otvory v membráně • Nízké náklady 	<ul style="list-style-type: none"> • Turbidimetrie rozptylu světla nejsou citlivé na změny částic při nízkém zákalu • Nepřímé měření integrity membrány • Těžko se odhalují jednotlivé otvory ve vláknech
Sčítání částic	<ul style="list-style-type: none"> • Kontinuální online měření • Opatření několika velikostních stupňů 	<ul style="list-style-type: none"> • Vysoké náklady • Nepřímé měření integrity membrány • Může vyžadovat několik senzorů pro prostorově rozsáhlé aplikace
Sledování částic	<ul style="list-style-type: none"> • Kontinuální online měření • Nízké náklady 	<ul style="list-style-type: none"> • Nepočítá částice rozdílných velikostí • Může vyžadovat několik senzorů pro prostorově rozsáhlé aplikace
Biologické sledování	<ul style="list-style-type: none"> • Nejcitlivější nepřímá metoda ke sledování membránové integrity • Můžeme provádět měření zatímco je modul na místě • Náklady na stanovení virů jsou nízké 	<ul style="list-style-type: none"> • Nepřímé měření integrity membrány • Často nepraktické vidět kompletní zařízení během dodávek vody spotřebitelům • Praktické pouze u membrány odstraňující viry na vysoké úrovni • Náročné na pracovní sílu
Testování poklesu tlaku vzduchu	<ul style="list-style-type: none"> • Vestavěné do membránového systému • Přímé měření integrity membrány • Plně automatizovaný systém 	<ul style="list-style-type: none"> • Není kontinuální pozorovací metoda

Testování difuzního proudění vzduchu	<ul style="list-style-type: none">• Vestavěné do membránového systému• Přímé měření integrity membrány	<ul style="list-style-type: none">• Není kontinuální pozorovací metoda
Bublinové testování	<ul style="list-style-type: none">• Přímé měření integrity membrány	<ul style="list-style-type: none">• K provedení testu musí být membránový modul vypnutý• Musí být prováděno ručně• Náročné na pracovní sílu u velkých závodů, pokud není s moduly prováděno sledování portů
Snímání zvukové vlny	<ul style="list-style-type: none">• Přímé měření integrity membrány• Můžeme provádět měření zatímco je modul na místě; snadné použití• Budoucí potenciál k průběžnému online měření	<ul style="list-style-type: none">• Musí být prováděno ručně• Náročné na pracovní sílu u velkých závodů• Vyžaduje zkušené pracovníky

První čtyři jsou nepřímé metody měření integrity membrány. To znamená, že se parametry kvality vody měří ke zjištění ohrožení vlákna nebo modulu. Dalších šest jsou opatření přímá, detekující změny ve vlastních vláknech nebo modulech. Poslední tři jsou považovány za diagnostická opatření sloužící k identifikaci a izolaci jakéhokoliv narušení integrity, která jsou zjištěna. Potenciální výhody a nevýhody některých metod jsou uvedeny v tabulce 14.1. [1]

14.1 NEPŘÍMÉ METODY MONITOROVÁNÍ MEMBRÁNY

14.1.1 Sledování zákalu

Monitorování nefelometrického zákalu je nejčastěji používanou metodou měření výkonnosti filtračních systémů u běžných čistírenských systémů určených pro pitnou vodu. Je to méně nákladné, než většina ostatních kontrolních metod. Obvykle se cena pohybuje v rozmezí od \$ 1 500 do \$ 2 000 na online měření zákalu. Díky své dlouhé historii použití ve vodním hospodářství je to známý nástroj pro operátory a poskytuje metodiku, která je chápána lépe než jiné metody sledování. Nicméně, většina membránových systémů umožňuje měřit zákal permeátu, který je menší než 0,1 ntu. Nemusí být schopny plné detekce změn hustoty částic při velmi nízké úrovni. Použití zákalu jako jediného způsobu sledování membránové integrity neposkytuje dostatečnou citlivost pro detekci malých pórů membránového vlákna. V souladu s posledními pokroky v technologii se v současnosti jako světelný zdroj pro měření zákalu používají lasery. Laserový měřič zákalu je schopný měřit s přesností na 0,001 ntu, na rozdíl od konvenčních turbidimetrů, které nejsou schopné měřit přesně zákal pod 0,02 ntu. Jak laserovým turbidimetrem, tak čítačem částic může být zachyceno 1 rozbité vlákno z 5 000 v permeátu membrán (Banerjee et al. 2001). Pro zmírnění ředícího efektu celého membránového systému, který může mít více než 250 000 vláken, by měly být na lince permeátu pro každý modul instalovány laserové měřiče zákalu a čítače částic. [1]

14.1.2 Sčítání částic

Vícekanálové počítání částic je standardní metoda použitá v mnoha systémech aplikovaných ve výzkumu a u několika čistíren odpadních vod. Výhodou počítání částic je, že se jedná

o kontinuální online měření. Nicméně, několik senzorů je nezbytných ke stanovení nutné citlivosti pro určení ztráty membránové integrity ve velkých membránových čistírnách. [1]

14.1.3 Sledování částic

Jiná metoda pro měření částic, tzv. monitoring částic, je založena na dynamickém zastínění světla. Přístroj měří výkyvy v intenzitě úzkého paprsku světla přenášeného přes vzorek. Kolísavý AC signál z konstantního stejnosměrného signálu je měřen detektorem a zesílen. U monitoringu se nepočítá s velikostí částic, ale obsahuje index (od 0 do 9 999) kvality vody. Pro tento nástroj není nutná žádná kalibrace, protože výstupem je relativní měření kvality vody. Potenciální výhodou tohoto monitoringu je nízká cena a snadné ovládání v porovnání s čítačem částic a zároveň poskytované vysoké rozlišení. Nicméně, stejně jako u čítače částic by u většiny membránových systémů mělo být použito více senzorů. [1]

