

Biblioteka Główna i OINT
Politechniki Wrocławskiej



100100375032



OCW

7

MONOGRAFIE KOMITETU INŻYNIERII ŚRODOWISKA

POLSKIEJ AKADEMII NAUK

vol. 92



**ZAAWANSOWANE METODY USUWANIA
NATURALNYCH SUBSTANCJI
ORGANICZNYCH Z WODY**

Małgorzata Kabsch-Korbutowicz

Lublin 2012

**POLSKA AKADEMIA NAUK
KOMITET INŻYNIERII ŚRODOWISKA**

MONOGRAFIE

Nr 92

**ZAAWANSOWANE METODY USUWANIA
NATURALNYCH SUBSTANCJI
ORGANICZNYCH Z WODY**

Małgorzata Kabsch-Korbutowicz

LUBLIN 2012

Recenzenci:

prof. dr hab. inż. Krystyna Konieczny, Politechnika Śląska w Gliwicach
dr hab. inż. Jacek Wiśniewski, prof. PWr, Politechnika Wrocławska

Komitety Redakcyjne:

prof. dr hab. Lucjan Pawłowski, czł. PAN – Redaktor Naczelny

prof. dr hab. inż. Wojciech Adamski

prof. dr hab. inż. Anna Anielak

prof. dr hab. inż. Kazimierz Banasik

prof. dr hab. inż. Stanisław Biedugnis

prof. dr hab. inż. January Bień

prof. dr hab. inż. Ryszard Błażejowski

prof. dr hab. inż. Michał Bodzek

dr hab. Marzenna Dudzińska, prof. PL

prof. dr hab. inż. Jerzy Dzienis

prof. dr hab. inż. Janusz Jeżowiecki

prof. dr hab. inż. Andrzej Jędrzak

dr hab. inż. Katarzyna Juda-Rezler, prof. PW

prof. dr hab. inż. Krystyna Konieczny

prof. dr hab. inż. Piotr Kowalik, czł. PAN

prof. dr hab. inż. Andrzej Królikowski

prof. dr hab. inż. Mirosław Krzemieniewski

prof. dr hab. inż. Marian Jacek Łączny

prof. dr hab. inż. Marian Mazur

prof. dr hab. inż. Maciej Mazurkiewicz

prof. dr hab. inż. Korneliusz Miksch

prof. dr hab. inż. Hanna Obarska-Pempkowiak

prof. dr hab. inż. Krystyna Olańczuk-Neyman

prof. dr hab. inż. Jan Pawełek

prof. dr hab. inż. Tadeusz Piecuch

prof. dr hab. inż. Czesława Rosik-Dulewska

prof. dr hab. inż. Jerzy Sobota

prof. dr hab. inż. Marek Sozański

prof. dr hab. inż. Kazimierz Szymański

prof. dr hab. inż. Tomasz Winnicki

prof. dr hab. inż. Roman Zarzycki

prof. dr hab. inż. Jerzy Zwoździak

© Komitet Inżynierii Środowiska PAN

ISBN: 978-83-89293-29-9

SPIS TREŚCI

Spis skrótów i oznaczeń	5
Wstęp	7
1. Woda na Ziemi	9
1.1. Zasoby wody	9
1.2. Jakość wód naturalnych	12
1.3. Standardy jakości wody przeznaczonej do spożycia	14
Literatura	16
2. Naturalne substancje organiczne w wodzie	18
2.1. Substancje humusowe	19
2.2. Metody oceny zawartości i właściwości naturalnych substancji organicznych	23
2.2.1. Węgiel organiczny	23
2.2.2. Intensywność barwy	24
2.2.3. Spektroskopia absorpcyjna	24
2.2.4. Absorbancja właściwa SUVA	25
2.2.5. Fluorescencja	25
2.2.6. Wskaźniki biologiczne	26
2.3. Izolowanie i zateżnianie	27
2.4. Frakcjonowanie	27
2.4.1. Frakcjonowanie z użyciem żywic jonowymiennych	27
2.4.2. Chromatografia wykluczenia SEC	29
2.4.3. Filtracja membranowa	30
Literatura	31
3. Systematyka metod usuwania naturalnych substancji organicznych z wody ...	35
4. Konwencjonalne metody usuwania naturalnych substancji organicznych	
z wody	36
4.1. Koagulacja	36
4.2. Adsorpcja na węglu aktywnym	42
4.3. Utlenianie	46
4.4. Wymiana jonowa	49
Literatura	56
5. Procesy membranowe	61
5.1. Typy membran	62
5.1.1. Membrany biologiczne	62
5.1.2. Membrany syntetyczne	63
5.2. Klasyfikacja membran i procesów membranowych	64
5.2.1. Definicja membrany	64
5.2.2. Systematyka membran	66
5.2.2.1. Podział membran ze względu na materiał membranotwórczy	66
5.2.2.2. Podział membran ze względu na mechanizm separacji	75
5.2.2.3. Podział membran ze względu na strukturę	76
5.2.2.4. Podział membran ze względu na kształt	78
5.3. Charakterystyka właściwości membran i procesów membranowych	78
5.4. Ciśnieniowe procesy separacji membranowej	82
5.4.1. Mikrofiltracja	85
5.4.2. Ultrafiltracja	85

5.4.3. Nanofiltracja	86
5.4.4. Odwrócona osmoza	87
5.4.5. Skala zastosowań	88
5.5. Zmiany wydajności hydraulicznej membran	90
5.5.1. Polaryzacja stężeniowa	92
5.5.2. Blokowanie (<i>fouling</i>) membran	93
Literatura	95
6. Zastosowanie niskociśnieniowych procesów membranowych do usuwania z wody substancji organicznych	98
6.1. Obniżanie mętności	99
6.2. Usuwanie organizmów chorobotwórczych	100
6.3. Usuwanie fitoplanktonu	101
6.4. Usuwanie środków ochrony roślin	101
6.5. Usuwanie hormonów płciowych i substancji endokrynnie czynnych	103
6.6. Usuwanie substancji powierzchniowo czynnych	104
6.7. Usuwanie naturalnych substancji organicznych	106
6.7.1. Skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych	106
6.7.2. Blokowanie membran przez naturalne substancje organiczne	109
Literatura	114
7. Zintegrowane procesy membranowe	118
7.1. Typy hybrydowych procesów membranowych	118
7.2. Zastosowanie zintegrowanych procesów membranowych do oczyszczania wód	121
7.2.1. Zintegrowane procesy koagulacja – niskociśnieniowa filtracja membranowa	123
7.2.1.1. Oczyszczanie wody w sekwencyjnym procesie koagulacja/ultrafiltracja	125
7.2.1.2. Oczyszczanie wody w zintegrowanym procesie in-line koagulacja/ultrafiltracja	131
7.2.2. Zintegrowane procesy wymiana jonowa – niskociśnieniowa filtracja membranowa	137
7.3. Przykłady zastosowania zintegrowanych procesów membranowych do oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia	148
Literatura	158
Angielsko-polski słowniczek najczęściej stosowanych terminów i pojęć	162

Spis skrótów i oznaczeń

B	– intensywność barwy
BAZW	– biologicznie aktywne złożo węglowe
BRWO	– biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny
BSA	– albumina krwi wołowej
C	– celuloza
c	– stężenie
c ₀	– stężenie początkowe
c _p	– stężenie w permeacie
CHA	– substancje hydrofilowe obdarzone ładunkiem
CA	– octan celulozy
D	– dializa
d	– średnica
E	– potencjał elektryczny
ED	– elektrodializa
GS	– separacja gazów
GWA	– granulowany węgiel aktywny
HPSEC	– wysokosprawna chromatografia cieczowa wykluczenia
IEP	– punkt izoelektryczny
IF	– indeks <i>foulingu</i>
J	– strumień
J ₀	– strumień wody destylowanej nowej membrany
KH	– substancje humusowe
L	– przepuszczalność
LM	– membrana ciekła
LRV	– retencja wyrażona w cyklach logarytmicznych
MBR	– bioreaktor membranowy
MD	– destylacja membranowa
MF	– mikrofiltracja
NEU	– substancje hydrofilowe obojętne
NF	– nanofiltracja
NOM	– naturalne substancje organiczne
NVOX	– nielotne halogenowane związki organiczne
OWO	– ogólny węgiel organiczny
PA	– poliamid
p	– ciśnienie
pH _{zpc}	– punkt zerowego ładunku
PS	– polisulfony
PES	– polieterosulfon
PWA	– pylisty węgiel aktywny
PWO	– przyswajalny węgiel organiczny
R	– współczynnik retencji, stopień zmniejszenia wartości
R _c	– całkowity opór membrany
RF	– współczynnik odzysku
R _m	– opór membrany
RO	– odwrócona osmoza
RWO	– rozpuszczony węgiel organiczny
SDS	– dodecylosiarczan sodu
SEC	– chromatografia wykluczenia
SHA	– kwasy średnio hydrofobowe
SPC	– substancja powierzchniowo czynna

SUVA	– absorancja właściwa
T	– temperatura
THM	– trihalometany
THMP	– potencjał tworzenia THM
TOX	– halogenowane związki organiczne
UF	– ultrafiltracja
UPU	– uboczne produkty utleniania
UV ₂₅₄	– absorancja w nadfiolecie przy długości fali 254 nm
VHA	– kwasy silnie hydrofobowe
VTOX	– lotne halogenowane związki organiczne
WHO	– Światowa Organizacja Zdrowia
WWA	– wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
Δ	– gradient
Δp	– ciśnienie transmembranowe
π	– ciśnienie osmotyczne
ζ	– potencjał elektrokinetyczny

Wstęp

Malejące zasoby wód naturalnych o dobrej jakości, jak i coraz wyższe wymagania stawiane wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi powodują konieczność ujmowania i uzdatniania wód zanieczyszczonych przez wiele substancji, zarówno pochodzenia naturalnego jak i antropogenicznego. Jedną z takich grup zanieczyszczeń, występujących zarówno w wodach powierzchniowych jak i podziemnych, są naturalne substancje organiczne. Nie stanowią one wprawdzie bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia konsumentów, ale mogą być prekursorami chloropochodnych organicznych, wymagają wzrostu dawek koagulantów oraz środków dezynfekcyjnych. Tworząc kompleksy z wieloma zanieczyszczeniami antropogenicznymi powodują blokowanie powierzchni żywic jonowymiennych oraz membran, a ponadto przyczyniają się do rozwoju mikroorganizmów w sieci dystrybucyjnej. A zatem naturalne substancje organiczne powinny być usuwane z wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

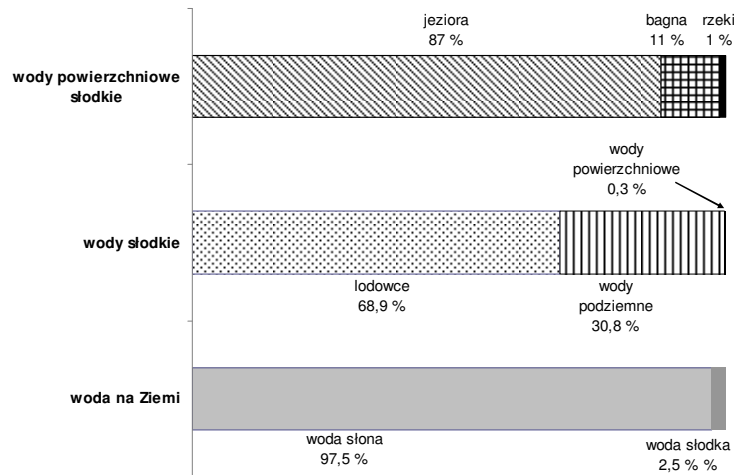
Z tego względu prowadzone są prace nad optymalizacją konwencjonalnych procesów, najczęściej wykorzystywanych do usuwania z wody naturalnych substancji organicznych, do których zaliczane są koagulacja, adsorpcja, utlenianie chemiczne oraz wymiana jonowa, jak i prowadzone są prace nad poszukiwaniem nowych procesów. Coraz częściej do oczyszczania wody, w tym do usuwania z niej naturalnych substancji organicznych, wykorzystywane są ciśnieniowe procesy membranowe, które dzięki specyficznym właściwościom używanych membran, pozwalają na eliminację szerokiego spektrum zanieczyszczeń. W celu wzrostu skuteczności oczyszczania wody na membranach oraz ograniczenia niekorzystnego zjawiska ich blokowania, które skutkuje spadkiem wydajności hydraulicznej systemu, w zakładach oczyszczania wody stosowane są zintegrowane procesy membranowe, stanowiące połączenie technik separacji membranowej oraz innych procesów o charakterze fizyczno-chemiczno-biologicznym.

W oddawanej do rąk Czytelnika książce autorka dokonała zestawienia dostępnych informacji na temat właściwości naturalnych substancji organicznych, jak również omówiła stosowane konwencjonalne i zaawansowane metody ich usuwania. Ze względu na coraz powszechniejsze zastosowanie w Polsce technik membranowych osobny rozdział poświęcony został omówieniu podstaw teoretycznych tych procesów. Przedstawiając możliwości wykorzystania niskociśnieniowych procesów membranowych, stosowanych samodzielnie lub w układach zintegrowanych autorka wykorzystała wyniki swoich wieloletnich badań, mając nadzieję, że przyczynią się one do wyjaśnienia szeregu wątpliwości pojawiających się przy projektowaniu technologii oczyszczania wód zanieczyszczonych materią organiczną, a w efekcie do wzrostu skuteczności oczyszczania wody.

Wobec obserwowanego w polskojęzycznej literaturze przedmiotu stosowania bardzo różnorodnej terminologii jak i dla ułatwienia korzystania z literatury anglojęzycznej, książka została uzupełniona słowniczkiem angielsko-polskim najczęściej stosowanych terminów i pojęć. Stanowić on może propozycję ujednolicenia stosowanej terminologii.

