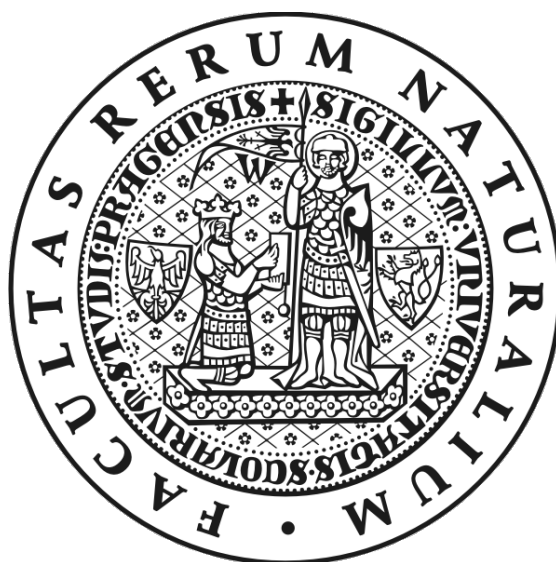


Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí



Zhodnocení odvodnitelnosti vodárenských kalů metodou CST

Evaluation of waterworks sludge dewatering with CST method

Bc. Michal Svěrák

Vedoucí: Ing. Libuše Benešová, CSc.

srpen 2014

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval/a samostatně s využitím uvedené literatury a informací, na něž odkazuji. Svoluji k jejímu zapůjčení s tím, že veškeré (i přejaté) informace budou řádně citovány. Rovněž prohlašuji, že předložená diplomová práce je totožná s elektronickou verzí vloženou do SIS.

V Praze, 14.8.2014

Michal Svěrák

Děkuji své vedoucí ing. Benešové za vedení práce a za výborné zázemí v laboratořích UŽP. Stejně tak děkuji úpravnám pitné vody Želivka a Kozičín za jejich spolupráci. Děkuji firmě Sokoflok, za poskytnuté vzorky a konzultace. A v neposlední řadě děkuji své rodině za jejich podporu a trpělivost.

OBSAH

1	Úvod	6
1.1	Cíle práce	7
2	Charakteristika a vznik vodárenského kalu	8
2.1	Chemické složení a fyzikální vlastnosti kalu	9
3	Odvodňování kalů	12
3.1	Role vody v odvodňování kalu	12
3.2	Vliv procesu úpravy vody na odvodňovací vlastnosti vodárenského kalu	13
3.2.1	Tvorba suspenze během úpravy pitné vody	13
3.3	Metody hodnocení odvodnitelnosti kalu	15
3.3.1	Specifický filtrační odpor – SFO	15
3.3.2	Doba kapilárního sání CST (Capillary Suction Time)	16
3.4	Úprava kalu před odvodňováním	18
3.4.1	Zahušťování kalu	18
3.4.2	Úprava kalu vymrazováním	19
3.4.3	Úprava kalu polymery	19
3.5	Metody odvodňování kalu	21
3.5.1	Přirozené odvodňování kalu	21
3.5.2	Strojní odvodnění kalu	21
3.5.2.1	Filtrace	22
3.5.2.2	Kalolis	22
3.5.2.3	Odstředivka	23
4	Materiál a metodika	24
4.1	Odběr a skladování kalu	24
4.2	Polymery použité na úpravu kalů	24
4.3	Úprava kalu polymery	26
4.4	Měření CST	26
4.5	Měření obsahu sušiny v kalu	28
4.6	CST kalů vystavených vysokému smykovému tření	29
5	Výsledky	30
5.1	Typy kalu	30
5.2	Odvodnitelnost kalů upravených polykoagulanty	31
5.2.1	Kal Želivka 1	31
5.2.2	Kal Želivka 2	34
5.2.3	Kal Kozičín 1	36
5.2.4	Kal Kozičín 2	38
5.3	CST kalů vystavených vysokému smykovému tření	40
6	Diskuze	42
7	Závěr	45
8	Literatura	47
9	Přílohy	52

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá hodnocením odvodnitelnosti vodárenských kalů metodou CST. CST (capillary suction time) neboli 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. Výsledky jsou vyjadřovány v čase, za jaký filtrát urazí filtračním papírem definovanou dráhu. Čím je čas CST kratší, tím je kal lépe filtrovatelný.

Metoda CST byla kriticky zhodnocena a ukázala se jako ideální pro výběr vhodného polymeru k úpravě kalu před odvodněním a k určení jeho optimální dávky.

Byla provedena měření na kalech získaných od úpraven pitné vody Želivka a Kozičín. Na obou kalech byly otestovány polymery firmy Sokoflok a dále produkty Magnafloc a Praestol. Pro každý z kalů byly určeny nejvhodnější polymery. Pro kal Želivka to byl produkt Sokoflok 104, pro kal Želivka 2 Sokoflok 55CN, pro kal Kozičín 1 Magnafloc a pro kal Kozičín 2 Sokoflok 55CN.

Dále se práce zabývala citlivostí kalu ke smykovému tření. Havlík (2003) a Bache a kol. (2003) uvádí, že je kal velmi citlivý vůči smykovému tření, které vede k rozpadu agregátů

a k celkovému zhoršení filtrovatelnosti. Kaly upravené pomocí polymerů byly vystaveny vysokému smykovému tření a i přes to, že došlo ke znatelnému rozbití agregátů, se u většiny vzorků naopak filtrovatelnost zlepšila. Lze tedy konstatovat, že vysoké smykové tření sice vede k rozbití agregátů kalu, avšak neznamená to automaticky zhoršení filtrovatelnosti. Bylo by však zapotřebí zkoumat tento problém více do hloubky, aby mohly být učiněny jasnější závěry.

ABSTRACT

Main subject of the diploma thesis is an evaluation of waterworks sludge dewatering using the CST method. The CST or capillary suction time is method developed to evaluate specific resistance to filtration in an indirect way. In principle it is based on the use of filtration paper to measure willingness of sludge to release water or its filterability. Results are measured as time needed for the water to overcome a defined trajectory and expressed in seconds. The shorter the CST time the more filterable is the sludge sample.

The CST method has been critically evaluated and it was assessed as a great method for selecting the ideal polymer used for the sludge dewatering and for defining its optimal dose.

Measurements have been made on sludge from two waterworks plants Želivka and Kozičín. Polymer products from company Sokoflok and products Praestol and Magnafloc have been tested on both of them. The best polymers for dewatering have been selected. It was Sokoflok 104 for sludge Želivka 1, 55CN for sludge Želivka 2, Magnafloc for sludge Kozičín 1 and 55CN for sludge Kozičín 2.

Second subject of the thesis was to evaluate a sludge sensibility to the shear rate. Havlík (2003) and Bache et al.(2003) are describing sludge as a substance very sensitive to higher shear rate which causes that the aggregates break up and the filterability is reduced. Sludge conditioned with polymer and exposed to higher shear rate contained some amount of broken up aggregates, but as the CST measuring showed the conditioned sludge filterability was not affected in all cases. With some samples the filterability was even better than before applying the high shear rate. It can be said that even though high shear rate leads to aggregate break up it doesn't automatically mean that the sludge filterability is reduced, but to ascertain that further research is needed.

1 Úvod

Pro udržení zdravého a kvalitního životního prostředí je velmi důležité to, jak nakládáme s odpady. Proto se neustále zvyšují nároky na kvalitu a čistotu všech průmyslových odvětví. Vodárenství, produkující pitnou vodu pro naši společnost, je jedním z nich.

Při úpravě pitné vody vzniká jako odpadní látka kal, odpad o velkém objemu tvořený převážně vodou. Voda tvoří až 98 % kalu, avšak zbylá procenta odpadních látek jsou jen velmi těžce oddělitelná. Právě proto je kal potřeba upravit předtím, než je zneškodněn či znovu využit.

Kal není problematický jen pokud jde o ochranu životního prostředí, ale také svými náklady na transport ke zneškodnění mimo úpravnu pitné vody. Ty jsou pro úpravnu jedněmi z nejvyšších nákladů vůbec. Díky tomu je ze strany úpraven velký zájem o optimální řešení nakládání s kalem.

Odvodňování kalů je proces, při kterém odstraníme pevnou složku kalu od kapalné. Je k tomu využíváno mnoho metod, jejichž výběr závisí na konkrétní úpravně. Kal je možno vypustit do ČOV a jeho úpravu tak přenechat čistírně. Jinou metodou je čerpání kalu do kalových lagun, kde se zahustí a následně je odvodňován na kalolisech či odstředivkách. Pravděpodobně nejperspektivnější metodou je však užití polymerů pro předúpravu kalu. Velmi se tak zefektivní odvodnění kalu a to zjednodušuje nakládání s ním.

Výzkum, jehož výsledkem je tato diplomová práce, se zaměřil právě na užití polymerů a hodnotil pomocí metody CST (metody měření doby kapilárního sání) jejich efektivitu při odvodňování kalu.

1.1 Cíle práce

Cílem diplomové práce je zhodnotit metodou CST odvodnitelnost vodárenských kalů.

Mezi dílčí cíle práce patří:

1. Kriticky zhodnotit metodu CST a její vhodnost k měření odvodnitelnosti vodárenského kalu.
2. Zhodnotit kvalitu vybraných polykoagulantů určených k úpravě vodárenských kalů a posoudit jejich vliv na odvodnitelnost kalu.
3. Zhodnotit vliv smykového tření na filtrovatelnost kalu.

2 Charakteristika a vznik vodárenského kalu

Kal je suspenze anorganických anebo organických látek ve vodě, která vzniká jako odpad při různých technologiích čištění odpadních vod anebo při úpravě vody na pitnou. Mezi kaly se počítají i dnové sedimenty (Pitter, 1990).

Jiní autoři (Payer, 1992; Suess a Huisman, 1993) definují kal jako fluidní směs dvou a více látek. Nejméně jedna z nich musí být ve skupenství kapalném a vytvářet souvislou kapalnou fázi a zároveň nejméně jedna musí být ve skupenství pevném a být dispergována v přítomné souvislé kapalně fázi.

