

POUŽITÍ AKTIVNÍCH HLINEK V CHEMICKÉ TECHNOLOGII VODY*

VÁCLAV KUBELKA ml.

Výskumný ústav priemyslu celulózy v Bratislave

Voda je od věků nejdůležitější látkou pro život lidí i veškerou živou přírodu. V posledním století se stalo zaopatřování vody pro osobní potřeby obyvatelstva, pro zemědělství a pro stále rostoucí průmysl nejdůležitějším oborem techniky.

V našich zemích, které mají k dispozici pouze poměrně chudé zdroje vody, je nezbytnou součástí všech zařízení, kterými zásobujeme vodou svoje města i průmyslové závody, také zařízení na úpravu vlastností vody — prakticky řečeno — zařízení na *čištění vody*.

Neboť hlavními zdroji, z nichž těžíme spotřební vodu pro všechny druhy použití, jsou otevřené toky — řeky a potoky, do kterých odvádíme odpadní vody z měst i továren, čímž znečišťujeme vodu v nich tak, že ji musíme skoro vždy před použitím čistit.

Znečišťující látky jsou ve vodách přirozených i odpadních obsaženy v podstatě jako

a) hrubé disperse; mají částčky tak veliké, že samovolně sedimentují; v technických usazovacích zařízeních lze jich většinu (70—90%) z vody odstranit v podobě kalu;

b) jemné disperse, emulse, semikoloidní zákaly; mají částice o velikosti asi 1 mikron a větší; usazují se velmi pomalu, takže v technickém měřítku lze z nich sedimentací odstranit pouze nepatrnou část;

c) látky rozpuštěné, jejichž částice jsou ve vodě rozptýlené tak jemně, že se samovolně neusazují; velikost těchto částic kolísá od velikosti molekulární (10^{-7} cm, roztoky pravé) až asi do průměru 10^{-4} cm (roztoky koloidální). Látky rozpustné nelze z vody odloučit ani sebe delším usazováním. Usazování v nejrozličnějších sedimentačních zařízeních je první etapou čištění všech druhů vody; je nejjednodušším a provozně nejlacinějším způsobem čištění. Proto všechny čisticí soustavy se snaží zdokonalit zařízení na usazování tak, aby se v něm odstranilo z vody co nejvíce nečistot — pokud možno všechny hrubé disperse, zmíněné v úvodním přehledu v odst. a), ale i co nejvíce látek jemné dispergovaných a emulgovaných (odst. b).

Samovolné usazování kalu z vody je vlastně volný pád částic, vyvolaný působením přitažlivosti zemské (váhou částice) a brzděný třením, způsobeným hustotou a viskositou tekutiny. Částička nečistot, která je specificky lehká, se proto neusadí, ani když její velikost (průměr) je značná; spojíme-li však takovou částici s jinou, specificky těžkou, pak nová dvojitá částice se usazuje rychleji. Toho se využívá při čištění vody a nazývá se to „čiření vody“.

K vodě se přidávají látky, jejichž částice jsou specificky těžké a vynikají povrchovou aktivitou, která je příčinou, že částice těchto látek adsorbují na svém povrchu množství lehkých nečistot a při svém usazování je strhují s sebou do kalu. Podle stupně povrchové aktivity čiridla může účinek čiření zasáhnout nejen lehké částice hrubě dispersní (odst. a), ale i částice látek jemně dispergovaných a emulgovaných (odst. b); o některých čiridlech se tvrdí, že strhují př. sedimentaci dokonce i látky koloidálně rozpuštěné (odst. c).

Čiridlo lze do vody přidávat buď hotové, nebo je teprve ve vodě vytvořit vhodnou reakcí, na př. srážením vloček ve stavu zrodu. Dnešní vodárenská technika používá většinou způsobů čiření, které jsou založeny na druhém ze zmíněných principů: k vodě se přidávají na př. soli hlinité nebo železnaté, které se alkalisováním (a železnaté ještě chlorováním) srážejí jako vločkovité hydroxydy, nebo vápno, které se sráží plynným kyslíkem uhličitým jako uhličitán [3].

