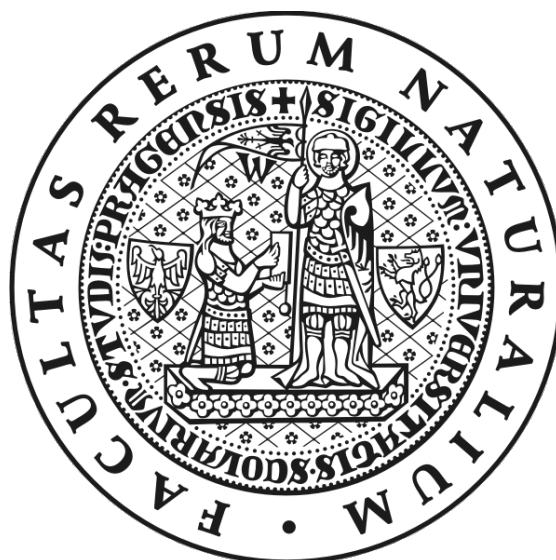


Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Studijní program:
Ochrana životního prostředí



Michal Svěrák

Vliv polymerů na fyzikální vlastnosti vodárenských kalů

The influence of polymers on the physical properties of water treatment sludge

Bakalářská práce

Vedoucí práce:
Ing. Libuše Benešová, CSc.

Praha, 2012

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 30.5.2012

Podpis

Poděkování

Rád bych zde poděkoval především své školitelce Ing. Libuši Benešové za skvělé vedení a mnoho cenných rad. Dále pak svojí rodině a přátelům za to, že mi vždy kryli záda. A také všem svým učitelům za inspiraci, kterou mi vždy byli.

Abstrakt

Zneškodňování vodárenských kalů je jedním z vážných problémů úpraven vod již po několik desítek let. Současný stav řešení kalového hospodářství stále není uspokojivý. Pozornost se především zaměřuje na snižování objemu kalů - jejich odvodňování. Účinnost odvodňování a způsoby jsou závislé na mnoha faktorech jako jsou kvalita surové vody, způsob úpravy, skladování kalů aj. K určení míry odvodnitelnosti kalu se laboratorně měří specifický filtrační odpor kalového koláče (SFO) nebo čas kapilárního sání (CST). K samotnému odvodňování se pak využívá nejčastěji filtrace. Dalšími rozšířenými metodami jsou také centrifugace a zahušťování. Posledním trendem je využití polymerů zlepšujících odvodnitelnost kalu. Zahuštěný, odvodněný kal je dále využíván jako druhotná surovina nebo zneškodňován na skládkách.

Water treatment sludge disposal has been an important issue for decades. The actual system of sludge treatment is still not satisfying. The whole area is mainly focused on sludge volume reduction - dewatering. Sludge dewatering efficiency is based on many factors. Most important are the quality of raw water, technology of water treatment and sludge storage system. Two laboratory methods are used for measuring sludge dewatering ratio - capillary suction time (CST) and specific resistance to filtration (SRF). As a dewatering method filtration is mostly used, but centrifugation and clarification are also popular. The latest trend in sludge dewatering is usage of polymers, which improves and supports the dewatering of sludge. Dewatered and thickened sludge can be used as a secondary material or disposed at dumps.

Obsah

ÚVOD	6
1. VODÁRENSKÝ KAL	7
1.1 CHARAKTERISTIKA KALU FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÁ	8
1.2 TOXICITA KALU A JEHO DOPAD NA VODNÍ EKOSYSTÉMY	10
2. ODVODŇOVÁNÍ VODÁRENSKÝCH KALŮ	11
2.1 SPECIFICKÝ FILTRAČNÍ ODPOR (SFO).....	12
2.2 DOBA KAPILÁRNÍHO SÁNÍ CST (CAPILLARY SUCTION TIME)	13
2.3 ODVODŇOVACÍ METODY A ZAŘÍZENÍ	14
2.3.1 <i>Zahušťování</i>	14
2.3.2 <i>Odstředování kalů (Centrifugace)</i>	15
2.3.3 <i>Filtrace</i>	16
3. ÚPRAVA KALU.....	17
3.1 FYZIKÁLNÍ ÚPRAVA KALU PŘED ODVODŇOVÁNÍM.....	17
3.2 CHEMICKÁ ÚPRAVA KALU PŘED ODVODŇOVÁNÍM	17
3.2.1 <i>Úprava kalu použitím polymerů</i>	18
4. METODY ODSTRAŇOVÁNÍ KALU A NAKLÁDÁNÍ S NÍM	21
4.2 VYUŽITÍ KALU JAKO DRUHOTNÉ SUROVINY	21
4.2.1 <i>Reaktivace vodárenských kalů</i>	21
4.2.2 <i>Odstraňování fosforu z biologicky vyčištěných odpadních vod</i>	22
4.2.3 <i>Zemědělské využití</i>	23
ZÁVĚR.....	24
LITERATURA.....	25

Úvod

Spotřeba pitné vody s rostoucí populací na celém světě neustále roste. A s velkou radostí můžeme sledovat jak se zlepšuje kvalita vody kterou lidé pijí i v zemích třetího světa. Čistá voda je totiž naprosto klíčovým faktorem v otázce lidského zdraví.

Produkcí pitné vody však provází i odpadní surovina - kal. Problematice vodárenských kalů nebyla u nás věnována dostatečná pozornost. Požadavky na ochranu životního prostředí i snaha o úspory surovin a energií nutí provozovatele úpraven pitné vody věnovat více pozornosti tomuto problému.

Práce je proto zaměřena na problematiku vodárenských kalů a jejich odvodňování. Cílem je hlubší seznámení se s celou problematikou. Zatím nebylo nalezeno uspokojivé řešení toho jak s vodárenským kalem nakládat a jak ho odstraňovat. Je vždy potřeba brát v úvahu ekonomické, energetické a ekologické faktory nakládání s kalem a najít takový přístup, který všechny tři kombinuje tím nejelegantnějším způsobem.