Vodárenský kal vzniká při úpravě pitné vody v podstatě ve dvou krocích. Prvním je destabilizace znečišťujících příměsí za pomoci destabilizačního činidla a jejich agregace v oddělitelné agregáty, následně potom filtrace a oddělení agregátů od upravené vody. K destabilizaci se používají destabilizační činidla, kterými jsou buď hlinité, nebo železité soli. Agregace, pokud proběhla správně destabilizace, je ovlivněna především hydrodynamickými podmínkami (Pivokonský a kol., 2011). Oddělení agregátů od upravené vody pak probíhá dle dané technologie úpravy. Může se jednat o filtraci na pískových filtrech jako je tomu třeba na úpravě pitné vody Želivka, nebo lze použít flotaci či sedimentaci. Kalová sušina obsahuje převážně látky minerálního původu, písčité a hlinité, a v menších koncentracích také organické látky, např. huminové látky, řasy a zbytky organismů. Kal obsahuje znečišťující příměsí odseparované z upravované vody a vodu z praní filtrů. Při jednostupňové separaci suspenze odpadá většina sušiny (samozřejmě v závislosti na účinnosti separace) v práci vodě při regeneraci filtračního media. Koncentrace sušiny v kalových vodách je při praní zrnitých filtračních materiálů průměrně 0,02 %. Ve dvoustupňových procesech se při prvním stupni separace, t.j. v usazovacích nádržích, nebo v čiřičích, odstraní 70 - 90 % suspenzí, zbývající množství je odstraněno při následném praní filtrů. Koncentrace kalů vypouštěných z kalových prostorů separačního zařízení závisí na technice a způsobu odpouštění a také na konstrukci

zařízení. Lze však počítat s průměrnou celoroční koncentrací sušiny v odpouštěných kalech při kyselém čiření ve výši 1,5 až 2,5 %, při alkalickém čiření pak 2,0 - 4 % (Kyncl, 2008).

2.1 Chemické složení a fyzikální vlastnosti kalu

Vodárenské kaly jsou nehnídné, neboť většina organických látek v nich obsažených je vysokomolekulárních a tedy obtížně biologicky rozložitelných. CHSK je podstatně vyšší než BSK₅ (Pitter, 1990). Mají červenou až okrovou barvu a při nižší koncentraci nerozpuštěných látek jsou v nich patrné vločky. Koncentrace rozpuštěných látek u kalů z kyselého čiření je mezi 60 a 120 mg.l⁻¹, u kalů z alkalického čiření přibližně v rozmezí od 100 do 450 mg/l. Konzistence je závislá na obsahu nerozpuštěných látek (Veltrubská, 1997; Pardus, 1976). Konzistence jsou shrnuty v tab. 2. Koagulační kaly se skládají převážně z hydratovaných oxidů železa Fe^{III}, nebo hliníku Al^{III}, hlinitokřemičitanů odstraněných z vody a organických látek. Podrobné rozborů hlinitých koagulačních kalů z vybraných úpraven pitné vody v ČR jsou shrnuty v tab. 1. Základními složkami jsou: hliník, křemík, železo, vápník a hořčík. Dále pak zinek, chrom, olovo, nikl a měď. Vyšší koncentrace kovů lze očekávat v kalech z úpraven vod nacházejících se pod čistírnami odpadních vod anebo zemědělskými objekty. Často jsou v kalech relativně vysoké koncentrace některých kovů, které neodpovídají přírodnímu složení upravované vody (např. Co, Ni, Zn, Cr aj.) (Pitter, 1990).

Hlavními složkami koagulačních kalů jsou:

1. Hydratované oxidy hliníku nebo železa v závislosti na typu použitého destabilizačního činidla. Těžké kovy se vyskytují v malých koncentracích a oproti kovům z koagulantů jsou málo významné.
2. Uhličitan vápenatý nebo hořečnatý z přirozené tvrdosti upravované vody a z dávkování během úpravy vody.
3. Nerozpuštěné látky pocházející ze surové vody. Jsou to převážně huminové látky, ligninsulfonové látky, bakterie a viry.
4. Barvotvorné koloidy a většina rozpuštěných organických a anorganických látek ze surové vody, jež jsou vysráženy a adsorbovány na hydratovaných oxidech koagulantu.
5. Drobná zrna filtračního písku a aktivního uhlí, které se do kalu dostávají během praní filtrů.
6. Voda o stejném chemickém složení jako má voda upravená. Tato složka kalu převažuje a tvoří kolem 95 % objemu kalu.

(Pardus, Benešová, 1980).

Tab. č. 1 Konzistence kalu v závislosti na obsahu sušiny

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

Zdroj: (Benešová a kol., 2004)

Tab. č. 2 Průměrné chemické složení vodárenských kalů z let 1972-1980 a 1990-1992

Lokalita	Milíkov	Radošov	Podolí	Klíčava	Želivka - laguna	Želivka - čerstvý kal
Sušina g.l ⁻¹	22,1	11,5	21,9	58,7 *	35,1	25,6
NL g.l ⁻¹	21,3	11,2	10,8	12,6	24,8	17,5
RL g.l ⁻¹	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 ⁻¹	3,7	2,9	2,9	3,0	2,5	2,9
Ztráta žih.%	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 čiríče

(Zdroj: Benešová, Mutl,1995)

3 Odvodňování kalů

Odvodňování kalu je pro úpravny pitné vody velmi aktuální otázkou, neboť bez něj se s kalem, díky jeho velkému objemu, velmi těžko nakládá. Odvodňováním kalu se zabývalo mnoho autorů a byly vyvinuty vhodné metody k jeho ohodnocení jako např. námi použitá metoda CST, tedy metoda měření doby kapilárního sání.

Samotné odvodnění se pak skládá z několika kroků. Nejprve je nutné kal homogenizovat ve vyrovnávací nádrži na definované hodnoty sušiny a pH jak vyžaduje zvolená metoda úpravy. Následně je dávkován polykoagulant pro zlepšení vlastností kalu a až jako poslední krok je kal, za pomoci zařízení jako je například odstředivka, odvodněn. Výsledným výstupem je zahuštěný kal a kalová voda.

3.1 Role vody v odvodňování kalu

Voda tvoří až 98% objemu kalu a je tak nejvýznamnějším faktorem při jeho odvodňování. Vodou v kalu se zabýval Vesilind (1994) a rozdělil ji do několika kategorií. Dříve byla voda v kalu dělena pouze na volnou a vázanou. Autor rozdělil kategorii vody vázané na vodu intersticiální, tedy vázanou uvnitř kalových vloček, vodu vicinální, vázanou na povrchu vloček a vodu krystalovou – chemicky vázanou. Pouze mechanické odvodnění je často neúspěšné právě pro to, že je jím možné oddělit pouze vodu volnou. Vicinální voda bude stále ulpívat na povrchu částic a lze ji oddělit pouze změnou povrchu kalových vloček. Při použití polymeru je možné ovlivnit vodu intersticiální, a tak následným mechanickým odvodněním oddělit většinu vody volné a vody vázané uvnitř kalových vloček. Vicinální vodu však polymery ovlivnit nelze. Není tedy možné očekávat, že polymerem upravený kal odvodníme úplně. Vždy bude část vicinální vody na kalové částice vázána (Vesilind, 1994). Na základě popsaných principů lze definovat limit odvodnitelnosti kalu, který však vždy závisí na technologii odvodňování.

3.2 Vliv procesu úpravy vody na odvodňovací vlastnosti vodárenského kalu

Vodárenský kal vzniká jako odpadní látka během procesu úpravy pitné vody a tudíž je s procesem úpravy velmi svázán. Prioritou procesu úpravy vody je samozřejmě získat pitnou vodu, ale nastaví-li se proces správně, můžeme získat také kal, se kterým se bude dobře nakládat. Pro lepší pochopení vzniku kalu je v této kapitole stručně popsán proces úpravy pitné vody a následně to, jak lze ovlivnit vznikající kal.

3.2.1 Tvorba suspenze během úpravy pitné vody

Procesem tvorby suspenze během úpravy pitné vody se zabývá mnoho autorů např. Pitter, (1990), Pivokonský, (2011) a nebo Edzwald, (1993), proto si jej přiblížíme jen stručně. Proces úpravy se skládá z mnoha kroků, avšak významný vliv na výsledný kal má především tvorba suspenze a způsob její separace.

Znečišťující příměsi surové vody jsou koloidní a jemně suspendované, a tedy rozptýlené v celém objemu. Nelze je oddělit běžnými metodami jako je filtrace či sedimentace. Koloidní částice je proto zapotřebí nejprve destabilizovat a následně vytvořit podmínky pro vznik separovatelných agregátů. Jako destabilizační a koagulační činidlo se používají dvojmocné nebo trojmocné soli hliníku nebo železa. Hydrolýzou pak vzniká hydratovaný oxid hlinitý nebo železitý. Kladně nabité částice hydratovaného oxidu pak reagují s koloidními částicemi a dochází ke vzniku vloček. Tím vzniká separovatelná suspenze.

Na průběh koagulace má vliv zaprvé množství použitého činidla a následně způsob, jakým je distribuováno do objemu vody, tedy míchání. Hlavními parametry jsou rychlost

a doba míchání. To oboje hraje významnou roli i ve vlastnostech výsledného kalu. Obecně platí, že velikost agregátů klesá se zvyšující se hodnotou celkového gradientu rychlosti míchání (Pivokonský, 2011).