Metody čiření, založené na těchto principech, jsou sice účinné, avšak jejich provádění je technicky velmi obtížné a nákladné, neboť vyžadují přesného odměřování chemikálií, které jsou někdy značně drahé, a nad to v některých případech dovážené z ciziny (hlinité soli); mimo to používané chemikálie koroďují přístrojové zařízení (chlor, hydrolysované soli). Nevýhodou je též, že při změně složení vody je třeba spotřebu chemikálií vždy znovu stanovit a odměřovací automaty pracně přizpůsobit. Vločky mnohých srážených čiridel jsou velmi voluminózní, čímž se zvětšuje objem usazeného kalu často tak značně, že kalový prostor v usazovacích zařízeních nepřiměřeně vzrůstá a tím se snižuje výkon usazováku; tyto závady se vyskytují hlavně při čiření odpadních vod a jsou příčinou, že se při čištění odpadních vod umělé čiření skoro všude opouští.

Již od několika desetiletí pokoušejí se proto různí vynálezci o využití povrchově aktivních hlinek na čiření vod, zejména vod odpadních. Částice hlíny adsorbují na svém povrchu i značně jemně rozptýlené nečistoty, strhují je do sedimentu; hlínu netřeba přitom odměřovat, její přebytek ve vodě není na závadu. Je zajímavé zmínit se o tom, že čiření vody hlínami probíhá od věků ve všech řekách světa a je vlastně nejdůležitější částí samočištění vody v řekách: po každém dešti splachuje se do řek hlína, která se rychle usazuje ke dnu a strhuje s sebou do kalu veliké množství i jemně rozptýlených nečistot z vody, které se jinak usazují jen velmi pomalu na dlouhých tratích.

Měli jsme příležitost sledovat toto přirozené čiření vody splavenou hlínou při četných studiích o čistotě vody v řekách. V cukrovarské kampani znečišťuje každý cukrovar řeku, do níž odvádí své odpadní vody, a to měrou až katastrofální; voda v řečišti se však po tomto znečištění vyčistí mnohem rychleji nežli v době mimo kampaň, neboť z cukrovaru přichází do ní veliké množství hlíny z prané řepy a tato hlína působí na řeku jako přirozené čiridlo, strhující do kalu

ke dnu množství organických jemně dispergovaných látek, a to i takových, které byly ve vodě obsaženy již před vtokem odpadní vody z cukrovaru.

Na základě těchto poznatků se konaly pokusy o použití hlinek, které by měly čířicí účinek, t. j. zachycovaly svým povrchem koloidální látky z vody, které by však nebylo potřebí přesně dosovat. Částice hlinek nejsou tak silně hydrátovány jako uměle sražené vločky hydroxydů a poskytují kal s větším procentem sušiny a menším objemem.

Za tím účelem byly zkoušeny různé hlinky, jíly, kaolin a pod.

Jedno z nejstarších použití hlíny na číření odpadních vod bylo patentováno v roce 1915 C. Gunkelovi a týká se použití plastických jílů. Jeho postup je značně komplikovaný. Odpadní voda se ponechává samovolné sedimentaci za přídavku neutrální soli, jako chloridu nebo síranu draselného, a po předčištění se smísí s jílovou kaší obsahující asi 30% jílu v množství kolem 5%. Po sedimentaci, která probíhá velmi rychle, opakuje se postup s jílovou kaší znovu za přídavku vápna. Sedimentace trvá asi 1 hod. a vyčiřená odpadní voda je prý takřka bezbarvá a bez zápachu. Z původní vody se podle autora tímto způsobem odstraní až 70% rozpuštěných organických látek a asi 75% dusíku. Všech kalů je možno použít jako hnojiva.

Tento patent aplikuje hlinku způsobem, který postrádá hlavní výhody, které by mělo přinést použití podobné látky. Vyžaduje značné množství chemikálií, jejich přesné odměřování a pod.