1.1. Zasoby wody

Ziemia, której ponad 70% powierzchni pokrywają wody (całkowita powierzchnia kuli ziemskiej – ok. 510 000 mln km²) [1], stała się idealną planetą dla życia organizmów roślinnych i zwierzęcych. Całkowita objętość wody na Ziemi wynosi ok. 1,4 mld km³, z czego około 97,5% stanowią wody słone (o zawartości soli powyżej 1 g/dm³). Z pozostałych, ok. 2,5% zasobów wód na Ziemi, ponad 77% stanowią wody związane w lodowcach i wiecznej zmarzlinie. Całkowite dostępne zasoby wody słodkiej, możliwe do wykorzystania przez człowieka i ekosystemy, wynoszą więc jedynie ok. 200 000 km³, co stanowi < 1% całkowitych zasobów wód słodkich i 0,01% całkowitej ilości wody na Ziemi (rys. 1.1) [2]. Wielkość i strukturę zasobów wody przedstawiono w tabeli 1.1.

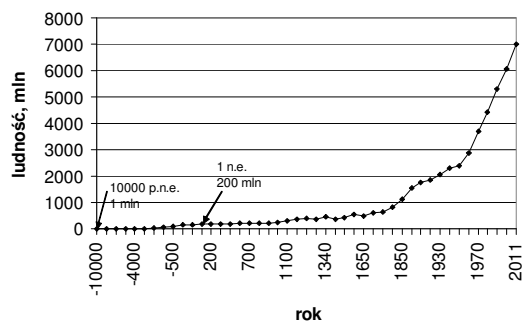


Rys. 1.1. Bilans zasobów wody na Ziemi [1, 2]

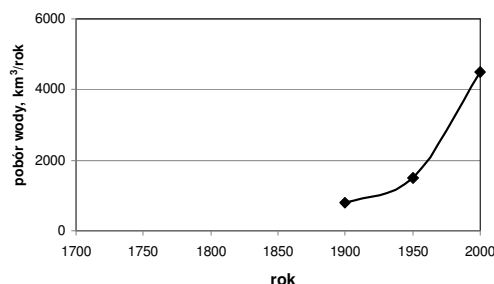
Tabela 1.1. Wielkość i struktura zasobów wody [3]

	Zajmowana powierzchnia, $\times 10^3 \text{ km}^2$	Objętość, $\times 10^3 \text{ km}^3$	% całkowitych zasobów wody	% zasobów wody słodkiej
Woda ogólnie	510 000	1 386 000	100	
Woda słodka	149 000	35 000	2,53	100
Oceany	361 300	1 340 000	96,5	
Słone wody podziemne		13 000	1	
Słodkie wody podziemne		10 500	0,76	30
Lodowce antarktyczne	13 980	21 600	1,56	61,7
Lodowce grenlandzkie	1 800	2 340	0,17	6,7
Wyspy arktyczne	266	84	0,006	0,24
Lodowce górskie	224	40,6	0,003	0,12
Wieczna zmarzlina	21 000	300	0,022	0,86
Jeziora słone	822	85,4	0,006	
Jeziora słodkie	1 240	91	0,007	0,26
Obszary podmokłe	2 680	11,5	0,0008	0,03
Rzeki		2,12	0,0002	0,006
Organizmy żywe		1,12	0,0001	0,0003
Atmosfera		12,9	0,0001	0,04

Rosnąca liczba ludności globu (rys. 1.2) i rozwój cywilizacyjny sprawiają, że pobór wody bardzo szybko wzrasta. Tylko w ciągu XX wieku liczba ludności wzrosła 3-krotnie, natomiast w tym samym okresie pobór wody wzrósł blisko 6-krotnie (rys. 1.3). W roku 2005 pobór wody na Ziemi wyniósł ok. 4500 km^3 i przewiduje się, że będzie rósł o ok. 10 % co 10 lat [4].



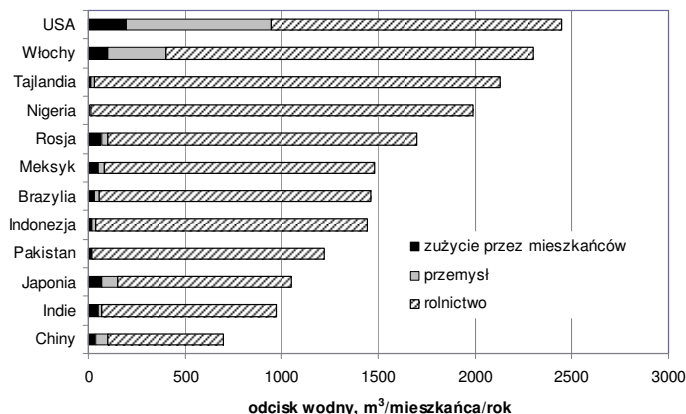
Rys. 1.2. Zmiany liczby ludności na Ziemi (na podstawie [1])



Rys. 1.3. Pobór wody na Ziemi (na podstawie [5])

W roku 2003 (w skali globu) ok. 70% wody zużywane było przez rolnictwo, ok. 22% przez przemysł, zaś tylko ok. 8% wykorzystywanych było na cele komunalne [6]. W roku 2007 na terenie UE struktura zużycia wody była następująca: ok. 59% zużycia wody przypadło na przemysł (w tym 44% na produkcję energii); 24% na rolnictwo; 17% na zaopatrzenie ludności [7]. W Polsce, w roku 2009, największy udział w zużyciu wody miał przemysł – ok. 71%, na cele komunalne wykorzystywano ok. 19% wody, zaś rolnictwo zużywało zaledwie ok. 10% ujmowanej wody.

Średnia, w skali kuli ziemskiej, wartość tzw. odcisku wodnego (ślądu wodnego), będącego wskaźnikiem opisującym ilość wody zużywanej przez jednego mieszkańca bezpośrednio w gospodarstwach domowych, jak również pośrednio do wytworzenia dóbr i usług wykorzystywanych przez ludzi (usługi i przemysł) w latach 1997-2001 wynosiła ok. 1240 m³/mieszkańca/rok [8]. Jednakże, zależnie od poziomu życia poszczególnych społeczeństw oraz uwarunkowań lokalnych, obserwuje się znaczne różnice w wartości tego wskaźnika (rys. 1.4). W USA wynosił on ok. 2500 m³/mieszkańca/rok, podczas gdy w Chinach ok. 700 m³/mieszkańca/rok.



Rys. 1.4. Wartość odcisku wodnego w różnych krajach [9]

Istotne ograniczenie w dostępie do wody słodkiej związane jest z jej nierównomiernym rozmieszczeniem na Ziemi. O ile w niektórych rejonach, np. Południowej Ameryce, Rosji lub Australii na jednego mieszkańca rocznie przypada ponad 10000 m³ wody, o tyle np. w Algierii, Libii, Arabii Saudyjskiej, Omanie czy Jordanii, ilość ta nie przekracza 1000 m³ [10]. W Europie ilość ta wynosi 4600 m³/mieszkańca/rok, podczas gdy w Polsce - zaledwie 1600 m³/mieszkańca/rok [11].

Według Światowej Organizacji Zdrowia [12] minimalna ilość wody przypadająca na jednego mieszkańca, która pozwoli na zaspokojenie podstawowych potrzeb sanitarnych oraz spożycie, powinna wynosić 20 dm³/d. Gleick [13] uważa natomiast, że ilość ta powinna wynosić co najmniej 50 dm³/mieszkańca/d (ponad 18 m³/mieszkańca/rok), z czego 5 dm³/mieszkańca/d (ponad 1,8 m³/mieszkańca/rok) powinno być przeznaczone do picia (szczególnie w strefie tropikalnej lub w przypadku osób wykonujących prace fizyczne), 20 dm³/mieszkańca/d (7,3 m³/mieszkańca/rok) – na cele sanitarne, 15 dm³/mieszkańca/d (ok. 5,5 m³/mieszkańca/rok) – do kąpieli i 10 dm³/mieszkańca/d (ok. 3,6 m³/mieszkańca/rok) – do przygotowania żywności.

1.2. Jakość wód naturalnych

Oprócz ograniczonych zasobów wody słodkiej i ich nierównomiernego rozmieszczenia, istotnym zagrożeniem dla rozwoju społeczeństw jest pogarszająca się jej jakość. Do głównych przyczyn ograniczonego dostępu do wody o jakości zadawalającej, z punktu widzenia możliwości jej wykorzystania przez ludzi, należą [14]:

- zanieczyszczenie środowiska (w tym wód naturalnych) przez przemysł i rolnictwo oraz brak kanalizacji w niektórych rejonach zamieszkałych przez ludzi. UNESCO szacuje, że w roku 2005 ok. 2,5 mld ludzi (40% całej światowej populacji) nie miało dostępu do podstawowych urządzeń sanitarnych,
- rosnąca lokalnie i globalnie liczba ludności oraz podnoszenie standardów życia, co pociąga za sobą zwiększone zużycie wody,
- zmiany klimatu na pewnych obszarach, co powoduje zmniejszenie ilości dostępnych zasobów wody.

Zanieczyszczenia występujące w wodzie mogą być zarówno pochodzenia naturalnego, dostające się do wody w wyniku wymywania składników z gruntu, jak i antropogenicznego, które dostają się do wody wraz ze ściekami, opadem atmosferycznym oraz spływem powierzchniowym. W tabeli 1.2 zestawiono najczęściej występujące w wodach powierzchniowych i podziemnych zanieczyszczenia pochodzenia autochtonicznego (rodzimego) i allochtonicznego (napływowego).

Szczególnie niebezpieczne, z punktu widzenia jakości wody, są zanieczyszczenia o charakterze mikrobiologicznym, które dostają się do odbiorników wraz z nieoczyszczonymi ściekami.

Tabela 1.2. Zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych

<i>Zanieczyszczenia wód powierzchniowych</i>			
Biologiczne	Mineralne		Organiczne
	o ograniczonym wpływie na zdrowie konsumentów	o znaczącym wpływie na zdrowie konsumentów	
• bakterie • wirusy • pierwotniaki • zooplankton • fitoplankton	mętność (koloidy, zawiesiny)	• metale ciężkie • fluor • arsen • brom • azbest • twardość (Ca, Mg) • azotany	• naturalne substancje organiczne (barwa) • pestycydy • fenole • wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne • hormony płciowe i substancje endokrynnie czynne
<i>Zanieczyszczenia wód podziemnych</i>			
Biologiczne	Mineralne		Organiczne
	o ograniczonym wpływie na zdrowie konsumentów	o znaczącym wpływie na zdrowie konsumentów	
zasadniczo brak	• metale (Fe, Mn) • azot amonowy • rozpuszczone gazy (H_2S, CO_2, CH_4)	• azotany • siarczany • twardość (Ca, Mg)	• naturalne substancje organiczne (barwa)

Brak dostępu do wody o odpowiedniej jakości ogranicza możliwości rozwoju ekonomicznego społeczeństw, ale przede wszystkim jest przyczyną chorób lub śmierci ludzi. Do chorób spowodowanych spożyciem wody zanieczyszczonej zalicza się m.in. dur brzuszny, cholerę, polio, czerwonkę bakteryjną, biegunkę (która zabija dziennie 6 tys. osób, głównie dzieci) oraz wirusowe zapalenie wątroby. Ok. 3,6 mln ludzi umiera co roku z powodu chorób związanych z wodą – jej niedoborem i niską jakością, spośród czego 84% ofiar to dzieci w wieku 0 – 14 lat [15]. Nie bez znaczenia są także koszty ponoszone na leczenie pacjentów, którzy zapadli na choroby wywołane konsumpcją lub kontaktem z wodą zawierającą mikroorganizmy chorobotwórcze. Jak oszacowano, roczne koszty leczenia pacjentów, którzy zachorowali w USA na kryptosporydiozę, giardiozę i legionellozę wynosiły 539 mln \$ [16].

Według danych podanych w raporcie Światowej Organizacji Zdrowia [17] w roku 2008 na świecie żyło ok. 6,8 mld ludzi, z czego ok. 884 mln pozbawionych było dostępu do wody o dobrej jakości, a przede wszystkim bezpiecznej pod względem sanitarnym. W Etiopii aż 76% ludności nie korzysta z wody bezpiecznej pod względem sanitarnym, a w Afganistanie udział ten wynosi 87% [18]. Na całym świecie prowadzone są prace, które mają na celu poprawę tej sytuacji. Ich efektem

jest m.in. zmniejszenie od roku 1990 do 2010 aż o 1,8 mld liczby osób bez dostępu do wody o satysfakcjonującej jakości [19].

1.3. Standardy jakości wody przeznaczonej do spożycia

Woda przeznaczona do celów spożywczych oraz mająca bezpośredni kontakt z organizmem człowieka powinna być bezpieczna dla zdrowia ludzkiego, co oznacza że powinna być wolna od mikroorganizmów chorobotwórczych i pasożytów w liczbie stanowiącej potencjalne zagrożenie, wszelkich substancji w stężeniach stanowiących potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego oraz nie powinna posiadać agresywnych właściwości korozyjnych. Podstawą opracowania standardów jakości dla wody do picia są wytyczne opracowane przez Światową Organizację Zdrowia (*WHO Guidelines for Drinking-water Quality*) [20], których 3. edycja została opublikowana w roku 2008. W dokumencie tym określono zalecane ilości (*guideline values*) poszczególnych zanieczyszczeń, które mogą znajdować się w spożywanej wodzie. Wielkości te zostały wyznaczone przy założeniu wagi konsumenta wynoszącej 60 kg dla dorosłych, 10 kg dla dzieci i 5 kg dla niemowląt oraz dziennym spożyciu wody 2 dm³ w przypadku dorosłych, 1 dm³ dla dzieci i 0,75 dm³ dla niemowląt.