Koagulace by měla vést ke vzniku agregátů, které jsou separovatelné minimálně filtrací na pískových filtrech. To v případě, kdy máme surovou vodu vysoké kvality a není potřeba dávkovat velké množství činidla. Pak se jedná o tzv. jednostupňovou separaci, která probíhá na pískových filtrech. V případě, že máme surovou vodu horší kvality a je potřeba dávkovat větší množství činidla, je vhodné separovat suspenzi v několika krocích. Poté mluvíme o tzv. dvoustupňové separaci. Jedná se o sedimentaci či flotaci s následnou filtrací. Zde je snaha získat velké vločky, a tak pokud jich nedosahujeme pouze koagulací, je potřeba použít pomocná flokulační činidla. Nejčastěji se používají organické polymery s vysokou molekulární hmotností tzv. polyelektrolyty. Mohou být anionogenní, kationogenní, ale i neionogenní. Mohou být jak syntetické s lineárním řetězcem, tak přírodní s rozvětveným řetězcem(deriváty škrobu). Polymery se mohou užívat i jako primární koagulanty, ale pro potenciální uvolňování karcinogenních monomerů do upravené vody to není běžné. Existují však i takové, které mají hygienický atest.

Stejnými polymery se upravují i kaly za účelem zlepšení odvodnitelnosti. Tím se však zabývá samostatná kapitola.

Vzniklý kal je tedy závislý na tom, jaké množství a typ koagulačního činidla bylo použito a jak byla daná suspenze umíchána. Tím je dána velikost kalových agregátů a na nich přímo závisí odvodnitelnost kalu. Zlepšení v odvodňování kalu bylo pozorováno při snížení dávky koagulantu pod kritickou hodnotu přibližně 5 mg/L kovu (Verrelli, 2009). Vliv rychlosti míchání zkoumala Benešová a Havlík (2003) a došli k závěru, že kaly vzniklé rychlým mícháním mají lepší hodnoty CST než kaly vzniklé pomalým mícháním a jsou tedy lépe odvodnitelné.

3.3 Metody hodnocení odvodnitelnosti kalu

Nejdůležitější vlastností kalu z technologického hlediska je jeho filtrovatelnost, tedy filtrační odpor kalového koláče při plošné filtraci. K ohodnocení filtrovatelnosti se užívají především dvě metody a to SFO a CST. SFO, neboli specifický filtrační odpor, je metoda náročná na měření a v dnešní době byla víceméně nahrazena jednodušší a elegantnější metodou CST, tedy metodou měření doby kapilárního sání, kdy je specifický odpor měřen nepřímo a je vyjádřen časem kapilárního sání.

3.3.1 Specifický filtrační odpor – SFO

Norma definuje specifický filtrační odpor jako tlakovou ztrátu, potřebnou k vytvoření jednotkového průtoku koláčem, jež má jednotkovou hmotnost pevné fáze na jednotku plochy a jednotkovou viskozitu kapaliny. V kalovém koláči jsou částice deformovány působením vnějších sil. Nejvíce jsou částice deformovány na spodní straně koláče. Deformace částic snižuje pórovitost a tím vzrůstá odpor. Jak kalový koláč postupuje filtrací, zvyšuje se koncentrace sušiny i filtrační odpor.

Specifický filtrační odpor (SFO) se stanovuje pomocí zařízení, které umožňuje měřit při konstantním tlakovém spádu v čase (t), objem filtrátu (V). Vzorec pro výpočet specifického filtračního odporu je znázorněn na následující straně.

Vzorec pro výpočet SFO:

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

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 * 106]
η	viskozita [N*s/m ²]
c	hmotnost tuhé fáze [kg/m ³]

(Benešová a kol., 2004)

3.3.2 Doba kapilárního sání CST (Capillary Suction Time)

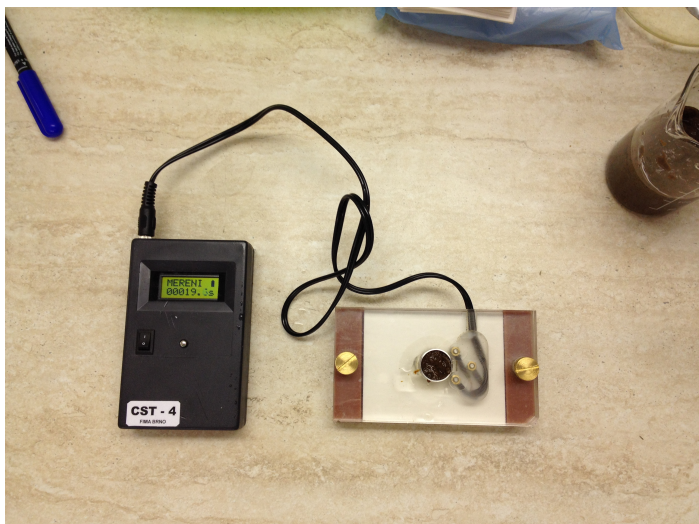
Doba kapilárního sání je metoda sloužící k určení specifického filtračního odporu nepřímým způsobem. Její princip spočívá v nahrazení tlakového spádu, který je potřebný k filtraci přepážkou, sací silou vhodného filtračního papíru, jež absorbuje filtrát (Vesilind, 1998; Huisman, 1998; Chen, 1996; ČSN Norma EN 14701-1, 2006)

CST je v dnešní době oblíbenou metodou pro hodnocení odvodnitelnosti kalu díky své jednoduchosti, mobilnosti a nízkým nákladům. Principem je vlastně to, jak snadno dokáže filtrační papír nasát vodu ze suspenze. To samozřejmě ovlivňuje mnoho faktorů. Kromě toho, jak je voda vázána v suspenzi, je to především její teplota a na ní závislá viskozita. Proto se vždy u výsledků uvádí teplota suspenze během měření. Norma udává jako standardní teplotu 20 °C a doporučuje všechny výsledky, jež nebyly při této teplotě naměřeny, převádět korekčním faktorem, aby byly následně snadno porovnatelné.

Aparatura CST se skládá ze dvou plastových bloků, měřicí cely z nerezové oceli, filtračního papíru, tří elektrod připevněných na horním plastovém bloku a digitálních stopek.

Viz. Obr.1. Filtrační papír se vkládá mezi dva plastové bloky. V horním plastovém bloku je kruhový otvor na měřící celu, jež má standardizované rozměry, a do které se dává měřený vzorek kalu. Elektrody tvoří na horním plastovém bloku 2 kruhy tak, aby první začínal ve vzdálenosti nutné pro dosažení rovnovážné rychlosti postupu čela kapaliny uvolněného z kalu. Jakmile dojde kapalina do tohoto bodu, zapnou se automaticky elektrické stopky a začíná měření. Druhý kruh je od prvního vzdálen 10 mm. Když kapalina překoná tuto vzdálenost jsou stopky zastaveny a naměřená hodnota pak představuje čas, za jaký kapalina urazila právě tuto vzdálenost. Výsledek CST je vyjádřen v sekundách. Pokud se porovnávají kaly o různém obsahu sušiny, je nutno ze vztahu vypočítat specifické CST (CSTs) vyjádřené v $\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}$ (Benešová a Havlík, 2001; Guan, 2003; Scholz, 2005).

Obr.1 – aparatura pro měření CST



Obecně platí, že čím je čas kapilárního sání kratší, tím lépe je kal odvodnitelný. Abychom však mohli posuzovat různé kaly mezi sebou, je potřeba znát přesné podmínky měření CST, především obsah sušiny v měřeném vzorku a jeho teplotu.

Metodika CST použitá pro tuto práci je detailně popsána v kapitole č. 4 - Metodika.

3.4 Úprava kalu před odvodňováním

Kal nemůže být odvodňován přímo tak jak vzniká, je potřeba předúprava, aby byla zlepšena jeho odvodnitelnost a tedy efektivita celého procesu. Prvním krokem je vždy zahušťování kalu, neboť se jedná o proces nejméně energeticky a finančně nákladný. Následně již záleží na technologii úpravy pitné vody. Nabízí se však hned několik možností jak kal před odvodňováním upravit. Nejvíce používanou a nejperspektivnější metodou je dnes užívání polymerů. Některé úpravní také používají vymrazování kalu, to však vzhledem ke své energetické náročnosti nenachází příliš uplatnění.

3.4.1 Zahušťování kalu

Při úpravě kalu je zahušťování vždy jeho prvním stupněm. Zahuštěnost kalu závisí na technologii úpravy pitné vody dané úpravny. Kaly pocházející z usazovacích nádrží jsou obecně zahuštěnější, než kaly z odkalových čističů a kaly z praní pískových filtrů. Zahušťování je poměrně jednoduchý proces, při kterém se však podstatně mění objem původního kalu. Vše je založeno na principu sedimentace, kdy je potřeba, aby platilo, že částice mají větší hustotu než kapalina, a tak se usazují na dně. Na dně se koncentrují částice a takto zahuštěný kal je odsáván. Kalová voda, supernatant, je nad zahuštěným kalem a odtéká přes hrany nádrže.

Druhou možností je zahušťování flotací. Pak je celý proces obrácen. Kalová voda je odsávána ve spodu nádrže a kal se shromažďuje u hladiny. Tato situace nastává v případě, kdy mají částice menší hustotu než kapalina. To však u kalů z kyselého čiření nikdy nenastává. Měrná hustota vloček železitých kalů je $1,34 \text{ g.cm}^{-3}$ a vloček hlinitých kalů $1,18 \text{ g.cm}^{-3}$ (Sukovický, 1971).

3.4.2 Úprava kalu vymrazováním

Úprava kalu vymrazováním je fyzikální metodou úpravy kalu. Vymrazování zmenšuje objem kalu a zlepšuje tak jeho odvodnitelnost (Tuan a Sillanpää, 2010) Principem je ireversibilní proces pomalého, úplného zmrazení kalu. Vznikající krystaly čistého ledu se zvětšují a postupně spojují do mřížek. Vločky kalu jsou jimi následně obaleny a dochází tak k jejich dehydrataci. Tlak působící na vločky kalu vede k jejich spojení ve větší agregáty. Následným krokem je rozmrazení. Stlačením vznikly větší agregáty a tak se zlepšily odvodňovací vlastnosti kalu. Hodnoty specifického filtračního odporu se takto dají zvýšit až o 5 řádů u kalů hlinitých a přibližně o 4 řády u kalů železitých (Pardus a Benešová, 1980).

