

MARIOLA RAJCA

Inżynieria Środowiska i Energetyki
Politechnika Śląska w Gliwicach

USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ Z WÓD ZA POMOCĄ UKŁADÓW ZINTEGROWANYCH POŁĄCZONYCH Z FILTRACJĄ MEMBRANOWĄ*

Streszczenie. W pracy przedstawiono badania oczyszczania wód z zastosowaniem zintegrowanych procesów obejmujących fotokatalizę, wymianę jonową (MIEX[®]DOC) i ultrafiltrację (UF). W procesie fotokatalizy określono wpływ czasu naświetlania (0,5-3 h) oraz dawki katalizatora (0,25-0,75 g TiO₂ na 1 dm³) na degradację naturalnych związków organicznych (NOM) w wodzie. W procesie MIEX[®]DOC badano wpływ dawki (5, 10 cm³/dm³) żywicy jonowymiennej (MIEX[®]) na zmianę właściwości transportowych membrany ultrafiltracyjnej i jakość oczyszczonej wody. Stwierdzono, że zastosowanie zintegrowanych procesów fotokataliza-UF oraz MIEX[®]DOC-UF prowadzi do uzyskania wysokiej jakości wody oczyszczonej przy jednoczesnym ograniczeniu powlekania/blokowania powierzchni i porów membran UF. W obu wypadkach membrana ultrafiltracyjna doczyszczala wodę, obniżając jej barwę, absorbancję UV₂₅₄ i stężenie rozpuszczonego węgla organicznego, a jednostkowy proces ultrafiltracji był mało efektywny w odniesieniu do usuwanych zanieczyszczeń oraz występował duży spadek objętościowego strumienia permeatu.

Słowa kluczowe: fotokataliza, proces MIEX[®]DOC, ultrafiltracja, oczyszczanie wody

Wstęp

Różnorodność zanieczyszczeń występujących w wodach naturalnych, do których z pewnością zaliczyć należy naturalne substancje organiczne (NOM), powoduje, że do układów technologicznych oczyszczania wody coraz częściej włącza się zaawansowane

*Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2013 jako projekt badawczy nr N N523 61 5839 pt.: „Zastosowanie mikro i ultrafiltracji do oczyszczania wód w różnych konfiguracjach układów zintegrowanych”.

procesy separacji. Tradycyjne oczyszczanie wody często nie zapewnia usunięcia naturalnych substancji organicznych do ilości uniemożliwiających powstawanie ubocznych produktów dezynfekcji (UPD) w produkcji wody do picia. Stąd też w ostatnich latach powszechniejsze staje się łączenie procesów fizyczno-chemicznych i biologicznych z procesami membranowymi, a w szczególności mikro- i ultrafiltracją (procesy zintegrowane).

Analiza doniesień literaturowych (DUAN i IN. 2002, LI i CHEN 2004, KABSCH-KORBUTOWICZ i MAJEWSKA-NOWAK 2010) oraz badania własne (RAJCA 2008) pokazują, że badano różne technologie usunięcia NOM w procesach zintegrowanych, ale ostatnio coraz częściej rozpatruje się zastosowanie zaawansowanych technik utleniania (fotokataliza) (MOZIA 2010) oraz wymianę jonową w połączeniu z procesami mikro- i ultrafiltracji (BOND i IN. 2010). Procesy membranowe w takich układach mogą pełnić rolę bariery dla cząstek katalizatora i żywicy jonowymiennej, skutecznie oddzielając je od oczyszczonej wody, mogą też doczyszczać wodę.

Celem badań było określenie skuteczności usuwania zanieczyszczeń z wód powierzchniowych z zastosowaniem zintegrowanych procesów obejmujących fotokatalizę, wymianę jonową MIEX[®]DOC i ultrafiltrację.

Material i metody

Przedmiotem badań była woda powierzchniowa pobrana ze stawów: leśnego i łąkowego, zlokalizowanych na terenie województwa śląskiego (tab. 1).

