Chem. Listy *105*, 245−250 (2011) Referát

MEMBRÁNOVÉ TECHNOLOGIE A JEJICH POUŽITÍ PŘI ČISTĚNÍ PODZEMNÍCH VOD A SKLÁDKOVÝCH VÝLUHŮ

ZUZANA HONZAJKOVÁ, MARTIN KUBAL, MARTIN PODHOLA, TOMÁŠ PATOČKA, MAREK ŠÍR a PAVEL KOCUREK

Ústav chemie ochrany prostředí, Fakulta technologie ochrany životního prostředí, VŠCHT Praha, Technická 5, 16628, Praha 6
zuzana.honzajkova@vscht.cz

Došlo 18.2.10, přijato 10.6.10.

Klíčová slova: membránové technologie, reverzní osmóza, nanofiltrace, ultrafiltrace, mikrofiltrace, skládkový výluh, podzemní voda

Obsah

1. Úvod
2. Použití membránových separačních procesů k čištění podzemních vod a skládkových výluhů mimo ČR
   2.1. Použití reverzní osmózy
   2.2. Použití nanofiltrace
   2.3. Použití ultrafiltrace a mikrofiltrace
3. Použití membránových separačních procesů k čištění podzemních vod a skládkových výluhů v ČR
4. Závěr

1. Úvod

Pro zpracování kontaminovaných podzemních nebo povrchových vod přicházejí v úvahu všechny membránové procesy s tlakovou hybnou silou, tedy mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza. Kromě toho, že využití těchto metod je z hlediska jejich účinnosti, výkonových parametrů, životnosti membrán a způsobu jejich regenerace v dostatečné míře ověřeno, svědčí pro jejich výběr i relativně nízká energetická náročnost.

Odstranění skládkového výluhu je jednou z hlavních technických komplikací, se kterou se provozovatelé skládek potkávají. Rozmach aplikace membránové technologie pro likvidaci skládkových výluhů nastal hlavně v posledním desetiletí, kdy bylo více než sto technologických systémů využívající reverzní osmózu instalováno na skládkách v severní Evropě, Severní Americe a Dálném východě[1].

2. Použití membránových separačních procesů k čištění podzemních vod a skládkových výluhů mimo ČR

2.1. Použití reverzní osmózy

Počáteční aplikace

Aplikace reverzní osmózy k čištění skládkových výluhů se rozvinula s vývojem DT modulů (deskové tubulární moduly, ploché membrány jsou uložené mezi deskami v trubce)[2]. Jednou z prvních aplikací reverzní osmózy pro čištění skládkových výluhů byla čistící stanice ve Wilsteru v Holandsku[3], která zde byla instalována v roce 1986 společností Stork Friesland. Zařízení reverzní osmózy bylo dvoustupňové, první stupeň byl s tubulárními moduly a druhý stupeň se spirálně vinutými moduly. Permeát z druhého stupně reverzní osmózy splňoval normy pro vypouštění do vodoteče, retentát se vracel do procesu. Obdobné zařízení jako ve Wilsteru bylo instalováno v roce 1991 na skládce v německém Rastorfu[3] – dodáno firmou Haase Energotechnik. Zde ale bylo čištěno výrazně menší množství výluhu, pouze 70 m^3 za den.

Dalším příkladem je skládka v Ihlenbergu[4] (formálně Schönbergu) v Německu, skládka je v provozu od roku 1980, v roce 1990 zde byla instalována za účelem čištění skládkového výluhu jednotka reverzní osmózy s DT moduly. Skládkový výluh byl čištěn pomocí dvoustupňové reverzní osmózy, koncentrát byl dále zahušťován na odparce a poté solidifikován s popílkem z elektrárny. V prvním stupni reverzní osmózy byly použity DT moduly o ploše 1147 m^2 a ve druhém spirálně vinuté moduly s plochou 768 m^2, byl použit pracovní tlak 3,6−6 MPa (cit.[5]). Rejekce organických látek byla 99 %. Ve své době bylo toto zařízení největší čistírnou skládkových výluhů v Německu[6]. Odparka, která je energeticky náročná a náročná na údržbu, byla později nahrazena vysokotlakou jednotkou reverzní osmózy. Od roku 1994 byla technologie upravena jako kombinace reverzní osmózy pracující na 6, 12 a 20 MPa s nanofiltrací a krystalizací, tím se zde dosáhla míra využití vody větší než 97 % (cit.[7]).

Od roku 1988 pracuje dvoustupňová reverzní osmóza s DT moduly na skládce ve Schwabachu[2], již v té době se díky této technologii podařilo odstranit nežádoucí látky z výluhu z 96−99 %. O pět let později byla instalována stejná technologie na skládce v Luchow-Dannenbergu a Burkdorfu[2].