Běžně se tento jev využívá na kalových polích a lagunách, avšak v našich podmínkách kal nezamrzá v celé hloubce a navíc období roku, kdy mrzne, také není tak dlouhé. Aby mohl celý kal zamrznout, musela by kalová laguna mít hloubku mezi 20 a 45 cm. To je však velmi náročné na zábor plochy.

3.4.3 Úprava kalu polymery

Agregáty kalu vzniklé během koagulace při úpravě vody mají často špatné vlastnosti pro odvodňování. Pro zlepšení separace se sice užívají flokulanty, které pomohou vzniku větších agregátů, ale i přes to je užití polykoagulantů před odvodněním kalu velmi výhodné. V dnešní době se jedná o nejperspektivnější metodu předúpravy kalu a je to zároveň odvětví vodárenství, kde se používá nejvíce polyelektrolytů.

Polyelektrolyty jsou organické polymery s velkou molekulovou hmotností. Mohou být jak přírodní s rozvětveným řetězcem, tak syntetické s lineárním řetězcem. Většinou se dává přednost syntetickým. Existují 3 kategorie polyelektrolytů - anionogenní a kationogenní,

kteře obsahují funkční skupiny jako např. aminové, sulfonové či karboxylové. Pokud funkční skupiny nemají, jedná se o neionogenní polymer.

Princip působení polyelektrolytu je tvorba komplexu částice-polymer-částice, kde polymer funguje jako můstek. Proto se tento jev popisuje jako můstková teorie. Polyelektrolyt obsahuje funkční skupiny, jež mohou interagovat s určitými místy na povrchu koloidní částice, nebo vločky kalu. Při kontaktu molekuly s polyelektrolytem dojde k absorpci a zbytek polyelektrolytu se nadále volně vznáší v roztoku. Takto postupně dojde k navázání malých vloček vzniklých během koagulace a to vede ke vzniku větších agregátů. Ty jsou lépe separovatelné, sedimentují a zlepšuje se tak odvodnitelnost kalu. Dávkování polymeru také chrání kal před působením smykového napětí, které vede k rozbíjení agregátů. Kal je na úpravně čerpán a míchán a to může zhoršit odvodnitelnost kalu. (Glover a kol., 2003)

Při volbě polymeru se zohledňuje především to jaký nábojový typ zvolit, dávka a způsob homogenizace.

Většina polymerů je prodávána v krystalické podobě, avšak do kalu jsou dávkovány v podobě roztoku. Příprava roztoku není jednoduchá a je potřeba polymer poměrně dlouho míchat, někdy až v řádu několika hodin. Podle stanov SOKOFLOKU by roztok neměl být skladován déle než 24 hodin.

Polymery jsou pro odvodňování kalu velmi efektivní a při výběru správného produktu i ekonomické. Jediným negativem může být vnášení dalších chemických látek do životního prostředí.

3.5 Metody odvodňování kalu

3.5.1 Přírozené odvodňování kalu

Přírozené odvodňování kalu je takové, kdy není použita žádná technologie a není vynakládána žádná energie k aktivnímu odvodnění kalu. Do kalu nejsou přidávána pomocná činidla ani neprochází žádným zařízením. Kal je jednoduše vypouštěn do kalových lagun nebo na kalová pole, kde se zahušťuje, vysychá a přemrzá, čímž se mění struktura kalových částic. Výsledkem je získání zahuštěného a částečně odvodněného kalu, se kterým se dobře nakládá a jež se hodí ke skládkování. Problémem je však potřeba velké rozlohy a zároveň i dlouhá doba mezi vypuštěním a zahuštěním kalu.

3.5.2 Strojní odvodnění kalu

Strojní odvodnění je v České republice stále běžnější metodou odvodňování kalu na úpravárnách pitné vody, nejvíce se však stále používá v čistírnách odpadních vod. Výhodou této metody je její nezávislost na počasí a záboru plochy v porovnání s lagunami a kalovými poli. Na druhou stranu se jedná o technologii náročnou energeticky, neboť kalolisy, vakuové filtry anebo odstředivky musí být poháněny elektrickou energií.

Další položkou jsou pořizovací náklady a potřeba pravidelné údržby. Nakládání s kalem je často pro úpravnu jedním z nejvyšších provozních nákladů.

V následujících podkapitolách jsou popsány jednotlivé strojní metody odvodnění kalu.

3.5.2.1 Filtrace

Prostá filtrace spočívá v průchodu kalu přes přepážku, kdy voda může volně projít, ale pevné částice zůstávají nad přepážkou.

Kal má však takové vlastnosti, že prostá filtrace u něj probíhá jen velmi špatně. Kalové vločky vytvoří po chvíli těžko propustnou vrstvu, začne narůstat filtrační odpor a nedodáme-li další energii, dojde k zastavení filtrace. Možnosti máme vlastně dvě – použít tlak či podtlak. Pokud však chceme použít tlakovou či podtlakovou filtraci, je naprosto zásadní zlepšit odolnost agregátů vůči smykovému tření. Nejlepší metodou je v dnešní době užití polymerů.

Ohodnocení filtračních vlastností kalu se provádí metodami měření specifického filtračního odporu SFO (Scales, 2006) a doby kapilárního sání CST.

Nejčastěji využívaným zařízením je vakuová filtrace. Hlavní částí zařízení je válec, jež je částečně ponořen do kalu. Na jeho povrchu je filtrační plachetka a válec se otáčí. Kalová voda - filtrát - se podtlakem dostává do válce a kal je zastaven plachetkou. Následně je plachetka zbavena kalu a celý proces pokračuje. Použití polymeru pro odvodňování kalu touto metodou je naprosto nezbytné.

Vakuová filtrace je vzhledem ke smykovému tření vhodná pro kaly se střední pevností vloček (Wu a kol., 2003).

3.5.2.2 Kalolis

Kalolisů existuje několik typů – deskové, šnekové a pásové. Deskové kalolisy mohou dosahovat sušiny kalu až 30 %, což je pro vodárenský kal velmi dobrý výsledek. (Bishop

a kol., 1991). Deskové kalolisy však mají vysoké provozní a investiční náklady, proto se příliš neprosadily. Vyšší náklady by byly únosné v případě, že by jimi šlo odvodňovat kal bez předchozí úpravy polymerem. To však u vodárenských kalů není možné (Koubík, 1984).

Nejpoužívanějším typem kalolisu jsou pravděpodobně pásové kalolisy. Pracují na principu dvou sbíhajících se plachetek, kde je kal kontinuálně lisován a tak odvodňován. Obsah sušiny dosahovaný tímto typem zařízení je mezi 20 a 30 %. Je velmi důležité, aby byla sledována optimální dávka polykoagulantu a tím se zvýšila hospodárnost celého procesu. Ideální metodou k tomuto účelu je měření CST.

Šnekový kalolis se od pásového kalolisu liší pouze uspořádáním zařízení. Smíchaný kal s polykoagulantem je dávkován do prostoru, v němž se otáčí „šnek“ a ten kal posunuje šikmo nahoru, kde se prostor zužuje a je ohraničen plachetkou. Ta opět filtruje kal.

3.5.2.3 Odstředivka

Posledním typem odvodňovacího zařízení je odstředivka. Funguje na principu odstředění pevných částí kalu a oddělení kalové vody. Jedná se o zařízení o velkém výkonu, jež pracuje kontinuálně. Pokud správně dávkujeme polykoagulant je možné odstředivkou získat kal o obsahu sušiny 30 % (Bishop a kol., 1991). Odstředění je ideální pro kaly s vysokou pevností vloček (Wu a kol., 2003), neboť v odstředivce působí velké síly smykového tření.

4 Materiál a metodika

4.1 Odběr a skladování kalu

Vodárenský kal byl odebírán na 2 úpravkách pitné vody a to na Želivce a Kozičíně. Želivka je největší úpravkou pitné vody ve střední Evropě a zásobuje vodou hlavní město Prahu a část Středočeského kraje. Kozičín je úpravna pitné vody nacházející se nedaleko Příbrami, kterou zásobuje pitnou vodou.

Kal byl odebírán nejprve na úpravně pitné vody Želivka ve dnech 16. – 26. 9. 2013. Kal byl těžen z kalové laguny a následně odebírán z vyrovnávací nádrže. Odebíraný kal byl těžen ze dvou různých lokalit a současně s tím se měnil obsah sušiny v surovém kalu. Obsah sušiny kalu byla určena jako hlavní hodnota pro jeho charakteristiku.

Na Kozičíně byl kal odebírán dvakrát, a to ve dnech 18. 2. 2013 a 7. 7. 2013. Kal byl odebírán ze dna vyrovnávací nádrže. Při odebírání všech vzorků kalu bylo vždy dbáno na to, aby s ním bylo minimálně manipulováno a omezilo se tak smykové tření, které působí na vločky kalu. To by mohlo zapříčinit rozpad agregátů a změnily by se tak vlastnosti kalu.

Kal byl skladován v temnu za konstantní teploty a většina měření byla provedena co nejdříve po jeho odběru, aby nedocházelo ke stárnutí a zahnívání kalu, jež by mělo za následek změnu jeho struktury.

4.2 Polymery použité na úpravu kalů

V rámci dlouhodobé spolupráce s firmou Sokoflok byly v práci použity pouze vybrané vzorky z nové produkce této firmy. Pro srovnání byl použit také Praestol, polykoagulant

užívaný k úpravě kalu na ÚV Želivka a Magnafloc, používaný při úpravě vody na ÚV Kozičín.

Vybrané polykoagulanty byly připraveny v laboratoři jednak ve vodovodní vodě, jednak v demineralizované vodě. Demineralizovaná voda byla použita na doporučení pracovníků firmy Sokoflok, aby se prodloužila doba použití roztoku polykoagulantu.