1. Vodárenský kal

Termínem odpadní kal se obvykle označují fluidní směsi dvou nebo i více odpadních látek. Nejméně jedna z těchto látek však musí být účastna v kapalném skupenství a vytvářet souvislou kapalnou fázi. Naproti tomu nejméně jedna další látka pak musí být přítomna v tuhém skupenství a musí být rozptýlena (dispergována) v přítomné souvislé kapalně fázi. (PAYER – 1992; SUEZE, HUISMANS – 1993)

Úprava pitné vody probíhá v několika krocích. Jedním z nich je koagulace, kdy se jako destabilizační prostředek používá hlinitá nebo železitá sůl. Tento proces je velmi efektivní pro odstranění zákalu, barvy a mikroorganismů, ale také vede ke vzniku kalu – odpadního produktu v podobě řídké suspenze organických a anorganických látek obsahující většinu odpadních a nežádoucích látek z upravované vody.

Vodárenský kal tedy vzniká při úpravě surové povrchové vody. Kalová sušina obsahuje převážně látky minerálního původu, písčité i hlinité a v menší míře také látky původu organického jako huminové látky, zbytky organismů, řasy apod. Při separaci suspenze v jednom stupni odpadá prakticky všechna sušina (podle účinnosti separačního zařízení) v prací vodě při regeneraci filtračního media. Koncentrace sušiny v kalových vodách bývá při praní zrnitých filtračních materiálů průměrně 0,02 %. Při dvoustupňových procesech se v prvním stupni separace, t.j. v usazovacích nádržích, případně v čičích, odstraní 70 - 90 % suspenzí, zbývající množství se odstraní na filtrech při jejich praní. Koncentrace kalů vypouštěných z kalových prostorů separačního zařízení závisí na technice a způsobu odpouštění a také na konstrukci zařízení. Lze počítat s průměrnou celoroční koncentrací sušiny v odpouštěných kalcích při kyselém čiření ve výši 1,5 až 2,5 %, při alkalickém čiření pak 2,0 - 4 %. (KINCL - 2008)

Kal obsahuje až 99% vody a to velmi ztěžuje manipulaci a nakládání s ním. Nejdůležitějším krokem k jeho následujícímu využití či odstranění je tedy odvodnění, kterého lze docílit různými metodami. Nejlepší ale je, pokud zamezíme vzniku velkého obsahu vody v kalu již v počátcích úpravy. Zde hraje roli správné dávkování koagulantu, koagulace probíhající při ideálním pH, ev. použijeme-li vhodný polymer.

1.1 Charakteristika kalu fyzikální a chemická

Koagulační kaly se skládají především z hydratovaných oxidů Fe^{III} nebo Al^{III} , organických látek a hlinitokřemičitanů odstraněných z vody při koagulaci. Kaly z usazovacích nádrží obsahují 1% až 5% sušiny (10 až 50 g v 1 litru) a jejich BSK_5 kolísá od hodnot 30 do 150 mg l^{-1} . BSK_5 ale není u vodárenských kalů vhodný ukazatel pro určení organického znečištění, protože většina organických látek jsou látky vysokomolekulární a biologicky těžko rozložitelné (např. huminové látky). Hodnoty CHSK jsou tedy podstatně vyšší než hodnoty BSK_5 . Podrobné rozborů hlinitých koagulačních kalů z vybraných vodáren v ČR jsou shrnuty v *tab. 1*. Základními složkami jsou : hliník, železo, křemík, vápník, hořčík. Dále pak zinek, chrom, olovo měď a nikl. Větší koncentrace kovů lze najít v kalech z úpraven vod nacházejících se pod čistírnami odpadních vod, zemědělskými a jinými objekty. Tím lze vysvětlit proč jsou někdy v kalech nečekaně vysoké koncentrace některých kovů, které neodpovídají přírodnímu pozadí (např. Co, Ni, Zn, Cr aj.). (P.PITTER -1990)

Hlavními složkami největší skupiny – koagulačních kalů jsou :

1. Hydratované oxidy hliníku nebo železa, případně manganu pocházející z koagulantů dávkovaných do surové vody. (průměrně 32% R_2O_3 – pro kal z kyselého čiření)
2. Uhličitan vápenatý, nebo hořečnatý z přirozené tvrdosti upravované vody. Při dávkování vápna během úpravy vody je jejich koncentrace vyšší.
3. Nerozpuštěné látky včetně biomasy pocházející ze surové vody.
4. Většina barvotvorných koloidů a převážná část rozpuštěných organických a anorganických látek z upravované vody, které jsou vysráženy a adsorbovány na hydratovaných oxidech koagulantů.
5. Zrna filtračního písku a částice aktivního uhlí, které se do kalů dostávají při regeneraci filtrů.
6. Voda odpovídající svými chemickými a fyzikálními vlastnostmi upravené vodě.
Co do množství tato složka kalu vždy převažuje.

(PARDUS , BENEŠOVÁ - 1980)

Tab. 1.

Chemické složení hlinitých vodárenských kalů.

Průměrné chemické složení vodárenských kalů z let 1972-1980 a 1990-1992
(BENEŠOVÁ, MUTL - 1995)

Lokalita	Milíkov	Radošov	Podolí	Klíčava	Želivka - laguna	Želivka - čerstvý kal
Sušina g/l	22,1	11,5	21,9	58,7 *	35,1	25,6
NL g/l	21,3	11,2	10,8	12,6	24,8	17,5
RL g/l	0,27	0,73	0,15	0,17	1,7	0,97
Nerozp. % v HCL	33,1	23,5	39,5	69,7	26,6	30,9
R ₂ O ₃ %	25,2	31,5	31,45	33,5	30,36	31,23
Al ₂ O ₃ %	21,2	29,2	29,8	30,3	27,6	29,5
Fe ₂ O ₃ %	4,0	3,9	1,65	3,2	2,76	1,73
CaO %	11,0	1,8	1,1	1,2	8,2	5,0
MgO %	5,7	0,7	0,9	0,5	1,5	0,8
CHSK _{Cr} g/l	3,7	2,9	2,9	3,0	2,5	2,9
Ztráta žíh.%	25,9	61,2	61,0	33,0	30,5	32,0
pH	6,8	7,1	6,3	7,7	7,4	6,5

* odkal ze dna čičiče

Pro lepší orientaci v konzistencích kalů v závislosti na koncentraci celkové sušiny slouží následující tabulka.

