

PROVOZNÍ ZKUŠENOSTI S ULTRAFILTRACÍ POVRCHOVÉ VODY

Ing. Adam Fendrych¹⁾, Ing. David Müller¹⁾, Ing. Jan Veselý²⁾

¹⁾ VWS Memsep s.r.o., Sokolovská 100/94, 186 00 Praha 8

²⁾ Energy Ústí nad Labem, a.s., Žukovova 100, 400 03 Ústí nad Labem

Úvod

Technologie ultrafiltrace (UF) je v České republice stále relativně nová a z praktického hlediska nepříliš odzkoušená technologie úpravy vody. Ve světě je však UF poměrně rozšířená a první instalace pro úpravu pitné vody se datují koncem 80. let 20. století. Své přednosti ukazuje UF například při separaci obtížně odstranitelných cryptosporidií a produkci upravené vody s kvalitou v podstatě nezávislou na kvalitě vstupní vody [1]. V České republice se většina příspěvků omezuje na krátkodobé provozní měření a prezentaci účinku odstranění především mikroorganismů. Na druhou stranu chybí dlouhodobé provozní zkušenosti s UF v průmyslovém měřítku. Tento příspěvek si klade za cíl seznámit širší veřejnost s jednoletým kontinuálním provozem linky ultrafiltrace (3 x 45 m³/h) při úpravě povrchové labské vody. Důraz je kladen na získané zkušenosti s konstrukcí linky, provozními parametry, intervaly čištění, reálné spotřeby pracích vod a optimalizací těchto parametrů. Ačkoli se nejedná o provoz úpravy pitné vody, ale o chemickou úpravu vody v Energy Ústí nad Labem, získané zkušenosti jsou použitelné a aplikovatelné pro vodárenské využití.

Princip UF

Cílem tohoto příspěvku není čtenáře seznamovat podrobně s principem ultrafiltrace (případně mikrofiltrace), proto o něm bude referováno pouze v minimální možné míře. Touto problematikou se zabývali například následující příspěvky [2][3]. Ve vodárenské praxi se používají ve většině případů membrány ve formě dutých vláken, s filtrací inside-out (nátok dovnitř vlákna, permeát z vnějšku) a v konfiguraci dead-end, kde je veškerá voda přes membránu přefiltrována a vzniká pouze proud permeátu. Zachycené látky se uvnitř vlákna postupně akumulují a po určitém čase cca 20 – 60 minut dojde ke krátkému zpětnému proplachu, kdy je směr toku otočen, a zachycené látky jsou z membrány vypláchnuty filtrovanou vodou do odpadu. Ne všechny látky jsou však zpětným praním odstraněny a proto po určitém počtu těchto hydraulických proplachů proběhne automaticky proplach chemický (CEB – chemically enhanced backwash), kdy je do proudu prací vody dávkována kyselina, hydroxid, případně biocid. Jde převážně o chemikálie HCl, H₂SO₄, NaOH a NaClO. Kyselý CEB se provádí při pH ~ 2 pro odstranění anorganických látek a koloidů. Alkalický CEB při pH ~ 12 pro odstranění organických látek. S narůstajícím časem provozu membrán dochází i v tak k postupnému zanášení a nárůstu odporu během filtrace. Pokud dosáhne tlaková ztráta (u technologie UF označována jako TMP – trans membrane pressure) určité kritické hodnoty je nutné provést chemické čištění (CIP – cleaning in place). U CIP jde většinou o manuální operaci, kdy je roztok kyseliny, zásady a/nebo biocidu cirkulován při zvýšené teplotě přes membránu UF o délce trvání 2 – 12 hodin. Interval hydraulických a chemických proplachů by měl být nastaven tak, aby byla četnost CIP minimální (cca 2 x za rok).

Fouling membrán

Fouling, neboli zanášení membrán, je Achilovou patou membránových technologií a může vést až k nevratnému poškození samotných membrán. Fouling se u ultrafiltrace projeví poklesem výkonu membrány kvůli depozici nerozpuštěných nebo rozpuštěných látek na povrchu membrány, na vstupu pórů, nebo uvnitř pórů membrány [4]. Při provozu za konstantního průtoku tedy zaznamenáme nárůst TMP a s tím související pokles permeability. Permeabilita je hodnota membránového zatížení (LMH neboli $\text{l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) vydělená TMP, zahrnující teplotní korekci. Jednotkou permeability je LMH/bar.