Tab. č. 3 Použité polykoagulanty

název	charakter	náboj	molekulová hmotnost	stabilita roztoku	stabilita prášku
28 CK	neionogenní	vysoký	velmi vysoká	1 den	24 měs.
26 CK	neionogenní	střední	velmi vysoká	1 den	24 měs.
51 CN	kationogenní	velmi nízký	velmi vysoká	1 den	24 měs.
55 CN	kationogenní	velmi nízký	velmi vysoká	1 den	24 měs.
57 CN	kationogenní	střední	velmi vysoká	1 den	24 měs.
104	kationogenní	velmi nízký	vysoká	1 den	24 měs.
109	kationogenní	nízký	vysoká	1 den	24 měs.
Praestol 851 BC	kationogenní	nízký	vysoká	1 den	12 měs.
Magnafloc	x	x	x	1 den	x

4.3 Úprava kalu polymery

Uskladněný kal v barelu byl homogenizován opatrným mícháním, tak aby došlo k co nejmenšímu rozbití agregátů. Následně byl kádinkou odebrán a pomocí odměrného válce odměřeno 1000 ml do každé z šesti kádinek v míchací koloně. Do jednotlivých kádinek označených čísly 1 až 6 byl nadávkován zvolený polykoagulant a to v následujícím objemu: 10, 12, 15, 17, 20 a 25 ml. Následně byly všechny vzorky míchány po dobu 5 minut rychlostí 20 otáček za minutu. Poté vzorky 30 minut sedimentovaly a následně byl dekantován supernatant nad usazeným kalem. Dekantace probíhala vždy tak dlouho, dokud odtékal z kádinky supernatant. Jakmile se v něm objevily agregáty kalu, byla dekantace zastavena. Následně byly připraveny nálevky s filtračním papírem, do kterých byl celý zbylý obsah kádinky přelit. Po přesně 5 minutách filtrace byly odebrány vzorky takto upraveného kalu pro měření CST a pro stanovení sušiny.

4.4 Měření CST

Přístroj pro měření CST je detailně popsán v kapitole 3.3.2 věnované měření CST. Přístroj použitý pro naše měření byl zakoupen od Brněnské firmy Fima Brno. Průměr měřící cely přístroje je 18 mm a přesnost měřících stopek je 0,1 sekundy.

Neboť princip přístroje je založen na nasávání vody z kalu filtračním papírem, je důležité používat vhodný filtrační papír. Po celou dobu měření jsme užívali papír dodávaný výrobcem přístroje CST a to Whatman 17. Rychlost postupu filtrátu papírem závisí nejen na savosti papíru, ale také na teplotě vzorku, respektive na viskozitě. Závislost CST na teplotě ukazuje graf č. 1.

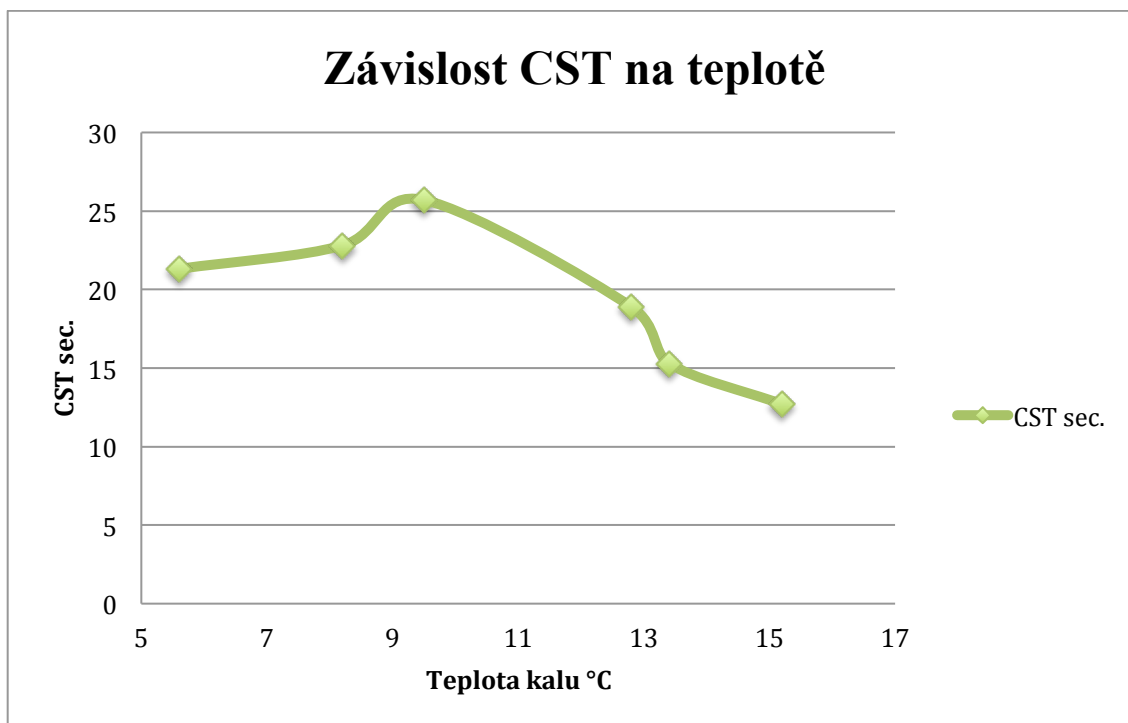
Hodnoty CST_0 získané kalibrací jsou zásadní pro měření specifických hodnot CST , neboť se dosazují do následujícího vztahu:

$$CST_s = (CST_m - CST_0)/c$$

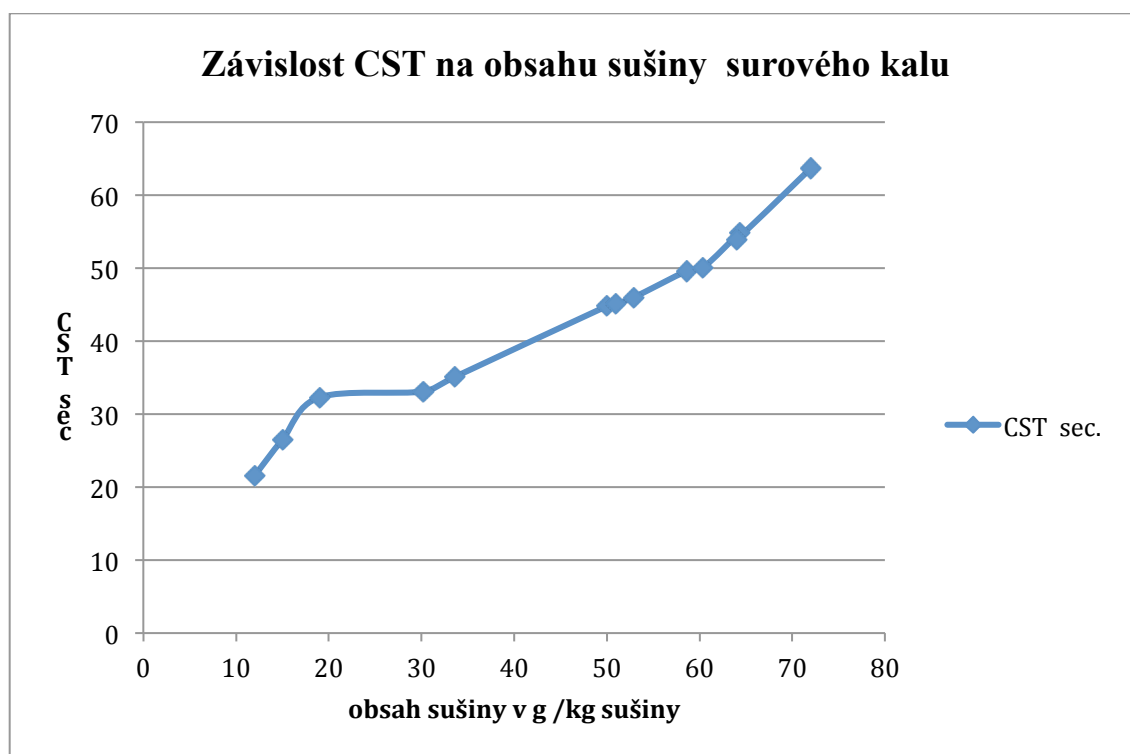
Kde platí, že CST_s [$kg^{-1}.m^3.s$] je specifická hodnota CST . CST_m [s] je nespecifická hodnota, jež ukazují stopky přístroje, CST_0 [s] je čas postupu čirého filtrátu filtračním papírem a c [$kg^{-1}.m^3$] je obsah sušiny vzorku.

Hodnoty CST jsou však vždy závislé na teplotě kalu a na jeho sušině. Z toho důvodu bylo provedeno měření závislosti CST jak na teplotě, tak na obsahu sušiny. Výsledky jsou uvedeny v následujících grafech.

Graf. č. 1 Závislost CST na teplotě (měřeno na kalu Kozičín 1)



Graf. č. 2 Závislost CST na obsahu sušiny surového kalu(měřeno na kalu Kozičín 1)



Měřený vzorek kalu byl dávkován pomocí kádinky do měřicí cely přístroje CST tak, aby hladina byla přesně zarovnána s vrchní hranou cely. Následně, po uběhnutí doby nutné k nasátí filtrátu chromatografickým papírem a po zvukovém signálu přístroje, oznamujícím konec měření, byla zapsána hodnota času k tomu potřebného. Každé měření bylo opakováno 3x a výsledný čas je průměrem těchto měření.

4.5 Měření obsahu sušiny v kalu

Laboratorní miska byla zvážena s přesností na 4 desetinná místa na analytických vahách. Následně do ní bylo vliato přesně 100 ml vzorku kalu a celá miska i s obsahem byla opět zvážena. Poté byla miska vložena do sušárny, kde se vzorek sušil za teploty 105 °C do konstantní hmotnosti. Následně byly misky vyndány a vloženy do exikátoru. Po úplném vychladnutí byla miska zvážena a byla vypočtena sušina kalu v %.

4.6 CST kalů vystavených vysokému smykovému tření

Pro ověření citlivosti kalu ke smykovému tření byly provedeny testy, jež měly za cíl ohodnotit filtrovatelnost kalu po rozbití agregátů. Vzorek kalu byl upraven polymerem, rozmíchán a dekantován, jak je již popsáno výše. U vzniklého vzorku bylo změřeno CST. Následně byl opět vložen do míchací kolony a po dobu 5 minut byl míchán rychlostí 90 otáček za minutu. Následně bylo opět změřeno CST a výsledky byly porovnány a vyhodnoceny.