14.1.4 Biologické sledování

Jedna z nejcitlivějších metod pro hodnocení membránové integrity je použití očkování viry. Použití této metody je v rozmezí hustoty od 10^6 do 10^7 KTJ/ml nasazených do přítoku na čistírnu. V různých časech jsou z permeátu odebrané vzorky a stanoven obsah virů. Hlavní nevýhodou této metody je, že je často nepraktické sledování očkování v celém rozsahu zařízení v režimu online při výrobě vody pro spotřebitele. Pro toto posouzení je obvykle biologický monitoring omezen na pilotní a plošný rozsah studie. [1]

14.2 PŘÍMÉ METODY MONITOROVÁNÍ MEMBRÁNY

14.2.1 Testování poklesu tlaku vzduchu

V tomto testu je membránový modul pod tlakem přibližně 15 psi (104,772 kPa) z napájecí strany. Minimální ztráta drženého tlaku, obecně méně než 1 psi (6,9848 kPa) každých 5 minut, na straně filtrátu indikuje úspěšný test, při výrazném poklesu drženého tlaku se test považuje za neúspěšný. [1]

14.2.2 Testování difuzního proudění vzduchu

Testování difuzního proudění vzduchu používá stejný koncept jako testování poklesu tlaku vzduchu, ale zkouška se provádí sledováním přemístěného objemu kapaliny v důsledku úniku vzduchu z poškozeného vlákna (vláken). Tento test je citlivější než testování poklesu tlaku vzduchu, protože je technicky jednodušší a přesnější měření malých změn objemu kapaliny než malé změny tlaku vzduchu. [1]

14.2.3 Testování odvodu vody

Testování odvodu vody je podobné difuznímu proudění vzduchu s tím rozdílem, že se měří objem vody přemístěný v důsledku porušení integrity místo proudu vzduchu porušením. [1]

14.2.4 Bublinové testování

Bublinové testování může identifikovat vlákno nebo těsněné místo, které je v membránovém modulu ohroženo. Zkouška se obvykle provádí na ohroženém modulu po označení zvukovým snímačem nebo jinou používanou metodou. Po identifikaci může být ohrožené vlákno izolováno od modulu přidáním epoxidového lepidla na jeho vstupu nebo vložením kolíků stejného průměru jako má vlákno do vstupní a výstupní hrany vlákna, pak je možné modul vrátit zpět do online režimu. [1]

14.2.5 Snímání zvukové vlny

Zařízení pro snímání zvukové vlny se skládá z čidla zvukové vlny spojeného se sluchátkem. Sluchátka jsou ručně umísťována na horní, střední a dolní části membránového modulu při metodě testující pokles tlaku vzduchu ke zjištění zvukové vlny vytvořené unikajícími vzduchovými bublinami přes poškozená vlákna. Rozdíl ve zvuku mezi neporušenými a ohroženými membránami může být označen v pilotním provozu. Zvukové snímání je pouze kvalitativním nástrojem pro detekci ztráty integrity membránového vlákna, a proto musí po tomto testu následovat další kvantitativní metody pro hodnocení integrity membrány. [1]

14.2.6 Vizualní kontrola

Vizuální kontrola membránové jednotky je jednoduchá forma diagnostických testů. Protože je na přímé testy integrity použit vzduch na jedné straně membrán při zachování vody na druhé straně, je často možné zpozorovat vzduchové bubliny tvořící se v ohroženém modulu. Je-li pro přímé testování integrity použit tlak, může být vizuální kontrola provedena současně s tímto testováním pro identifikaci ohroženého modulu. Aby však bylo možné provést vizuální kontrolu, musí být některé části pouzdra modulu průhledné. Pro vakuem poháněné membránové systémy ponořené do nádrže tento test předpokládá sledování hladiny vody k identifikaci modulu, který je zdrojem bublin stoupajících k hladině. [1]

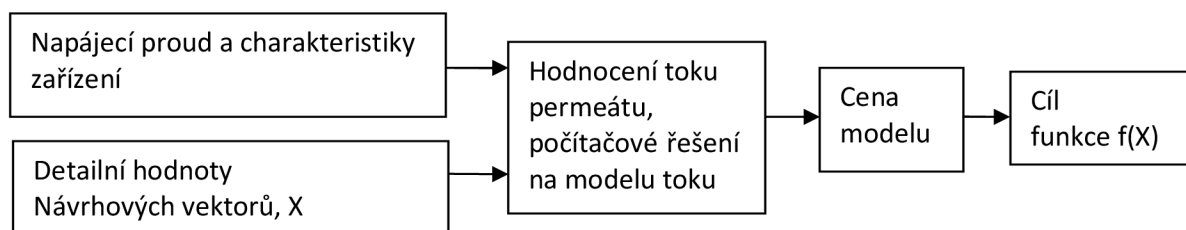
15 POZNATKY Z VÝZKUMŮ

15.1 OPTIMALIZACE NÁVRHU DUTÝCH VLÁKEN A PROVOZOVÁNÍ NÍZKOTLAKÝCH MEMBRÁNOVÝCH SYSTÉMŮ

Metoda je uvedena pro numerickou optimalizaci nízkotlakých membránových procesů. Vícerozměrná optimalizace u ultrafiltračního systému je určena k minimalizaci nákladů a klíčovému numerickému řešení pro optimální konstrukci a provozní veličiny. Při provozování dutých ultrafiltračních vláken se za rovnovážného stavu předpokládá a optimalizuje s ohledem na rádius vláken, délku vláken a průtokové rychlosti, transmembránový tlak a obnovení systému. Optimalizace se provádí v průběhu měnících se podmínek surové vody pomocí sekvenčního kvadratického programovacího algoritmu (dále jen SQP). Pro typické malé až středně velké nízkotlaké membránové zařízení (1 mgd), optimální návrh vláken a provoz membránového systému se do značné míry předpokládá ovlivnění charakteristickou dominancí kapitálových nákladů nad provozními náklady. Tyto optimalizace jsou prováděny pro různé stavy surové vody charakterizované proměnlivou velikostí částic a koncentrací a dopady těchto změn na optimálních nákladech a jsou zkoumány návrhy provozních proměnných.