Polskie przepisy odnośnie wymagań stawianych wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi zostały opracowane na podstawie zapisów zawartych w Dyrektywie Rady Wspólnoty Europejskiej 98/83/EC z dnia 3 listopada 1998 r. Obecnie wymagania te określa Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. (Dz. U. Nr 61, poz. 417) wraz z późniejszymi zmianami wprowadzonymi rozporządzeniem z dnia 20 kwietnia 2010 r. (Dz. U. Nr 72, poz. 466). Nowelizacja rozporządzenia uwzględnia uwagi Komisji Europejskiej dotyczące wdrożenia do polskiego porządku prawnego dyrektywy 98/83/WE. W tabeli 1.3 zestawiono wymagania fizyczno-chemiczne oraz mikrobiologiczne, jakim powinna odpowiadać woda przeznaczona do spożycia zgodnie z obowiązującymi w Polsce przepisami.

Tabela 1.3. Wymagania stawiane wodzie przeznaczonej do spożycia (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r.
(Dz. U. Nr 61, poz. 417 z późniejszymi zmianami))

Lp.	Wskaźnik/nazwa substancji	Jednostka	Zawartość dopuszczalna
1	2	3	4
Wymagania mikrobiologiczne			
1.	Ogólna liczba mikroorganizmów w (22±2) °C po 72h	jtk/1 cm ³	bez nieprawidłowych zmian
2.	Bakterie grupy coli	jtk/100 cm ³	0
3.	<i>Escherichia coli</i>	jtk/100 cm ³	0
4.	<i>Clostridium perfringens</i> (łącznie ze sporami)	jtk/100 cm ³	0 ¹⁾
5.	Enterokoki	jtk/100 cm ³	0

Wymagania organoleptyczne, chemiczne i fizyczno-chemiczne			
1	2	3	4
1.	Akryloamid	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	$0,10^{2)}$
2.	Amonowy jon	mg/dm^3	0 - 0,50
3.	Antymon	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	5
4.	Arsen	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	10
5.	Azotany	mg/dm^3	$50^{3)}$
6.	Azotyny	mg/dm^3	$0,50^{3)}$
7.	Barwa	$\text{mg Pt}/\text{dm}^3$	$^{4)}$
8.	Benzen	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	1,0
9.	Benzo(a)piren	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	0,010
10.	Bor	mg/dm^3	1,0
11.	Bromiany	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	$10^{3)}$
12.	Chlorek winylu	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	$0,50^{2) 6)}$
13.	Chlorki	mg/dm^3	$0 - 250^{7)}$
14.	Chrom	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	50
15.	Cyjanki	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	50
16.	1,2-dichloroetan	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	3,0
17.	Epichlorohydryna	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	$0,10^{2)}$
18.	Fluorki	mg/dm^3	1,5
19.	Glin	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	0 - 200
20.	Kadm	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	5
21.	Mangan	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	0 - 50
22.	Mętność $^{4)}$	NTU	0 - 1
23.	Miedź	mg/dm^3	$2,0^{8)}$
24.	Nikiel	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	20
25.	Ogólny węgiel organiczny	$\text{mg C}/\text{dm}^3$	bez nieprawidłowych zmian $^{9)}$
26.	Ołów	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	$25^{10)}$
27.	Ołów	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	$10^{11)}$
28.	Pestycydy	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	$0,10^{12)}$
29.	Σ pestycydów $^{12)}$	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	$0,50^{13)}$
30.	pH	-	$6,5-9,5^{7)}$
31.	Przewodność $^{14)}$	$\mu\text{S}/\text{cm}$	$0 - 2.500^{7)}$
32.	Rtęć	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	1
33.	Selen	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	10
34.	Siarczany	mg/dm^3	$0 - 250^{7)}$
35.	Smak		$^{4)}$
36.	Sód	mg/dm^3	200
37.	Σ Wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	$0,10^{15)}$
38.	Σ THM	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	$100^{5),16)}$
39.	Utlenialność z KMnO_4	mg/dm^3	$5,0^{17),18)}$
40.	Zapach		$^{4)}$
41.	Żelazo	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$	200

Wymagania radiologiczne			
1	2	3	4
1.	Tryt	Bq/dm ³	100
2.	Całkowita dopuszczalna dawka	mSv/rok	0,10 ¹⁹⁾

¹⁾ Należy badać w wodzie pochodzącej z ujęć powierzchniowych i mieszanych, a w przypadku przekroczenia dopuszczalnych wartości, należy zbadać, czy nie ma zagrożenia dla zdrowia ludzkiego wynikającego z obecności innych mikroorganizmów chorobotwórczych, np.: *Cryptosporidium*.

²⁾ Wartość odnosi się do stężenia pozostałości monomeru w wodzie, obliczonego zgodnie ze specyfikacjami maksymalnego uwalniania z odpowiedniego polimeru w kontakcie z wodą.

³⁾ Warunek: $([\text{azotany}]/50 + [\text{azotyny}]/3) \leq 1$, gdzie wartości w nawiasach kwadratowych oznaczają: stężenie azotanów (NO₃) i azotynów (NO₂) w mg/dm³. Stężenie azotynów w wodzie uzdatnionej wprowadzonej do sieci wodociągowej lub innych urządzeń dystrybucji nie może przekraczać wartości 0,10 mg/dm³.

⁴⁾ Akceptowalny przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian.

⁵⁾ W miarę możliwości bez ujemnego wpływu na dezynfekcję powinno dążyć się do osiągnięcia niższej wartości.

⁶⁾ Oznaczać w wodzie przesyłanej instalacjami z polichlorku winylu.

⁷⁾ Parametr powinien być uwzględniony przy ocenie agresywnych właściwości korozyjnych wody.

⁸⁾ Wartość dopuszczalna, jeżeli nie powoduje zmiany barwy wody spowodowanej agresywnością korozyjną wody dla rur miedzianych.

⁹⁾ Nie musi być oznaczany dla produkcji wody mniejszych niż 10000 m³ dziennie.

¹⁰⁾ Stosuje się do dnia 31 grudnia 2012 r. Nie dotyczy wody w butelkach lub pojemnikach.

¹¹⁾ Stosuje się od dnia 1 stycznia 2013 r.

¹²⁾ Termin "pestycydy" obejmuje organiczne: insektycydy, herbicydy, fungicydy, nematocydy, akarycydy, algicydy, rodentycydy, slimicydy, a także produkty pochodne (m.in. regulatory wzrostu) oraz ich pochodne metabolity, a także produkty ich rozkładu i reakcji. Oznaczać jedynie te pestycydy, których występowania w wodzie można oczekiwać. Wartość stosuje się do każdego poszczególnego pestycydu. W przypadku aldryny, dieldryny, heptachloru i epoksydu heptachloru NDS wynosi 0,030 µg/dm³.

¹³⁾ Σ pestycydów oznacza sumę poszczególnych pestycydów wykrytych i oznaczonych ilościowo w ramach monitoringu.

¹⁴⁾ Oznaczana w temperaturze 25 °C.

¹⁵⁾ Wartość oznacza sumę stężeń wyszczególnionych związków: benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(ghi)perylen, indeno(1,2,3-cd)piren.

¹⁶⁾ Σ THM - wartość oznacza sumę stężeń związków: trichlorometan, bromodichlorometan, dibromochlorometan, tribromometan.

¹⁷⁾ Nie musi być oznaczany, jeśli badane jest OWO.

¹⁸⁾ Indeks nadmanganianowy.

¹⁹⁾ Wyłączając tryt, potas-40, radon i produkty rozkładu radonu.

LITERATURA

- [1] Nowa Encyklopedia Powszechna PWN, Warszawa (2004)
- [2] World Water Development Report. Opracowany na Światowym Forum Wody w Kioto (Japonia). 16-23.03.2003
- [3] Shiklomanov I.A., World fresh water resources. w: Water in Crisis. Gleick, P.H., editor. New York: Oxford University Press (1993) 13–24
- [4] http://www.youthxchange.net/main/ff2b215_drinkingwater-c.asp
- [5] Steffen W., Sanderson A., Tyson P.D., Jäger J., Matson P., Moore III B., Oldfield F., Richardson K., Schellnhuber H.-J., Turner II B.L., Wasson R.J., Global Change and the Earth System: A Planet Under Pressure. The IGBP Book Series, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2004)
- [6] Water for People, Water for Life, United Nations World Water Development Report (2003)
- [7] http://ec.europa.eu/clima/sites/campaign/news/news16_pl.htm

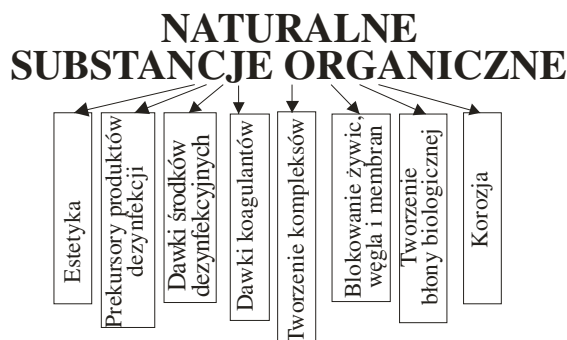
-
- [8] <http://www.waterfootprint.org>
 - [9] Hoekstra A. Y., Chapagain A. K., Water footprints of nations: Water use by people as a function of their consumption pattern. *Water Resources Management* 21 (2007) 35–48
 - [10] <http://www.mapsofworld.com/world-freshwater-resources.htm>
 - [11] Mały rocznik statystyczny Polski 2008. GUS (2009)
 - [12] WHO/UNICEF Joint Monitoring Programme for Water Supply and Sanitation, Global Water Supply and Sanitation Assessment 2000 Report. WHO/UNICEF, Washington (2000)
 - [13] Chenoweth J., Minimum water requirement for social and economic development, *Desalination* 229 (2008) 245–256
 - [14] Bodzek M., Konieczny K., Technologie membranowe w uzdatnianiu wody do picia. *Mat. XXI Konferencji Naukowo-Technicznej „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”* 10-13.06.2010, Dźwirzyno, 315–338
 - [15] Safer Water, Better Health: Costs, benefits, and sustainability of interventions to protect and promote health. World Health Organization (2008)
 - [16] Cost of waterborne diseases. *WaterLink International Newsletter*. 21 July 2010, nr 116
 - [17] Progress on Sanitation and Drinking Water. 2010 Update. World Health Organization and UNICEF (2010)
 - [18] http://www.who.int/docstore/water_sanitation_health/Globassessment/Global2.3.htm
 - [19] <http://www.who.int/en/>
 - [20] WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 3rd Edition, Genewa (2008)
http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/

2. Naturalne substancje organiczne w wodzie

Substancje organiczne, w formie rozpuszczonej lub nierozpuszczonej, występują w każdym rodzaju wód na kuli ziemskiej. Nawet w potocznie uważanych za czyste, wodach z głębokich jezior znajdujących się na terenach oddalonych od skupisk ludzkich, stężenie substancji organicznych wynosi 1-3 g/m³ [1].

W wodach niezanieczyszczonych na skutek działalności człowieka, o poziomie zanieczyszczenia związkami organicznymi decydują naturalne substancje organiczne (NOM), będące produktami rozkładu organizmów roślinnych i zwierzęcych lub stanowiące wydzielinę makro- i mikroorganizmów. Związki te stanowią mieszaninę substancji o bardzo zróżnicowanych właściwościach [2], w skład której wchodzi m.in. aminokwasy, kwasy tłuszczowe, fenole, sterole, cukry, węglowodory oraz naturalne polimery, do których można zaliczyć polipeptydy, tłuszcze, wielocukry oraz substancje humusowe. Niehumusowa frakcja NOM jest odpowiedzialna za 20-40% stężenia rozpuszczonego węgla organicznego wód, przy czym frakcja ta jest mniej hydrofobowa niż frakcja humusowa [3, 4]. Rozpuszczona frakcja naturalnych substancji organicznych, tj. frakcja, która nie jest zatrzymywana przez filtr o średnicy porów 0,45 µm, stanowi ok. 80-90% całkowitej ilości naturalnych substancji organicznych w wodach naturalnych.

Naturalne substancje organiczne nie stanowią bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia konsumentów, jednakże ze względu na fakt, iż są one prekursorami chloropochodnych organicznych, powodują wzrost wymaganych dawek koagulantów oraz środków dezynfekcyjnych, tworzą kompleksy z wieloma zanieczyszczeniami antropogenicznymi, powodują blokowanie powierzchni żywic jonowymiennych oraz membran, jak i przyczyniają się do rozwoju mikroorganizmów w sieci dystrybucyjnej - z powyższych względów powinny być usuwane z wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (rys. 2.1).



Rys. 2.1. Czynniki decydujące o konieczności usuwania naturalnych substancji organicznych z wód

2.1. Substancje humusowe

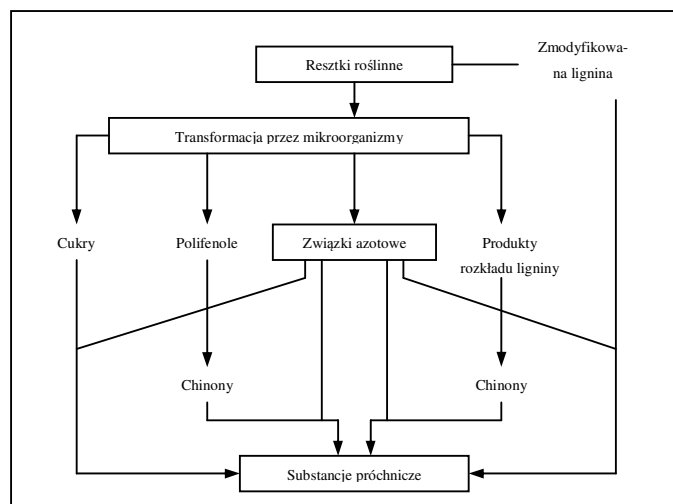
Substancje humusowe stanowią złożoną mieszaninę substancji aromatycznych i alifatycznych, zawierających w swojej strukturze m.in. grupy karboksylowe i fenolowe [5]. Są one głównym składnikiem materii organicznej zawartej w próchnicy, która odgrywa istotną rolę w kształtowaniu chemicznych i fizycznych właściwości gleby. Stanowią mieszaninę bezpostaciowych wielkocząsteczkowych związków, o złożonej strukturze i ciemnej, brązowej barwie. Substancje humusowe występują, oprócz gleby, również w torfie, węglu, ciekach wodnych, osadach dennych i wodzie oceanicznej. Stanowią one około 25% wartości całkowitego węgla organicznego na Ziemi oraz 50-75% wartości rozpuszczonego węgla organicznego w wodach [6]. Trudno jest wyodrębnić z nich „czyste” składniki tj. poszczególne związki o ustalonej budowie chemicznej.