Tabela 1. Charakterystyka zastosowanych wód
Table 1. Characteristics of used water

Parametr	Woda surowa (leśna): proces fotokatalizy	Woda surowa (mieszanka wód leśnej i łąkowej 1:1): proces MIEX [®] DOC
pH	5,5	7,62
Temperatura (°C)	20	20
Przewodnictwo (mS/cm)	0,261	0,942
Mętność (NTU)	1,60	1,45
Absorbancja UV ^{1m} _{254 nm}	29,3	39,0
OWO* (g C na 1 m ³)	13,46	14,25
RWO* (g C na 1 m ³)	12,70	13,64
Barwa* (g Pt na 1 m ³)	33	53
Zasadowość (g CaCO ₃ na 1 m ³)	10	225
SUVA** (m ³ /g C·m)	2,31	2,85

*Próbki przefiltrowane przez filtr 0,45 µm, ** absorbancja specyficzna w nadfiolecie UV₂₅₄/RWO.

Badania mające określić skuteczność usuwania zanieczyszczeń w procesie jednostkowym ultrafiltracji oraz procesach zintegrowanych przeprowadzono z wykorzystaniem płaskich membran firmy Millipore (fotokataliza-UF) oraz Microdyn Nadir (MIEX[®] DOC-UF) z polieterosulfonu o granicznej rozdzielczości *cut-off* 30 kDa. Proces filtracji membranowej prowadzono w układzie dead-end z wykorzystaniem instalacji laboratoryjnej Millipore CDS10 System Millipore&Amicon z komorą Amicon 8400. Właściwości transportowe i separacyjne membran określono przy ciśnieniu transmembranowym 0,1 MPa.

W procesie wymiany jonowej zastosowano żywicę anionowymienną MIEX[®] firmy Orica Watercare, którą dawkowano do wody w postaci zawiesiny, a regenerowano 10% roztworem NaCl. Zastosowano dawki żywicy 5 i 10 cm³/dm³, czas kontaktu i sedymentacji 30 minut.

Proces fotokatalizy prowadzono w reaktorze laboratoryjnym HERAEUS z lampą multifalową UV o mocy 150 W i napowietrzaniem z wydajnością 0,25 m³ powietrza na 1 h, które dostarczało tlen do układu i zabezpieczało wymieszanie katalizatora z wodą. Jako katalizator wykorzystano ditlenek tytanu TiO₂ niemieckiej firmy Degussa o symbolu P25. Zastosowano dawki katalizatora: 0,25, 0,5 i 0,75 g/dm³.

Układy zintegrowane polegały na sekwencyjnym oczyszczaniu wody w następujących procesach: w pierwszym układzie wodę filtrowano przez filtr 0,45 μm, następnie przeprowadzono proces fotokatalizy, po którym wykonano ultrafiltrację. W drugim układzie wodę wstępnie przefiltrowano przez sito, następnie wykonano proces MIEX[®]DOC, po którym wodę poddano procesowi ultrafiltracji.

Efektywność procesów badano, wykonując analizę rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) analizatorem HiperTOC firmy ThermoCorporation, absorbancji UV₂₅₄ spektrofotometrem UV/VIS CE 1021 firmy Cecil Instruments, oraz barwy fotometrem Spectroquant NOVA 400 firmy Merck. W procesie ultrafiltracji określano objętościowy strumień permeatu, na podstawie którego obliczono przepuszczalność względną membrany (J/J_0 , gdzie J – objętościowy strumień permeatu, J_0 – objętościowy strumień wody dejonizowanej), będącą wyznacznikiem intensywności blokowania membrany (zjawiska foulingu).