Tab. 2

konzistence	koncentrace celkové sušiny v %
tekutá	0 - 5
kašovitá	5 - 10
mazlavá	10 - 15
nemazlavá –plastická	15 - 25
rypná - pevná	25 - 40
humusovitá - prachovitá	40 - 80

(BENEŠOVÁ et al. - 2004)

1.2 Toxicita kalu a jeho dopad na vodní ekosystémy

V rozvinutých zemích je s kalem nakládáno jako s odpadem. Je odvodňován a zneškodňován na skládkách, nebo regenerován a znovu využit.

V rozvojových zemích, ale často dochází k jeho vypouštění do povrchových vod.(TEIXEIRA et al. - 2010) Je tedy na místě zamyslet se nad jeho toxicitou a dopady na vodní ekosystémy.

Nejvíce znepokojující je při vypouštění kalu do povrchových vod potenciální toxicita železa a hliníku. Tedy $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ a $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$, látek běžně používaných v úpravách pitné vody jako primární koagulanty ve fázi flokulace a sedimentace. A právě úprava pitné vody je společně s papírenským, textilním (SADRI MOGHADDAM et al. - 2009) a dalším průmyslem jedním z hlavních zdrojů antropogenního znečištění hliníkem v povrchových vodách. (NEVILLE et al. - 1988) Většina studií zabývajících se toxicitou vodárenských kalů je zaměřená především na hlinité kaly. Železité kaly se takovému zájmu neteší, protože u železa nehrozí akutní a chronická toxicita i když je možná. (RANDALL et al. - 1999)

U kalů je nutno sledovat i jejich hygienické vlastnosti a případná zdravotní rizika spojená s jejich odstraněním a při manipulaci s nimi. Současné úvahy jsou zaměřeny zejména na prvoky *Cryptosporidium parvum*. Během úpravy vody je pravděpodobné, že většina oocyst *Cryptosporidia*, které jsou ve vodě přítomny, bude zadržena v různých kalcích (KINCL et al. - 2008). Badenochova zpráva (The Badenoch Report 1990) doporučuje, aby kal, o němž je známo, že je takto kontaminován, byl upravován jako mikrobiologický nebezpečný odpad, což by vážně ovlivnilo odstraňování těchto kalů i možnost jejich použití v zemědělství.

2. Odvodňování vodárenských kalů

Odvodňování kalů je ve vodárenském průmyslu jednou z nejaktuálnějších otázek a jde ruku v ruce s trendem využití kalu jako druhotné suroviny. Např. pro výrobu cementu, cihel aj. (RODRÍGUEZ et al. - 2010) Odvodňování je ale také nezbytným krokem pro snížení nákladů na transport kalu. (YING QI et al. - 2011)

Kaly jsou suspence s vysokým obsahem vody, v rozmezí 99,8 – 98,5%. Pro nakládání s nimi je odvodnění nezbytné. Samotné odvodnění je závislé na celé řadě faktorů jako : kvalita surové vody, způsob úpravy, skladování kalů a pod. Mezi hlavní odvodňovací postupy patří :

- a. Zahušťování - sedimentací nebo flotací
- b. strojní způsoby - prostou filtrací
 - vakuovou filtrací
 - filtrací na filtračních lisech

Prostá filtrace je kvůli velmi špatným filtračním vlastnostem kalu jen velmi těžko využitelná. Využívá se proto tlaková, nebo podtlaková filtrace. Často je také spojena s předúpravou kalu. Ta se provádí různými fyzikálními (ohřev, ultrazvuk, vymrazování) a chemickými (přidávání anorg. a org. aditiv) metodami. Pro určení zda je kal vhodný pro filtrační proces je potřeba stanovit jeho filtrační charakteristiky. Pro posouzení se laboratorně měří filtrační odpor kalového koláče, podle kterého je možno orientačně hodnotit proces filtrace pro danou kalovou suspenzi. Pro

posouzení filtračních vlastností kalu jsou nejčastěji využívány dvě metody SFO a CST. (BENEŠOVÁ et al. - 2004)

2.1 Specifický filtrační odpor (SFO)

Specifický filtrační odpor je definován jako tlaková ztráta, potřebná k vytvoření jednotkového průtoku koláčem, který má jednotkovou hmotnost pevné fáze na jednotku plochy a jednotkovou viskozitu kapaliny. V kalovém koláči se částice na spodní straně deformují působením vnějších sil nejvíce. Deformováním částic se snižuje pórovitost a tím stoupá odpor. Jak kalový koláč postupuje filtraci, zvyšuje se koncentrace sušiny na spodní části a tak dochází k nárůstu odporu.

SFO se stanovuje pomocí zařízení, které umožňuje měřit při konstantním tlakovém spádu v čase (t), objem filtrátu (V).