Substancje humusowe powstają w wyniku humifikacji resztek roślinnych i zwierzęcych – lipidów, białek, węglowodanów i lignin. Polega ona na częściowym rozkładzie zawartych w szczątkach roślinnych i zwierzęcych związków, syntezie powstałych półproduktów przez mikroorganizmy (grzyby, promieniowce, bakterie i pierwotniaki), autolizie obumarłych komórek tych organizmów oraz na zmianach fizyczno-chemicznych i chemicznych związków bardziej odpornych na rozkład. Towarzyszą temu procesy polimeryzacji i kondensacji powstających produktów [7, 8]. Na rysunku 2.2 przedstawiono główne drogi formowania substancji próchnicznych.

Pomimo intensywnych poszukiwań, reakcje odpowiedzialne za formowanie się substancji humusowych pozostają w dużej mierze nieznane. W teorii, substancje humusowe powstają albo bezpośrednio z ligninowych tkanek roślinnych, albo na skutek kondensacji prostszych małych cząsteczkowych związków wytworzonych w czasie degradacji makrocząsteczek. Oba te procesy mogą zachodzić jednocześnie i przypadkowo. Celuloza i ligniny stanowią większą część biomasy roślin na powierzchni Ziemi i dlatego są uważane za źródła prekursorów substancji humusowych.

Podstawowa klasyfikacja substancji humusowych wyróżnia 3 grupy związków [9, 10]:

- kwasy huminowe – związki o barwie ciemnobrązowej do czarnej, nierozpuszczalne w wodzie w warunkach kwasowych (przy $\text{pH} < 2$) i rozpuszczalne w roztworze zasadowym; średnia masa cząsteczkowa $> 2 \text{ kDa}$;
- kwasy fulwowe – związki o barwie żółtej do żółtobrązowej, rozpuszczalne w wodzie w całym zakresie pH ; średnia masa cząsteczkowa $< 2 \text{ kDa}$; średnia długość i średnica cząsteczki wynosi, odpowiednio, 60 i 2 nm;
- huminy – związki o barwie czarnej, nierozpuszczalne w wodzie w całym zakresie pH , należą do najmniej zbadanych substancji próchnicznych.



Rys. 2.2. Główne drogi formowania substancji próchnicznych [8]

Poszczególne frakcje substancji humusowych stanowią układ zróżnicowanych, ale pokrewnych sobie związków organicznych. Różnią się one między sobą masą molową, liczbą grup funkcyjnych, stopniem polimeryzacji i innymi cechami, które zaprezentowano na rys. 2.3. Zawartość węgla oraz intensywność zabarwienia wraz ze stopniem polimeryzacji i wzrostem masy molowej (od kwasów fulwowych do humin). Natomiast zawartość tlenu, kwasowość i rozpuszczalność maleją ze wzrostem stopnia polimeryzacji. Kwasy fulwowe zawierają więcej grup funkcyjnych o charakterze kwasowym, zwłaszcza grup karboksylowych $-\text{COOH}$. Całkowita kwasowość kwasów fulwowych wynosi 900 – 1400 mval/100g i jest znacznie wyższa niż kwasów huminowych (400 – 870 mval/100g) [11].

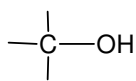
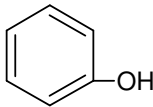
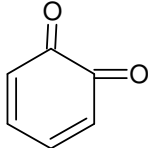
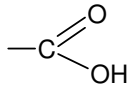
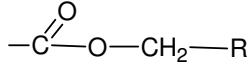
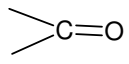
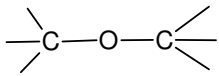
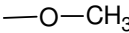
Substancje humusowe				
Kwasy fulwowe		Kwasy huminowe		Huminy
jasno-szary	zółto-szary	ciemno-szary	szary	czarny
----- wzrost intensywności zabarwienia ----->				
----- wzrost stopnia polimeryzacji ----->				
500				300 000
45%				62%
48%				30%
1400 mval/100g				500 mval/100g
<----- wzrost pojemności jonowymiennej -----<				
<----- wzrost rozpuszczalności -----<				

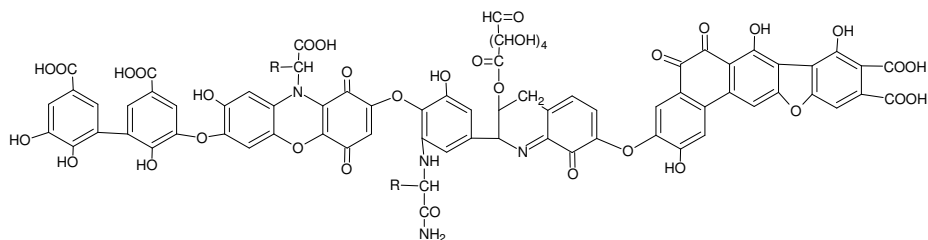
Rys. 2.3. Charakterystyka substancji humusowych [12].

Kwasy huminowe i fulwowe zawierają w cząsteczkach szereg grup funkcyjnych: karboksylowe, fenolowe, alkoholowe, metoksyłowe, karbonyłowe, eterowe, estrowe, chinoidowe (tab. 2.1) [13]. Źródłem ładunków, zależnych od odczynu, są przede wszystkim grupy karboksylowe i fenolowe, z których wodór oddysocjowuje w miarę wzrostu pH, przyczyniając się do powiększania ładunku ujemnego. Inną istotną różnicą w budowie substancji humusowych jest to, że tlen w kwasach fulwowych jest w większości powiązany z grupami funkcyjnymi, natomiast większa część tlenu w kwasach huminowych jest związana z rdzeniem aromatycznym. Na rysunku 2.4 przedstawiono propozycję modelu struktury kwasu huminowego [12], a na rysunku 2.5 – fulwowego [14].

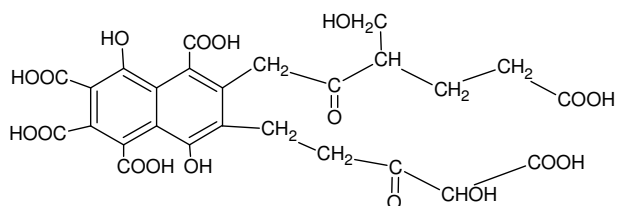
Leenheer i Noyes [15] zaproponowali metodę frakcjonowania makrocząstek NOM na 8 grup związków: kwasy fulwowe, kwasy huminowe, słabe kwasy hydrofobowe, kwasy hydrofilowe, substancje hydrofobowe neutralne, substancje hydrofilowe neutralne, zasady hydrofobowe i zasady hydrofilowe. Poszczególne frakcje różnią się znacząco właściwościami, a tym samym podatnością na usuwanie w układach uzdatniania wody (rys. 2.6).

Tabela 2.1. Grupy funkcyjne kwasów huminowych i fulwowych

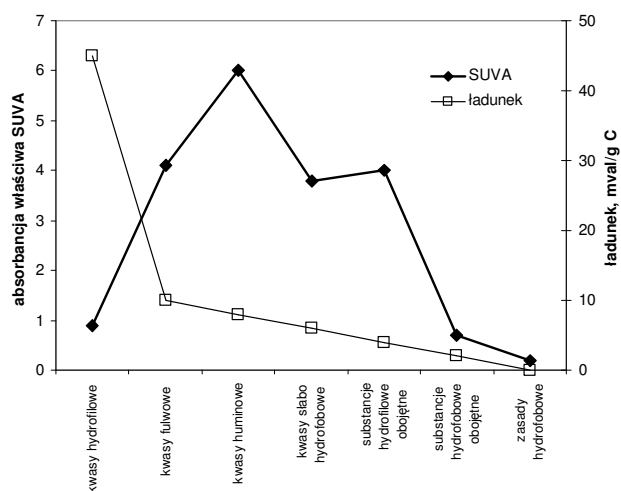
grupa funkcyjna	wzór	grupa funkcyjna	wzór
alkoholowa		fenolowa	
chinoidowa		karboksylowa	
estrowa		karbonyłowa	
eterowa		metoksyłowa	



Rys. 2.4. Model struktury kwasu huminowego [12]



Rys. 2.5. Model struktury kwasu fulwowego [14]



Rys. 2.6. Właściwości poszczególnych frakcji NOM (na podstawie [16])

Średnia zawartość naturalnych substancji organicznych w wodach na kuli ziemskiej, mierzona jako stężenie rozpuszczonego węgla organicznego, wynosi $5,75 \text{ g C/m}^3$, jednak, w zależności od właściwości wód stwierdza się ich zawartość w przedziale od $0,1$ do 115 g C/m^3 [17], przy czym kwasy fulwowe stanowią ok. 20%, kwasy huminowe - 10 %, kwasy hydrofilowe – 30 %, węglowodany – 10%, kwasy karboksylowe – 6 % i aminokwasy – 4% [18].

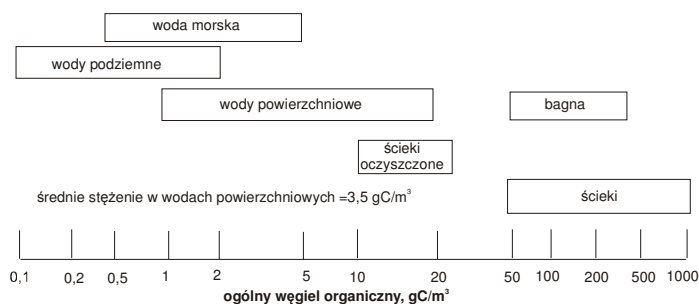
2.2. Metody oceny zawartości i właściwości naturalnych substancji organicznych

Naturalne substancje organiczne stanowią mieszaninę związków o różnych właściwościach, stąd wiele metod pomiarowych znajduje zastosowanie do oceny zawartości tej grupy związków w wodzie. W praktyce, najczęściej stosuje się pomiar zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO), rozpuszczonego węgla organicznego (RWO), absorpcji w nadfiolecie lub chemicznego zapotrzebowania na tlen (wobec KMnO_4 lub $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Ze względu na fakt, iż naturalne substancje organiczne odpowiedzialne są także za żółto-brązowe zabarwienie wody, zastosowanie znajduje także pomiar intensywności barwy wody. Oznaczenie wartości wszystkich tych wskaźników jest stosunkowo szybkie i nie wymaga użycia specjalistycznej aparatury, jednakże informują one jedynie o zawartości substancji organicznych, dostarczając niewiele informacji na temat ich właściwości.

2.2.1. Węgiel organiczny

Analiza zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO) pozwala na określenie stężenia wszystkich związków organicznych występujących w wodzie i stanowi sumę zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) oraz występującego w formie zawieszonej. Powszechnie przyjmuje się, że stężenie RWO określa się w próbach poddanych filtracji na filtrze o średnicy porów $0,45\ \mu\text{m}$ [19].

Zawartość OWO w wodach naturalnych może się zmieniać w bardzo szerokim zakresie (rys. 2.7) i jak wykazały liczne badania, na skutek zmian zachodzących w środowisku, rokrocznie stwierdza się wzrost wartości tego parametru w wodach powierzchniowych [20].



Rys. 2.7. Zawartość ogólnego węgla organicznego w wodach naturalnych (na podstawie [21])

Stężenie węgla organicznego w wodzie oznacza się instrumentalnie, przez spalenie związków organicznych do CO_2 i H_2O , a następnie pomiar stężenia CO_2 , który przelicza się na zawartość C.

2.2.2. Intensywność barwy

Pomiar intensywności barwy wody jest metodą pozwalającą w sposób bardzo łatwy i szybki oznaczyć zawartość barwnych frakcji naturalnych substancji organicznych w wodzie. Opisuje on właściwości organoleptyczne wody, które są szczególnie istotne dla konsumenta. Na całym świecie intensywność barwy uznawana jest za wskaźnik pozwalający na bieżącą kontrolę jakości uzdatnianej wody.

Ødegaard i in. [22] wykazali, że istnieje duży współczynnik korelacji pomiędzy stężeniem RWO a wartością intensywności barwy wody, którą to zależność dla wód z jezior norweskich można opisać równaniem:

$$\text{RWO (g C/m}^3\text{)} = 0,120 \times \text{Barwa (g Pt/m}^3\text{)} + 1,0 \quad (R^2=0,935) \quad (2.1)$$

Należy jednak pamiętać, że za intensywność barwy wody odpowiedzialne są głównie frakcje NOM o dużej masie cząsteczkowej, posiadające w swojej strukturze aromatyczne grupy chromoforowe.

Intensywność barwy oznacza się przez porównanie ze skalą wzorców lub spektrofotometrycznie, mierząc absorbancję próbki wody przy długości fali 350–510 nm. Za jednostkę barwy przyjęto takie zabarwienie, jakie wywoła w 1 dm³ wody destylowanej 1 mg Pt, rozpuszczonej w postaci chloroplatynianu potasu K₂PtCl₆ z dodatkiem 0,5 mg Co w postaci chlorku kobaltu CoCl₂·6H₂O. Intensywność barwy wyraża się w mg Pt/dm³.