V roce 1990 byla jednotka reverzní osmózy zprovozněna na skládce v Kolenfeldu[6], využity byly opět DT moduly s kapacitou 1,8 $m^3\ h^{-1}$, rejekce byla vždy větší než 98 %, pro CHSK dokonce větší než 99 %, po třech letech nepřetržitého provozu byly z důvodu klesajícího toku permeátu instalovány nové membránové moduly[4].

Kombinace procesů

Reverzní osmóza se při čištění skládkových výluhů používá často v kombinaci s jinými procesy, nejčastěji s biologickým čištěním. Tato kombinace byla použita v Mechernichu (Německo)[8] v roce 1994. Také na již zmíněném výluhu ze skládky v Kolenfieldu[6] byly od září 2003 do dubna 2004 prováděny experimenty srovnávající zpracování biologicky předčištěného výluhu a zpracování surového výluhu bez předúpravy[9] reverzní osmózou. V procesu reverzní osmózy byly použity spirálně vinuté moduly o ploše 25,6 m^2. V první fázi (od září 2003 do prosince 2003) byl výluh z procesu aktivovaného kalu přes koagulaci, flokulaci a sedimentaci, po filtraci solí veden na jednotku reverzní osmózy. Ve druhé fázi (od ledna 2003) byl surový výluh veden rovnou na jednotku reverzní osmózy. Z hodnot účinnosti odstranění složek je vidět, že v druhé fázi bylo dosaženo skoro stejné účinnosti odstranění sledovaných složek jako v první fázi. Menší účinnosti bylo dosaženo pouze v případě amonných iontů a organických látek. Naopak v případě některých složek bylo dosaženo jejich většího celkového odstranění bez použití biologického předčištění. Z tohoto plyne, že reverzní osmóza může být pro čištění skládkového výluhu použita jako samostatná technologie bez biologického předčištění. Naopak, zařazení biologického stupně může mít na následně zařazenou reverzní osmózu negativní vliv, protože mikrobiální produkty z biologického čištění pravděpodobně způsobují zanášení membrány.

Pokusné a pilotní studie

Studie pro ověření vhodnosti technologie reverzní osmózy k čištění skládkového výluhu byla provedena na skládce komunálního odpadu Lubna poblíž Varšavy v Polsku[10]. Po mnoho let byla tato skládka v provozu bez funkčního systému ochrany životního prostředí. Vzorky výluhů ze skládky byly v laboratoři zpracovány prostřednictvím vybraných navazujících kroků filtrace, mikrofiltrace a reverzní osmózy. Všechny kroky úpravy byly provedeny postupně ve vsádkovém režimu. Výsledky experimentů byly uspokojivé, většina složek byla z výluhu ve vysoké míře odstraněna, horší byly výsledky jen u arsenu a boru, jež se podařilo odstranit jen z 24 %. Celkový retenční koeficient 98 % ale jasně ukazuje, že obecně je reverzní osmóza účinným nástrojem pro efektivní čištění skládkového výluhu.

Pilotní experimenty byly provedeny na skládce komunálního odpadu Hedeskoga v jižním Švédsku[11], která produkuje asi 3000 m^3/ha průsakových vod ročně, a s výluhem ze skládky Pietramelina v Perugii (Itálie)[12], která má rozlohu 40 000 m^2 a produkuje 5 m^3 výluhu za hodinu. Byly zde použity spirálně vinuté moduly. Experimenty byly zaměřeny hlavně na odstranění organických látek. V závislosti na pracovním tlaku, který byl v rozmezí 2−5 MPa, se jejich rejekce pohybovala mezi 96 a 98 %. Dále byl sledován vliv koncentrace organických látek na míru odstranění těžkých kovů. Zjistilo se, že větší množství organických látek ve výluhu způsobí pokles rejekce těžkých kovů cca o 0,5−1 %, odstranění kovů je však stále dostačující, a to cca z 97−99 %.

Dalším příkladem je závod o kapacitě čištění 100 až 200 m^3 výluhu denně, který byl postaven na skládce Calvert v Buckinghamshiru v jižní části Anglie[13]. Výluh z této skládky nebyl stabilní, jeho složení se v průběhu dvanáctiměsíčního experimentu hodně měnilo, např. obsah chloridů byl v rozmezí 3000–7400 mg l^{-1}, amoniakálního dusíku 1266–6200 mg l^{-1}, CHSK 7860–22 000 mg l^{-1} a BSK 1270–8300 mg l^{-1}. Technologie reverzní osmózy se však osvědčila i v tomto případě, bylo prokázáno, že je velice přizpůsobivá a dá se použít i pro čištění složením měnícího se výluhu.