5 Výsledky

5.1 Typy kalu

Měření probíhala ve spolupráci se dvěma úpravami a kal byl odebírán v různých obdobích. Díky tomu jsme mohli měření provádět na kalech s různým obsahem sušiny a o různém pH. Nejlépe odvodnitelný byl kal Kozičín 1, nejhůře kal Kozičín 2. Kal Kozičín 2 obsahoval velké množství zelených řas, to pravděpodobně zapříčinilo jeho zhoršenou odvodnitelnost.

Tab. č. 4 Charakteristika jednotlivých vzorků kalů.

Surový kal	sušina g/l	pH	CSTs sec.
Želivka 1	2,26	7,3	87,3
Želivka 2	1,96	10,25	127,5
Kozičín 1	0,45	x	29,5
Kozičín 2	8,5	6,8	230,5

5.2 Odvodnitelnost kalů upravených polykoagulanty

5.2.1 Kal Želivka 1

Na Kalu Želivka 1 byly otestovány polymery s označením 26CK, 28CK, 109, 104, 55CN a 57CN. Výborných výsledků dosahovaly polykoagulanty 26CK, 104 a 57CN. Nejlepších výsledků bylo dosaženo použitím polykoagulantu 104, kde již při dávce 29,25 mg polymeru na 1 kg sušiny bylo CSTs pouze 3,01 sekundy.

Tab. č. 5 CSTs kalu Želivka 1 upraveného polymerem 26CK – 1. měření

26CK – 1.měření						
dávka mg/kg sušiny	19,5	23,4	29,25	33,15	39	48,7
sušina g/l	1,46	1,24	1,11	1,31	1,42	2,66
CSTs kg ⁻¹ .m ³ .s	19,7	5,43	6,55	5,9	5,1	9,2

Tab. č. 6 CSTs kalu Želivka 1 upraveného polymerem 26CK - 2 .měření

26CK – 2. měření						
dávka mg/kg sušiny	19,5	23,4	29,25	33,15	39	48,7
sušina g/l	1,52	1,23	1,29	1,51	1,55	2,55
CSTs kg ⁻¹ .m ³ .s	13,4	4,52	5,94	4,51	4,65	4,6

Tab. č. 7 CSTs kalu Želivka 1 upraveného polymerem 28CK – 1.měření

28CK – 1. měření						
dávka mg/kg sušiny	19,5	23,4	29,25	33,15	39	48,7
sušina g/l	0,8	1,6	1,6	1,62	1,65	1,65
CSTs kg ⁻¹ .m ³ .s	14,6	12,1	14,4	17,7	15,43	18,2

Tab. č. 8 CSTs kalu Želivka 1 upraveného polymerem 28CK – 2.měření

28CK – 2. měření						
dávka mg/kg sušiny	19,5	23,4	29,25	33,15	39	48,7
sušina g/l	0,9	1,22	1,52	1,61	1,63	1,68
CSTs kg ⁻¹ .m ³ .s	11,7	12,5	14,6	16,9	16,2	16,7

Tab. č. 9 CSTs kalu Želivka 1 upraveného polymerem 109

109						
dávka mg/kg sušiny	19,5	23,4	29,25	33,15	39	48,7
sušina g/l	5,44	5,04	4,71	4,22	4,55	4,9
CSTs kg ⁻¹ .m ³ .s	36,8	16,46	21,23	25,55	28,5	21,6

Tab. č. 10 CSTs kalu Želivka 1 upraveného polymerem 104 – 1. měření

104 – 1. měření						
dávka mg/kg sušiny	19,5	23,4	29,25	33,15	39	48,7
sušina g/l	1,46	1,24	1,1	1,31	1,1	2,61
CSTs kg ⁻¹ .m ³ .s	19,7	5,43	6,55	5,9	5,1	9,2

Tab. č. 11 CSTs kalu Želivka 1 upraveného polymerem 104 – 2. měření

104 – 2. měření						
dávka mg/kg sušiny	19,5	23,4	29,25	33,15	39	48,7
sušina g/l	5,86	6,1	6,4	6,2	6,4	7,2
CSTs kg ⁻¹ .m ³ .s	5,17	3,68	3,01	3,43	4,13	5,37

Tab. č. 12 CSTs kalu Želivka 1 upraveného polymerem 55CN

55CN						
dávka mg/kg sušiny	19,5	23,4	29,25	33,15	39	48,7
sušina g/l	1,95	1,84	1,88	1,79	1,94	2,12
CSTs kg ⁻¹ .m ³ .s	33,8	28,1	23,8	13,1	17,8	26,5

Tab. č. 13 CSTs kalu Želivka 1 upraveného polymerem 57CN

57CN						
dávka mg/kg sušiny	19,5	23,4	29,25	33,15	39	48,7
sušina g/l	1,46	1,24	1,1	1,31	1,1	2,61
CSTs kg ⁻¹ .m ³ .s	19,7	5,43	6,55	5,9	5,1	9,2

5.2.2 Kal Želivka 2

Na kalu Želivka 2 byly otestovány polykoagulanty Praestol, Magnafloc, 109 a 55 CN. Zjistili jsme, že polymery vyráběné firmou SOKOFLOK jsou svou účinností pro Želivský kal vhodnější než Želivkou používaný Praestol. Úpravna vody od nás následně dostala zprávu, kde jsme shrnuli závěry z výzkumu a dali doporučení ke zefektivnění procesu odvodňování kalu. Nejlepšího výsledku bylo na kalu Želivka 2 dosaženo polymerem 55 CN, kde již při dávce 28,7 g polymeru na 1 kg sušiny bylo CST_s 9,7 sekund.

Tab. č. 14 $CSTs$ kalu Želivka 2 upraveného polymerem Praestol – 1.měření

Praestol – měření 1						
dávka mg/kg sušiny	16,9	20,3	25,5	28,7	33,8	42,3
sušina g/l	0,79	1,62	1,77	1,41	1,53	1,48
$CSTs\ kg^{-1}.m^3.s$	33,86	28,03	23,8	12,76	17,8	67,6

Tab. č. 15 $CSTs$ kalu Želivka 2 upraveného polymerem Praestol – 2.měření

Praestol – měření 2						
dávka mg/kg sušiny	16,9	20,3	25,5	28,7	33,8	42,3
sušina g/l	0,58	1,55	1,56	1,52	1,55	1,51
$CSTs\ kg^{-1}.m^3.s$	30,1	32,6	30,45	31,2	30,5	31,1

Tab. č. 16 CSTs kalu Želivka 2 upraveného polymerem Magnafloc

Magnafloc						
dávka mg/kg sušiny	16,9	20,3	25,5	28,7	33,8	42,3
sušina g/l	1,53	1,55	1,58	2,05	2,04	2,56
CSTs kg ⁻¹ .m ³ .s	36,1	36,4	40,5	40,9	44,3	45,9

Tab. č. 17 CSTs kalu Želivka 2 upraveného polymerem 109

109						
dávka mg/kg sušiny	16,9	20,3	25,5	28,7	33,8	42,3
sušina g/l	3,21	2,85	2,96	3,28	3,59	3,97
CSTs kg ⁻¹ .m ³ .s	36,8	16,46	21,23	25,55	28,5	21,6

Tab. č. 18 CSTs kalu Želivka 2 upraveného polymerem 55CN

55CN						
dávka mg/kg sušiny	16,9	20,3	25,5	28,7	33,8	42,3
sušina g/l	1,12	1,26	1,4	1,31	1,72	3,16
CSTs kg ⁻¹ .m ³ .s	30,23	23,53	17	9,7	10,38	15,9

5.2.3 Kal Kozičín 1

Na kalu Kozičín 1 byly otestovány polymery Praestol, 109, 26CK, 12CK, 28CK, Magnafloc a 104. Velmi dobrých výsledků bylo dosaženo polymery Praestol, Magnafloc a 28CK. Nejlepšího výsledku bylo na kalu Kozičín1 dosaženo polymerem Magnafloc, kde při relativně vyšší dávce 37,5 g polymeru na 1 kg sušiny bylo CST_s 5,67 sekund.

Tab. č. 19 $CSTs$ kalu Kozičín 1 upraveného polymerem Praestol

Praestol						
dávka mg/kg sušiny	22,1	26,5	33,1	37,5	44,2	55,2
sušina g/l	0,89	1,51	1,67	1,92	1,95	1,97
$CSTs\ kg^{-1}.m^3.s$	31,5	16,7	14,8	12,2	16,8	26,6

Tab. č. 20 $CSTs$ kalu Kozičín 1 upraveného polymerem 109

109						
dávka mg/kg sušiny	22,1	26,5	33,1	37,5	44,2	55,2
sušina g/l	1,32	1,45	1,58	1,88	1,97	1,78
$CSTs\ kg^{-1}.m^3.s$	34,1	43,2	42,1	41,7	35,1	22,6

Tab. č. 21 $CSTs$ kalu Kozičín 1 upraveného polymerem 26CK

26CK						
dávka mg/kg sušiny	22,1	26,5	33,1	37,5	44,2	55,2
sušina g/l	2,24	2,2	2,71	2,86	2,81	2,78
$CSTs\ kg^{-1}.m^3.s$	12,2	15,6	20,32	39,8	42,5	42,1

Tab. č. 22 CSTs kalu Kozičín 1 upraveného polymerem 12CK

12CK						
dávka mg/kg sušiny	22,1	26,5	33,1	37,5	44,2	55,2
sušina g/l	1,28	1,56	1,98	2,21	2,25	2,28
CSTs kg ⁻¹ .m ³ .s	55,2	52,6	81,6	139,7	122,6	123,4

Tab. č. 23 CSTs kalu Kozičín 1 upraveného polymerem 28CK

28CK						
dávka mg/kg sušiny	22,1	26,5	33,1	37,5	44,2	55,2
sušina g/l	1,55	1,98	2	2,1	1,99	2,01
CSTs kg ⁻¹ .m ³ .s	9,2	10,3	13,8	14,6	22,2	20,6

Tab. č. 24 CSTs kalu Kozičín 1 upraveného polymerem Magnafloc

Magnafloc						
dávka mg/kg sušiny	22,1	26,5	33,1	37,5	44,2	55,2
sušina g/l	1,21	1,19	1,22	1,24	1,22	1,19
CSTs kg ⁻¹ .m ³ .s	10,3	7,57	7,27	5,67	5,23	5,11

Tab. č. 25 CSTs kalu Kozičín 1 upraveného polymerem 104

104						
dávka mg/kg sušiny	22,1	26,5	33,1	37,5	44,2	55,2
sušina g/l	0,99	1,12	1,15	1,23	1,22	1,15
CSTs kg ⁻¹ .m ³ .s	15,9	22,6	25,3	28,9	35,9	42,8

5.2.4 Kal Kozičín 2

Na kalu Kozičín 2 byly otestovány polymery Praestol, 109, 55CN a 51CN. Ze všech testovaných kalů měl tento nejvyšší sušinu, avšak nejhorší výsledky CST.