2.2.3. Spektroskopia absorpcyjna

Spektroskopia absorpcyjna w nadfiolecie lub w zakresie widzialnym (UV-Vis) polega na pomiarze natężenia promieniowania fali o określonej długości, która przeszła lub została odbita przez mierzoną próbkę i porównaniu z natężeniem pierwotnej wiązki światła. Zgodnie z prawem Beera-Lamberta zmniejszenie natężenia promieniowania jest proporcjonalne do liczby absorbujących cząstek, znajdujących się na drodze równoległej i monochromatycznej wiązki promieniowania. Pomiar absorpcji mogą być wykonywane zarówno dla pojedynczej długości fali lub w pewnym przedziale długości fal. Wartość absorpcji w nadfiolecie NOM maleje monotonicznie wraz ze wzrostem długości fali [23], stąd też każda fala z przedziału 220 - 280 nm może być stosowana do określenia zawartości substancji organicznych. Uznaje się jednak, że stosując promieniowanie o różnej długości fali można identyfikować zawartość różnych struktur chemicznych. Przykładowo, absorpcja fali o długości 220 nm pozwala na scharakteryzowanie zawartości grup karboksylowych, zaś absorpcja fali o długości 254 nm charakteryzuje zawartość aromatycznych grup o różnym stopniu aktywacji [24]. Wartość absorpcji mierzonej przy długości fali 254 nm (UV₂₅₄) uznaje się powszechnie za parametr pozwalający na charakteryzowanie zawartości NOM w wodach, aczkolwiek należy pamiętać o tym, iż pozwala on określić jedynie zawartość substancji o charakterze aromatycznym.

Podobnie jak w wypadku intensywności barwy Ødegaard i in. [25] wykazali, że istnieje bardzo wysoki współczynnik korelacji pomiędzy stężeniem RWO a wartością absorbancji UV_{254} wody, którą to zależność dla wód z jezior norweskich można opisać równaniem:

$$RWO \text{ (g C/m}^3\text{)} = 0,241 \times UV_{254} \text{ (m}^{-1}\text{)} + 0,4 \quad (R^2 = 0,997) \quad (2.2)$$

Stwierdzono też, że określenie stosunku wartości absorbancji mierzonych przy dwu różnych długościach fali może być przydatne w charakteryzowaniu nie tylko zawartości, ale też właściwości NOM. Kim i Yu [26] wykazali, że przykładowo wartość UV_{253}/UV_{203} jest silnie skorelowana z podatnością wody na tworzenie ubocznych produktów dezynfekcji.

2.2.4. Absorbancja właściwa SUVA

Absorbancja właściwa SUVA (*Specific UV Absorbance*) jest wskaźnikiem stosowanym do oceny właściwości hydrofilowo-hydrofobowych naturalnych substancji organicznych. Wyznacza się ją jako iloraz wartości absorbancji UV_{254} (m^{-1}) i zawartości rozpuszczonego węgla organicznego ($g \text{ C/m}^3$). Według Edzwalda i Tobiasa [27] dla wartości $SUVA > 4$ – w roztworze występują głównie silnie hydrofobowe substancje humusowe o dużej masie cząsteczkowej. Jeżeli wartość SUVA wynosi 2–4 – w roztworze występuje mieszanina substancji humusowych i innych NOM, hydrofilowych i hydrofobowych o różnych masach cząsteczkowych, natomiast dla $SUVA < 2$ – w roztworze są jedynie substancje niehumusowe, hydrofilowe, o małej masie cząsteczkowej.

2.2.5. Fluorescencja

Fluorescencja polega na wzbudzeniu cząsteczki związku poprzez jej naświetlanie przy użyciu promieni określonej długości fali i pomiarze emitowanego promieniowania. Podstawową zaletą tej metody pomiarowej, w porównaniu np. do pomiaru absorbancji UV-Vis, jest jej znacznie większa czułość i rozdzielczość [28]. Fluorescencja jest metodą, która pozwala na opisywanie konfiguracji substancji humusowych obecnych w wodach. Metoda ta pozwala także na określenie zawartości biodegradowalnych frakcji NOM, gdyż jak wykazali Hudson i in. [29] istnieje silna zależność pomiędzy wartością fluorescencji i BZT₅ próbek wody.

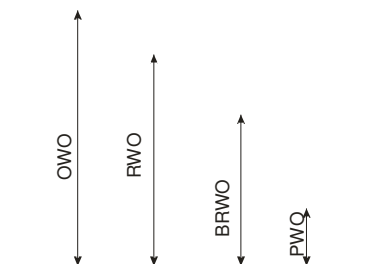
Poddając wodę analizie fluorescencyjnej można wyróżnić dwa (pochodzące od substancji humusowych i białkowych) lub trzy (pochodzące od tryptofanu, substancji fulwowych oraz substancji humusowych) główne piki [30]. W tabeli 2.2 zestawiono piki fluorescencyjne dla różnych frakcji NOM.

Tabela 2.2. Piki fluorescencyjne próbek wody [30]

Długość fali wzbudzającej, nm	Długość fali emitowanej, nm	Typ związku
270 – 285	340 – 360	tryptofan, białka
320 – 350	400 – 450	substancje fulwowe
330 – 390	420 – 500	substancje humusowe

2.2.6. Wskaźniki biologiczne

Do oceny zawartości wybranych frakcji NOM zastosowanie znalazły także testy biologiczne, które pozwalają na określenie stężenia w wodzie biodegradowalnej materii organicznej, stanowiącej sumę związków organicznych, które są podatne na biochemiczny rozkład. Rozpuszczony węgiel organiczny obecny w wodzie można podzielić na dwie podstawowe frakcje: biodegradowalną i niebiodegradowalną (rys. 2.8). Do oceny zawartości biodegradowalnych związków organicznych służy biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny (BRWO) oraz przyswajalny węgiel organiczny (PWO). Uznaje się, że PWO stanowi ta część BRWO, która jest bardzo szybko metabolizowana i wbudowywana w materiał komórkowy. Pozostała część BRWO służy jedynie jako źródło energii. Stężenie PWO określa głównie zawartość substancji organicznych o małej masie cząsteczkowej, które są trudno usuwane w większości procesów uzdatniania wody i przyczyniają się do rozwoju bakterii w sieci dystrybucyjnej [31]. Dla różnych wód PWO stanowi od 0,1 do 9% OWO [32]. Ze względu na biologiczną stabilność wody zaleca się, aby stężenie BRWO nie przekraczało $200 \mu\text{g C/dm}^3$, zaś stężenie PWO było mniejsze od $10 \mu\text{g C/dm}^3$ [33].



Rys. 2.8. Podział RWO wg zdolności do biodegradacji (na podstawie [34])

Zawartość PWO oznacza się najczęściej metodą opracowaną przez van der Kooija [35], polegającą na porównaniu wzrostu bakterii szczepu *Pseudomonas fluorescens* P-17 lub *Spirillum* sp. NOX w próbce analizowanej wody ze wzrostem w próbkach, do których dodano znane ilości octanu sodu. Pomiar BRWO polega na oznaczeniu ubytku RWO w badanej wodzie inokulowanej za pomocą flory bakteryjnej charakterystycznej dla danej wody [36].

2.3. Izolowanie i zateżanie

W celu wydzielenia NOM z wody najczęściej zastosowanie znajdują: odwrócona osmoza, odparowanie lub liofilizacja. Zastosowanie znajduje także adsorpcja na żywicach makroporowatych [37]. Podstawową wadą tych metod jest równoczesne zateżanie innych składników (organicznych i nieorganicznych) obecnych w wodzie. Spośród metod stosowanych do zateżania najskuteczniejszą wydaje się być odwrócona osmoza, która pozwala na wyizolowanie 80–99% NOM z wód o dużych wartościach SUVA [38]. Dodatkową zaletą tej metody jest to, iż nie powoduje ona zmian we właściwościach fizyczno-chemicznych NOM.

2.4. Frakcjonowanie

Naturalne substancje organiczne stanowią mieszaninę związków o bardzo różnych właściwościach, stąd też istotnym zagadnieniem jest rozdzielenie tych składników na poszczególne frakcje, które następnie można poddać szczegółowym analizom. Najczęściej stosowanymi do tego celu metodami chemicznymi są: strącanie, ekstrakcja lub chromatografia adsorpcyjna. Spośród metod fizycznego rozdzielenia zastosowanie znajdują: elektroforeza, ultrafiltracja, chromatografia wykluczenia (SEC) oraz ultrawierowanie [39].

2.4.1. Frakcjonowanie z użyciem żywic jonowymiennych

Powszechnie stosowaną obecnie metodą rozdzielenia NOM na składniki o właściwościach hydrofilowych i hydrofobowych jest metoda opracowana przez Malcolma [40], wykorzystująca do tego celu żywice typu Amberlite XAD. Procedura ta pozwala na rozfrakcjonowanie NOM na cztery grupy substancji:

- kwasy silnie hydrofobowe (VHA),
- kwasy średnio hydrofobowe (SHA),
- substancje hydrofilowe obdarzone ładunkiem (CHA),
- substancje hydrofilowe obojętne (NEU).

Skład poszczególnych frakcji NOM przedstawiono w tabeli 2.3.

Tabela 2.3. Skład frakcji naturalnych substancji organicznych [41, 42]

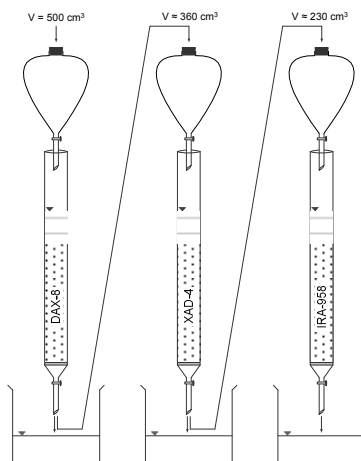
Frakcja	Związki chemiczne
Substancje humusowe (frakcja hydrofobowa) (VHA+SHA)	
Kwasy hydrofobowe	kwasy fulwowe pochodzenia glebowego; C ₅ -C ₉ alifatyczne kwasy karboksylowe; 1- i 2-pierścieniowe aromatyczne kwasy karboksylowe; 1- i 2-pierścieniowe fenole; liniowe alkilo-benzeno-sulfoniany (LAS); produkty degradacji LAS
Zasady hydrofobowe	frakcje substancji humusowych, zatrzymywane przez żywicę XAD-8 przy pH 7, które mogą być eluowane przez HCl; 1- i 2-pierścieniowe aminy aromatyczne (za wyjątkiem pirydyny), substancje białkowe; surfaktanty kationowe
Substancje hydrofobowe obojętne	wodorowęglany; >C ₅ alkohole alifatyczne, amidy, estry, ketony, aldehydy; długołańcuchowe (C ₉) alifatyczne kwasy karboksylowe i aminy; >3-pierścieniowe aromatyczne kwasy karboksylowe i aminy; chlorofil i inne pigmenty
Substancje niehumusowe (frakcja hydrofilowa) (CHA+NEU)	
Kwasy hydrofilowe	<C ₅ alifatyczne kwasy karboksylowe; wielofunkcyjne kwasy karboksylowe; mieszaniny różnych hydroksykwasów; produkty degradacji LAS
Zasady hydrofilowe	amfoteryczne substancje białkowe zawierające alifatyczne aminokwasy, aminocukry, peptydy i białka; <C ₉ alifatyczne aminy; pirydyna
Substancje hydrofilowe obojętne	<C ₅ alifatyczne amidy, alkohole, aldehydy, estry, ketony; alkohole wielofunkcyjne; wodorowęglany; amidy pierścieniowe; polisaharydy

Tzw. metoda frakcjonowania XAD była wielokrotnie modyfikowana przez szereg badaczy. Obecnie najczęściej stosuje się procedurę opracowaną przez Chow i in. [43]. Pozwala ona na przeprowadzenie rozdziału w relatywnie krótkim czasie i przy użyciu niewielkiej objętości próby. W metodzie tej stosowane są 3 żywice jonowymienne DAX-8, XAD-4 i IRA-958 (lub pokrewne o analogicznych właściwościach). Frakcja VHA adsorbowana jest przez żywicę DAX-8, frakcja SHA - przez żywicę XAD-4, frakcja CHA - przez żywicę IRA-958, zaś frakcja NEU nie jest sorbowana przez żadną z użytych żywic. Zgodnie z tą procedurą [44] próbkę wody o objętości 500 cm³, po filtracji przez membranę o średnicy porów 0,45 μm i zakwaszeniu przy użyciu HCl do pH 2, należy przepuszczać przez kolumnę wypełnioną żywicą jonowymienną DAX-8. 30 cm³ przesączu jest odrzucane, a kolejne 100 cm³ próby pobierane w celu oznaczenia stężenia RWO. Pozostała ilość wody przepuszczana jest przez kolumnę z żywicą XAD-4. Analogicznie jak wcześniej, 30 cm³ przesączu jest odrzucane i następnie 100 cm³ filtratu pobierane w celu oznaczenia stężenia RWO. Przesącz z kolumny zawierającej żywicę XAD-4,

przed filtracją przez złożę zawierające żywicę IRA-958, należy alkalizować przy użyciu NaOH do pH 8. 30 cm³ filtratu z trzeciej kolumny jest odrzucane i następnie pobierana jest próba w celu oznaczenia stężenia RWO. Zawartość poszczególnych frakcji NOM wyznacza się z zależności:

$$\begin{aligned} \text{VHA} &= \text{RWO}_{\text{surowe}} - \text{RWO}_{\text{filtrat DAX-8}} \\ \text{SHA} &= \text{RWO}_{\text{filtrat DAX-8}} - \text{RWO}_{\text{filtrat XAD-4}} \\ \text{CHA} &= \text{RWO}_{\text{filtrat XAD-4}} - \text{RWO}_{\text{filtrat IRA-985}} \\ \text{NEU} &= \text{RWO}_{\text{filtrat IRA-985}} \end{aligned}$$

Schemat układu do frakcjonowania NOM z użyciem żywic jonowymiennych przedstawiono na rys. 2.9.