Wyniki

Proces zintegrowany fotokataliza – ultrafiltracja

W tabeli 2 przedstawiono wyniki usunięcia zanieczyszczeń z wody w badanym procesie fotokatalizy dla trzech dawek katalizatora i różnych czasów naświetlania, w układzie zintegrowanym fotokataliza – ultrafiltracja po 1, 2 i 3 h naświetlania. Porównawczo, aby uzasadnić stosowanie układu zintegrowanego, przedstawiono wyniki badań dla samodzielnego procesu ultrafiltracji.

Wyniki badań wskazują, że skuteczność usunięcia związków organicznych z wody zależała od dawki katalizatora i czasu naświetlania oczyszczanej wody. Wraz ze wzrostem dawki katalizatora, jak również z wydłużeniem czasu naświetlania, wzrastała skuteczność zmniejszania mierzonych parametrów, przy czym zależność tę w największym stopniu zaobserwowano dla parametru RWO. W absorbancji i barwie zaobserwowano

Tabela 2. Skuteczność usuwania substancji organicznych (%) w procesie jednostkowym i zintegrowanym fotokataliza – ultrafiltracja

Table 2. Efficiency of natural organic matter removal from water by the unit and integrated photocatalysis – ultrafiltration process

Czas naświetlania (h)	Redukcja wartości (%)								
	Dawka katalizatora (g TiO ₂ na 1 dm ³)								
	0,25	0,5	0,75	0,25	0,5	0,75	0,25	0,5	0,75
	barwa			RWO			UV ₂₅₄		
0,5	28,4	60,6	54,5	40,1	48,2	41,5	77,4	83,7	79,0
1	55,3	72,7	69,7	53,5	65,9	57,5	86,3	89,9	90,6
UV 1 – UF*	68,4	72,7	72,7	56,7	68,0	67,9	86,3	98,4	91,9
1,5	47,4	69,7	66,6	64,1	67,8	67,2	91,1	94,8	89,1
2	50,0	66,6	66,6	71,4	69,3	83,1	91,1	96,7	96,8
UV 2 – UF*	68,4	72,7	70,4	71,8	79,2	90,4	93,5	98,7	97,3
2,5	55,3	72,7	69,7	69,8	76,7	81,2	92,5	99,7	91,6
3	68,4	72,7	66,6	70,5	83,2	89,6	95,6	99,6	94,4
UV 3 – UF*	73,7	84,8	78,8	73,1	88,0	94,5	95,2	99,9	98,3
Ultrafiltracja	12,1			12,4			16,3		

*Naświetlanie UV – ultrafiltracja.

intensyfikację obniżenia tych parametrów dla dwóch mniejszych stężeń katalizatora, a zastosowanie dawki 0,75 g TiO₂ na 1 dm³ spowodowało zmniejszenie skuteczności usuwania zanieczyszczeń. Związki organiczne, oznaczane parametrem absorbancja UV₂₅₄, były w dużym stopniu usuwane już po godzinnym naświetlaniu i przy najniższej dawce katalizatora (86%), po dwupółgodzinnym naświetlaniu zaś uzyskano prawie 100% obniżenie parametru UV₂₅₄. Świadczy to o skuteczności procesu fotokatalizy w mineralizacji zanieczyszczeń organicznych z pierścieniami aromatycznymi.

Proces ultrafiltracji zastosowany po fotokatalizie pozwolił w 100% zatrzymać cząsteczki katalizatora, a utworzony plasek filtracyjny na membranie dodatkowo zatrzymywał pozostałe w wodzie po procesie fotodegradacji zanieczyszczenia. Świadczą o tym wyższe współczynniki retencji zanieczyszczeń po ultrafiltracji. W rezultacie po procesie ultrafiltracji uzyskano wodę wysokiej jakości, mierzone parametry więc były w granicach normy określonej w rozporządzeniu dotyczącym wody do picia (ROZPORZĄDZENIE... 2007).

Jednostkowy proces ultrafiltracji był mało efektywny w usuwaniu naturalnych związków organicznych. Uzyskano zaledwie 12% obniżenie barwy i RWO oraz 16% obniżenie absorbancji UV₂₅₄.