Bacchin a kol. [5] klasifikuje následující mechanismy foulingu:

- **adsorpce:** Vzniká v důsledku přitažlivých sil mezi membránou a částicemi obsaženými ve vodě. Materiály membrán UF pro pitné vody jsou modifikovány tak, aby byly co nejvíce hydrofilní. Mají tedy záporný povrchový náboj, pro omezení adsorpce organických látek. Je zde nebezpečí adsorpce kationických polymerů.
- **blokové pórů:** Během filtrace může docházet k ucpávání pórů, které vede k poklesu průtoku. Nejproblematictější jsou částice, které mají velikost přibližně odpovídající velikosti pórů membrán.
- **tvorba filtračního koláče:** Zachycované látky tvoří filtrační koláč na povrchu membrány. V případě, že koláč není dostatečně porézní, dochází k nárůstu filtračního odporu.
- **Tvorba gelů:** úroveň koncentrační polarizace může vést k tvorbě gelů určitých makromolekul

Z hlediska charakteru látek způsobujících fouling lze rozlišit fouling koloidní, biofouling, organický a anorganický fouling [6]. Při návrhu vhodného způsobu čištění membrán je třeba správně identifikovat charakter foulingu a dle toho volit vhodnou chemikálii pro čištění membrán.

Popis technologické linky

V rámci rekonstrukce stávající chemické úpravný vody v Energy Ústí nad Labem, a.s. VWS Memsep navrhl a dodal kompletní membránovou technologii pro výrobu demineralizované vody jako náhradu za zastaralou ionexovou linku. Z původní linky byly zachovány pouze 3 pískové filtry (PF), 2 x vertikální $d = 2000$ mm a 1 horizontální filtr $d = 3000$ mm, $L = 6000$ mm, které byly rekonstruovány na koagulační filtraci. Jako koagulant je použit FeCl_3 . Případná alkalizace se provádí dávkováním NaOH až za PF (z důvodu odběru filtrované vody i pro další účely). Voda z koagulační filtrace natéká do jímky filtrované vody (200 m^3) a odtud je čerpána pomocí automatické tlakové stanice (ATS) na jednotku ultrafiltrace (UF). Na výtlačku ATS je do potrubí zaústěno dávkování FeCl_3 pro případnou mikrokoagulaci. Před vstupem na UF protéká voda přes 2 mechanické filtry s velikostí ok $300 \mu\text{m}$ pro ochranu membrán UF před hrubými nečistotami. Jednotku UF tvoří 3 linky, každá o nominálním výkonu $45 \text{ m}^3/\text{h}$. UF pracuje plně automaticky dle hladiny vody v nádrži permeátu (20 m^3), která slouží i jako zásoba prací vody pro UF. V nastavených intervalech probíhá zpětný proplach a chemické proplachy jednotky. Navazující technologie tvoří reverzní osmóza (RO) a kontinuální elektrodeionizace (CEDI). Ty v rámci tohoto příspěvku nebudou dále rozebírány, jelikož nezapadají do koncepce této konference.



Obr. 1. Jednotka UF v Energy Ústí nad Labem, a.s.

Linky UF jsou osazeny pneumatickými armaturami z důvodu nutnosti rychlého a častého otevírání/zavírání a vstupní regulační pneuarmaturou pro regulaci výkonu jednotky. Pro chemické proplachy je použita 31% HCl, 50% NaOH a 12,5% NaClO.

Tabulka 1. Návrhové parametry UF na základě výpočtu softwaru ISD

Parametr	Jednotka	Hodnota
Nominální produkce permeátu	m ³ /h	3 x 45
Výtěžnost	%	92
Typ UF modulů	Inge GmbH	dizzer XL 0,9 MB 70 WT
Počet UF modulů	ks	3 x 10
Plocha membrán	m ²	3 x 700
Zatížení membránové plochy	l/m ² h	68,5
Filtrační cyklus	min	45
Doba zpětného proplachu	sec	45
Interval CEB alkalický	CEB 1	po 32 cyklech praní
Interval CEB kyselý	CEB 2	po 16 cyklech praní

Provozní zkušenosti

Vzhledem k charakteru provozu, kdy délka cyklu nezávisela pouze na nastavené době, ale i na hladině v nádrži permeátu, se spotřeba pracích vod ustálila na 12 % (oproti výpočtové hodnotě 8 %). Na základě účinnosti jednotlivých chemikálií při čištění membrán (bude probráno dále) byly upraveny také intervaly pro CEB. Aktuálně není prováděn CEB 2 (pouze HCl), ale pouze CEB 1 (NaOH+NaClO následovaný HCl). 1.10.2015 byl dodatečně přidán výpočet teplotní korekce permeability. Během ročního provozu UF jsme čelili následujícím skutečnostem.