Protože však udávané výsledky byly podle zpráv literatury pěkné, byla provedena na bývalém Výzkumném ústavě koželužském v Brně řada pokusů, které měly za úkol pokusit se o aplikaci aktivních hlinek na čištění koželužských odpadních vod.

Serie pokusů byla provedena tím způsobem, že se k odpadní vodě přimíchávala určitá množství hlinek, voda se ponechala sedimentovat a stanovoval se úbytek organických látek ve vyčiřeném podíle vody. Pokusy byly provedeny v laboratorním rozsahu v skleněných usazovacích kalibrovaných válcích o obsahu 2 litrů.

Hlavní výsledky těchto pokusů shrnuji asi takto:

Pokusy řady I (prostá sedimentace odpadní vody). Smíšené dílčí odpadní vody kyselé i zásadité, v tom množstevním poměru, jak odpadají z jednotlivých oddělení koželužny, byly smíchány a ponechány volné sedimentaci ve zkušebních válcích po dobu 1 hod. Usazeného kalu bylo 55 ml/l, odparek vyčištěné vody, která měla barvu hnědožlutou a slabý zákal, byl 2 885 mg/l.

Pokusy řady II (přísada 1⁰/₀₀ sušiny kaolinu). Při smíšení dílčích vod (jako sub 1) přidáno 1 g/l jemně plaveného kaolinu, sedimentace trvala 1 hod. Odsazená voda byla slabě žlutá, objem usazeného kalu 60 ml/l, odparek vyčiřené vody 2 855 mg/l.

Pokusy řady III (přísada 1⁰/₀₀ sušiny kaolinu). Při smíšení přidáno dílčím vodám 10 g/l kaolinu; jinak postup stejný. Kal se usazoval velmi rychle, již po 30 min. byla voda prakticky bezbarvá a bez zákalu. Po 1 hod. byl objem kalu 65 ml/l, odparek vyčiřené vody 2 780 mg/l.

Z uvedených výsledků je zřejmo, že přísada hlíny působí v uvedených množstvích značné urychlení sedimentace; na konečný efekt vyčištění vody má však vliv pouze nepatrný. Jelikož se pak touto přísadou zvyšuje objem kalu a snižuje jeho hnojivá hodnota (klesá obsah dusíku), usoudilo se, že pro koželužské odpadní vody bude výhodnější delší sedimentační doba bez přídavku hlíny.

K podobným výsledkům vedla většina dřívějších pokusů o čiření odpadních vod přísadou hliněk, a proto se používání tohoto způsobu čiření při čištění odpadních vod ve velké technické praxi celkem nerozšířilo.

V literatuře se však i v nejnovější době stále objevují návrhy na využití výhod, které mají hlíny před ostatními čiridly. Některé soustavy na čiření vod přidávají hlíny při čiření vody sráženými hydroxydy [5]; částice hlíny působí přitom jako sekundární čiridlo, které zatěžkává vločky hydroxydů obsahující adsorbované nečistoty, urychluje jejich sedimentaci a zlepšuje efekt chemického čiření.

Zvláštní účinek přídavku jílu se pozoroval při čiření přirozených vod, silně zbarvených, kdy přídavkem jílu při čiření síranem hlinitým se značně zvýší efekt odbarvení a rozšíří se rozmezí pH pro optimální tvorbu vloček. Vysvětlení tohoto zjevu není dosud podáno; pozorovalo se, že nejlepší výsledky poskytují jíly poměrně hrubě dispersní.

V některých návrzích se hliněk používá po prvním usazení vody na odstranění zbylých pachů a příchutí, které bývají způsobeny nepatrnými stopami nečistot; zachycují se jimi koloidální zákal a zabarvení vody, někdy i taková, která vzdorují i chemickým sráženým čiridlům.

Vysoce aktivní hlíny byly navrženy na př. též na odstranění stop fenolů z vody atd.