Příznivé výsledky prokázal i experiment provedený na výluhu z městské skládky Trail Road v Ottawě – Charletonu (Kanada)[14]. Experiment byl zaměřen hlavně na nízkotlakou reverzní osmózu, při které byly použity spirálně vinuté moduly. Při tlaku 1 MPa byl objemový tok permeátu 26–54 l $m^{-2}h^{-1}$ a bylo dosaženo 96% odstranění TOC a Cl solí a 88% odstranění NH_3.

Vody s obsahem dioxinů

Systém na čištění skládkového výluhu využívající technologii reverzní osmózy byl v roce 1999 uveden do provozu na skládce v obci Yachio v okrese Kantó v Japonsku[15]. Experimenty trvající dva a půl roku potvrdily, že zde zavedená dvoustupňová jednotka reverzní osmózy s DT-moduly o kapacitě 70 m^3 výluhu denně na vstupu, produkuje vysoce kvalitní permeát. Odstranění solí bylo více jak 99% , bylo odstraněno i 99 % dioxinů. Koncentrát s obsahem dioxinů byl po vysušení zpracován v peci, kde byly za vysoké teploty dioxiny rozloženy. V kombinaci s termickou jednotkou na odstraňování koncentrátu je tato technologie vhodná i pro čištění vod obsahujících dioxiny.

Vody s obsahem solí kovů

Systém dvoustupňové reverzní osmózy o kapacitě 500 m^3 výluhu denně s 80% konverzí byl uveden do provozu v říjnu 2003 na skládce Changshengqiao ve městě Chongqing v Číně[16]. Hodnota pH výluhu je zde upravena na 6,0 až 6,5, aby se zabránilo předčasnému vysrážení iontů. Po filtraci je výluh veden na první stupeň jednotky reverzní osmózy. Permeát z prvního stupně je veden na moduly do druhého stupně jednotky reverzní osmózy, permeát z druhého stupně je vypouštěn do vodoteče, koncentrát z druhého stupně je veden zpět na vstup do prvního stupně a koncentrát z prvního stupně je vracen zpět do tělesa skládky. U většiny složek se dosáhlo 99% odstranění u některých iontů, jako např. Ca^{2+}, Ba^{2+}, a Mg^{2+} dokonce 99,9 %.

Reverzní osmóza se používá i k čištění podzemních vod od těžkých kovů, např. arsenu. Přírodní kontaminace podzemních vod arsenem se stala častým problémem kvality podzemních vod v mnoha částech světa. Pilotní testy za účelem použití reverzní osmózy k odstranění arsenu z podzemní vody byly provedeny v Park City v Utahu v USA (cit.[17]). Arsen byl odstraněn z 99 %. V testu byly použity dva typy modulů, jeden spirálně vinutý s polyamidovou membránou a druhý s dutými vlákny

z kompozitního polyamidu, který byl účinnější a arsen odstranil z 99,2 % , první typ modulu jen z 98,5 %.

Rekultivace zdrojů podzemní vody

Membránovým separacím byla přiřazena klíčová role v rekultivaci vodních režimů, zaměřující se na vyšší kvalitu vody, která je určena k dalšímu použití. Podzemní voda většinou slouží k výrobě vody pitné. Aby mohla být použita k tomuto účelu, je nutné z podzemní vody odstranit nežádoucí polutanty. Reverzní osmóza se k tomuto účelu používá např. v arabských státech[18]. Dalším příkladem je i oblast Yellow Quill v Kanadě[19], kde pouze biologické čištění nestačilo k dostatečnému odstranění kontaminantů z podzemní vody. Proto zde byla za biologický stupeň čištění zařazena technologie reverzní osmózy.

Výsledky získané z dvanáctiměsíčního experimentu s podzemními vodami v Alžírsku[20] ukázaly, že proces reverzní osmózy je vhodný pro čistění podzemní vody, která je následně používána k výrobě nápojů. Bylo zde instalováno zařízení s dvoustupňovou reverzní osmózou, se spirálně vinutými moduly o ploše 41 m^2, pracovní tlak byl 0,7 až 1,2 MPa. Bylo odstraněno více než 95 % rozpuštěných látek (celková vodivost klesla z 1070 μs cm^{-1} na 33 μs cm^{-1}) a voda byla také zbavena veškerých mikroorganismů. Podle výsledků experimentu nastal pokles toku permeátu o 10 % po dvaceti týdnech z důvodu zanesení membrány, po této době bude tedy přínosné membránu vyčistit.

Příznivé výsledky ukázaly také pilotní testy, v nichž byla kombinována technologie reverzní osmózy s iontovou výměnou pro čištění podzemních vod nacházejících se v jižní části pánve San Juan v Orange Country v jižní Kalifornii[21]. Tato podzemní voda je charakterizována vysokým obsahem rozpuštěných pevných látek a vysokou koncentrací železa a manganu. Bez čištění nelze tuto vodu použít pro zásobování pitnou vodou. Iontová výměna zde byla použita jako předčištění pro reverzní osmózu, koncentrát z reverzní osmózy byl používám na regeneraci ionexových kolon.