Rys. 2.9. Schemat układu do frakcjonowania NOM [44]

2.4.2. Chromatografia wykluczenia SEC

Chromatografia wykluczenia SEC (*Size Exclusion Chromatography*) jest metodą rozdzielania bazującą na różnicach w wielkości cząsteczek znajdujących się w mieszaninie. Czas przejścia przez kolumnę chromatograficzną cząsteczek o większej masie cząsteczkowej jest krótszy, niż cząsteczek o mniejszych masach. Ta metoda rozdzielania została użyta już w latach 60. XX wieku do scharakteryzowania właściwości substancji humusowych [45]. W latach 70. XX wieku do analizy składu frakcyjnego NOM zaczęto stosować wysokosprawną chromatografię cieczową wykluczenia HPSEC [46].

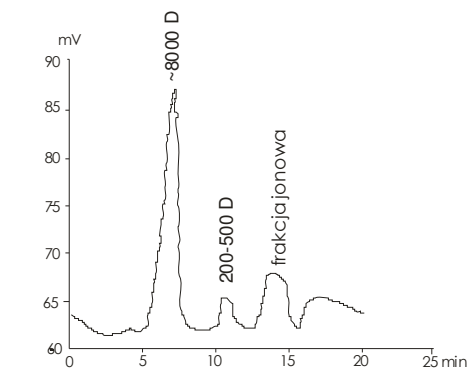
Przy zastosowaniu metody HPSEC szczególnie istotnym jest właściwy dobór eluentu używanego jako faza nośna, gdyż jego siła jonowa oraz odczyn znacząco wpływają na ładunek i strukturę cząsteczek NOM oraz oddziaływania pomiędzy substancjami organicznymi a fazą kolumny, co ma bezpośredni wpływ na dokładność rozdzielania cząsteczek. Najczęściej w badaniach nad oceną właściwości NOM

przy użyciu metody HPSEC jako faza nośna stosowany jest bufor fosforanowy, którego siła jonowa korygowana jest przy użyciu NaCl [47] lub roztwór octanu sodu [48].

Detektorami stosowanymi w metodzie HPSEC są spektrofotometry UV-Vis [49], spektrofotometry fluorescencyjne [50], analizatory RWO [51] lub spektrometry masowe [52]. Najczęściej zastosowanie znajdują spektrofotometry UV, jednakże ich wadą jest to, iż pozwalają na zmierzenie zawartości składników, które absorbują fale o określonej długości. Ponadto, w wypadku substancji małocząsteczkowych, które nie mają w strukturze wiązań podwójnych, ich pomiar przy użyciu detektora UV jest niemożliwy. Użycie jako detektora analizatora węgla organicznego pozwala na ilościowe oznaczenie zawartości poszczególnych frakcji NOM. Ponadto ten detektor umożliwia scharakteryzowanie zawartości w wodzie polisacharydów i biopolimerów, które nie absorbują promieni z zakresu nadfioletu i światła widzialnego.

Określenie mas cząsteczkowych poszczególnych frakcji NOM wymaga kalibracji systemów pomiarowych. Wykonuje się ją przy użyciu związków o znanych masach cząsteczkowych oraz porównywalnej strukturze przestrzennej. Najczęściej do tego celu wykorzystuje się sulfoniany polistyrenu PSS, glikole polietylenowe lub białka.

Przykładowy chromatogram SEC próbek wody przedstawiono na rys. 2.10.

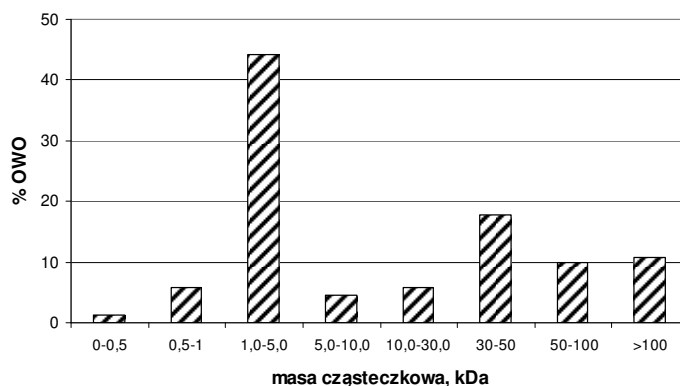


Rys. 2.10. Chromatogram SEC próbki wody [53]

2.4.3. Filtracja membranowa

Filtracja na membranach jest metodą, która pozwala skutecznie rozdzielić substancje organiczne występujące w mieszaninie. Wymaga to zastosowania membran o różnej granicznej rozdzielczości (*cut-off*), a tym samym o różnej wielkości porów.

Użycie odpowiedniej sekwencji membran ultra- i mikrofiltracyjnych pozwala na uzyskanie frakcji substancji o różnych masach cząsteczkowych (rys. 2.11) [53]. Należy jednak podkreślić, iż na skuteczność rozdziału NOM na membranach wpływ będzie miała struktura cząsteczek organicznych, która w dużym stopniu zależy od siły jonowej i odczynu roztworu.



Rys. 2.11. Przykładowe wyniki frakcjonowania sekwencyjnego NOM [53]

LITERATURA

- [1] van Loon G.W., Duffy S.J., Environmental Chemistry. A Global Perspective. II Ed., Oxford University Press (2005)
- [2] Kabsch-Korbutowicz M., Application of hybrid membrane processes in natural organic matter removal from water. Environment Protection Engineering 30(1-2) (2004) 41–50
- [3] Aiken G.R., Cotsaris E., Soil and hydrology: their effect on NOM. Journal AWWA, 87(1) (1995) 36–45
- [4] Owen D.M., Amy G., Chowdhury Z.K., Paode R., McCoy G., Viscosil K., NOM characterisation and treatability. Journal AWWA 87(1) (1995) 46–63
- [5] Thurman E.M., Organic Geochemistry of Natural Waters. Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, Dordrecht (1985)
- [6] McDonald S., Bishop A. G., Prenzler P. D., Robards K., Analytical chemistry of freshwater humic substances. Analytica Chimica Acta 527 (2004) 105–124
- [7] <http://www.ar.wroc.pl/~weber/powstaw1.htm#humifi>
- [8] <http://portalwiedzy.onet.pl/20878,,,humifikacja,haslo.html>
- [9] Brodský A., Procházka I., Vydrová H; Classification of organic pollution in surface waters. Journal AWWA 62(6) (1970) 386–390
- [10] Domany Z., Galambos I., Vatai G., Bekassy-Molnar E., Humic substances removal from drinking water by membrane filtration. Desalination 145 (2002) 333–337
- [11] <http://www.ar.wroc.pl/~weber/kwasy1.htm>
- [12] Stevenson F.J., Humus Chemistry. Wiley, New York (1982)
- [13] Dojlido J. R., Chemia wody. Arkady, Warszawa (1987)
- [14] http://www.enerex.ca/articles/some_humifulvate_science.htm
- [15] Leenheer J.A., Noyes T.I., A filtration and column adsorption system for on site concentration and fractionation of organic substances from large volumes of water. US Geological Survey Water-Supply Paper 2230 (1984)
- [16] Bose P., Reckhow D.A., The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation. Water Research 41 (2007) 1516–1524

- [17] Boogs S., Livermore G., Seitz M.G.: Humic macromolecules in natural waters. *Journal Macromolecular Sciences - Reviews in Macromolecular Chemistry & Physics* C25 (1985) 599–613
- [18] Lawrence J., Humic acid and related substances in the environment. w: B.K.Afghan, A.S.Y.Chau (eds.), *Analysis of Trace Organics in the Aquatic Environment*, CRC Press, Boca Raton (1989) 313–337
- [19] Danielsson, L.G., On the use of filters for distinguishing between dissolved and particulate fractions in natural waters. *Water Research* 16 (1982) 179–182
- [20] Hesthagen T., Fiske P., Skjelkvåle B.L., Critical limits for acid neutralizing capacity of brown trout (*Salmo trutta*) in Norwegian lakes differing in organic carbon concentrations. *Aquatic Ecology* 42(2) (2008) 307–316
- [21] Kavanaugh, M. C., Modified coagulation for improved removal of THM precursors. *Journal AWWA* 70(12) (1978) 613–620
- [22] Ødegaard H., Østerhus S., Melin E., Eikebrokk B., NOM removal technologies – Norwegian experiences. *Drinking Water Engineering Sciences* 3 (2010) 1–9
- [23] Hur J., Williams M.A., Schlautman M.A., Evaluating spectroscopic and chromatographic techniques to resolve dissolved organic matter via end member mixing analysis. *Chemosphere* 63 (2006) 387–402
- [24] Korshin G., Chow C.W.K., Fabris R., Drikas M., Absorbance spectroscopybased examination of effects of coagulation on the reactivity of fractions of natural organic matter with varying apparent molecular weights. *Water Research* 43 (2009) 1541–1548
- [25] Ødegaard H., Eikebrokk B., Storhaug R., Processes for the removal of humic substances from water – An overview based on Norwegian experiences. *Water Science and Technology* 40(9) (1999) 37–46
- [26] Kim H.-C., Yu M.-J., Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water. *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) 486–493
- [27] Edzwald J.K., Tobiasson J.E., Enhanced coagulation: USA requirements in a broader view. *Water Science and Technology* 40(9) (1999) 63–70
- [28] Bierzoza M., Baker A., Bridgeman J., Relating freshwater organic matter fluorescence to organic carbon removal efficiency in drinking water treatment. *Science of Total Environment* 407 (2009) 1765–1774
- [29] Hudson N., Baker A., Ward D., Reynolds D.M., Brunsdon C., Carliell-Marquet C., Browning S., Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the biochemical oxygen demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England. *Science of Total Environment* 391 (2008) 149–158
- [30] Matilainen A., Gjessing E.T., Lahtinen T., Hed L., Bhatnagar A., Sillanpää M., An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere* 83(11) (2011) 1431–1442
- [31] Chow C.W.K., Kuntke P., Fabris R., Drikas M., Organic characterisation tools for distribution system management. *Water Science and Technology* 9(1) (2009) 1–8
- [32] Escobar I.C., Randall A.A., Assimilable organic carbon (AOC) and biodegradable dissolved organic carbon (BDOC): complementary measurements. *Water Research* 35(18) (2001) 4444–4454
- [33] Nawrocki J., Oznaczanie ubocznych produktów dezynfekcji wody. w: *Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym*. red. Namieśnik J., Chrzanowski W., Szpinek P., Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej (2003) 446–477

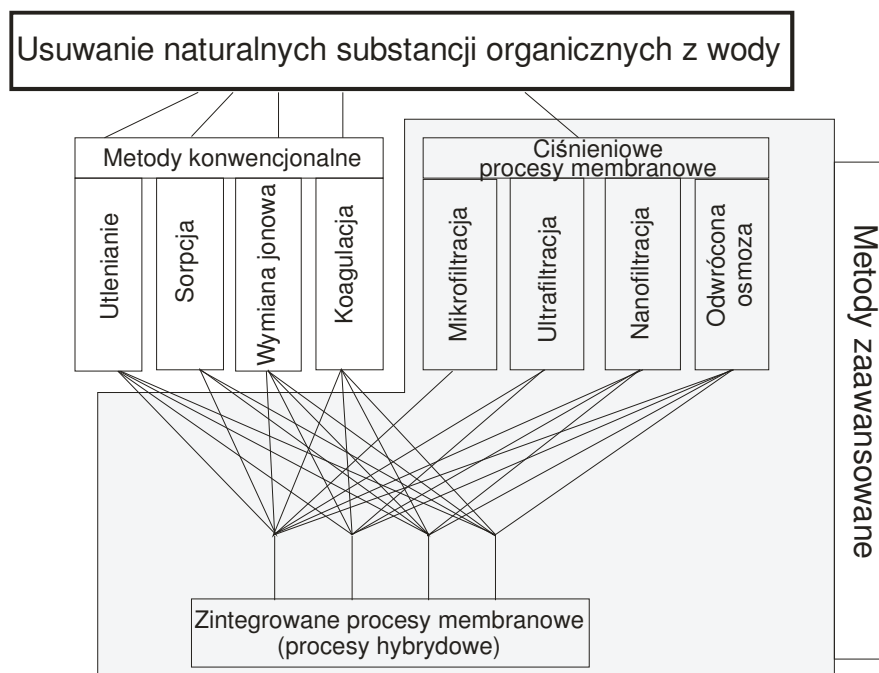
- [34] Wasiak R., Węgrzyn W., Staniszek W., Wyniki badań pilotowych procesy PICA-BIOL® w stacji uzdatniania wody w Płocku. *Ochrona Środowiska* 50(3) (1993) 49–56
- [35] van der Kooij D., Visser A., Hijnen W.A.M., Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water. *Journal AWWA* 74(10) (1982) 540–545
- [36] Joret J.C., Lévi Y., Méthode rapide d'évaluation du carbone éliminable des eaux par voie biologique. *Trib. Cebedeau*. 39 (1986) 3–9
- [37] Aiken G.R., McKnight D.M., Thorn K.A., Thurman E.M., Isolation of hydrophilic organic acids from water using non-ionic macroporous resins. *Organic Geochemistry* 18(4) (1992) 567–573
- [38] Song H., Orr O., Hong Y., Karanfil T., Isolation and fractionation of natural organic matter: evaluation of reverse osmosis performance and impact of fractionation parameters. *Environmental Monitoring and Assessment* 153 (2009) 307–321
- [39] Chow A.T., Dahlgren R.A., Gao S., Physical and chemical fractionation of dissolved organic matter and trihalomethane precursors: a review. *Journal of Water Supply Research and Technology* 54 (2005) 475–507
- [40] Malcolm R.L., MacCarthy P., Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water. *Environment International* 18 (1992) 597–607
- [41] Barber L.B., Leenheer J.A., Noyes T.I., Stiles E.A., Nature and transformation of dissolved organic matter in treatment wetlands. *Environmental Science and Technology*, 35(24) (2001) 4805–4816
- [42] Swietlik J., Dabrowska A., Raczek-Stanislawiak U., Nawrocki J., Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Research* 38(3) (2004) 547–558
- [43] Chow Ch.W.K., Fabris R., Driks M., A rapid fractionation to characterize natural organic matter for the optimization of water treatment process. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA* 53(2) (2004) 85–92
- [44] Kabsch-Korbutowicz M., Urbanowska A., Oczyszczanie wody w zintegrowanym procesie wymiana jonowa/filtracja membranowa z wykorzystaniem membran ceramicznych. Raporty Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej serii SPR 3/2011, Wrocław (2011)
- [45] Gjessing E.T., Use of Sephadex gels for estimation of humic substances in natural water. *Nature (London)* 208 (1965) 1091–1092
- [46] Fukano K., Komiya K., Sasaki H., Hashimoto T., Evaluation of new supports for high-pressure aqueous gel permeation chromatography: TSK-gel SW type columns. *Journal of Chromatography* 166 (1978) 47–54
- [47] Kabsch-Korbutowicz M., Biłyk A., Mołczan M., The effect of feed water pretreatment on ultrafiltration membrane performance. *Polish Journal of Environmental Studies* 15(5) (2006) 719–725
- [48] Parsons S.A., Jefferson B., Jarvis P.J., Sharp E., Dixon D.W., Bolto B., Scale P.J., Treatment of Waters with Elevated Organic Content, AWWA Research Foundation Report (2007)
- [49] Her N., Amy G., Foss D., Cho J., Yoon Y., Kosenka P., Optimization of method for detecting and characterizing NOM by HPLC-size exclusion chromatography with UV and on-line DOC detection. *Environmental Science and Technology* 36 (2002) 1069–1076