Porušení integrity membrán

Prvním zaznamenaným problémem bylo zjištění, že krátce po uvedení do provozu byla u některých membrán porušena mechanická integrita. To bylo zjištěno během automatického testu integrity. Při porušení integrity membrány může dojít k pronikání bakterií a virů do upravené vody a proto je u pitných vod nezbytné tento test provádět v pravidelných intervalech.

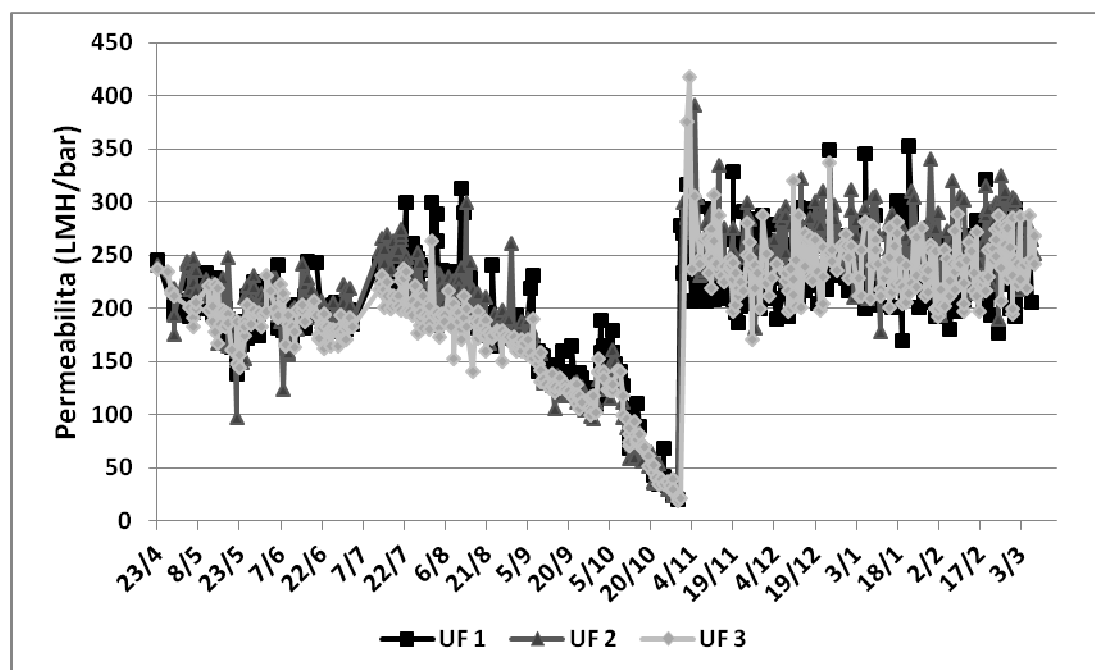
Vzhledem k tomu, že určité procedury UF trvají pouze krátkou dobu a často se opakují, je nezbytné volit armatury krátkým uzavíracím časem a dlouhou životností. Pro tento projekt byly zvoleny pneumatické armatury. Tyto armatury se uzavíraly během cca 2 s což způsobilo tlakové rázy, které dle výrobce membrán pravděpodobně mohly vést k jejich poškození. Proto bylo nezbytné zpomalit chod daných armatur na cca 7 s. Avšak i poté bylo zaznamenáno narušení integrity na několika membránách. Tato problematika je stále v řešení a stav membrán je monitorován. Problém je, že dodané moduly tohoto výrobce mají koncové hlavy přivařeny a proto je v podstatě nemožné identifikovat a opravit poškozená vlákna. V tomto případě je tedy potřeba celou membránu vyměnit.

Regulace pracího čerpadla

Během uvádění UF do provozu bylo třeba upravit hydraulické proplachy. Tyto proplachy trvají 45 s a je potřeba dosáhnout zatížení 230 LMH což při ploše membrán 700 m² na 1 linku dělá 161 m³/h. Pro praní je použito čerpadlo s frekvenčním měničem, avšak z hlediska regulace nebyl programátor schopen v tak krátkém čase vyladit průtok na požadovanou hodnotu. V současné době je proto ze systému nastavena diskrétní hodnota frekvence na jakou po rampě čerpadlo vyjede.