2.2. Použití nanofiltrace

Nanofiltrace patří mezi velice efektivní membránové procesy např. změkčování a odbarvování podzemní vody (cit.[22,23]) nebo změkčování a odstraňování organických látek z povrchových vod[24]. Nanofiltrace je vhodná technologie pro odstraňování iontů a molekul s molekulovou hmotností vyšší než 200 Da. Tato technologie se používá pro odstranění přírodních organických látek a anorganických látek v pitné vodě[25]. Zatím málo studií se zmiňuje o použití nanofiltrace k čištění skládkového výluhu[26].

Pokusné a pilotní studie

Pilotní testy k čištění skládkových výluhů byly provedeny na výluhu ze skládky Saint-Nazaire[27] na západě Francie. Byly provedeny experimenty se dvěma různými výluhy. První byl odebrán ze starší části skládky, ten druhý z nové části. Výluhy se lišily hlavně složením, přesněji hodnotou CHSK a amoniakálního dusíku, jehož výluh z nové části skládky obsahoval více. Byly použity dva typy tubulárních nanofiltračních modulů, pracovní tlak byl 2 MPa a teplota 25 °C. Vyprodukovaný permeát byl čirý a bezbarvý. Celkový obsah rozpuštěných látek byl snížen o více než 99 %, hodnota CHSK a BSK5 o 70 až 80 %. Hodnoty koncentrací kontaminantů v permeátu splňovaly ekologické normy uplatňované v Saint-Nazaire. V rámci pilotního testu byl také zkoumán vliv pH výluhu na výkon membrány. Hodnota pH 7,5 surového výluhu byla upravena na pH 4 pomocí HCl a na pH 0 pomocí NaOH. Ukázalo se, že z hlediska zanášení membrány a retence kontaminantů je nejlepší pracovat při pH 7,5, tedy s neupraveným výluhem. Studie také ukázala, že je vhodné, aby před samotnou nanofiltrací byla jako předúprava použita koagulace, která z části odstraní vysokomolekulární sloučeniny. Na výluhu ze skládky Spillepeng ve městě Maimo ve Švédsku[28] byly provedeny pilotní testy s nanofiltračními membránami a s membránami pro reverzní osmózu. Snížení koncentrace látek při nanofiltraci bylo samozřejmě nižší než při reverzní osmóze, ale míra odstranění většiny nebezpečných kovů byla stále vysoká, u kovů jako kadmium, chrom, nikl, olovo a zinek vyšší než 70 %. Odstranění TOC bylo poměrně vysoké, kolem 55 %. Oproti reverzní osmóze má nanofiltrace výhody v použití menšího provozního tlaku a zvýšení toku permeátu.

Studie s výluhem ze skládky v Malajsii[29] měla za cíl zjistit schopnost NF membrány odstranit škodliviny jako dusičnany, amoniakální dusík, kovy (Pb, Cd, Cu, Zn, Fe) a snížit hodnotu CHSK. Celkové odstranění znečišťujících látek bylo více než 85% s výjimkou dusičnanového dusíku a amoniaku. Nanofiltraci lze tedy považovat za alternativu k pokročilým filtračním procesům.

Pilotní zařízení využívající nanofiltraci k odstranění fluoridů z podzemních vod bylo s úspěchem aplikováno na podzemních vodách v regionu Maroka[30]. Obsah fluoridů zde výrazně překračoval přijatelné normy. Bylo prokázáno, že dva spirálně vinuté nanofiltrační moduly použité při pilotním testu odstranily fluoridy na požadovanou mez.

Další pilotní experiment byl proveden s podzemní vodou z lokality Dyer Road Well Field v jižní Kalifornii[31], experiment trval jeden rok. Bylo testováno několik typů membrán, podle očekávání lepší výsledky měly membrány s menšími póry, rejekce anorganických i organických látek byla cca 90 %.

V poslední době vyráběné membrány[32] mají již dostatečně vysokou selektivitu i pro odstranění arsenu a pesticidů. To, že nanofitrace je nadějná metoda pro odstranění arsenu z podzemních vod, bylo ověřeno při experimentech v Číně[33]. Bylo zjištěno, že různé formy arsenu se odstraňují rozdílně. Nanofiltrační membránou bylo odstraněno 90 až 99 % arsenu v pátém oxidačním stupni, zatímco arsen ve třetím oxidačním stupni byl odstraněn jen z 10 %. Veliký vliv má také hodnota pH. Obě formy arsenu jsou nanofiltrací lépe odstraněny při pH vyšším něž 8.