Výkon membránového procesu pro produkci pitné vody byl dobře prokázán plnohodnotnou implementací v posledním desetiletí. V současnosti je jedním z kritických požadavků na nízkotlaké membránové technologie dosažení optimálního a nákladově nejefektivnějšího konstrukčního a provozního stavu, nebo ekvivalentně splnění lepší separační výkonnosti při stejných nákladech na jednotku. Nicméně, optimalizace nízkotlakých membránových procesů, zejména z ekonomického hlediska, zůstává náročným úkolem, který byl většinou při daném vzniku řešen. Částečně je to způsobeno omezenými historickými zkušenostmi s nízkotlakými membránovými procesy při úpravě pitné vody. Optimalizace membránových procesů může obsahovat návrh proměnných, jako jsou typ membrány, geometrie, proces konfigurace a provozní proměnné, jako jsou předepsané tlaky, průtoková rychlost, obnovení systému a četnost hydrodynamického a chemického čištění, kromě jiných parametrů.

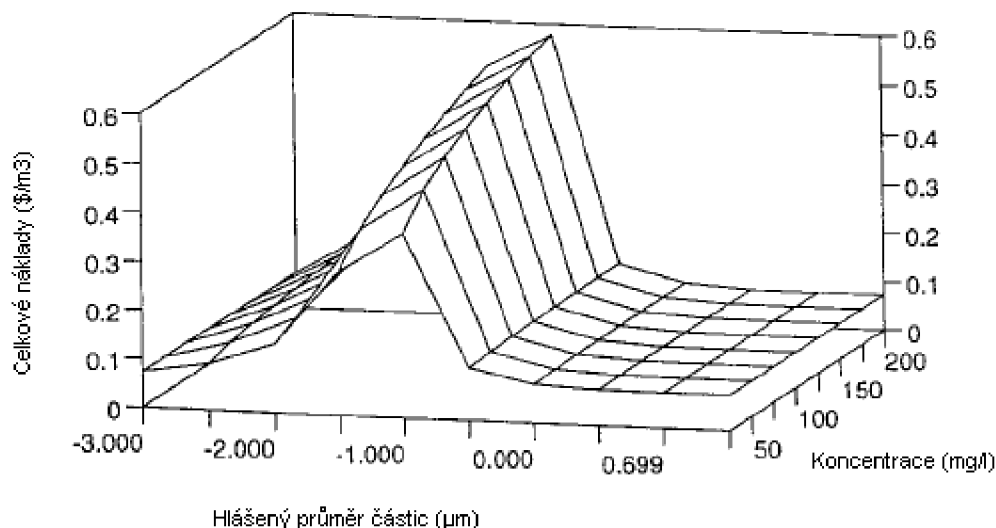
Bylo vybráno pět hlavních konstrukčních a provozních parametrů jako rozhodovací proměnné při tvorbě mnohorozměrného omezení optimalizačního problému, a to poloměr membrány, délka membrány, transmembránový tlak, průměrná průtoková rychlost a obnovení systému. Cílem vytvoření funkce bylo, aby se minimalizovaly roční kapitálové a provozní náklady v přepočtu na jednotku objemu produkované čisté vody (permeátu).



Obr. 15.1 Obecná metodika s cílem získat objektivní funkce

Celkové náklady na úpravu jsou významně sníženy optimální geometrií membrány a předpovědí provozu. Obecně platí, že optimální náklady jsou o 26 až 64% na základní

konfiguraci provedení, v závislosti na velikosti částic a koncentrace. Čím nižší hodnota odpovídá částicím s vysokým permeátovým tokem. Zlepšení v nákladech jsou relativně nižší v případě částic s velmi vysokými permeátovými toky díky tomu, že jsou náklady spojené s úpravou těchto částic docela nízké i při základní navržené konfiguraci, a tak nabízí poměrně malý prostor pro další snížení nákladů.



Obr. 15.2 Vývoj základních nákladů na úpravu pro různou kvalitu surové vody v oblasti velikosti úpravní 1 mgd (157,73 m³/h)

Pro malá a středně velká zařízení, která využívají zásobování surovou vodou, která vykazuje náchylnost k výraznému znečištění membrány. Předpokládá se nákladově nejefektivnější úprava pomocí relativně úzkého dutého vlákna a relativně vysoké průtokové rychlosti. U těchto surových vod je optimální návrh a provoz v současné době nejčastěji omezen přípustnými tlakovými ztrátami. Návrh dutých vláken, které jsou speciálně koncipovány tak, aby vydržely vyšší napájecí tlaky, což umožní vyšší podélný pokles tlaku v provozu by měly být vyšetřeny pro vylepšení návrhu membránového systému malých úpraven. Na rozdíl od surových vod s významným znečišťujícím potenciálem, zdroje se zanedbatelným membránovým znečištěním, a díky tomu s velmi vysokými udržitelnými permeátovými toky se předpokládá optimální úprava při využití dutých vláken s relativně většími poloměry a relativně nízkými průtokovými rychlostmi. U těchto relativně čistých surových zdrojů vody se předpokládá optimální návrh s aktuálním omezením množství proudu, který se dá umístit v systému. V tomto případě se zdá, že by měly být zaměřeny na zkoumání návrhu poměrně širokých membránových modulů vyrobených k umístění velkého množství dutých vláken s relativně velkým poloměrem. Kromě toho se tyto vody dají hospodárně upravovat při relativně nízké průtokové rychlosti v režimu „mrtvého konce“, ten eliminuje množství napájecího toku, který je nutné recirkulovat k zachování efektivní průtokové rychlosti, to je třeba považovat za alternativní možnost. [6]