V nejnovější době se zavádí čiření vody pro koupaliště aktivními hlinkami a následující filtraci, při čemž hlinka utvoří na povrchu filtru vlastní filtrační vrstvu, která působí nejen jako jednoduchý filtr síťový, nýbrž jako hmotný filtr adsorpční, v němž se zachycují i velmi jemné disperse i bakterie. Užívá se k tomu t. zv. diatomitových či bacillariových hlinek, jejichž podstatou jsou zbytky uhynulých rozsivek. Hlíny tyto se rozdělávají s vodou na kaši, která se pak rozmíchá s čištěnou vodou a společně s ní uvádí na filtr. Spotřeba hlíny je až 0,5 kg na 1 m² filtrační plochy. Filtry, které přitom slouží vlastně pouze jako nosiče hlinčité filtrační vrstvy, mohou být samy značně propustné; bývají to filtry pískové, nověji dokonce i pouhá kovová síťovina z nerežavějícího materiálu [4].

Kombinování čiření hlinkami, usazování a kombinování vhodných filtrů podle výše naznačeného principu čištění vod lázeňských lze považovat za metodu čištění užitkové nebo konsumní vody, kterou bude nutno ještě podrobněji prozkoumat, a která se může v budoucnosti stát důležitou pomocí pro zvládnutí stále vzrůstajících úkolů chemického upravování vod u nás.

Dosud zmíněné, celkem malé úspěchy při používání hlinek na čištění vod neznamenaají podle mého názoru ještě ani zdaleka, že by použitelnost hlinek k těmto účelům byla již s konečnou platností vyzkoušena. Naopak, dosavadní výsledky musíme považovat za nespolehlivé a leckdy i za nesprávné. Důvody pro toto stanovisko jsou tyto:

1. Většina starších prací byla prováděna s hlinkami neznámého původu a vlastností; autoři označují materiál, s nímž pracovali, vesměs jen neurčitě (jíl, plastická hlína, kaolin atd.), aniž vyzkoušeli více druhů přesně definovaných surovin. Není dosud proveden průzkum, jak jsou pro tyto účely vhodné hlinky různého původu, složení a vlastností, zejména různé velikosti částic, které hlínka při rozmíchání ve vodě tvoří.

2. Dosavadní pokusy se vesměs prováděly čistě empiricky, bez potřebného zřetele k mechanismu adsorpcí, flokulací, usazování a jiných reakcí, které ovlivňují efekt čištění. Zejména se dosud nevěnovala pozornost vlivu různých chemických podmínek, při nichž probíhá čiření hlinkami, zejména vlivu elektrických nábojů částiček čiridla a částiček jemně dispergovaných nebo ionisovaných nečistot, vlivu reakce prostředí (kyselé — zásadité atd.). Je známo, že elektrický náboj částičky rozptýlené ve vodě, vyvolaný buď třením dvou fází anebo adsorpcí jiných elektricky nabitých částiček, může za určitých okolností přispívat ke srážení (shlukování) dispergovaných částic, kdežto v jiných případech působí proti usazování a udržuje částice v dispersi. Teprve důkladné teoretické prostudování těchto vztahů poskytne podklad pro volbu způsobu, jak se čiření hlinkami má provádět. Zejména se objasní teprve teoretickým studiem, jak veliké částice lze čiřením z vody odstranit, zda pouze nejhrubší suspense, jak se to daří dnes podle starších empiricky prováděných pokusů, anebo zda úpravou chemických podmínek bude lze čiřením zasáhnout i jemně dispergované organické látky koloidální.

3. Starší pokusy dosud prováděné zachycovaly kal vzniklý z čiridla a nečistot v primitivních usazovacích kanálech a nádržích. V budoucnosti počítáme v technologii odpadních vod (hlavně průmyslových) s využitím moderních přístrojových sedimentátorů, v nichž se kal plynule odděluje od vody a transportuje kalojemy tak rychle, že sedimentace není rušena nepředvídatelnými vlivy septických rozkladů (hniloby atd.). Je nutno teprve objasnit podrobným výzkumem, jak se účinnost hlinek jako čiridel projeví v těchto mechanických zařízeních, při jejichž použití odpadne snad jedna z hlavních

námitek, které se dnes uvádějí proti čiření hlinkami — že přidání hlíny zvětšuje kalový prostor a tím snižuje efekt usazováku.