Odstraňování arsenu a pesticidů z přírodních podzemních vod bylo ověřeno v experimentu s vodami z regionu Slavonie v Chorvatsku[34], tyto vody obsahovaly více než

200 μg l^{-1} arsenu. V experimentu byla sledována a porovnána rejekce arsenu, pesticidů a anorganických iontů při použití nanofiltračních a reverzně osmotických membrán. Experimenty byly prováděny za tlaku 680 a 1013 kPa. Větší účinnost odstranění byla podle očekávání při vyšším tlaku. U reverzní osmózy byla rejekce téměř u všech sledovaných elementů 99 %. Při použití nanofiltrační membrány byly odstraněny pesticidy z 85−90 %, záleží ale na konkrétním druhu pesticidu, např. pro Dichlordivos byla rejekce u nanofiltrace jen 56 %. Odstranění arsenu bylo obstojné již při nižším tlaku a to 95 %, při vyšším tlaku dokázaly některé nanofiltrační membrány odstranit až 99 % arsenu, navíc se při experimentech zjistilo, že arsen je lépe odstraňován při vyšším pH.

Odstraňování pesticidů

To, že nanofiltrace může být hodnotnou alternativou pro odstraňování pesticidů, ukazuje několik dalších experimentů [35−37]. Ve studii[38] byla porovnána účinnost dvou nanofiltračních membrán v odstranění některých vybraných pesticidů (atrazinu a jeho metabolitu diethylatrazinu, simazinu, cyanazinu, isoproturonua diuronu). Podle typu použité nanofiltrační membrány byly pesticidy odstraněny ze 70 až 90 %, s výjimkou diuronu, který byl odstraněn jen z 50 až 60 %.

Podzemní voda mající vysokou tvrdost a obsahující pesticidy je čištěna nanofiltrací ve stanici Debden Road Plant ve Velké Británii[39]. Ta je v provozu od roku 1996. Skládá se ze tří nanofiltračních stupňů obsahujících 14, 7 a 4 jednotky, z nichž každá je osazena šesti moduly, celkem tedy stanice obsahuje 150 nanofiltračních modulů. Při 85% konverzi je tok permeátu 125 $m^3 h^{-1}$. Takto produkovaná voda má vysokou kvalitu, je zbavena všech nežádoucích složek včetně pesticidů[40].

Úprava vody

Voda z Labe v Německu je upravována na vodu pitnou klasickým způsobem, tedy provzdušňováním, odželezněním a odmanganováním v kombinaci s pískovou filtrací a chlorováním. Podle zde provedených experimentů může být tento klasický způsob výroby pitné vody nahrazen nanofiltrací[41], která při použití vhodné membrány dobře odstraní anorganické i organické látky včetně pesticidů.

Další experiment uvažoval o zapojení nanofiltrace do stávající úpravny vody v Mohuči v Německu[42], která zpracovává podzemní vodu klasickým způsobem.Voda pro pilotní test byla odebírána za pískovou filtrací. Podzemní vody z této lokality již upravené vykazovaly zvýšenou tvrdost a obsah přirozených organických látek s vysokým podílem huminových látek. Nanofiltrace odstranila z podzemní vody téměř všechny přírodní organické látky (> 95 %). Odstranění iontů způsobujících tvrdost vody (Ca a Mg) bylo díky jejich komplexaci s huminovými látkami nečekaně vysoké (~ 74 % a > 86 %, v uvedeném pořadí). Po dobu čtyř týdnů trvání experimentu nedošlo k žádnému významnému zanášení membrány (nastal pokles toku permeátu jen o 4 %). Provozní náklady nanofiltrace byly vypočteny na cca 0,23 Euro za m^3 permeátu při celkové produkci 20 000 m^3 permeátu denně, což znamená navýšení ceny za pitnou vodu o cca 9 %. Smíchání permeátu s konvenčně upravenou vodou tak, aby výsledná koncentrace přirozených organických látek a tvrdost vyhovovala parametrům by dodatečné náklady na nanofiltraci snížilo na 0,11 Euro za m^3 pitné vody, tedy cena vody by se zvýšila jen o 4 %, což je z ekonomického hlediska přijatelné.

Ve Francii poblíž města Jarny byla v roce 1995 postavena nanofiltrační stanice pro čištění podzemní vody o kapacitě 2500 m^3 denně[43]. Zdejší podzemní voda se nachází v důlní oblasti a vykazuje vysokou solnost, obsahuje v majoritním zastoupení uhličitany, sírany až o koncentraci 3000 mg l^{-1}. Z kationtů potom obsahuje převážně ionty hořečnaté, vápenaté a sodné. Nanofiltrace byla schopna zredukovat obsah všech iontů o 98 %, permeát odcházející z nanofiltrace odpovídá kvalitou pitné vodě.