Specifický filtrační odpor lze spočítat ze vztahu :

$$SFO = \frac{2\Delta P S^2 k}{\eta c}$$

SFO	Specifický filtrační odpor [m/Kg]
P	tlakový spád [N/m ²]
S	plocha [m ²]
k	směrnice přímky pro závislost t/V na V [s/m ³ * 10 ⁶]
η	viskozita [N*s/m ²]
c	hmotnost tuhé fáze [kg/m ³]

(BENEŠOVÁ et al. - 2004)

2.2 Doba kapilárního sání CST (capillary suction time)

Doba kapilárního sání je metoda sloužící k určení specifického filtračního odporu nepřímým způsobem. Její princip spočívá v nahrazení tlakového spádu, který je potřebný k filtraci přepážkou, sací silou vhodného filtračního papíru jež absorbuje filtrát. (VESILIND - 1998, HUISMAN - 1998, CHEN - 1996) Rychlost sorpce je závislá na celé řadě faktorů jako jsou odvodnitelnost kalu, sací síla filtračního papíru a teplota. Kruhová plocha na které se měří i kvalita filtračního papíru jsou standardizovány. S teplotou se mění viskozita filtrátu, proto by se měření měla provádět za konstantní teploty a teplota by vždy měla být uvedena společně s výsledky měření. Norma doporučuje převádět všechny výsledky, které nebyly naměřeny při teplotě 20 °C, na tuto standardní teplotu korekčním faktorem.

Aparatura pro měření CST se skládá z měřicí cely a automatických stopek (obr. 1). Cella je zhotovena z tlustostěnného polymethylakrylátu a má dvě části, podložku na kterou se vkládá filtrační papír a příložnou část. V horní příložné části je kruhová nádobka na vzorek kalu, má tvar válce a standardizované rozměry. Na obvodu kruhu, ve vzdálenosti nutné pro dosažení rovnovážné rychlosti postupu čela kapaliny uvolněného z kalu, jsou umístěny dva kontakty. Tento stav je považován za začátek měření a automatické stopky se zapnou. Třetí kontakt je umístěn radiálně ve vzdálenosti 10mm od dvou předchozích. Spínací zařízení je tvořeno dvěma stabilními elektrickými obvody, z nichž jeden je zapojen jako spínací (počátek měření) a druhý jako rozpojovací (konec měření). Výsledky se vyjadřují buď v sekundách pro kal se stejnou koncentrací nerozpuštěných látek jako CST. Nebo v $\text{m}^3/\text{s}/\text{Kg}$ pro kaly o různých koncentracích nerozpuštěných látek jako CST_s . Tedy jako čas kapilárního sání, vztažený na hmotnostní jednotku koncentrace nerozpuštěných látek. (BENEŠOVÁ, HAVLÍK - 2001, GUAN - 2003, SCHOLZ - 2005, GALE - 1967)



Obr 1. Aparatura CST

Obecně platí, že čím je čas kapilárního sání kratší, tím lepší odvodňovací vlastnosti kal má (D. E. SMILES - 1998). Abychom ale dokázali objektivně posoudit, kdy má kal nejlepší odvodňovací vlastnosti musíme znát do detailu proces při kterém kal vzniká. To nám pomůže odvodit proces, který ovlivňuje odvodňovací vlastnosti kalu pozitivně a který negativně. Faktory, které hrají největší roli jsou dávkování koagulantu a flokulantu, rychlost míchání, pH, kvalita surové vody a teplota. (BENEŠOVÁ et al. - 2004, SAWALHA - 2012)

2.3 Odvodňovací metody a zařízení

Ve vodárenství existuje několik typů zařízení běžně používaných k odvodňování vodárenských kalů. Jejich volba závisí především na vlastnostech vstupujícího kalu a na požadavcích na výsledný produkt. Finanční a energetická náročnost je však neméně důležitá (HAI-PING YUANA - 2011)

Odvodňovací zařízení a principy na kterých fungují si přiblížíme v této kapitole. Jsou to čičiče, filtry a centrifugy. Mohou být použity samostatně anebo na sebe navazovat.

2.3.1 Zahušťování

Zahušťování je proces probíhající v každém typu čičiče, zahušťovací nádrže a usazováku, který koncentruje pevnou složku koloidů pomocí usazování a formování síťové struktury, nebo vrstvy na dně nádrže. Do průtokového kontinuálního zahušťovače vstupuje kal, ten se postupně usazováním koncentruje na dně a tam je nepřetržitě odsáván. Vytěsněná kalová voda naopak stoupá vzhůru a odtéká přes přepadové hrany z nádrže. Základním mechanismem tu je působení gravitace na částice o jiné hustotě než má kapalina, ve které jsou rozptýleny. Základním předpokladem pro úspěch této metody je, že mají částice větší hustotu než kapalina a tak se usazují na dně.

V případě, že mají částice menší hustotu než kapalina, shromažďují se naopak u hladiny a mluvíme o zahušťování flotací.

Rozdíl mezi jednotlivými zařízeními, čířicem, zahušťovací nádrží a usazovákem, nemusí být vždy úplně jednoznačný, protože všechny fungují na principu sedimentace či flotace. Tedy na rozdílu hustot částic a kapaliny. Definice, kterou použijeme je zde založená na tom, kde je shromážděn výsledný zahuštěný produkt. Tedy kde je koncentrováno nejvíce sušiny. U zahušťovače je výsledkem stlačený a zahuštěný kal na dně zařízení. Čířič je tedy zjednodušeně zahušťovací nádrž bez nahromaděné sušiny na dně zařízení (NEWCOMBE, DIXON - 2006)

Je vždy potřeba posoudit, zda má daný kal vhodné vlastnosti k úpravě zahušťováním. Proces zahušťování jde však také možné několika způsoby zefektivnit. Gradient míchání během koagulace má značný vliv na strukturu vloček a tím ovlivňuje rychlost sedimentace či flotace. Je tedy vhodné věnovat míchání značnou pozornost již při vzniku kalu. Obecně platí, že pomalejší míchání vede k lepším odvodňovacím vlastnostem kalu. (BENEŠOVÁ, HAVLÍK - 2006) Další možností urychlení je chemické srážení přidáváním těžší suspenze jako zatěžkávadla, nebo použití organických flokulantů. Všechny tyto metody jsou založeny na principu změny velikosti částic, jejich povrchových vlastností nebo změny jejich měrné hmotnosti. (I. PARDUS, L. BENEŠOVÁ - 1980)