15.2 VLIV MODIFIKACE POVRCHU MEMBRÁNY NA ÚPRAVU POVRCHOVÝCH VOD

Nové membrány na bázi PES pro UF byly vyvinuty za pomoci makromolekulární povrchové úpravy (dále jen SMM) u odlévacího řešení ve snaze minimalizovat dopad znečištění. Znečištění bylo hodnoceno pomocí koncentrované vody z řeky Ottawa (dále jen CORW), a to buď nefiltrované, nebo přefiltrované přes UF. Některé z těchto membrán rovněž zahrnovaly některé póry polyvinylpyrrolidonu (dále jen PVP), ten tvořil přísadu. Nezávislé proměnné zahrnovaly poměr odlévacího řešení PVP / PES s a bez SMM a povahu napájecí CORW. Z výkonnostních proměnných bylo sledováno odstranění TOC, akumulace znečištění na povrchu membrány po filtraci, snížení toku a závěrečný permeátový tok. Nejdůležitější veličinou je napájecí voda. Filtrace s nízkou molekulární hmotností (dále jen LMW) měly vyšší závěrečný tok, méně znečištění, ale také mírně nižší hodnoty odstranění TOC. SMM neměla významný dopad na výkon membrány. Hodnota odstranění TOC byla ve srovnání s výsledky uváděnými v literatuře pro UF membrány vysoká.

Další překážkou, která brání v širším měřítku používat nízkotlaké membránové procesy je pokles toku permeátu v čase, obecně známý jako znečištění membrány. V několika studiích pitných vod byly NOM hlavním znečištěním membrány. Znečištění zvyšuje náklady a složitost operací membránové filtrace a také může mít vliv na kvalitu vody, která je produkována membránovým systémem. Existuje několik přístupů použitých ke snížení znečištění membrány, např.: předčištění zdroje, nebo úprava pracovních podmínek, zejména průtokové rychlosti, spolu s tlakem a teplotou. Je dobře zdokumentováno, že znečištění závisí na afinitě mezi rozpuštěnými látkami a polymery, které tvoří membránu. Dalším způsobem, jak snížit znečištění může být úprava povrchu membrány. Povrchová úprava zatěžující na míru povrch úpravou makromolekulami (dále jen SMMs) je přístup, který byl použit během posledního desetiletí ve snaze zlepšit z podnětu životního prostředí PES membrány. Povrchové vlastnosti byly pozměněny přidáním těchto SMMs. V SMM byly přísady speciálně vyvinuty tak, aby byla hydrofobní a aby byly PES kompatibilní tak, aby mohly být jednoduše míchány do litého polymeru. V SMMs přechází na povrch při jednorázovém lití a povrch membrány se stává více hydrofobní při zachování jeho sypané vlastnosti v podstatě stejné, jako u neupravené membrány. Jednou z hlavních výhod této technologie je, že PES / SMM membrány mají vynikající mechanickou odolnost ve srovnání s PES membránami. Vzhledem k vlastnostem spojeným se základní bází fluorovaných sloučenin používaných v SMM syntéze, jako je povrchová mastnota a nízká volná povrchová energie, očekává se u PES / SMM membrán, že budou vykazovat nízkou přilnavost a tím i větší odolnost proti znečištění.

Cílem této práce bylo zjistit vliv povrchové úpravy pomocí přidání SMM k litému řešení (s nebo bez PVP) a povahu napájecí vody na výkon UF membrány a rozsah znečištění. Výkon membrán při úpravě povrchových vod byl vyhodnocen z hlediska odstranění TOC, množství uloženého znečištění v horní části membrány po filtraci, snížení toku a prostupu toku na konci testu. Pro test byla použita voda z řeky Ottawy (dále jen ORW).

Membrány byly obsazeny pomocí inverzní fázové techniky popsané Matsuou (1994). Čtyři různé složky byly používány k přípravě lité směsi: PES, PVP, používaná makromolekulární povrchová úprava (dále jen SMM41) a kvalitní činidlo N-methyl-2-pyrrolidon (dále jen NMP). Koncentrace PES v roztoku odlitku byla udržována na konstantní úrovni 18 hmotnostních % u všech membrán. PVP byla použita ve třech různých koncentracích 0, 6 a 18 hm. %. Poměry PVP / PES při odlévání byly proto 0, 1:3 a 1:1. U modifikovaných membrán byl 1,5 hm. % přidán SMM41. Veškeré koncentrace látek jsou hmotnosti na bázi procent. Filtrované homogenní roztoky byly odplyněné a odsazené na skleněné desky při pokojové teplotě (mokrý tloušťky 0,25 mm). Pak se deska ponořila

do gelové lázně při 4°C, kde se nakonec membrány odlepily z desky. Membrány byly řezány na ploché listy do 20 cm² a skladovány při teplotě 5°C v Milli-Q vodě (extrémně čisté vodě), dokud byly testovány.

Hodnocení výkonu membrány bylo provedeno pomocí nefrakcionované CORW s vysokou molekulární hmotností (dále jen HMW) a LMW. UF membrány byly umístěny v náhodném pořadí, v šesti-buněčném systému v řadě.

Tab. 15.1 Charakteristika kvality vody z řeky Ottawa

Parametr	ORW	CORW	LMW	HMW
Koncentrace celkového organického uhlíku (mg/l)	7	28	15	45
Specifická UV absorbance (m ⁻¹ mg ⁻¹ l)	3,4	3,9	2,6	3,9
Barva (cu)	30	180	8	500
pH	7,6	8,2	7,6	7,6
Zásaditost (mg/l jako CaCO ₃)	26	120	117	128
Zákal (nefelometrická jednotka zákalu)	0,8	0,3	0,1	0,51
Celková tvrdost (mg/l jako CaCO ₃)	30	153	141	171
Vápenná tvrdost (mg/l jako CaCO ₃)	22	122	122	122

Poznámka: ORW = voda z řeky Ottawa; CORW = koncentrovaná ORW; LMW = nízkomolekulární CORW s molekulovou hmotností (MW) < 3 000 daltonů a HMW = vysoká molekulová hmotnost CORW s MW > 3 000 daltonů.