Pokles výkonu UF

Během provozu UF bylo možné sledovat vývoj hodnot permeability jednotlivých UF. Limitní hodnota výrobce membrán pro zahájení CIP je v rozmezí 100 – 150 LMH/bar [7]. Do konce srpna se nám tyto hodnoty dařilo dodržovat s tím, že 25.5.2015 proběhl v podstatě zkušební kyselý CIP (HCl) a dále, při příležitosti plánované odstávky na začátku července, byl proveden další kyselý CIP. Koncem srpna se však výkon UF neustále snižoval, což se projevovalo nárůstem TMP a poklesem permeability pod 150 LMH. Proto bylo přikročeno k dalším procedurám CIP.



Obr. 2. Hodnoty permeability v průběhu testovacího období

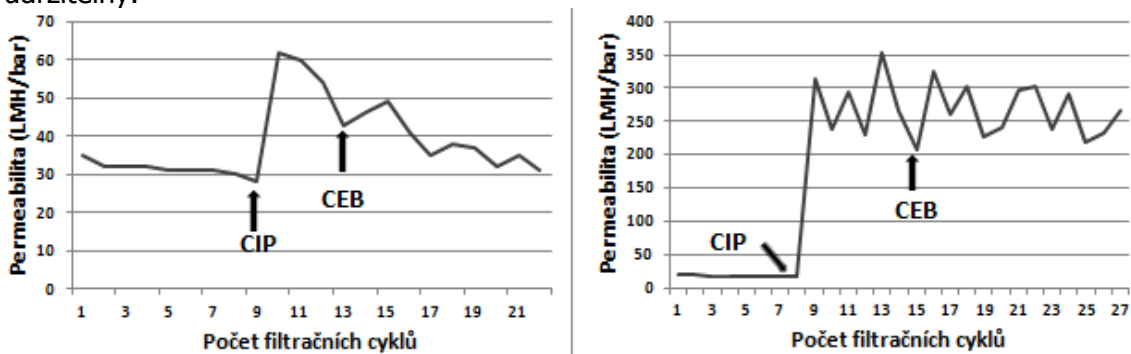
Vzhledem k nízkým účinnostem kyselého CIP (HCl, kys. citronová) a úspěšnějšímu alkalickému CIP (NaOH) jsme se domnívali, že jde převážně o organický fouling nebo biofouling a proto byl k NaOH přidáván i NaClO. Avšak stále se nedařilo dosáhnout

původních hodnot permeability. Situace se stávala kritickou a snižující se produkce UF začala ohrožovat produkci celé demi linky. Paradoxní bylo, že vzhledem k vysoké tlakové ztrátě nebylo během praní možné dosáhnout požadovaného průtoku vody během praní a tím důkladného hydraulického proplachu. Byly zahájeny intenzivní debaty s výrobcem membrán, společností Inge GmbH. Avšak doporučení od Inge bylo používat stejné (doporučené) chemikálie jako doposud a pouze prodloužit doby CIP a jeho opakování, dokud nedojde k návratu na původní hodnoty. Tato cesta se však ukázala jako slepá ulička, jelikož nepřinesla uspokojivé výsledky. Navíc požadavky provozu na filtrovanou vodu nedovolovaly příliš dlouhé CIP procedury a větší experimentování. Zlepšení bylo pouze minimální a během několika málo dní byla permeabilita zpět na hodnotě před čištěním (viz 0 vlevo). Na základě doporučení inženýra technického oddělení Veolia Water Solution jsme se rozhodli použít čisticí chemikálii Hydrex 4921 (směs organických kyselin), i když tato chemikálie není oficiálně schválena výrobcem. Výsledky se dostavily naprosto okamžitě a permeabilita byla obnovena (viz 0). V této tabulce vidíme jednotlivé parametry zaznamenané během praní před a po jednotlivých CIP. Vidíme, že jednotlivé kroky alkalického čištění přinášejí pouze nepatrné zlepšení. Až s použitím Hydrexu jsme dosáhli kýženého výsledku po téměř dvouměsíční snaze dostat UF tam kam bychom potřebovali.