2.3.2 Odstředování kalů (Centrifugace)

Odstředování vodárenských kalů vyžaduje speciální odstředivky navržené přímo pro částice o malé měrné hmotnosti, které se vyskytují u kalů. Hodnoty separační účinnosti a stupně zahuštění pomocí těchto zařízení ale nejsou v porovnání s ostatními metodami příliš vysoké. Pro vodárenské kaly jsou asi nejlepší šnekové odstředivky s horizontálním kuželovým bubnem. Následně pak protiproudé dekantéry. Výsledky z odstředivek nejsou nijak dobré. Hlinité či železité kaly z kyselého čiření odvodněné touto metodou mají stále pouze kolem 10% sušiny. Hodnoty rozpuštěných látek se pohybují okolo 30 mg/l. Spotřeba elektrické energie je naopak enormní 1kwh/kg. Pro centrifugaci jsou ideální kaly s pevnými vločkami (CHIH CHAO WU - 2003). Avšak pro svou jednoduchou automatizaci a nenáročnost

používání se často úpravnám pitné vody navrhuje. (I. PARDUS, L. BENEŠOVÁ - 1980)

2.3.3 Filtrace

Prostá filtrace kalů není možná vzhledem k jejich extrémně špatné filtrovatelnosti. Hydratované oxidy železa nebo hliníku velmi rychle vytvoří těžko propustnou vrstvu kalu a nedodáme-li další energii filtrace ustává. Řešením tohoto problému je podtlaková a tlaková filtrace, která je společně s použitím organických polymerů naprosto esenciální pro úpravu kalů filtrací.

Filtrační vlastnosti kalu se vyjadřují pomocí SFO tedy specifického filtračního odporu, nebo také pomocí CST - doby kapilárního sání.

Při stlačení částic dojde ke změně specifického odporu, který se stává funkcí tlaku. V kalovém koláči se stlačitelnou suspenzí jsou částice deformovány vnějšími silami. Částice na povrchu koláče méně a ty na dně nejvíce, neboť přenášejí maximální silový gradient. Deformací částic se sníží pórovitost a stoupne specifický odpor. Nejvíce stlačené oblasti spotřebují největší část tlakového spádu, tím pádem budou ještě více stlačeny. Kvalitativním předpokladem této teorie je, že obsah pevných látek v koláči se postupně zvětšuje.

Filtrační koláče z vodárenských kalů jsou většinou dobře stlačitelné, proto jsou hodnoty SFO jen přibližným kritériem filtrovatelnosti vodárenských kalů. (I. PARDUS, L. BENEŠOVÁ - 1980)

3. Úprava kalu

Před odvodňováním kalu je výhodného nejprve zlepšit jeho odvodňovací vlastnosti. Cílem úpravy je vždy spojení menších částic do větších relativně pevných vločkovitých agregátů. Díky tomu částice kalu mnohem lépe sedimentují a zlepší se i jejich filtrační vlastnosti.

Způsoby úpravy můžeme rozdělit do dvou skupin a to na fyzikální a chemické.

3.1 Fyzikální úprava kalu před odvodňováním

Asi jedinou opravdu používanou fyzikální metodou je vymrazování kalu. Tímto způsobem se zmenšuje objem kalu a zlepšuje se jeho filtrovatelnost (TUAN, SILLANPÄÄ - 2010). Při vymrazování dochází k úplnému a pomalému zmrazení kalu. Proces je ireversibilní. Nejprve vznikají krystaly čistého ledu, které se zvětšují a spojují do mřížek. Ty obalí vločky kalu a ten je tak dehydratován. Zmrazování působí velkými tlaky na částice a ty jsou tak spojovány ve větší agregáty. Všechny menší částice kalu se tedy spojí do větších. Při následném tání se uvolňují částice o mnohem větší měrné hmotnosti než měly částice před zmrazováním. Hodnoty specifického měrného odporu se u hlinitých kalů snižují asi o 5 řádů, u kalů železitých pak přibližně o 4 řády. Pro snížení energetické náročnosti zmrazování kalu je zařízení na zmrazování vybaveno výměníkem tepla, který pracuje na principu výměny tepla mezi zamrazujícím a tajícím kalem. (I. PARDUS, L. BENEŠOVÁ - 1980)

3.2 Chemická úprava kalu před odvodňováním

Jediným anorganickým aditivem, které se vyplatí používat je hydrát vápenatý. Dávkuje se většinou ve formě vápenatého mléka o koncentraci 5-10%. Specifický filtrační odpor je jeho přidáním možné snížit až o 3 řády. (I. PARDUS, L. BENEŠOVÁ - 1980)

Z organických aditiv se nejčastěji využívají polymery. Jejich použití je v tuto chvíli nejperspektivnější metodou v úpravě kalů (ZHAO, BACHE - 2001), proto jim věnujeme celou následující podkapitulu

3.2.1 Úprava kalu použitím polymerů

Vlastnosti kalu jsou velmi závislé na použitých aditivech při úpravě pitné vody. Především na množství použitého anorganických koagulantu. V posledních letech je na vzestupu technologie regenerace anorganických koagulantů, to může být zásadním krokem pro snížení objemu produkovaného kalu a má samozřejmě i vliv na snížení nákladů na úpravu pitné vody.

Určitý stupeň zhuštění kalu je obvykle vyžadován pro snížení nákladů na jeho transport. Různé metody pro kaly z úpraven pitné vody jsme si shrnuli v předešlé kapitole. Při zhušťování kalů se používá nejvíce polyelektrolytů ze všech oblastí vodního hospodářství.