Výsledky odstranění TOC pro různé membránové kupóny byly velmi reprodukovatelné, směrodatné odchylky byly nižší než 5 % ve všech případech. Nicméně, účinek různých nezávislých proměnných byl také velmi malý a statisticky významný byl pouze účinek na zlomek NOM používaný v napájecím roztoku (P zlomek hodnoty = 0,000) (tabulka 4). Je třeba poznamenat, že různé frakce NOM měly různé koncentrace TOC. Proto návrh experimentu nám nedovolil oddělit účinky TOC koncentrace a NOM frakce. Nicméně Mosqueda-Jimenez et al. (2004) zjistili, že došlo pouze k mírnému odstranění TOC, když byla použita CORW ve srovnání s ORW. Ačkoliv důvod tohoto poklesu byl znám, byl přičítán vyšší koncentraci mono a dvojmocným iontům v CORW, protože ORW byla soustředěna pomocí membránové RO. Akumulace znečištění může být také ovlivněna membránovou charakteristikou. Poměr PVP/PES licího roztoku určuje membránovou strukturu a následně rychlost pronikání, pravděpodobně se bude ovlivňovat velikost uloženého znečištění. V depozici znečištění byl statisticky významný rozdíl mezi membránami bez PVP a membránami s vysokou koncentrací PVP, nicméně rozdíly mezi ostatními dvojicemi nebyly statisticky významné. S největší pravděpodobností byl tento efekt kvůli zvýšené míře pronikání, pokud bylo PVP přidáno do licího roztoku depozici znečištění byl statisticky významný rozdíl mezi membránami bez PVP a membránami s vysokou koncentrací PVP, nicméně rozdíly mezi ostatními dvojicemi nebyly statisticky významné. S největší pravděpodobností byl tento efekt kvůli zvýšené míře pronikání, když bylo PVP přidáno do licího roztoku. Větší permeátový průchod přes membránu přináší větší šanci na to, že se znečištění bude ukládat v horní části membrány. Proto by se membrány bez PVP, nebo membrány s nízkou hodnotou PVP měli používat k dosažení cíle nízké akumulace znečištění.

Kromě toho, napájecí voda s NOM o menší molekulové velikosti také mělo nižší hodnotu ukládání znečištění. Na základě výsledků výše uvedených skutečností se dospělo k závěru, že ačkoli se povrchovou úpravou mírně zlepšil výkon membrány, zlepšení nebylo statisticky významné. Kromě toho mohlo být optimálního výkonu dosaženo, když byla molekulová hmotnost NOM v napájecí vodě menší než 3 000 daltonů. Je třeba poznamenat, že NOM v ORW má neobvyklé molekulární rozložení hmotnosti, a to i pro povrchové vody. Proto se věří, že tyto membrány pracují na nejvyšší úrovni při čištění podzemních vod, jelikož obecně má NOM z podzemních vod menší molekuly, než NOM z povrchových vod. Na druhé straně, podle Amirtharajah a O'Melia (1990), NOM s molekulovou hmotností menší než 10 000 daltonů nejsou odstraněny s vysokou účinností při koagulačním srážení. Proto v případě povrchových vod integrace koagulace jako primární úpravy a UF se jeví jako příznivé využití těchto membrán jako sekundární úprav. Výsledkem je, pokud jde o snížení toku, dosažení vysoké úrovně odstranění.

Membrány připravené s poměrem PVP / PES 1:1 ukázaly vyšší membránové znečištění a depozici znečištění než membrány připravené bez PVP. Kromě toho je zpracování roztoku s vysokou viskozitou poměrně obtížné (Kesting 1985). Membrány připravené s nízkým obsahem PVP (poměr PVP / PES 1:3) vychází velmi podobně jako membrány bez PVP. Ačkoli míra pronikání čisté vody membránou s nízkým obsahem PVP byla vyšší než bez PVP, CORW vykazovaly stejné snížení toku a depozice NOM. Koncový tok při nízkém PVP membrány byla jen mírně vyšší. Pokud však jde o výrobní vhodnost, membrány připravené odléváním roztoku, které obsahují poměr PVP / PES 1:3 lepší, jelikož jejich viskozita je vyšší, což jim umožňuje udržet jejich integritu po gelaci (Kesting 1985). Kromě toho jsou mechanicky silnější než membrány bez PVP (Cabasso et al. 1976).

16 PŘÍKLADY PRAKTICKÉHO VYUŽITÍ MEMBRÁNOVÝCH FILTRACÍ V ČESKÉ REPUBLICE

V této kapitole jsem chtěl původně prezentovat provozní data z úpravny vody z Hranic vybudované firmou Phillips pro úpravu vody pro jejich výrobní závod. Úpravna využívala mikrofiltrační membránové moduly, bohužel již firma Phillips v Hranicích nefunguje, tudíž není v provozu ani úpravna vody a já jsem neměl možnost získat provozní data. Proto jsem hledal jiné firmy využívající v České republice membránové filtrace. Podařilo se mi dohledat, že membránové filtrace využívají některé pivovary, proto jsem je kontaktoval s žádostí o poskytnutí provozních dat. Nakonec jsem se dostal k provozním datům z pivovaru Rychtář, a.s. se sídlem v Hlinsku.

16.1 PIVOVAR HLINSKO

Pivovar Rychtář, a.s. sídlící v Hlinsku začal na jaře roku 2008 v souvislosti se změnou zdroje vody pro město Hlinsko používat vlastní úpravna vody, která splňuje nejpřísnější požadavky na přípravu kvalitní varní vody. K úpravě vody pro výrobu piva je využívána RO.