V roce 1999 byl ke stávající úpravně vody na Syndicat des Eaux d'Ile de France v Merysur – Oise[39,44] vybudován a zprovozněn závod, který nanofiltrací čistí vodu z vysoce znečištěné řeky Oise. Nanofiltrační zařízení je schopné vyrobit 140 000 m^3 vody denně a je provozováno současně se stávající konvenční úpravnou vody, celkem pak závod vyrobí maximálně 340 000 m^3 vody denně. Proces nanofiltrace je plně automatizovaný, každé dva měsíce se membrány čistí. Náklady na celou operaci včetně nové budovy a různé úpravy na konvenční čistírně byly zhruba 130 mil Euro bez DPH. Dodatečné náklady na čištění vody nanofiltrací se odhadují na 0,12 Euro za m^3 vody. Nanofiltrací je upravována také podzemní voda s vysokým obsahem anorganických látek (sírany, uhličitany, sodík) na úpravně Jarny and Soiron Plants ve Francii[39].

V Holandsku je jen od jediné firmy v provozu šest závodů, které nanofiltrací čistí podzemní vodu, která má vysokou tvrdost, je zabarvená a má vysoký obsah síranů a organických látek. Stanice ve Schiermonnikoogu[45] odstraňuje z podzemní vody tvrdost a zabarvení. Maximální kapacita nátoku je 25 $m^3 h^{-1}$ a konverze je 80 %. Na Engelse Werk[45] WTP je nanofiltrace v provozu od roku 2003 a slouží k čištění vody z řeky Ijssel. Kapacita nátoku je 350 $m^3 h^{-1}$, konverze 80 %. Nanofiltrační stanice ve Witharenu[45] je v provozu od roku 2005 a odstraňuje tvrdost a zabarvení z místní podzemní vody. Kapacita je 173 $m^3 h^{-1}$, konverze 85 %. V roce 2001 byla instalována nanofiltrační jednotka v Weerselosewegu[45] za účelem čištění podzemní vody s vysokou tvrdostí a obsahem síranů. Maximální kapacita je 150 $m^3 h^{-1}$ a konverze 80 %. Intenzivní rozvoj zemědělství a používání chemických látek vedlo ke kontaminaci mnoha přírodních vodních nádrží a podzemních vod nitráty. Byl proveden experiment posuzující možnost odstranění dusičnanových iontů z vody kombinovaným procesem reverzní osmózy a nanofiltrace[46]. V první fázi byla voda vedena na nanofiltrační membrány, získaný permeát byl potom ještě čištěn reverzní osmózou. Celkově se dusičnanové ionty odstranily ze 77 %.

2.3. Použití ultrafiltrace a mikrofiltrace

Technologie ultrafiltrace je rozšířená hlavně v USA a Evropě. Za zmínku stojí nejstarší membránová stanice Amoncourt ve Francii, která je od roku 1988 stále v chodu[47]. Ultrafiltrační technologie bývá aplikována na podzemní i povrchové vody a může být kombinována i s jinými metodami, jako např. filtrací přes aktivní uhlí. Příkladem takto upravovaných podzemních vod je několik dalších stanic ve Francii[47] např. Chatel Gérard v provozu od roku 1993 s kapacitou 660 m^3/den, Chermisey v provozu od roku 1994 kapacitou 200 m^3/den, Saint Quentin v provozu od roku 1997 s kapacitou 250 m^3/den, Saint-Julien v provozu od roku 1999 s kapacitou 400 m^3/den, Bucey les Gy v provozu od roku 1999 s kapacitou 1,200 m^3/den.

Příkladem využití ultrafiltrace pro úpravu jezerní vody je stanice Lausanne[47] ve Švýcarsku. Je v provozu od roku 2000, má kapacitu 65 000 m^3 vody denně. Od roku 1999 je v provozu stanice ve státě Texas v USA[47], pomocí ultrafiltrace se zde upravuje voda z řeky Clarified Medina River[47], kapacita 34 000 m^3 vody denně.

Od roku 1999 je v provozu stanice Heemskerk[48] čistící vodu z jezera Ijssel Lake v severním Holandsku. Stanice využívá kombinace ultrafiltrace a nízkotlaké reverzní osmózy. Reverzní osmóza zde byla zvolena jako bariéra pro všechny polutanty, stanice čistí 20 mil m^3 vody ročně. Mikrofiltrace je používána hlavně jako nejhrubší membránová čistící technika, nejčastěji se používá jako předúprava pro jinou membránovou technologií, např. pro nanofiltraci nebo reverzní osmózu. V Itálii byly provedeny pilotní experimenty na zjištění účinnosti čištění vody mikrofiltrací[49]. Byla použita voda z jezera Brugneto nedaleko Janova v Itálii, výsledky experimentu jsou velice dobré. Pomocí keramických mikrofiltračních membrán bylo odstraněno 64 % organického uhlíku a 100 % suspendovaných látek, turbidita byla snížena o 99,6 %, zároveň byly také 100% odstraněny všechny patogenní mikroorganismy a z 99,2 % veškeré řasy.