Polymery se využívají pro silné zhuštění vloček což vede k rychlejšímu usazování kalu a také k produkci čirého supernatantu (roztoku nad hladinou kalu). Tato voda může být následně recyklována. Polymery mohou také zlepšit odvodňovací potenciál při filtraci a odstředění. Obvykle se při odstředění používá 1,5 - 3 kg polymeru na jednu tunu výsledného produktu v podobě odvodněného kalu. (CAMPBELL - 1989, WANG - 2010)

Obecně pro nakládání s kaly poskytují ty nejlepší výsledky polymery s nízkou nebo střední nábojovou hustotou a vysokou molekulovou vahou, jako kationaktivní nebo anionaktivní polyakrylamidy s tím, že jejich náboj závisí na původu kalu. Pro kaly z úpraven pitné vody kde je vysoký obsah hliníku tedy využíváme kationaktivní polymery.

Částice kalu mají v zásadě kladný povrchový náboj, bylo by tedy vhodné použití aniontových polymerů, přesto jsou ale využívány i neutrální polymery jako polyakrylamid.

Hlinitý kal v typickém gravitačním filtru pracujícím s denní dávkou 25 kg m²/den by měl 1.5 - 2% pevných látek v odtoku bez použití polymeru. S použitím aniontového polyakrylamidu je pevných látek v odtoku 3-4%, tedy dvojnásobek. Jen pro srovnání, aktivovaný kal z čistírny odpadních vod by měl negativní povrchový náboj, takže potom bychom nejlepšími výsledky dosáhli s kationaktivním polymerem. V poslední době je tomuto tématu věnována velká pozornost.

Míchání a čerpání kalu může ztížit jeho následné odvodňování kvůli jeho vysoké citlivosti ke smyku. (GLOVER et al. - 2003) Při střední nábojové hustotě, je na hliníkový kal použit aniontový polyakrylamid o vysoké molární hmotnosti. Míra odvodnění pak záleží na smykovém napětí a času míchání. Při delším míchání a vysokém smykovém napětí je potřeba použít vyšší dávku polymeru kvůli snížené agregaci kalových částic. Vyšší dávka polymeru je pak potřeba právě pro opětovnou agregaci částic.

Současným trendem je syntéza kationtových polyakrylamidů s vysokou molární hmotností a s rozvětveným řetězcem. Takový polymer je mnohem méně deformovatelný a nemůže se rozprostřít po povrchu částic, takže jeho náboj nemůže být částicemi neutralizován. Část náboje tak zůstane pro flokulaci a re-flokulaci, což dává polymeru jedinečné odvodňovací vlastnosti.

Při zpracování kalu dochází k jeho masivnímu shlukování, to je zpočátku možné přerušit sekvenčním stříhem. Nakonec je dosaženo rovnováhy a struktura vloček dosáhne stabilního stavu. S použitím polymeru s rozvětveným řetězcem jsou vločky až o 30% větší než při použití polymeru s lineárním řetězcem. Snížení velikosti při daném smyku je cca 10 procentní místo více než 90 procentního. Pak může nastat re-flokulace při které dochází ke vzniku velmi stabilních vloček. (YUKSELER - 2007)

Další výhodou těchto materiálů je, že předávkování nezpůsobí destabilizaci kalu, protože navázaný polymer na povrchu částice nemůže obsadit všechna vazebná místa. Tím je dosaženo zvýšení výsledného množství odvodněného kalu, vyššího obsahu pevného podílu v kalovém koláči a čistší odpadní voda z centrifugace. (NEWCOMBE, DIXON - 2006)

Polymery s rozvětveným řetězcem se ukázaly být nejúčinnější při odvodňování kalů pomocí centrifugace, kdy vzniká koláč o vysokém obsahu pevného podílu. Což nabízí opravdu velké snížení nákladů. Dále se používají při odvodňování pomocí pásových lisů a při sedimentaci.

Vliv užití polymerů pro zlepšení odvodnitelnosti kalů je uveden v tab. č. 3

Tab č. 3

Úpravna vody	Kal hlinitý					
	CST nativní kal	SFO nativní kal	CST upravený kal P 2935	SFO upravený kal P2935	CST upravený kal Magna	SFO upravený kal Magna
Želivka	2,2	10,26	0,22	5,2	0,25	5,6
Milíkov	1,95	9,32	0,17	4,89	0,21	5,1
Kutná Hora	2,04	11,65	0,15	4,9	0,22	5,4
Mariánské Lázně	2,6	14,82	0,2	5,13	0,24	6,2
	Kal železitý					
Příbram - Hatě	1,55	11,02	0,82	6,35	0,75	6
Praha - Podolí	1,96	12,58	0,5	3,28	0,39	3,15

(Zdroj : BENEŠOVÁ,L., MUTL S - 1995)

P 2935 je anionogenní polyacrylamid - Praestol 2935. Magna je anionogenní flokulant Magnafloc 336

4. Metody odstraňování kalu a nakládání s ním

Celosvětová produkce pitné vody neustále roste a s ní i produkce kalu. Při nakládání s kalem, případně při jeho odstraňování musíme hledat takové řešení, které bude šetrné k životnímu prostředí, energeticky úsporné a navíc ekonomické (NORTHCOTT et al. - 2005.). Řešení splňující všechny tyto požadavky zatím nebylo nalezeno a nakládání s kalem je tak celosvětovým problémem.

Původně používanou metodou nakládání s kalem bylo zakládání kalových lagun a polí. Míst kam se kal odváděl, voda se postupně odpařovala a v něm zůstávala pevná složka kalu. Někdy byl kal také vypouštěn do toků. Tyto postupy však nepředstavují konečné řešení a proto jsou dnes využívány jen minimálně. Často v nouzových případech.