Pitná voda dodávána VaK Chrudim je dechlorována na původním filtru s náplní aktivního uhlí. Na vodním rozdělovači (potrubí DN 80) je vysazena odbočka s klapkou, ta slouží jako hlavní uzávěr vody směřující do úpravny. Klapka s pohonem v automatickém režimu pouští či uzavírá přívod vody na úpravnu. Za touto klapkou se proud vody dělí. Jeden prochází vložkovými filtry, kde jsou zachycovány mechanické nečistoty. Za těmito filtry se dávkovacím čerpadlem z ředícího a dávkovacího souboru přidává cca 10% roztok H_2SO_4 pro snižování saturačního indexu vody. Takto předupravená voda vstupuje do RO stanice. Její součástí je pojistný rukávový filtr, podávací čerpadlo, pracovní čerpadlo a šest tlakových nádob s membránovými moduly. Na membránách těchto modulů se voda dělí na permeát a koncentrát. Koncentrát následně přes jehlový ventil odchází do kanalizace. Permeát prochází přes kulový kohout a rotometr do odvětrávací kolony. Druhý proud vody prochází vložkovým filtrem a membránovým ventilem. Za tímto ventilem se pomocí dávkovacího čerpadla z ředícího a dávkovacího souboru přidává cca 10% roztok kyseliny sírové kvůli snižování celkové alkality přidávané vody. Takto upravená přídavná voda (obtok RO) se nastříkuje do odvětrávací kolony. Množství přídavné vody se reguluje membránovým ventilem a sleduje na rotometru. [11]

V odvětrávací koloně se permeát mísí s přídavnou vodou, stéká po vestavbě kolony a proudem vzduchu, který je dodáván ventilátorem, se zbavuje volného oxidu uhličitého. Odvětraná varní voda se shromažďuje v patní části kolony, odkud je čerpadlem dopravována do akumuláčních nádrží. Z akumuláčních nádrží se varní voda pomocí automatické tlakové stanice tvořené třemi čerpadly a vzdušníkem rozvádí do míst spotřeby. K ředění a dávkování kyseliny slouží soubor vody, který se skládá z odměrky 50% H_2SO_4 , odměrky ředící vody, zásobní nádrže ředěné (10%) kyseliny a dvou dávkovacích čerpadel. Ředící voda je odbočena z vodního rozdělovače (trubka DN 80 za dechloračním filtrem) přes kulový kohout a je zavedena do odměrky ředící vody. Na trase jsou provedeny dvě odbočky pro bezpečnostní sprchy. Koncentrovaná kyselina se z přepravních kontejnerů pomocí sudového čerpadla dopravuje do odměrky. [11]

Tab. 16.1 Technologické údaje z pivovaru Rychtář, a.s. v Hlinsku

TECHNOLOGICKÉ ÚDAJE				
ozn.	medium	průtok (m ³ /h)	tlak (bar)	poznámka
1	surová voda	7.6	3 - 5	
2	voda do RO	5	3 -5	
3	permeát z RO	3.5	0	
4	koncentrát z RO	1.5	0	
5	voda na směšování	2.6	-	
6	varní voda do akumulace	6.1	1.5	
7	varní voda do technologie	0.4 - 20	3.2 - 5	
8	voda pro ředění kyseliny	2	3 - 5	
9	50% H ₂ SO ₄		0.2	
10	10% H ₂ SO ₄ před RO	1.89*10 ⁻³	3 - 5	resp. na dosažení pH = 6.5
11	10% H ₂ SO ₄ do obtoku	2.42*10 ⁻³	0.2 - 0.3	resp. na dosažení pH = 6.1

17 MOŽNOSTI MEMBRÁNOVÝCH FILTRACÍ V ČR

Do skupiny membránových filtračních procesů je možno zařadit veškeré techniky používající k oddělení nečistot průchod vody polopropustnou přepážkou, v našich podmínkách se jedná především o využívání mikrofiltrací, ultrafiltrací a reverzní osmózy, nanofiltrace se u nás prozatím příliš nevyužívá. V uplynulých dvaceti letech došlo v oblasti separačních procesů ke značnému technologickému pokroku. Výrazný podíl na tomto progresu má stoupající podíl membránových procesů, zejména tlakových, využívajících jako hnací sílu reakce rozdílného tlaku před a za membránou. Tlakové membránové procesy jsou řazeny mezi fyzikálně-chemické separační metody v oblasti přípravy užitkové vody, výroby pitné vody, případně demineralizované vody a pitné vody z vody povrchové, mořské, či brakické. V našich podmínkách se jedná především o úpravu vody z povrchových zdrojů, částečně podzemních zdrojů. Další široké možnosti použití jsou při čištění odpadní vody. Buď pouze membránovým procesem, nebo v kombinaci s řadou již používaných chemických a biochemických metod. [12]

Jejich předností v porovnání s ostatními metodami úpravy vod je především to, že se do zpracovávané vody nezanášejí (nedávkuje) žádné chemikálie a v procesu úpravy vody nevznikají žádné odpady (kaly, prací vody). Účinnost separace tedy nezávisí na přesnosti dávkování činidel (velikosti dávek), které je nutno operativně měnit v závislosti na kolísání kvality vstupující vody. Hlavní provozní předností je pak to, že je surová voda od upravené oddělena pevnou přepážkou (membránou) a bez jejího fyzického porušení je znemožněn průnik neupravené vody do vody vyčištěné. Z ekologického hlediska jsou pak membránové procesy významné poměrně nízkou energetickou náročností a dále tím, že se do vody a životního prostředí, jak již bylo uvedeno, neprodukuje žádné cizorodé látky, pouze odebírají ze zdroje „čistou“ vodu. Tím jsou minimalizovány provozní náklady úpravny nebo čistírny vod. Současně odpadá produkce odpadních kalů, které při běžných chemických procesech úpravy vznikají. [12]