3. Použití membránových separačních procesů k čištění podzemních vod a skládkových výluhů v ČR

V České republice jsou membránové separační procesy známé a používané v mnoha průmyslových odvětvích, jejich aplikace k čištění kontaminovaných vod v rámci nápravy starých ekologických se uplatňuje velmi zřídka.

Příkladem úspěšného použití membránových separačních procesů v ČR k řešení staré ekologické zátěže je sanace skládky v Novém Rychnově. Tato skládka byla zdrojem znečištění podzemních vod chlorovanými uhlovodíky, organochlorovými pesticidy, dusitany, dusičnany, chloridy, těžkými kovy a dalšími látkami. Čerpané znečištěné podzemních vody zde byly čištěny technologií reverzní osmózy.

Průběh i výsledky pilotních testů na lokalitě Pražská plynárenská[50] i navazujících laboratorních a čtvrtprovozních testů potvrdily , že metoda reverzní osmózy je použitelná pro odstranění směsné kontaminace z podzemní vody a že v porovnání s klasickými sanačními technologiemi umožňuje kromě efektivního odstranění organických kontaminujících složek také významné snížení obsahu rozpuštěných látek anorganické povahy.

Na VŠCHT v Praze bylo provedeno několik studií a laboratorních experimentů ověřujících možnost čištění skládkových výluhů reverzní osmózou. Všechny zatím provedené experimenty potvrdily vhodnost a vysokou účinnost této technologie při čištění skládkových výluhů. Na skládce Všebořice u Ústí nad Labem byly provedeny i poloprovozní experimenty, jejichž výsledky potvrdily vhodnost použití reverzní osmózy k čištění skládkového výluhu na této lokalitě.

Nové probíhající experimenty na VŠCHT jsou mimo čištění skládkových výluhů zaměřeny i na úpravu povrchových vod na vodu pitnou pomocí membránových procesů.

4. Závěr

Membránové separační procesy jsou již dnes ekonomicky rovnocennými náhradami klasických separačních procesů, jsou aplikovány a zdokonalovány. Trvale se snižuje nejen energetická náročnost separačních procesů, ale i provozní a investiční náklady.

Potenciál využití této technologie je možné uplatnit i v podmínkách České republiky, kde se mimo velkého množství skládek nachází i několik lokalit s kontaminovanými podzemními vodami ze starých ekologických zátěží, které by bylo možné touto technologií účinně čistit.

Příspěvek byl připraven v rámci výzkumu realizovaného s podporou projektu MSM6046137308 Studium chemických a biologických procesů pro ochranu životního prostředí.

Seznam symbolů

TOC	celkový organický uhlík
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
BSK	biologická spotřeba kyslíku
DT-modul	deskový tubulární modul

LITERATURA

1. Steven G., Görller-Walrand C., Leuven K.: Proc. Euromembrane'95, University of Bath *1*, 449 (1995).
2. Peters T. A., v knize: *Membrane Technology Applications to Industrial Wastewater Treatment* (Caetano A., ed.), str. 175. Kluwer Academic Publishers, Netherlands 1995.