Zlepšení technologie odvodňování kalu použitím různých metod umožnilo nakládat s kalem novým způsobem. Zahuštěný kal může být skládkován, zplynován nebo spalován. Spalování kalu je ale relativně nákladné. Výhřevnost kalu je velmi malá a navíc při teplotách běžně používaných ve spalovnách (v rozmezí 600-800 °C) uniká do ovzduší velké množství škodlivin. Skládkování je zase problematické kvůli záboru půdy. Mnoho kalů také obsahuje velké množství sloučenin hliníku a železa, což představuje potenciální nebezpečí pro podzemní a povrchové vody. (BENEŠOVÁ et al. - 2004)

4.2 Využití kalu jako druhotné suroviny

4.2.1 Reaktivace vodárenských kalů

Proces reaktivace kalů je založen na dávkování minerální kyseliny nebo roztoku koagulantu k suspenzi kalu. Tím dochází k částečnému rozpouštění hydratovaného oxidu nebo k adsorpci nezreagovaných iontů hliníku případně železa na vzniklém hydroxidu. Takto upravená suspenze obsahuje kladně nabitě ionty a lze jí znovu použít jako koagulant.

Výhodami postupu je podstatné snížení objemu produkovaného kalu. A samozřejmě zisk velmi reaktivního koagulantu, který je dokonce co se vlastností týče lepší, než komerční síran hlinitý. Snížení hodnoty CHSK na normu pro pitné vody je při použití regenerátu dosaženo nižšími dávkami než při použití komerčních koagulantů.

Mezi nevýhody však patří velká spotřeba kyseliny sírové a znečištění regenerátu organickými látkami a těžkými kovy. Při regeneraci je nutné dosáhnout pH okolo 2 a při takto nízkém pH se do regenerátu snadněji dostávají zvýšené dávky organických látek a těžkých kovů.

Tato metoda byla zkoušena v poloprovozu, ale nikdy nebyla uvedena do praxe a to hned z několika důvodů. Provozovatelé úpraven nebyli nuceni akutně řešit problémy s odstraněním kalu a navíc odmítali novou technologii. Protože se jednalo o další chemický proces v úpravně s tím, že regenerát nejde pro jeho znečištění ihned po regeneraci využít. Znečištění regenerátu je totiž další z překážek použití tohoto postupu. (*BENEŠOVÁ et al. - 2004*)

Regenerace kalu je určitě zajímavou a relativně perspektivní metodou nakládání s kalem. Má však ještě několik nedostatků, které je potřeba vyřešit dříve, než začne být využívána v praxi.

4.2.2 Odstraňování fosforu z biologicky vyčištěných odpadních vod

Fosfor je jedna ze základních živin nezbytných pro život. Je-li ale v nadbytku, dochází k eutrofizaci povrchových vod a stává se nežádoucí. Proto je nutné kontrolovat koncentrace fosforu ve vodách vypouštěných z čističek odpadních vod.

Regenerát z vodárenského kalu lze použít pro vysrážení fosforu na málo rozpustný fosforečnan vápenatý, hlinitý nebo železitý. (*BENEŠOVÁ et al. 2004*)

4.2.3 Zemědělské využití

Jednou z možností zneškodnění kalu je jeho přímá aplikace do půdy. Tato metoda samozřejmě podléhá přísné kontrole, aby nebylo ohroženo zdraví obyvatel a půdní fond. Na PŘF UK bylo prováděno několik pokusů, jejichž cílem bylo ohodnotit dopady, které má aplikace kalu do půdy. Jak na vlastnosti půdy samotné, tak na rostliny v ní pěstované.

Hodnota pH se ukázala jako velmi důležitý faktor co se týká obsahu kovů v plodinách. Čím bylo pH nižší tím více kovů bylo kumulováno v plodinách. Samozřejmě záleží na vlastnostech kalu a na poměru kalu a půdy v substrátu, ve kterém byly pokusné plodiny pěstovány.

Co se týká růstu a výživy rostlin, nemá na ně kal nijak velký vliv.

Další možností, kam aplikovat kal jsou haldy a výsyvky po těžbách. Kal obsahuje mnoho drobných částic o velikostech $<0,01$ mm. Díky nim se zlepšuje na výsyvkách a haldách půdní struktura. Půda tak například lépe zadrží vodu a díky tomu v ní mohou rekultivační rostliny lépe růst. (*BENEŠOVÁ et al. - 2004, GREGORY - 1986*)

Aplikace vodárenských kalů do půd je jistě perspektivní metodou do budoucna. V případě pohlídání optimální hodnoty pH (cca kolem 6) a koncentrací těžkých kovů by neměla představovat pro krajinu vážný problém.

Závěr

Cílem této práce bylo provést podrobnou literární rešerši, týkající se možnosti odvodnění vodárenských kalů. Dále bylo nutno kriticky zhodnotit metodu CST (capillary suction time), která je používána pro měření filtračních vlastností kalů. Z literární rešerše vyplývá, že metoda CST je metodou jednoduchou, rychlou a mobilní.

Práce je zaměřena i na postupy úpravy kalů a možnosti jeho využití. Z rešerše však jasně vyplývá, že otázka odvodnění kalů je pro další nakládání s nimi klíčová. Z rešerše rovněž plyne, že podrobný výzkum této problematiky byl proveden i v oblasti nakládání s kaly čistírenskými. Problematika vodárenských kalů je stále podceňována, přesto, že neškodné odstranění kalů, produkovaných úpravárenskými technologiemi je proces obtížný a nákladný. Jak se zvyšují ceny spojené s úpravou vody, tak ještě výše porostou náklady potřebné k čištění odpadních vod a k odstranění vodárenských kalů.

Práce je základem pro práci diplomovou, ve které bude metoda CST používána jako základní hodnotící metoda pro stanovení odvodnitelnosti kalů. Kaly budou upravovány vybranými polykoagulanty syntetickými i přírodními, a bude vyhodnocován jejich vliv na odvodnitelnost kalu. Zkoumán bude i vliv míchání, a dávek polymerů. Výzkum proběhne jednak v laboratoři, jednak v provozu ve vybrané úpravně vody.

Literatura

Benešová L., Havlík J., (2006) Vliv míchání na filtrační vlastnosti vznikajících vodárenských kalů, Vodní hospodářství 9, 266-268

Benešová L., Runštuk J., Tonika J., (2004) Nakládání s vodárenskými kaly a trendy jeho využití v budoucích letech.