- [50] Wu F.C., Evans R.D., Dillon P.J., Separation and characterization of NOM by high-performance liquid chromatography and on-line three-dimensional excitation emission matrix fluorescence detection. *Environmental Science and Technology* 37 (2003) 3687–3693
- [51] Lankes U., Müller M.B., Weber M., Frimmel F.H., Reconsidering the quantitative analysis of organic carbon concentrations in size exclusion chromatography. *Water Research* 43 (2009) 915–924
- [52] Snyder L.R., Kirkland J.J., Dolan J.W., *Introduction to modern liquid chromatography*. Wiley (2010)
- [53] Kabsch-Korbutowicz M., Application of ultrafiltration integrated with coagulation for improved NOM removal. *Desalination* 174 (2005) 13–22

3. Systematyka metod usuwania naturalnych substancji organicznych z wody

Spośród wielu procesów fizyczno-chemiczno-biologicznych stosowanych w technologii oczyszczania wody do usuwania naturalnych substancji organicznych najczęściej wykorzystywane są metody konwencjonalne, do których można zaliczyć: koagulację, adsorpcję na węglu aktywnym, utlenianie chemiczne oraz wymianę jonową z użyciem żywic anionowymiennych (rys. 3.1).

Oprócz wymienionych procesów konwencjonalnych coraz częściej stosowane są procesy zaawansowane, do grupy których można zaliczyć ciśnieniowe procesy separacji membranowej – w tym mikrofiltrację, ultrafiltrację, nanofiltrację oraz odwróconą osmozę, a ponadto zintegrowane procesy membranowe (procesy hybrydowe), będące połączeniem (w różnych konfiguracjach) technik membranowych i innych procesów fizyczno-chemicznych.



Rys. 3.1. Operacje jednostkowe i procesy stosowane do usuwania z wody naturalnych substancji organicznych

4. Konwencjonalne metody usuwania naturalnych substancji organicznych z wody

4.1. Koagulacja

Proces koagulacji polega na destabilizacji cząstek koloidalnych (zmniejszeniu wartości potencjału elektrokinetycznego ζ) i ich łączeniu się w większe aglomeraty (*coagulare* – łac. łączyć się), które można usunąć w procesie sedymentacji/flotacji i/lub filtracji. W oczyszczaniu wody pojęcie „koagulacja” zwyczajowo obejmuje destabilizację koloidów oraz powstawanie aglomeratów, które traktowane są jako następujące po sobie fazy omawianego procesu.

Koagulacja jest jednym z procesów jednostkowych powszechnie stosowanych do oczyszczania wód powierzchniowych, rzadziej infiltracyjnych i podziemnych. Proces ten pozwala na usunięcie z wody koloidów oraz zawiesin trudno opadających, powodujących mętność i barwę wody. Ponadto proces ten umożliwia usunięcie z wody metali ciężkich, radionuklidów, wielu mikrozanieczyszczeń organicznych (np. WWA, pestycydów) oraz bakterii i wirusów.

Koloidy stanowią frakcję domieszek wody o wielkości cząstek od 10^{-7} do 10^{-5} cm charakteryzujących się specyficzną budową. W strukturze cząstek koloidalnych oprócz jądra utworzonego z cząstki fazy rozproszonej i obdarzonego ładunkiem elektrycznym wyróżnić można podwójną warstwę elektryczną.

Koloidy obecne w wodach naturalnych mogą mieć charakter hydrofilowy lub hydrofobowy [1]. Właściwości hydrofilowe koloidów organicznych wynikają stąd, że na ich powierzchni gromadzą się grupy funkcyjne takie jak aminowe ($-NH_2$), hydroksylowe ($-OH$) i karboksylowe ($-COOH$), które mają zdolności adsorpcyjne i wiążące w stosunku do wody. Do tej grupy koloidów zalicza się związki powodujące zanieczyszczenie organiczne i barwę wody (np. substancje humusowe) oraz mikrofitoplankton, bakterie, wirusy i inne. Koloidy hydrofilowe są bardziej trwałe w wodzie niż koloidy hydrofobowe. Koloidy hydrofobowe to cząstki zawiesin nieorganicznych (gliny, iły) oraz bezwodne tlenki metali, które nie mają możliwości wytwarzania otoczki wodnej. Koloidy tej grupy powodują głównie mętność wody. Stabilność koloidów hydrofobowych zwiększają substancje organiczne tworzące wokół nich warstwy ochronne.

Cząstki koloidalne obecne w wodzie obdarzone są ładunkiem elektrycznym. Ładunek koloidów hydrofilowych jest na ogół rezultatem dysocjacji grup funkcyjnych (stąd silny wpływ odczynu wody na wartość ładunku), natomiast koloidów hydrofobowych – wynikiem dysocjacji cząstki koloidu i adsorpcji jonów z fazy roztworu. Ładunek powierzchniowy koloidów obecnych w wodach ma przeważnie znak ujemny. Ujemnie naładowana cząstka koloidu przyciąga z roztworu jony o ładunku przeciwnym, które tworząc dwie warstwy, gromadzą się przy powierzchni koloidu, neutralizując częściowo jego ładunek. Warstwa jonów najbliższa cząstki

koloidu, określana jako warstwa adsorpcyjna, otoczona jest warstwą dyfuzyjną w której stężenie przeciwjonów obniża się aż do wartości stężenia w roztworze.

Koagulację można spowodować:

- 1) dodając koloid o ładunku przeciwnym do ładunku koloidów obecnych w roztworze,
- 2) dodając elektrolity powodujące zmniejszenie potencjału ζ koloidów, co ułatwia ich aglomerację,
- 3) działając promieniami β i γ ,
- 4) ogrzewając lub wymrażając wodę,
- 5) w wyniku wytrząsania lub mieszania,
- 6) dawkując środki odwadniające.

W technologii oczyszczania wody wykorzystuje się dwie pierwsze metody, dawkując do wody koagulanty. Rolę koloidów o znaku przeciwnym (w stosunku do koloidów usuwanych) oraz elektrolitu spełniają produkty hydrolizy koagulantów.

Najczęściej stosowanymi koagulantami są sole glinu i żelaza, których produkty hydrolizy efektywnie destabilizują i adsorbują koloidy obecne w wodzie. Do związków tych należą:

- koagulanty niezhydrolizowane wstępnie, np.

siarczan glinu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,

siarczan glinowo-potasowy $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$,

glinian sodu NaAlO_2 ,

siarczan żelaza (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,

siarczan żelaza (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,

chlorek żelaza (III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

mieszany koagulant (sole $\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$) np. o nazwie handlowej ALF;

- wstępnie zhydrolizowane koagulanty glinowe, np. chlorki poliglinu ($\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$) oraz siarczany poliglinu (często zawierające krzemionkę i dodatkowo jony żelaza).

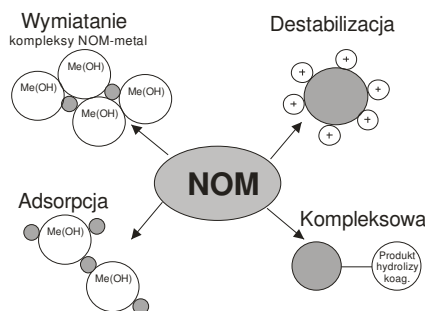
Koagulanty wstępnie zhydrolizowane (coraz częściej stosowane do oczyszczania wody), w odróżnieniu od pozostałych omówionych koagulantów, charakteryzują się zwiększoną alkalicznością. Ponadto, w wyniku kontrolowanej wstępnej hydrolizy, w ich roztworach wśród produktów hydrolizy jest więcej form spolimeryzowanych o dużym ładunku dodatnim niż wśród produktów hydrolizy koagulantów konwencjonalnych – niezhydrolizowanych wstępnie.

Po dodaniu koagulantów do wody zachodzi ich dysocjacja i hydroliza w wyniku których w wodzie obecne są hydroksykompleksy i wodorotlenki glinu lub żelaza. O stężeniu i występowaniu poszczególnych form produktów hydrolizy koagulantów, a tym samym o efektach procesu, decyduje w istotnym stopniu odczyn oczyszczanej wody. W środowisku kwasowym wśród produktów hydrolizy dominują polikationowe formy glinu i żelaza, a w środowisku zasadowym połączenia o ładunku ujemnym. Natomiast największe ilości niezdysoncjowanych i trudno roz-

puszczalnych wodorotlenków $\text{Al}(\text{OH})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$ powstają przy wartościach pH wynoszących odpowiednio $\text{pH}=6,5-7,5$ i $\text{pH}=6,1-6,4$. Aby uzyskać najlepsze efekty usunięcia koloidów, należy więc zapewnić optymalny odczyn roztworu.

Koagulacja może przebiegać według poniższych mechanizmów (rys. 4.1):

- zagęszczania warstwy dyfuzyjnej jonami dodawanego elektrolitu (koagulantu), efektem czego jest destabilizacja koloidów. Koagulacja elektrostatyczna koloidów ujemnych może przebiegać w środowisku kwasowym, w którym występują duże ilości jonów Al^{3+} ($\text{pH}<5,0$) lub Fe^{3+} ($\text{pH}<4,0$). Z uwagi na powyższe, ten mechanizm koagulacji nie odgrywa istotnej roli w oczyszczaniu wody o naturalnym odczynie;
- w wyniku reakcji chemicznej koloidów z koagulantami powodującej powstanie nierozpuszczalnych lub trudno rozpuszczalnych produktów wytrącających się z oczyszczanej wody;
- adsorpcji z neutralizacją ładunku, podczas której dodatnio naładowane produkty hydrolizy koagulantów (monomery np. $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ i polimery np. $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$) powodują neutralizację ładunku i destabilizację koloidu przed zakończeniem hydrolizy koagulantów i wytrąceniem osadów wodorotlenków metali, pełniących rolę adsorbentów;
- koagulacji „wymiatającej”, w której cząstki koloidów są współstrącane z wytrącającymi się $\text{Al}(\text{OH})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Najlepsze efekty uzyskuje się w zakresie minimalnej rozpuszczalności $\text{Al}(\text{OH})_3$ lub $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
- adsorpcji umożliwiającej mostkowanie między cząstkami usuwanych koloidów i polimerycznych produktów hydrolizy koagulantów.



Rys. 4.1. Mechanizmy koagulacji naturalnych substancji organicznych

Koagulacja może być realizowana jako objętościowa, kontaktowa lub powierzchniowa. Bez względu na sposób prowadzenia procesu, zachodzi on w dwóch etapach. W pierwszym, występującym bezpośrednio po dodaniu koagulantu i trwającym maksymalnie 3 min (określanym jako szybkie mieszanie), następuje wymieszanie koagulantu w całej objętości oczyszczanej wody oraz zachodzi szereg reakcji chemicznych i fizycznych prowadzących do destabilizacji koloidów. W drugim etapie, określanym jako wolne mieszanie (flokulacja), w wyniku transportu i zderzeń powstają aglomeraty

produktów hydrolizy z usuwanymi zanieczyszczeniami (kłaczkami). Kłaczkami powinny się charakteryzować dobrymi właściwościami sedymentacyjnymi.