Vzhledem k tomu, že není nutno dávkovat žádná chemická činidla a stále posuzovat průběh chemismu úpravy, jsou i podstatně nižší nároky na úroveň a časovou náročnost obsluhy. Další výhodou při využívání membránových filtračních modulů je skutečnost, že odpadá potřeba budovat speciální místnosti pro skladování a přípravu chemikálií. Účinnost zařízení je během provozu stabilní a cena mikrofiltračních zařízení se mnohdy neliší od dnes již běžně využívaných filtrací, záleží na velikosti úpravny a konkrétních využívaných technologiích. Díky výše zmíněným skutečnostem je rozšíření membránových filtračních zařízení pro úpravu pitné vody v České republice spíše otázkou času, neboť jak ukazuje tab. 17.1 je využívání mikrofiltračních a ultrafiltračních membrán výhodné při produkci kvalitní pitné vody bez bakterií a znečištění. Tyto technologie jsou vhodné i při provádění rekonstrukcí stávajících úpraven pitné vody, nechají se prostorově přizpůsobit stávajícím prostorům, čímž se šetří náklady na stavební práce i čas potřebný k provedení rekonstrukce.

Tab. 17.1 Přehled základních údajů pro různé membránové technologie [12]

Velikost separované částice	Pracovní tlak	Produkt	Zachycené částice
0,2 μm	0,2 - 5 bar	užitková voda bakteriálně zabezpečená	zooplankton, zákal, fytoplankton, bakterie, koloidy
0,1 - 0,05 μm	0,2 - 10 bar	pitná voda, užitková voda	makromolekuly, viry, koloidy
0,01 - 0,001 μm	5 - 10 bar	pitná voda částečně odsolená	dvojmocné a trojmocné ionty, organické sloučeniny
0,01 - 0,0001 μm	10 - 150 bar	odsolená voda (demineralizovaná)	ionty jednomocné

18 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] LOZIER, JACANGELO, VICKERS a Michael A. DIMITRIOU. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. *Microfiltration and Ultrafiltration Membranes for Drinking Water: Manual of Water Supply Practices*. First Edition. Denver, 2005, 257 s. ISBN 1-58321-360-0.
- [2] Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav kvasné chemie a bioinženýrství: *Separace v biotechnologiích*. [online]. 2011. 20 s. [cit. 2012-02-12]. Dostupné z WWW: http://eso.vscht.cz/cache_data/1157/www.vscht.cz/kch/kestazeni/sylaby/separ.pdf.
- [3] JELÍNEK, Luděk a kol. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. [online]. Praha 2009. [cit. 2012-02-12]. ISBN 978-80-7080-705-7. Dostupné z WWW: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-705-7/pdf/154.pdf.
- [4] ŠPINAR, Bohumil, PALL Austria Filter: *Využití membránové mikrofiltrace pro úpravy vody*. [online]. Praha. 90 s. [cit. 2012-02-12]. Dostupné z WWW: <http://www.smv.cz/res/data/024/002785.pdf>.
- [5] *Velký lékařský slovník* [online]. [cit. 2012-02-12]. Dostupné z WWW: <http://lekarske.slovniky.cz>.
- [6] SETHI, Sandeep, WIESNER a DENNIS. Optimization of hollow-fiber design and low-pressure membrane sytem operation. *Journal of Environmetal Engineering*. 2001. 8 s. [cit. 2012-03-20].
- [7] MOSQUEDA-JIMENEZ, NARBAITZ a MATSUURA. Impact of Membrane Surface Modification on the Treatment of Surface Water. *Journal of Environmetal Engineering*. 2004. 10 s. [cit. 2012-03-20].
- [8] *Pall Corporation* [online]. [cit. 2012-04-24]. Dostupné z: <http://www.pall.com/main/Home.page>
- [9] Koch membrane systems. [online]. [cit. 2012-04-24]. Dostupné z: <http://www.kochmembrane.com/Default.aspx>
- [10] GE Power & Water. [online]. [cit. 2012-04-24]. Dostupné z: <https://knowledgecentral.gewater.com/kcpguest/loginPortal.do>
- [11] RYCHTÁŘ, a.s. *Technologické údaje RO*.
- [12] Enofip s.r.o.: Úprava vody. [online]. [cit. 2012-04-25]. Dostupné z: <http://www.enofip.cz/>
- [13] Technical Guidelines for the Construction and Management of Slow Sand Filters: A *Manual for Field Staff and Practitioners*. [online]. 2009, s. 68 [cit. 2012-04-26]. Dostupné z: <http://www.bsf-south-sudan.org/sites/default/files/SS+Tech+Guide--Slow+Sand+Filters.pdf>
- [14] Litree Purifying Technology Co., Ltd.: *Hollow Fiber ultrafiltration membrane Module - LH3-1060-V*. [online]. [cit. 2012-04-26]. Dostupné z: http://litree.en.alibaba.com/product/264001966-200888220/Hollow_Fiber_ultrafiltration_membrane_Module_LH3_1060_V.html

SEZNAM TABULEK

Tab. 5.1 Srovnání základních parametrů pískových filtrací s UF	10
Tab. 5.2 Přehled nutných předúprav pro odstranění určité kontaminující látky	11
Tab. 10.1 Vlastnosti vybraných membránových materiálů.....	18
Tab. 14.1 Srovnání různých metod monitorování integrity membrány	31
Tab. 15.1 Charakteristika kvality vody z řeky Ottawa.....	38
Tab. 16.1 Technologické údaje z pivovaru Rychtář, a.s. v Hlinsku.....	41
Tab. 17.1 Přehled základních údajů pro různé membránové technologie	43