Proces zintegrowany MIEX[®] DOC – ultrafiltracja

W tabeli 3 przedstawiono wyniki usunięcia zanieczyszczeń z wody w badanym procesie MIEX[®] DOC, MIEX[®] DOC – ultrafiltracja. Porównawczo, aby uzasadnić stosowanie układu zintegrowanego, przedstawiono wyniki badań dla samodzielnego procesu ultrafiltracji.

Tabela 3. Skuteczność usuwania substancji organicznych (%) w procesie jednostkowym i zintegrowanym wymiana jonowa – ultrafiltracja

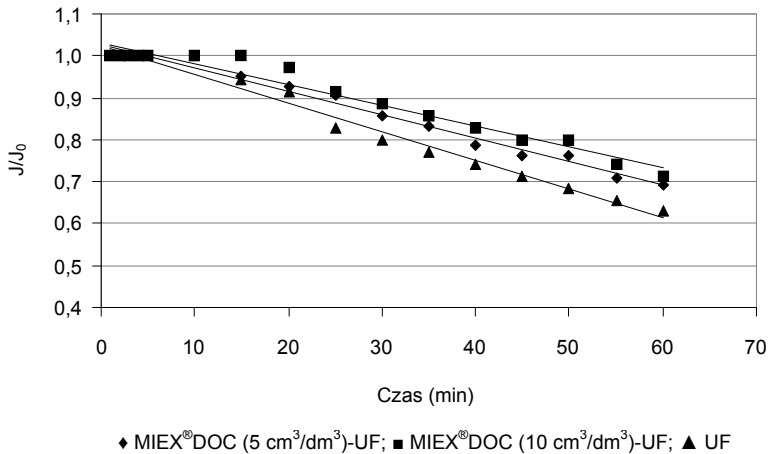
Table 3. Efficiency of natural organic matter removal from water by the unit and integrated ion exchange – ultrafiltration process

Proces	Redukcja wartości (%)		
	barwa	RWO	UV ₂₅₄
MIEX [®] DOC, 5 cm ³ /dm ³	79,2	60,8	86,3
MIEX [®] DOC – ultrafiltracja	79,2	73,1	86,8
MIEX [®] DOC, 10 cm ³ /dm ³	79,2	65,8	87,8
MIEX [®] DOC – ultrafiltracja	79,2	75,1	87,6
Ultrafiltracja	18,9	20,9	15,2

Analizując skuteczność zmniejszenia wskaźników jakości wody w procesie zintegrowanym, można stwierdzić, że obniżenie barwy wody nie zależało od dawki żywicy jonowymiennej, ponieważ dla dwóch zastosowanych dawek uzyskano takie same stopnie usunięcia zarówno w procesie MIEX[®] DOC, jak i po przeprowadzonym kolejno procesie ultrafiltracji. Niewielkie różnice odnotowano dla parametrów absorbancja UV₂₅₄ i RWO. Obniżenie tych parametrów w niewielkim stopniu zależało od dawki żywicy (ok. 5% dla RWO i 1% dla UV₂₅₄). Zaobserwowano wyższe współczynniki retencji dla RWO po procesie zintegrowanym MIEX[®] DOC – ultrafiltracja niż procesie MIEX[®] DOC, ok. 13% dla dawki żywicy 5 cm³/dm³ i ok. 10% dla dawki żywicy 10 cm³/dm³.

Skuteczność zmniejszenia mierzonych parametrów w jednostkowym procesie ultrafiltracji była dużo gorsza niż w procesie zintegrowanym. Uzyskano ok. 20% obniżenia barwy i RWO oraz 15% obniżenia absorbancji UV₂₅₄. Można zatem stwierdzić, że zastosowanie żywicy jonowymiennej przed procesem ultrafiltracji jest uzasadnione wysoką efektywnością takiego układu.