Nejlepším polymerem pro kal Kozičín 2 byl 55CN, kde již při dávce 16,3 g polymeru na 1 kg sušiny bylo CST_s 12,45 sekund.

Tab. č. 26 $CSTs$ kalu Kozičín 2 upraveného polymerem Praestol

Praestol						
dávka mg/kg sušiny	11,1	13,8	16,3	18,5	22	27,3
sušina %	18,2	17,3	17,5	18,2	18,5	18,9
$CSTs\ kg^{-1}.m^3.s$	153,6	122,6	120,8	119,9	116,6	112,9

Tab. č. 27 $CSTs$ kalu Kozičín 2 upraveného polymerem 109 – 1. měření

109 měření 1						
dávka mg/kg sušiny	11,1	13,8	16,3	18,5	22	27,3
sušina g/l	15,6	16,2	18,8	22,6	23,2	23,9
$CSTs\ kg^{-1}.m^3.s$	156,3	172,3	154,5	143,6	142,9	140,5

Tab. č. 28 $CSTs$ kalu Kozičín 2 upraveného polymerem 109 – 2. měření

109						
dávka mg/kg sušiny	11,1	13,8	16,3	18,5	22	27,3
sušina g/l	18,3	17,5	19,3	19,6	20,6	22,1
$CSTs\ kg^{-1}.m^3.s$	153,6	100,3	99,8	99,7	98,5	93,3

Tab. č. 29 CSTs kalu Kozičín 2 upraveného polymerem 55CN

55CN						
dávka mg/kg sušiny	11,1	13,8	16,3	18,5	22	27,3
sušina g/l	11,1	18,2	21,2	22,9	23,5	24,1
CSTs kg ⁻¹ .m ³ .s	25,6	16,18	12,45	14,97	14,85	15,22

Tab. č. 30 CSTs kalu Kozičín 2 upraveného polymerem 51CN – 1. měření

51CN měření 1						
dávka mg/kg sušiny	11,1	13,8	16,3	18,5	22	27,3
sušina g/l	6,5	7,2	7,9	8,4	8,5	8,7
CSTs kg ⁻¹ .m ³ .s	166,6	140	130,6	151	136,3	136,6

Tab. č. 31 CSTs kalu Kozičín 2 upraveného polymerem 51CN – 2. měření

51CN měření 2						
dávka mg/kg sušiny	11,1	13,8	16,3	18,5	22	27,3
sušina g/l	6,6	6,9	7,1	7,2	7,9	8,3
CSTs kg ⁻¹ .m ³ .s	119,3	114,8	110,8	110,6	103,9	87,9

5.3 CST kalů vystavených vysokému smykovému tření

Kal Želivka 1 byl upraven polymery 104, 109 a kal Kozičín 2 polymery 109 a 51CN.

Po vystavení vzorků vysokému smykovému tření bylo vyhodnoceno, zda se jejich odvodnitelnost zhoršila. I přes to, že došlo ke značnému rozpadu agregátů, vykazoval kal Želivka 1 upravený polymerem 104 srovnatelné hodnoty CST s hodnotami před rozbitím agregátů. Podobných výsledků bylo dosaženo i u kalu Kozičín 2, upraveného polymerem 109. Naopak u kalu Kozičín 2 upraveného polymerem 51CN došlo následně ke zhoršení hodnot CST

Tab. č. 32 CSTs kalu Želivka 1 upraveného polymerem 104 po rozbití agregátů

104 - kal Želivka 1				
dávky mg/kg sušiny	23,4	29,25	39	48,7
CSTs s/gl před rozmícháním	5,43	6,55	5,1	9,2
CSTs s/gl po rozmícháním	4,24	4,53	4,26	4,36

Tab. č. 33 CSTs kalu Želivka 1 upraveného polymerem 109 po rozbití agregátů

109 - kal Želivka 1				
dávky mg/kg sušiny	23,4	29,25	39	48,7
CSTs s/gl před rozmícháním	5,04	4,71	4,55	4,9
CSTs s/gl po rozmícháním	4,2	4,9	5,15	6,9

Tab. č. 34 CSTs kalu Kozičín 2 upraveného polymerem 109 po rozbití agregátů

109 - kal Kozičín 2				
dávky mg/kg sušiny	13,8	18,5	22	27,3
CSTs s/gl před rozmícháním	100,3	99,7	98,5	93,3
CSTs s/gl po rozmícháním	15,89	16,86	16,63	22,12

Tab. č. 35 CSTs kalu Kozičín 2 upraveného polymerem 51CN po rozbití agregátů

51CN - kal Kozičín 2				
dávky mg/kg sušiny	13,8	18,5	22	27,3
CSTs s/gl před rozmícháním	114,8	110,6	103,9	87,9
CSTs s/gl po rozmícháním	145,5	161,3	163,6	154,2

6 Diskuze

V práci byly otestovány polymery určené ke zlepšení vlastností kalu při odvodňování. Zároveň byla kriticky zhodnocena metoda CST, která byla klíčovou metodou k určení odvodnitelnosti kalu a vytipování nejlepších polymerů. Postup měření metody CST byl dodržován tak, jak jej uvádí mnoho autorů a norma (Scholz, 2005; Havlík, 2003; Vesilind, 1988; ČSN Norma EN 14701-1, 2006) Metoda byla shledána jako ideální pro určení vhodného polymeru k úpravě kalu. Lze s ní snadno a rychle otestovat celou řadu polymerů a určit nejlepší z nich. CST takto používá např. firma Sokoflok při výběru polymeru pro své zákazníky. I Scholz (2005) ji doporučuje k hodnocení odvodnitelnosti kalu upraveného polymery. Jediným problémem metody může být dávkování vzorku kalu do měřicí cely. Výrobce k přístroji nedodává nic, čím by se mohl kal přesně nadávkovat. Pipeta se k tomuto účelu nehodí neboť by došlo k rozbití agregátů kalu a tím ke změně jeho filtrovatelnosti. Během měření v této práci byl kal dávkován pomocí kádinky a to tak, že byl lit do měřicí cely až byla plná po svoji vrchní hranu. Není tedy vždy zaručeno že je pokaždé měřen úplně přesný objem kalu. Na druhou stranu odchylka je vždy v objemu jen minimální a pokud je toto jediná chyba metody, jedná se stále o přesnou metodu.

Na základě provedených testů a po vyhodnocení výsledků byly vybrány nejlepší polymery pro každý z kalů. Nejlepší polymery pro jednotlivé kaly jsou znázorněny v tabulce č.37.

Vybrat nejvhodnější polymer pro různé druhy kalů je poměrně obtížný úkol vzhledem k měnícím se vlastnostem kalů. Po vyzkoušení celé řady polymerů je možné konstatovat, že nejlepších výsledků bylo během výzkumu téměř vždy dosaženo kationogenními polymery s velmi nízkým nábojem, avšak o vysoké až velmi vysoké molekulové hmotnosti. Nejlepších výsledků bylo dosaženo polymerem firmy Sokoflok 55CN, který vykazoval nejlepší výsledky jak na kalu Želivka 2, tak Kozičín 2.

Tab. č.36 shrnutí nejlepších polymerů

Dávka polymeru [ml]	10	12	15	17	20	15
104 želivka 1 [CSTs]	5,17	3,68	3,01	3,43	4,13	5,37
55CN želivka 2 [CSTs]	30,23	23,53	17	9,7	10,38	15,9
Magnafloc kozičín 1 [CSTs]	10,3	7,57	7,27	5,67	5,23	5,11
55CN kozičín 2 [CSTs]	25,6	16,18	12,45	14,97	14,85	15,22

Nejlepším polymerem, pokud jako hlavní kritérium hodnocení bude specifická hodnota CST by byl polymer firmy Sokoflok s označením 104. Jeho CST_s u kalu Želivka bylo při dávce 29,25 mg na 1 kg sušiny vůbec nejlepším výsledkem všech měření. Avšak je nutno konstatovat, že i když by hodnota CSTs měla sloužit k absolutnímu porovnání odvodnitelnosti různých kalů, není to zcela přesné. CSTs je pouze ukazatelem zohledňujícím samotný čas doby kapilárního sání a sušiny vzorku avšak působení polymeru je ovlivněno mnoha dalšími faktory, jako např. použitý koagulant při úpravě, pH, obsah organického uhlíku a další. Je tedy třeba si uvědomit, že porovnání hodnot CSTs různých kalů může být zatíženo poměrně velkou chybou. Výběr vhodného polykoagulantu metodou CST je výhodný pro stejný kal a různé polykoagulanty.