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 2.1 Růst využití membránových technologií	7
Obr. 6.1 Shrnutí výsledků zákalu na přítoku a odtoku z přehledu literatury	12
Obr. 6.2 Shrnutí počtu odstraněných částic MF/UF zaznamenanými z přehledu literatury	13
Obr. 10.1 Vzhled keramických membránových modulů Schumasiv firmy Pall Corporation .	19
Obr. 10.2 Vzhled isotropní membránové struktury.....	20
Obr. 10.3 Vzhled asymetrické membránové struktury	20
Obr. 10.4 Vzhled kompozitní membránové struktury.....	21
Obr. 10.5 Příčný řez modulem Microza LGV firmy Pall Corporation	22
Obr. 10.6 Pohled na membráná vlákna v UF PURON MBR Series od firmy Koch membrane systems	22
Obr. 10.7 Schéma spirálově vinutého membránového modulu ZENON.....	24
Obr. 12.1 Tlakem a vakuem řízené membránové systémy vytvořené pro průtočné MF a UF	26
Obr. 12.2 Tlakem a vakuem řízené membránové systémy vytvořené pro MF a UF s přímým tokem	27
Obr. 15.1 Obecná metodika s cílem získat objektivní funkce.....	35
Obr. 15.2 Vývoj základních nákladů na úpravu pro různou kvalitu surové vody v oblasti velikosti úpravny 1 mgd (157,73 m ³ /h).....	36

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AC	vzdušné vedení
As(III)	arsen v mocenství III
As(V)	arsen v mocenství V
AWWA	Americká asociace vodních děl
CA	acetát celulózy
CMF	označení průtokové mikrofiltrace společnosti Memcor
CORW	koncentrovaná voda z řeky Ottawy
ČR	Česká republika
DBP	vedlejší produkt desinfekce
DOC	rozpuštěný organický uhlík
HAA	předchůdce kyseliny halogenoctové
HMW	vysoká molekulární hmotnost
IESWTR	prozatímní rozšířená pravidla pro povrchové vody
KTJ/ml	kolonie tvořící jednotku / mililitr
LMW	nízká molekulární hmotnost
LT2ESWTR	2 dlouhodobá rozšíření pravidel pro úpravu povrchových vod
MF	mikrofiltrace
NF	nanofiltrace
NMP	kvalitní činidlo N-methyl-2-pyrrolidon
ORW	voda z řeky Ottawy
PAC	práškové aktivní uhlí
PES	polyethersulfon
PP	polypropylen
PS	polysulfon
PVDF	polyvinilidendifluorid
PVP	polyvinylpyrrolidon
RO	reverzní osmóza
SMM	makromolekulární povrchová úprava
SMM41	označení používané makromolekulární povrchové úpravy
SMMs	povrchová úprava zatěžující na míru povrch úpravou makromolekulami
SQP	sekvenční kvadratický programovací algoritmus
SWTR	pravidla pro úpravu povrchové vody
T&O	chuť a zápach

THM trihalogenmethan
TOX předchůdce celkového organického halogenidu
UF ultrafiltrace
USA Spojené státy americké

SUMMARY

My bachelor's thesis is focused on membrane filtration, specifically on microfiltration and ultrafiltration. Top of this work deals with the formation of membranes, their original use and method of operation. Overview of the early pioneers include mention of the companies like Aquasource which developed their membranes in France, Memcor which developed their membranes in Australia and other companies which developed their own membrane systems. Considering the importance of Memcor in the beginning of development these technologies follows a short introduction to the technology. In addition I made a few interesting overview of Memcor's installation and other manufacturers in the early years of progressive expansion of these technologies. Part of the overview development in membrane installations technology complements chart the increase in installation time. The following is a summary of the current state of the market with membranes, including the proximity of important rules relating to quality requirements of drinking water. Below is outlined the probable development involved area.

Another part of this work includes a comparison of these filtering technologies with conventional filter media, which are routinely used today. For comparison, both technologies selected as representative of the conventional filter media sand filtration. Subsequently discussed the possibility of the removal of organic pollution, inorganic pollution, microbial pollution and particles by microfiltration and ultrafiltration with different types of pretreatment. Subsequently discussed in more detail the various types of pollution removal by membrane filtration.

The next part of this work deals with the materials and geometries membranes. Part of the description of the materials used is a table showing the basic properties of membranes such as hydrophobicity, oxidative tolerance, pH range of resistance and resistance to pollution and subsequent cleaning. Progressively as described polymeric membranes, ceramic membranes and ionoactive membranes. It is also describe membrane characteristic that plays an important role in the selection of membranes and subsequent operation. Membranes are further divided as in my work also described by structure. The basic types of membranes according to membrane structures are isotropic, asymmetric and composite. Following membrane geometry, which are to a suitable arrangement of individual membrane modules into a functional whole. After review the basic geometry types described in more detail they include hollow fiber membranes, tubular membranes, panel membranes, spiral wound modules and tubular membranes. The subsequent section is devoted to expanding the possibilities of membrane units installed according to current needs of customers.

Another part of this bachelor's thesis deals with how to set the membrane. This section describes the option of control membrane process using pressure and vacuum. There are free basic concepts outlined set of membrane units and that systems designed for flow MF and UF, systems designed for MF and UF with direct flow and systems designed for direct flow submerged MF and UF. As part of this work is an outline of requirements for pumping.

The following passage deals with the possibilities of membranes cleaning. They described various options including indoor flush mode, external flush mode, gas fluid flushing and chemical cleaning but it does not use too much. The thesis further concentrates membrane integrity test it is an important advantage over conventional membrane filtration filter media. These are describe the possibility of direct and indirect monitoring of the membranes.

The conclusion describes the knowledge from recently made researches in the field of membrane filtration and described specific example of membrane technology installed in the Czech Republic that relates to reverse osmosis installed in the brewery Rychtář, a.s. in Hlinsko. Finally I tried to outline the possibilities of using these technologies for the treatment of drinking water in the Czech Republic.