Tabulka 2. Parametry UF 2 během chemického čištění z 30.10.2015

Parametry během praní	před CIP	NaOH + EDTA	NaOH + NaClO	Hydrex 4921
Q (m ³ /h)	152	155	160	182
P (bar)	3,53	3,34	3,12	1,63
TMP (bar)	2,7	2,51	2,35	0,76
Flux (LMH)	216	225	230	259
Permeabilita (LMH/bar)	80	90	98	341

Na základě úspěšnosti CIP můžeme rozlišovat různé scénáře. Na 0 vidíme dva různé CIP, které se liší použitými chemikáliemi. Po neúspěšném CIP (DBNPA, NaOH+NaClO, HCl+kys. citronová) není navrácena referenční¹ hodnota permeability a zlepšení je pouze nepatrné. Navíc hodnota permeability během několika málo cyklů opět klesne na hodnotu před čištěním. Nedokonale vyčištěná membrána má tendenci k rychlému zanášení. Naproti tomu pokud provedeme CIP úspěšně (NaOH+NaClO, Hydrex 4921), je dosaženo hodnot blízkých referenční hodnotě permeability a tento stav je dále udržitelný.



Obr. 3. Provozní parametry z neúspěšného CIP (vlevo) a z úspěšného CIP (vpravo)

¹ Stablní hodnota permeability naměřená po cca 1 týdnu od prvotního provozu, která je cca 290 LMH/bar (po korekci na teplotu).

Závěr

Během ročního provozu UF na povrchové vodě s použitím železitého koagulantu jsme se potýkali s několika problémy různé závažnosti. Od drobných problémů týkajících se volbou vhodných armatur a odladění provozu pracího čerpadla, po závažné problémy s poklesem výkonu UF. Ve své podstatě šlo o proces učení se a poznávání nové technologie v provozním měřítku. Některé situace a problémy nejde podchytit v rámci krátkých poloprovozních zkoušek a testů a až čas ukáže, co je špatně a co je potřeba upravit.

V našem případě se ukázalo, že hlavním problémem je anorganický fouling způsobený převážně železem. Kyselina chlorovodíková se v tomto případě ukázala jako nevhodná chemikálie pro čištění. Navzdory doporučení výrobce bylo pro účinné odstranění foulingu nutné použít Hydrex 4921 (směs organických kyselin).

V závěru bychom uvedli i několik doporučení ohledně návrhu a provozu UF:

- I když výrobci UF uvádí, že je možné použít UF přímo na povrchovou vodu, na základě získaných zkušeností doporučujeme umístit technologii UF optimálně až za číření nebo koagulační filtraci. V případě řazení UF jako druhého stupně není potřeba tak kvalitní čířené vody jako u pískové filtrace.
- Chemické čištění je třeba provádět a opakovat tak dlouho, dokud nedosáhnou hodnot permeability blíží se hodnotám referenčním. Pokud se nedaří pomocí výrobcem doporučenými chemikáliemi, lze se pokusit je vyčistit alternativními chemikáliemi. Obecně volit chemikálie používané k čištění membrán např. RO. Na membrány zanesené Fe se osvědčily organické kyseliny.
- Je třeba důkladně vyhodnocovat a sledovat trendy během provozu a praní UF. Na základě těchto dat reagovat včasným čištěním, nebo změnou parametrů UF.
- Výpočet permeability korigovat na teplotu, aby výsledky byly porovnatelné. Jedině tak lze správně posoudit kdy zahájit čištění.

Literatura

- [1] Microfiltration and Ultrafiltration Membranes for Drinking Water. 1.st edition, AWWA, Denver 2005
- [2] Ilavský J., Barloková D., Buchlovičová J.: Membránové procesy v úpravě pitnej vody. Sborník konference Voda Zlín 2015, s. 111-116, VaK Zlín, 2015
- [3] Vondrysová J., Červenka J., Drda M., Beyblová S., Líbal A.: Provozní zkušenosti úpravy vody pomocí membránové mikrofiltrace na keramických membránách s předřazenou koagulací/flokulací. Sborník konference pitná voda 2010, s. 91-98, W&ET Team, České Budějovice, 2010
- [4] Koros W.J., Ma Y.H., Shimidzu T.: Terminology for membranes and membraneprocesses, J. Membr. Sci. 120 (1996) 149.
- [5] Bacchin P., Aimar P., Field R.W.: Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications, J. Membr. Sci. 281 (2006) 42.
- [6] Guillaume D., Chokki J., Ragot A., Bigarnet X., Baron J., Joyeux M.: Clarification: Impact on Ultrafiltration Membrane Fouling in Drinking Water Treatment. Jurnal AWWA 107 (2015) 12.
- [7] Operators Manual 2.1, Inge GmbH, 2014