Potwierdzeniem lepszej skuteczności procesu zintegrowanego niż jednostkowego UF są obliczone współczynniki przepuszczalności względnej membrany (rys. 1). Blokowanie membrany miało charakter jednostajny (zależność liniowa). Stwierdzono porównywalną intensywność zjawiska *foulingu* w procesie zintegrowanym, tj. dla dawki żywicy 5 i 10 cm³/dm³ współczynnik przepuszczalności względnej po 60 min filtracji wyniósł odpowiednio 0,69 i 0,71. Największą intensywnością *foulingu* cechował się jednostkowy proces ultrafiltracji, dla którego współczynnik blokowania wyniósł 0,63.



Rys. 1. Zmiana właściwości transportowych membrany w jednostkowym procesie ultrafiltracji i w zintegrowanym procesie wymiana jonowa – ultrafiltracja
 Fig. 1. Variations in the transport properties of the membrane in the course of the unit ultrafiltration process and integrated ion exchange – ultrafiltration process

Dyskusja

Badania wykazały, że zastosowanie zintegrowanych procesów fotokataliza – ultrafiltracja oraz MIEX[®]DOC – ultrafiltracja prowadzi do uzyskania wysokiej jakości wody oczyszczonej.

Wskaźniki (barwa, RWO) w wodzie oczyszczonej spełniają wymagania stawiane wodzie do picia zgodnie z ROZPORZĄDZENIEM... (2007). Barwa wody według normy wody do picia nie powinna przekraczać wartości 15 mg Pt na 1 dm³, a stężenie ogólnego węgla organicznego powinno być nie większe niż 5 mg/dm³.

Skuteczność usunięcia rozpuszczonego węgla organicznego wzrasta wraz ze wzrostem dawki katalizatora, a obniżenie barwy i absorbancji UV₂₅₄ wzrasta do momentu zastosowania dawki 0,5 g/dm³; dla dawki najwyższej skuteczność fotokatalizy maleje. FU i IN. (2006) przeprowadzili podobne badania wody modelowej zawierającej kwasy fulwowe. Otrzymali podobne wyniki wzrostu skuteczności usuwania związków organicznych do otrzymania wartości dawki katalizatora 0,5 g/dm³, przy czym zależność tę zaobserwowano dla parametru ogólnego węgla organicznego (OWO). Można to wytłumaczyć występowaniem zjawiska ekranowania. Wskutek zwiększania ilości katalizatora wzrasta gęstość cząstek w naświetlanej zawieszynie, wzrasta również mętność, w związku z czym spada przenikanie promieni UV i w rezultacie następuje spadek siły fotoaktywnej zawiesziny. Można wnioskować, że istnieje pewna granica, powyżej której dodatkowe cząstki katalizatora wpływają ujemnie na szybkość reakcji fotokatalitycznej.

Rozpatrując układ MIEX[®]DOC-UF, stwierdzono słuszność zastosowania wymiany jonowej przed ultrafiltracją. Badania KABSCH-KORBUTOWICZ i MAJEWSKIEJ-NOWAK (2010) potwierdzają wyniki badań otrzymanych w niniejszej pracy. Znaczącą poprawę

skuteczności oczyszczania wody uzyskano w wypadku zastosowania układu zintegrowanego, a nie samodzielnych procesów filtracji membranowej bądź wymiany jonowej. Wynika to przede wszystkim z tego, że w procesie wymiany jonowej preferencyjnie usuwane są substancje o małej masie cząsteczkowej, membrana zaś zatrzymuje frakcje wielkocząsteczkowe. Integracja ultrafiltracji z wymianą jonową pozwoliła na częściowe ograniczenie zjawiska foulingu, które w niewielkim stopniu zależało od dawki żywicy jonowymiennej.

Wnioski

1. Stwierdzono wysoką skuteczność procesów zintegrowanych fotokataliza-UF i MIEX[®]DOC-UF w obniżaniu barwy, absorbancji i rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie powierzchniowej. W UV₂₅₄ i RWO skuteczność zależała od czasu naświetlania i dawki katalizatora w procesie fotokatalizy oraz dawki żywicy MIEX[®] w procesie wymiany jonowej.