Benešová, L., Havlík, J. (2001): Vlastnosti vodárenských kalů ve vztahu k technologii úpravy vody, sborník konference Pitná voda (2001), Tábor 2001, 121-127

Benešová, L., Mutl S. (1995) : Výzkum chemicko-fyzikálních vlastností vodárenských kalů , Výzkumná zpráva Hydroprojekt –Praha.

Campbell, H.W., Crescuolo P.J.(1989) : Control of polymer for sludge conditioning: a demonstrativ study, Water Sci. Technol. 21, 1309-1317

Chen, W. G. – Lin, W. – Lee, J. D. (1996): Capillary suction time (CST) as a measure of sludge dewaterability. Water Science and Technology, 34, No 3–4, pp. 443–448.

Chih Chao Wu, Jerry J.Wu, Ruey Yi Huang (2003) Floc strength and dewatering efficiency of alum sludge. Advances in Environmental Research 7 (2003) 617–621

EVROPSKÁ NORMA 14701-2 (2006) : Charakterizace kalů - Filtrační vlastnosti - Část 2: Stanovení specifického filtračního odporu - Characterization of sludges - Filtration properties - Part 2: Determination of the specific resistance to filtration

G. Newcombe, D. Dixon. (2006). Interface Science in Drinking Water Treatment: Theory and applications, Academic Press, 9. 12. 2006

Gregory J. Bungbee, Charles R. Frink (1986) Alum sludge as a Soil Amendment: Effects on Soil Properties and Plant Growth. The Connecticut agricultural, January 14 1986

Guan, J. – Amal, R. – Waite, T. D (2003) Effect of floc size and structure on biosolids capillary suction time. Water Sci Technol. 47 (2003), No. 12, pp. 255–260.

Hai-ping Yuan, Xiao-bo Cheng, Shan-ping Chen, Nan-wen Zhu, Zhen-ying Zhou (2011) : New sludgemethod to improve dewaterability of waste activated sludge. Bioresource technology. 02/2011; 102(10):5659-64.

Huisman, M. – Kesteren, W. G. M. van (1998): Consolidation theory applied to the capillary suction time (CST) apparatus. Water Science and Technology, 37, No 6–7, pp. 117–124.

Kathy A. Northcott, Ian Snape, Peter J. Scales, GeoffW. Stevens (2005) Dewatering behaviour of water treatment sludges associated with contaminated site remediation in Antarctica. Chemical Engineering Science July 2005

Kyncl, M., Diner, V., Vidlář, J (2008) Využití, zpracování a zneškodnění vodárenských kalů, APROCHEM 2008 – Odpadové fórum 2008 16. -18. 4. 2008, s. 3131- 3137

Moghaddam S. Sadri, M.R. Alavi Moghaddam, Arami. M. (2009) Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water

Neville C.M., LaZerte B.D.,Ralston J.G., (1988) Scientific criteria document for development of provincial water quality guidelines: aluminium, Ont. Min. Environ., Toronto

Pardus I. , Benešová L. (1980) Zahušťování a odvodňování vodárenských kalů.

Payer, H (1992) Sustainable Development. Aufrisse, No. 1 / 1992

Pitter P (1990) Hydrochemie.str. 547-548 (1990)

Randall S., Harper D., Brierley B. (1999) Ecological and ecophysiological impacts of ferric dosing in reservoirs. Hydrobiologia 395/396, 355-364

Rodríguez N. Husillos, Ramírez S. Martínez , Varela .T. Blanco, M. Guillem , J. Puig , E. Larrotcha , J. Flores. (2010)Re-use of drinking water treatment plant (DWTP) sludge: Characterization and technological behaviour of cement mortars with atomized sludge additions. Cement and Concrete Research 40 (2010) 778–786

Sawalha O., Scholz M.. (2012) : Impact of temperature on sludge dewatering properties Assessed by the capillary suction time. *Industrial and Engr. Chem. Res.* 51, 2782-2788

Scholz, M. (2005): Reviw of recent trends in capillary suction time dewaterability testing research, . *Industrial and Engr. Chem. Res.* 44, 8157-8163

Sharna M. Glover, Yao-de Yan, Graeme J. Jameson, Simon Biggs (2003) Dewatering properties of dual-polymer-flocculated systems. *International journal of mineral processing* - April 2003

Smiles D. E. (1998) Water flow in filter paper and capillary suction time. *Chemical Engineering Science*, Vol. 53, No. 12, pp. 2211 - 2218, 1998

Suess, E. M, J. Huismans, J. W (1993) Management of Hazardous Waste. Policy Guidelines and Code of Practice ; Copenhagen, WHO, 1993.

Teixeira S.R., Santos G.T.A. , Souza A.E., Alessio P., Souza S.A., Souza N.R. (2010) . The effect of incorporation of a Brazilian water treatment plant sludge on the properties of ceramic materials. *Applied Clay Science* 2010

Tuan Pham-Anh, Sillanpää M. (2010) Effect of freeze/thaw conditions, polyelectrolyte addition, and sludge loading on sludge electro-dewatering process. *Chemical Engineering Journal* 164 (2010) 85–91

Vesilind, P. A. (1998): Capillary suction time as a fundamental measure of sludge dewaterability. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 60 (1988), pp. 215–224.

Wang, Y.L., Dentel S. K. (2010): The effect of hogspeed mixing and polymer dosing rates on the geometric and rheological characteristics of condition anaerobic digested sludge, *Water Res.* 44 6041-6052

Ying Qi , Khagendra B. Thapa¹, Andrew F.A. Hoadley (2011) Application of filtration aids for improving sludge dewatering properties –A review. *Chemical Engineering Journal* - april 2011

Yukseler H., Tosun I., Yetis U., (2007): A new approach in assessing slurry filtrability, *J. Membr. Sci.*, 303, 72-79

Zhao Y.Q. , Bache D.H.(2001) Conditioning of alum sludge with polymer and gypsum. *Colloids and Surfaces* May 20