Havlík, (2003) ve své disertační práci uvádí, že je s kaly potřeba nakládat nanejvýš opatrně, aby nebylo na kalové agregáty působeno velkým smykovým třením a nedošlo tak k rozbití agregátů a tím ke změně vlastností kalu. Pro ověření tohoto tvrzení byl proveden jednoduchý test. Vzorek kalu jsme upravili polymerem a následně změřili jeho CST, tak jako u všech předchozích vzorků. Následně jsme stejný vzorek vrátili do míchací kolony a míchali jej po dobu 5 minut rychlostí 90 otáček za minutu. Došlo sice k pozorovatelnému rozpadu agregátů, avšak po změření CST se u některých kalů hodnoty naopak zlepšily. Lze tedy

konstatovat, že působení velkého smykového napětí způsobí rozpad agregátů, avšak to automaticky neznamená, že se tím zhorší filtrovatelnost kalu.

Bache a kol. (2003) uvádí, že je metoda CST citlivá na historii smykového tření jež působilo na kal. A že výsledky mohou být bezcenné, není-li možné napodobit historii smykového tření při přípravě vzorku kalu na měření. V práci bylo otestováno, jak se chová kal po působení velkého smykového tření a tvrzení Bache a kol. (2003) jsme nepotvrdili. Tyto poznatky by mohly být tématem pro hlubší výzkum

7 Závěr

V diplomové práci byla kriticky zhodnocena metoda CST a její vhodnost k měření odvodnitelnosti kalu. Následně byly na kalech testovány polymery určené ke zlepšení jejich odvodnitelnosti a hodnocena jejich účinnost metodou CST. V neposlední řadě byla testována citlivost kalu ke smykovému napětí a jeho vliv na odvodnitelnost kalu.

Metoda CST se ukázala jako velmi vhodná k ohodnocení odvodnitelnosti kalu. Je jednoduchá na provedení, tedy velmi vhodná pro použití v provozu. Pokud jde o přesná stanovení odvodnitelnosti různých kalů, je metoda zatížena poměrně velkou chybou. Metoda je velmi vhodná k určení vhodného polymeru pro daný kal a k určení jeho optimální dávky.

Vzhledem k tomu, že se mění složení a vlastnosti vodárenských kalů, není možné určit univerzální polymer, který by vykazoval nejlepší výsledky odvodnitelnosti pro všechny druhy kalů.

Z výsledků uvedených v této práci vyplývá :

- Pro kal Želivka 1 se jako optimální ukázal produkt Sokoflok 104, kde již při dávce 29,25 mg polymeru na 1 kg sušiny bylo CSTs pouze 3,01 sekundy.
- Pro kal Želivka 2 Sokoflok 55CN, kde již při dávce 28,7 g polymeru na 1 kg sušiny bylo CSTs 9,7 sekund.
- Pro kal Kozičín 1 Magnafloc, kde při kde při relativně vyšší dávce 37,5 g polymeru na 1 kg sušiny bylo CSTs 5,67 sekund.
- Pro kal Kozičín 2 Sokoflok 55CN, kde již při dávce 16,3 g polymeru na 1 kg sušiny bylo CSTs 12,45 sekund.

Cílem práce bylo dále určit dávku a polymer, u kterých bylo dosaženo maximální hodnoty sušiny. Neurčovali jsme optimální dávku, protože u ní záleží především na cílech úpravy vody. Hodnota sušiny kalu rozhoduje o jeho další využitelnosti.

V diplomové práci byla dále testována i citlivost kalu ke smykovému tření. Kal upravený polymerem byl velkou rychlostí rozmíchán a následně bylo změřeno CST. I přes to, že v některých případech došlo ke znatelnému rozpadu agregátů, vykazoval kal Želivka 1 upravený polymerem Sokoflok 104 srovnatelné hodnoty CST s hodnotami před rozbitím agregátů. Podobných výsledků bylo dosaženo i u kalu Kozičín 2, upraveného polymerem Sokoflok 109. Naopak u kalu Kozičín 2 upraveného polymerem Sokoflok 51CN došlo následně ke zhoršení hodnot CST. Z výsledků lze tedy konstatovat, že i přes to že na kal působí velké smykové tření, jež vede k rozbití agregátů, neznamená to vždy zhoršení filtrovatelnosti kalu.

Práce byla zaměřena na konkrétní kaly a konkrétní polykoagulanty. Důvodem byl požadavek ÚV Želivka dosáhnout maximálně možného obsahu sušiny v upraveném kalu. V praxi bude tedy metoda CSTs pro tyto účely velmi dobře použitelná. Pro srovnání byly použity i kaly z ÚV Kozičín, jejichž charakter je jiný. Za výhodu považujeme i možnost pracovat s kalem Kozičín 2, kde přítomnost velkého množství zelených řas zcela změnila filtrační vlastnosti kalu.

Výsledky z měření tohoto kalu názorně potvrzují nutnost charakterizace kalu a individuálního přístupu ke stanovení nejvhodnějšího polykoagulantu metodou CST.

8 Literatura

Bache, D.H., Papavasiliopoulos, E.N., Rasool, E., Zhao Y.Q.: (2003) Polymers in alum sludge dewatering: development and control, *Water and Environment Journal*, Volume 17, Issue 2, p 106 - 110

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

Benešová, L., Havlík, J.: (2003) Influence of Mixing to Dewatering Characteristics of Drinking Water Treatment Sludge, *Acta Universitatis Carolinae, Environmentalica* 17, 7-14.

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

Benešová, L., Runštuk, J., Tonika, J.: (2004) Nakládání s vodárenskými kaly a trendy jeho využití v budoucích letech. Sborník konference Pitná voda 2004, 117 – 131.

Bishop M. M., Cornwell D. A., Rolan A. T., Bailey T. L.: (1991) Mechanical Dewatering of Alum Solids and Acidified Solids: An Evaluation. *JAWWA* (9) 50 – 55.

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

Havlík, J. (2003). *Vliv míchání na odvodnitelnost vznikajících vodárenských kalů a na filtraci suspenzí*, Disertační práce, PřF UK, Praha.

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

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, 443–448.

Edzwald, J.K.: (1993). Coagulation in drinking water treatment: particle, organics and coagulants. *Water Science Technology*, 27(11), 21 – 35.

Koubík M.: (1984) Zahušťování a mechanické odvodňování některých typů kalů z průmyslových ČOV. *Kaly a odpady '84 – sborník konference*, 1. díl, 167 s., 134 – 145.

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.

Pardus I., Benešová L. (1980): Zahušťování a odvodňování vodárenských kalů. MLVH ČSR, ČSVTS, Praha.

Pardus, I.: (1977) Zahušťování vodárenských kalů. Vodní Hospodářství (4B): 96 – 99.

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

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

Pitter, P.: Hydrochemie: celost. vysokošk. učebnice pro stud. vys. škol chemickotechnologických oborů. 2., přeprac. a rozš. vyd. Praha: VŠCHT, 1999, 568 s. ISBN 80-030-0525-6.

Pivokonský, M., Bubáková, P., Pivokonská, L., Hnatuková, P.: 2011, The effect of global velocity gradient on the character and filterability of aggregates formed during the coagulation/flocculation process. Environmental technology 32 (12).

Pivokonský, M., Bubáková, P., Pivokonská, L., Knesl, B.: Tvorba suspenze při úpravě vody. Teorie a praxe. SOVAK ČR, Líbeznice, 2011, 218 s.

Scales, P. (2006). Chapter 13: Dewatering of water treatment plant sludges. In G. N. and D. D. B. T.-I. S. and Technology (Ed.), *Interface Science in Drinking Water Treatment Theory and Application* (Vol. Volume 10, pp. 225–243).

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

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

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

Sukovítý A.: (1971) *Vodárenství II*. SNTL, Praha, 352 s.

Veltrubská, B.: (1997) *Využití železitých vodárenských kalů k rekultivaci území po těžbě nerostných surovin*. Doktorská disertační práce, ÚŽP PřFUK, Praha, 55 s.

Verrelli, D.I., Dixon D.R., Scales P.J.: (2009) Effect of coagulation conditions on the dewatering properties of sludges produced in drinking water treatment. *Colloids and Surfaces A:Physicochem.Eng. Aspect* 348, 14-23.

Vesilind, P.A., Aarne, P.: (1994) The role of water in sludge dewatering, 66(1), 4–11.

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

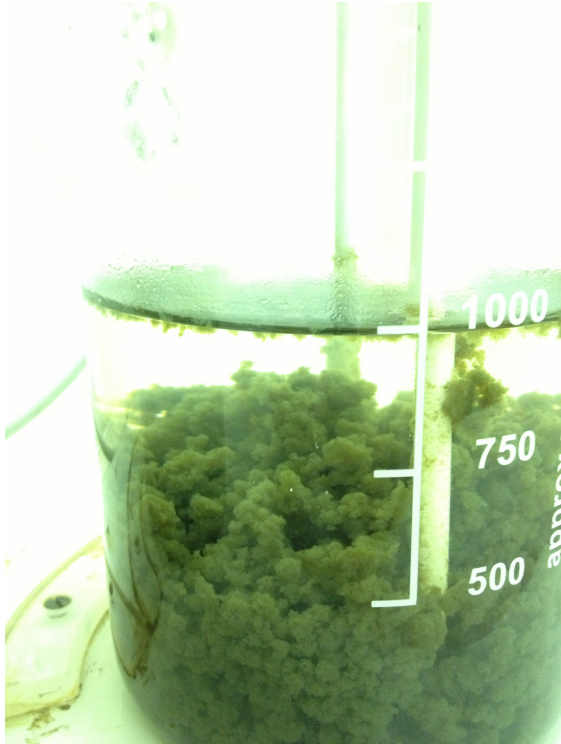
Wu, Ch.Ch., Wu, J.J., Huang, R.Y.: (2003) Floc strength and dewatering efficiency of alum sludge. Advances in Environmental Research 7, 617-621.

Norma

ČSN EN 14701-1 (2006): Charakterizace kalů – Filtrační vlastnosti – Část 1: Čas kapilárního sání (CST), Český normalizační institut

9 Přílohy

Obr. 2 kal Želivka 1



Obr. 3 kal Kozičín 1



Obr. 4 Vzorky připravené k měření CST



Obr. 5 Míchací kolona