3. Linde K., Jönssone A., Wimmerstedt R.: Desalination *101*, 21 (1995).
4. Peters T. A.: Desalination *119*, 289 (1998).
5. Rautenbach R., Mellis R.: Desalination *101*, 105 (1995).
6. Peters T. A.: Filtration Sep. *35*, 33 (1998).
7. Rautenbach R., Linn Th.: Desalination *105*, 63 (1996).
8. Baumgarten G., Seyfried C.F.: Water Sci. Technol. *34*, 145 (1996).
9. Li F., Wichmann K., Heine W.: Waste Manage. *29*, 960 (2009).
10. Suchecka T., Lisowski W., Czykwin R., Piatkiewicz W.: Filtration Sep. *43*, 34 (2006).
11. Thorneby L., Hogland W., Stenis J., Mathiasson L., Somogyi P.: Waste Manage. Res. *21*, 424 (2003).
12. Chianese A., Ranauro R., Verdone N.: Water Res. *33*, 647 (1999).
13. Pankhania M.: Local Autority Waste Recykling *2007*, 27.
14. Hurd S., Kennedy K. J., Droste R.L., Kumar A.: J. Solid Waste Technol. Manage. *27*, 1 (2001).
15. Ushikoshi K., Kobayashi T.,Uematsu K., Toji A., Kojima D., Matsumoto K.: Desalination *150*, 121 (2002).
16. Yanping L., Xiujin L., Baozhen W., Shuo L.: Front. Environ. Sci. Engin. China *2*, 24 (2008).
17. Pawlak Z., Zak S., Zablocki L.: Polish J. Environ. Stud. *15*, 579 (2006).
18. Abdulrahman I. A., Chamrem A. A.: Desalination *96*, 203 (1994).
19. Gimbel R., Graham J. D., Collins M. R.: *Recent Progress in Slow Sand and Alternative Biofiltration Processes*, IWA Publishing, London 2006.
20. Belkacem M., Sekhti S., Bensado K.: Desalination *206*, 100 (2007).
21. Everest W. R. ,Watson I. C., Maclain D.: Desalination *117*, 197 (1998).
22. Irvine E., Welch D., Smith A., Rachal T.: Water Sci. Technol. *1*, 55 (2001).
23. Bergman R. A.: J. AWWA *88*, 32 (1996).
24. Ventresque C., Turner A.G., Bablon G.: J. Am. Water Works Assoc. *89*, 65 (1997).
25. Agbekodo K., Legube B., Coté, P.: J. Am. Water Works Assoc. *5*, 67 (1996).
26. Rautenbach R., Mellis R.: Desalination *95*, 171 (1995).
27. Trebouet D., Schlumpf J. P., Jaouen P., Quemeneu F.: Water Res. *35*, 2935 (2001).
28. Linde K., Johnsson A. S.: Desalination *103*, 223 (1995).
29. Mohammad A. W., Hilal N., Pei L. Y.: Int. J. Green Energy *1*, 251 (2004).
30. Tahaikt M., Habbani R. E., Haddou A. A., Achary I., Amor Z., Taky M., Alami A., Boughriba A., Hafsi M., Elmidaoui A.: Desalination *212*, 46 (2007).
31. Fut P., Ruiz H., Lozier J.,Thompson K., Spangenberg C.: Desalination *102*, 47 (1995).
32. Vrijenhook E. M., Waypa J. J.: Desalination *130*, 265 (2000).
33. Xiaa S., Donga B., Zhanga Q., Xua B., Gaoa N.: Desalination *204*, 374 (2007).
34. Kosutic K., Furac L., Sipos L., Kunst B.: Sep. Purif. Technol. *42*, 137 (2005).
35. Bruggen B., Everaert K., Wilms D., Vandecasteele C.: J. Membr. Sci. *193*, 239 (2001).
36. Agbekodo K., Legube B., Dard S.: Water Res. *30*, 2535 (1996).
37. Bruggen B., Schaep J., Maes W., Wilms D.,Vandecasteele C.: Desalination *117*, 139 (1998).
38. Boussahel R., Bouland S., Moussaoui K. M., Montiel A.: Desalination *132*, 205 (2000).
39. Gaid A., Bablon G.,Turner G., Franchet J., Protais J. C.: Desalination *117*, 149 (1998).
40. Wittmann E., Cöte P. , Medici C., Leech J., Turner A. G.: Desalination *119*, 347 (1998).
41. Berg P., Hagmeyer G., Gimbel R.: Desalination *113*, 205 (1997).
42. Gorenflo A., Velázquez-Pardóh D., Frimmel F. H.: Desalination *151*, 253 (2003).
43. Bertrand S., Lemaître I., Wittmann E.: Desalination *113*, 277 (1997).
44. Ventresquea C., Gisclon V., Bablon G., Chagneaub G.: Desalination *131*, 1 (2000).
45. Nederlof M. M., Paassen J. A. M., Jong R.: Desalination *178*, 303 (2005).
46. Bohdziewicz J., Bodzek M., Wqsik E.: Desalination *121*, 139 (1999).
47. LaWa J. M., Vialb D., Pierre M.: Desalination *131*, 17 (2000).
48. Kampa P. C., Kruithofb J. C., Folmer H. C.: Desalination *131*, 27 (2000).
49. Bottinoa A., Capannelli C., Del Borghi A., Colombinob M., Coniob O.: Desalination *141*, 75 (2001).
50. Kutal T., Podhola M.: *Použití reverzní osmózy pro odstranění směsné kontaminace z podzemní vody*. Ekosystém - Pilot PP 05-186/TK, 2005.

Z. Honzajková, M. Kubal, M. Podhola, T. Patočka, M. Šír, and P. Kocurek *(Department of Environmental Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague):*
Membrane Technologies and Their Use in Treatment of **Groundwater and Landfill Leachate**

Membrane separations are widely utilized in many fields, including treatment of industrial wastewater. Recent development in membrane preparation enabled expansion of membrane technologies into two new fields – treatment of contaminated groundwater and polluted landfill leachates, where membrane units are exposed to complex operation conditions. This review provides a comprehensive report on membrane performance in the two fields.