2. Membrana ultrafiltracyjna jest skuteczną barierą dla cząstek katalizatora, w wyniku czego powstaje placek filtracyjny na powierzchni membrany, który powoduje fouling membran, ale również przyczynia się do usuwania pozostałych zanieczyszczeń po procesie fotokatalizy.

3. Proces jednostkowy ultrafiltracji jest mało skuteczny i charakteryzuje się zmniejszeniem przepuszczalności względnej membrany oraz mniejszym współczynnikiem retencji zanieczyszczeń.

Literatura

- BOND T., GOSLAN E.H., PARSONS S.A., JEFFERSON B., 2010. Disinfection by-product formation of natural organic matter surrogates and treatment by coagulation, MIEX[®] and nanofiltration. *Water Res.* 44: 1645-1653.
- DUAN J., WILSON F., GRAHAM N., TAY J., 2002. Adsorption of humic acid by powered activated carbon in saline water condition. *Desalin.* 151: 53-66.
- FU J., JI M., ZHAO Y., WANG L., 2006. Kinetics of aqueous photocatalytic oxidation of fulvic acids in a photocatalysis – ultrafiltration reaktor (PUR). *Sep. and Purif. Technol.* 50: 107-113.
- KABSCH-KORBUTOWICZ M., MAJEWSKA-NOWAK K., 2010. Zastosowanie zintegrowanych procesów membranowych do usuwania substancji organicznych z wody. *Ochr. Środ.* 32, 3: 27-32.
- LI CH-W., CHEN Y-S., 2004. Fouling of UF membrane by humic substance: Effects of molecular weight and powder – activates carbon (PAC) pre – treatment. *Desalin.* 170: 59-67.
- MOZIA S., 2010. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Sep. and Purif. Technol.* 73: 71-91.
- RAJCA M., 2008. Uzdatnianie wody hybrydową metodą koagulacji i niskociśnieniowej filtracji membranowej. *Rozp. dokt. Pol. Śl., Gliwice.*
- ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ZDROWIA z dnia 29 marca 2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. 2007. *Dz. U.* Nr 61, poz. 417.

REMOVAL OF IMPURITIES FROM WATER BY MEANS OF INTEGRATED SYSTEMS INCLUDING MEMBRANE FILTRATION

Summary. The results of the study of the water treatment with the use of integrated processes of photocatalysis, ion exchange (MIEX[®]DOC) and ultrafiltration are shown in the paper. The influence of the exposure time (0.5-3 h) and the catalyst dose (0.25-0.75 g TiO₂ per 1 dm³) on the degradation of natural organic matter (NOM) in water treatment during photocatalysis was investigated. The influence of the ion exchange resin (MIEX[®]) dose (5, 10 cm³/dm³) on the transport properties of ultrafiltration membrane and on the quality of treated water was determined during MIEX[®]DOC process. It was found that the application of integrated systems of photocatalysis-UF and MIEX[®]DOC-UF resulted in production of water of high quality and also the coating/blocking of UF membrane surface and pores was limited. In both cases UF membrane polished the treated water decreasing its color, UV₂₅₄ absorbance and the concentration of dissolved organic carbon, while UF as a single process was ineffective considering the removal of impurities and the decrease of volumetric permeate stream.

Key words: photocatalysis, MIEX[®]DOC process, ultrafiltration, water treatment

Adres do korespondencji – Corresponding address:

Mariola Rajca, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska w Gliwicach, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, Poland, e-mail: Mariola.Rajca@polsl.pl

Zaakceptowano do druku – Accepted for print:

11.05.2011

Do cytowania – For citation:

*Rajca M., 2011. Usuwanie zanieczyszczeń z wód za pomocą układów zintegrowanych połączonych z filtracją membranową. *Nauka Przyr. Technol.* 5, 4, #44.*