4. Podle zkušeností získaných až dosud s využíváním kalů z odpadních vod jako hnojiva nebude se v budoucnosti klást asi tak velký důraz na to, že přidání hlíny snižuje hnojivou hodnotu kalů. Zejména kaly z odpadních vod mnohých průmyslů mají pro hnojení — jak se ukázalo — malou cenu, pokud jsou vůbec užitečné.

5. Dnešní soustavy čištění odpadních vod usazováním se snaží docílit co největšího efektu prostou sedimentací bez jakýchkoliv přísad, neboť sedimentace bez přísad je nejlacinější provozně i investičně. Její účinnost na př. při čištění městských splašků je celkem dostatečně veliká, takže postačuje pro běžné požadavky kladené dnes na tato oddělení čistíren. Je však otázkou, bude-li tomu tak v budoucnosti; zprávy z některých amerických měst ukazují, že sedimentování městských splašků se v posledních letech stává nedokonalým, a to i v čistírnách, které až dosud dobře vyhovovaly. Připisuje se to zvýšenému používání vysoce účinných umělých emulgátorů a dispergátorů v domácnostech i v průmyslu, kterými se stále více nahrazuje mýdlo při praní, mytí atd. [8]. Tyto přípravky jsou tak stálé, že v odpadních vodách i po dlouhé době ještě podržují svou účinnost a tím udržují v dispersi kalové částičky, brání jejich usazování do té míry, že ruší účinnost prosté sedimentace. Předpokládáme proto, že v budoucnosti bude třeba i při jednoduchém usazování odpadních vod přidávat čiridla, která překonají dispergující účinek syntetických saponátů.

Pak bude nutno znova pečlivě vyzkoušet k tomuto účelu přirozené hlíny, neboť jsou jediným čiridlem, které je technicky i hospodářsky dosažitelné v tak velikých množstvích, jakých bude k tomuto účelu zapotřebí.

* *

Moje přednáška byla velmi stručná a velmi neúplná; omlouvám to tím, že jsem k ní byl povolán jako náhradník v posledním okamžiku, takže nebylo času na pečlivější přípravu.

Snažil jsem se proto pouze rámcově obsáhnout dané thema, abych ukázal, že *možnost používání aktivních hlínek ve vodní technice není dosud ještě ani zdaleka probádána a že dosavadní — celkem málo úspěšné — výsledky ještě nejsou zdaleka posledním slovem v této otázce.*

Souhrn

Sedimentace je základní, technicky nejjednodušší a nejlacinější metoda na čištění odpadových vod. Proto se snažíme uzpůsobit usazovací zařízení tak, aby se jím odstranily nejen hrubé látky vzplývavé, ale i organické suspense,

emulze a podle možnosti i látky koloidálně rozptýlené. Toho se docíljuje čířením; používání hlinek k tomuto účelu se již často zkoušelo, ale ve velké praxi se dosud nezavedlo ani pro vody užitkové, ani pro vody odpadní. Pouze pro menší jednotky (lázně a pod.) se používá číření hlinkami.

Autor probírá příčiny nedostatečného využití čířících vlastností hlinek a dokazuje, že pro budoucnost nutno podrobnějším výzkumem, při němž se bude přihlížet k druhu hlínky a k zákonitostem složitého procesu číření, vyzkoušet působnost hlinek v moderních mechanických sedimentátorech s plynulým odváděním kalů. Poukazuje na to, že prostá sedimentace nepostačí v budoucnu pro odpadní vody, které obsahují větší množství moderních syntetických saponátů, ale že bude nutno při každé sedimentaci přidávat čířidlo. Pak by ovšem použití hlinek bylo velmi důležité, neboť jsou v dostatečném množství k dispozici a jejich použití je technicky jednoduché a málo nákladné.

ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВНЫХ ГЛИН В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВОДЫ

ВАЦЛАВ КУБЕЛКА

Научно-исследовательский институт целлюлозной промышленности, Братислава

В ы в о д ы

Седиментация является основным, технически простейшим и самым дешевым методом очистки сточных вод. Поэтому мы стремимся приспособить седиментационные сооружения таким образом, чтобы устранить не только грубые вещества, но тоже органические суспензии, эмульсии и, по мере возможности, коллоидно-растворенные вещества. Это достигается осветлением; применение глин за этой целью уже испытано, но до сих пор оно в производство не введено. Осветление под действием глин применяется пока только в меньшем масштабе (бани и под.).

Автор рассматривает причины недостаточного использования осветляющей способности глин и доказывает, что в будущем надо исследовать действие глин в современных механических седиментаторах с непрерывным удалением грязи. При этом нужно принимать во внимание сорт глины и исследовать законы сложного процесса очистки. Показано, что простое осаждение не будет удовлетворять в будущем, так как сточные воды содержат все более современных синтетических сапонатов и что при каждом осаждении нужно прибавлять осветляющее вещество. В этом случае применение активированных глин очень важно, так как они имеются в достаточном количестве и их применение технически простое и дешевое.

DIE ANWENDUNG VON BLEICHERDEN IN DER CHEMISCHEN TECHNOLOGIE DES WASSERS

VÁCLAV KUBELKA jr.

Forschungsinstitut der Zelluloseindustrie in Bratislava

Zusammenfassung

Die Sedimentation ist das grundlegende, technisch einfachste und billigste Verfahren zur Reinigung der Abwässer. Deshalb beabsichtigt man die Sedimentationsanlagen für die Beseitigung nicht nur von groben schwebenden Unreinigkeiten, sondern auch von

organischen suspendierten oder emulgierten Teilchen und möglichst auch von kolloid verteilten Stoffen einzurichten. Dieses wird durch das Klärverfahren erzielt. Die Anwendung von Bleicherden zu diesem Zweck ist schon vielfach versucht worden, doch in der Praxis bisher nicht im Grossen weder für die Nutz-, noch für die Abwässer eingeführt worden. Nur in kleineren Anlagen (Bäder u. a. ä.) findet die Klärung mit Bleicherden Verwendung.

Der Verfasser behandelt die Ursachen der ungenügenden Auswertung des Klärvermögens von Bleicherden und beweist, dass es in der Zukunft notwendig sein wird, durch eingehendere, die Eigenartigkeiten verschiedener Bleicherden respektierende und die Gesetzmässigkeiten des komplizierten Klärprozesses erkennende Forschungsarbeiten die Wirksamkeit der Bleicherden in modernen mechanischen Sedimentationsanlagen mit kontinuierlicher Schlammabeseitigung zu untersuchen. Der Verfasser weist weiter darauf hin, dass die einfache Sedimentation in der Zukunft für diejenigen Abwässer nicht genügend wirksam sein wird, die einen grösseren Gehalt an modernen synthetischen Saponaten aufweisen werden. Bei jeder Sedimentation wird ein Klärmittelzusatz notwendig sein; dann allerdings wäre die Anwendung von Bleicherden von grosser Wichtigkeit, da sie in genügenden Mengen zur Verfügung stehen und ihre Anwendung technisch einfach und billig ist.

LITERATURA

1. Kubelka V., *Vzrůst znečištění řeky Moravy od r. 1935—1948*. Sborník vodohospodářských problémů, Praha 1953.
2. Kubelka V., *Koželužské odpadní vody*, Státní vydavatelství technické literatury, Praha 1953.
3. Pavlas P., LC 66, 1—4 (1949—1950).
4. Roth I., *Základy zdravotního inženýrství*, Státní vydavatelství technické literatury, Praha 1952.
5. Ind. Waste Disposal, Ohio 1947, 92.
6. Kappe J., Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhüt. 160 (1856).
7. Kubelka V., *Čištění odpadních vod z koželužen*, Průmyslový věstník, Brno 1918.
8. Kubelka V., *Tuky, oleje a emulze v koželužství*, Bratislava 1954.