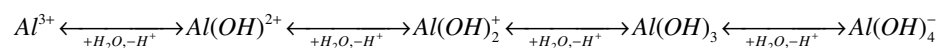
Prace wielu badaczy, zmierzające do określenia skuteczności usuwania naturalnych substancji organicznych z wody w procesie koagulacji, wykazują znaczne rozbieżności, co wynika przede wszystkim z różnego charakteru substancji organicznych w wodach naturalnych. Edzwald [2] stwierdził, że koagulacja wód bogatych w substancje humusowe pozwala na obniżenie stężenia RWO o ponad 70%, podczas gdy w wypadku wód, w których dominuje niehumusowa frakcja NOM, efekty oczyszczania są znacznie gorsze. Fearing i in. [3] stwierdzili, że koagulacja pozwala na ponad 70% usunięcie frakcji hydrofobowej NOM oraz kwasów hydrofilowych, podczas gdy frakcja hydrofilowa niekwasowa była eliminowana zaledwie w 16%. Kim i Yu [4] stwierdzili, że w konwencjonalnych układach oczyszczania wody skuteczność usuwania frakcji hydrofobowej NOM była znacznie większa niż dla frakcji hydrofilowej. Chow i in. [5] wykazali, że obojętna frakcja hydrofilowa była słabo usuwana w procesie koagulacji z użyciem soli glinu, podczas gdy skuteczność usuwania silnie hydrofobowej frakcji kwasowej była bardzo duża. Matilainen i in. [6] stwierdzili, że w procesie koagulacji solami glinu lub żelaza skuteczność usuwania frakcji o dużych ciężarach cząsteczkowych przekracza 95%, podczas gdy skuteczność usuwania frakcji o ciężarze cząsteczkowym poniżej 1 kDa wynosi jedynie 10%. Bose i Reckhow [7] wykazali, że adsorpcja cząsteczek NOM na kłaczkach $Al(OH)_3$ rośnie wraz ze wzrostem ładunku powierzchniowego makrocząsteczek, jak również ze wzrostem wartości absorpcji właściwej SUVA.

Skuteczność separacji makrocząsteczek organicznych z wody w procesie koagulacji istotnie zależy od rodzaju koagulantu (tabela 4.1). Porównując skuteczność różnych koagulantów glinowych wykazano [8], że spośród testowanych związków najlepszą skutecznością eliminacji substancji organicznych z wody charakteryzowały się siarczany glinu i polichlorek glinu (PAC10WA). Skuteczność glinianu sodu była natomiast zdecydowanie mniejsza.

Tabela 4.1. Wpływ rodzaju koagulantu na skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych z wody w procesie koagulacji objętościowej (dawka koagulantu 3,59 g Al/m^3 , pH 7) [8]

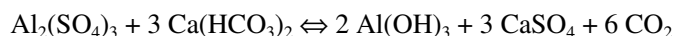
Koagulant	R_B , %	R_{abs} , %	R_{OWO} , %
$Al_2(SO_4)_3$	49,2	50,0	42,1
PAC10WA	57,1	48,2	44,1
$NaAlO_2$	39,6	28,4	22,4

Po dodaniu do wody koagulant glinowy ulega dysocjacji, a formy jonowe hydrolizują wg schematu [9]:



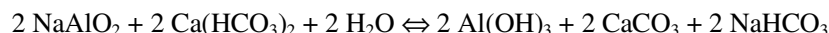
Etap, do którego postępuje dysocjacja i rodzaj powstających produktów hydrolizy, zależy od rodzaju koagulantu, odczynu i temperatury wody oraz obecności innych jonów. Wśród produktów reakcji hydrolizy można wyróżnić formy mono-

meryczne: $(\text{Al}^{3+}, \text{Al}(\text{OH})^{2+}, \text{Al}(\text{OH})_2^+, \text{Al}(\text{OH})_3, \text{Al}(\text{OH})_4^-)$ i polimeryczne $(\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}, \text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}, \text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+})$ [10]. Koagulacja przy użyciu siarczanu glinu powoduje zakwaszenie wody w wyniku wykorzystania naturalnej zasadowości wody oraz powstawania dwutlenku węgla, jako produktu reakcji dysocjacji i hydrolizy. Reakcje te przebiegają wg schematu:



Efektem obniżenia odczynu wody jest powstawanie większej liczby kationowych produktów reakcji. W wypadku użycia koagulantów wstępnie zhydrolizowanych (np. PAC10WA), wprowadzie obniżenie odczynu jest mniejsze niż podczas koagulacji siarczanem glinu, jednak dla tego typu koagulantów stężenie form polimerycznych, o dużym dodatnim ładunku, jest większe niż podczas koagulacji przy zastosowaniu innych typów związków [11].

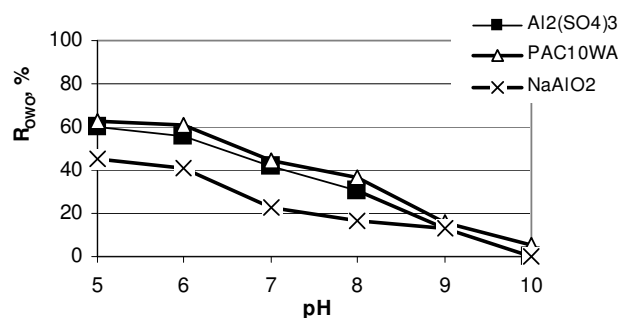
Użycie glinianu sodu, reagującego z naturalną zasadowością wody wg reakcji:



nie powoduje zakwaszenia wody. Przy zastosowanej dawce koagulantu 3,59 g Al/m^3 stwierdzono wzrost odczynu wody o 0,62 jednostek, czego efektem był wzrost stopnia dysocjacji makrocząsteczek organicznych. W tych warunkach obserwowane jest równoczesne zmniejszenie ilości kationowych produktów hydrolizy koagulantu. Wypadkową tych dwu zjawisk jest mniejsza skuteczność eliminacji naturalnych substancji organicznych z wody.

Równie istotnym czynnikiem jest odczyn koagulowanej wody. Przy stałej dawce koagulantu wzrost wartości pH skutkuje obniżaniem skuteczności koagulacji [8] (rys. 4.2). Optymalny zakres odczynu znajduje się w przedziale $\text{pH}=5\text{--}6$. Przykładowo, dla roztworu o $\text{pH}=5$ poddanego koagulacji przy użyciu siarczanu glinu (dawką 3,59 g Al/m^3) stopnie obniżenia stężenia OWO, absorbancji UV i barwy wynosiły odpowiednio 59,9%, 63,8% i 69,1%. Jonizacja grup karboksylowych substancji humusowych ($\text{pK}_a \approx 4,5$ [12]) powoduje, iż makrocząsteczki organiczne obdarzone są ujemnym ładunkiem powierzchniowym. W warunkach $\text{pH} \leq 6$ związki glinu w wodzie występują w postaci kationów (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ i $\text{Al}(\text{OH})_2^+$), które mogą tworzyć kompleksy z makroanionami lub też mogą neutralizować ich ujemny ładunek. W roztworach o większym pH, gdy dominującym produktem hydrolizy jest $\text{Al}(\text{OH})_3$, o skuteczności usuwania NOM decyduje proces adsorpcji makrocząsteczek organicznych na łańcuchach $\text{Al}(\text{OH})_3$.

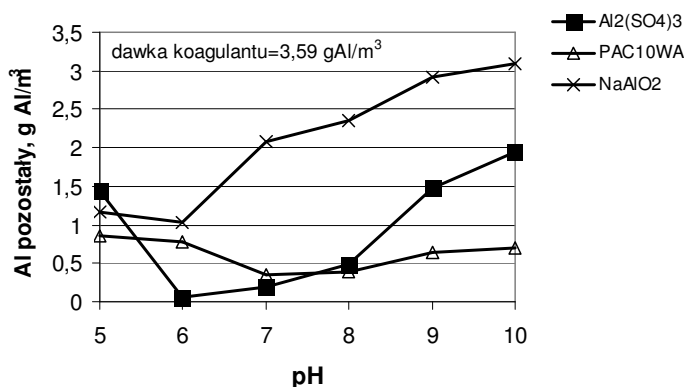
Wzrost wartości pH powoduje pogorszenie skuteczności eliminacji związków organicznych [8], która dla $\text{pH}=10$ malała w omawianych badaniach prawie do zera, gdyż w takich warunkach wszystkie te koagulanty tworzą formy anionowe, nieodgrywające istotnej roli przy usuwaniu NOM w procesie koagulacji.



Rys. 4.2. Porównanie skuteczności usuwania NOM z wody przy użyciu różnych koagulantów glinowych (dawka koagulantu $3,59 \text{ g Al/m}^3$) [8]

Uzyskane wyniki badań [8] są zgodne z wynikami prac Semmensa i Fielda [13], którzy wykazali, że optymalne warunki koagulacji NOM przy użyciu siarczanu glinu występują przy $\text{pH}=5$. Stwierdzili oni, iż przy $\text{pH}>6$ o eliminacji makrocząstek organicznych decyduje ich adsorpcja na wytrąconym $\text{Al}(\text{OH})_3$, podczas gdy przy $\text{pH}\leq 5$ decyduje efekt wytrącania makrocząstek przez kationowe produkty hydrolizy koagulantu. Zauważyli też, że w przedziale $\text{pH}=5\text{--}6$ obydwa mechanizmy mogą występować równolegle. Depsey i in. [14] uważali, iż obszar przejściowy znajduje się w przedziale $\text{pH}=5\text{--}7$.

Z punktu widzenia jakości oczyszczonej wody, bardzo istotna jest zawartość glinu pozostałego w wodzie, który stanowi wtórne jej zanieczyszczenie. Ze względu na fakt, iż glin uważany jest za jeden z czynników powodujących m.in. chorobę Alzheimera [15] jego zawartość w wodzie musi być ściśle kontrolowana. Zgodnie z obowiązującymi przepisami stężenie glinu w wodzie przeznaczonej do spożycia nie może być większe niż $0,2 \text{ g/m}^3$. Ilość glinu pozostającego w wodzie po koagulacji zależy istotnie od odczynu wody i rodzaju koagulantu (rys. 4.3).



Rys. 4.3. Zawartość glinu pozostałego w wodzie po koagulacji [8]

Podczas oczyszczania wody o pH=5 wielkość wtórnego zanieczyszczenia wody była podobna w wypadku stosowania wszystkich testowanych koagulantów, jednakże zawartość glinu znacznie przekraczała wartości dopuszczalne. Wzrost odczynu wody, w przypadku koagulacji glinianem sodu skutkował wzrostem stężenia glinu pozostałego w wodzie, na skutek słabego wykorzystania koagulantu w tych warunkach. Podczas koagulacji siarczanem glinu najmniejsze stężenie glinu pozostałego w wodzie zaobserwowano przy pH=6, zaś wzrost odczynu powodował znaczący wzrost wtórnego zanieczyszczenia. W wypadku prowadzenia koagulacji w roztworze o pH>7 najmniejsze, aczkolwiek przekraczające wartości dopuszczalne, stężenia pozostałego glinu stwierdza się podczas użycia polichlorku glinu.

4.2. Adsorpcja na węglu aktywnym

Wykorzystanie węgla drzewnego do filtracji wody sięga roku ok. 1500 p.n.e., kiedy to w Indiach i Egipcie użyto tej metody do usuwania zanieczyszczeń powodujących barwę i zapach. Na początku XX wieku węgiel aktywny po raz pierwszy został zastosowany do odbarwiania cukru na etapie jego rafinacji [16]. Obecnie proces adsorpcji z wykorzystaniem węgla aktywnego znajduje powszechne zastosowanie w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym oraz do oczyszczania wody w celu usuwania z niej zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych.

Adsorpcja jest procesem będącym rezultatem występowania na powierzchni ciała stałego nie zrównoważonych sił molekularnych. Gdy powierzchnia ciała stałego jest w kontakcie z płynem, występują wzajemne oddziaływania pomiędzy polami sił tych elementów. Efektem tych oddziaływań jest większe stężenie składników z roztworu przy powierzchni ciała stałego niż w pozostałej objętości roztworu. W zależności od rodzaju sił wyróżnia się:

- adsorpcję fizyczną – będącą efektem wiązania adsorbatu z powierzchnią przez słabe siły van der Waalsa,
- adsorpcję chemiczną (chemisorpcję) – wynikającą z wymiany lub uwspólnienia elektronów między cząsteczkami adsorbatu i powierzchnią adsorbentu.

Rodzaj adsorpcji zależy od natury adsorbatu i adsorbentu, reaktywności powierzchni oraz temperatury i ciśnienia. Proces adsorpcji składa się z następujących etapów:

- transportu cząsteczek adsorbatu z głębi roztworu do warstwy granicznej roztwór – adsorbent,
- dyfuzji cząsteczek przez warstwę graniczną do powierzchni adsorbentu,
- transportu w wewnętrznej strukturze sorbentu, obejmującego zarówno dyfuzję w porach, jak i na ich powierzchni,
- zasadniczej adsorpcji na centrach aktywnych.

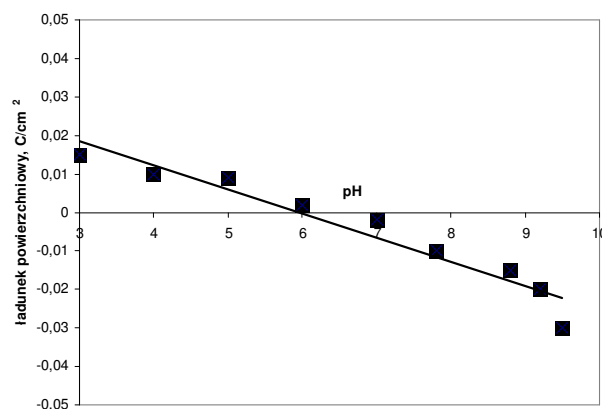
W układach technologicznych oczyszczania wody najczęściej jako materiał sorpcyjny zastosowanie znajduje węgiel aktywny, będący przetworzonym amorficznie materiałem węglowym mającym mikrokrystaliczną strukturę. Węgla aktyw-

ne, ze względu na swoją specyficzną budowę, mają duże pole powierzchni wewnętrznej, na której zachodzi adsorpcja. Przekracza ona często $2500 \text{ m}^2/\text{g}$. Struktura porowata węgla aktywnych składa się z porów o różnych wymiarach i kształtach. Zgodnie z klasyfikacją zaproponowaną przez IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) pory w węglach aktywnych dzieli się na:

- mikropory – o średnicy $< 2 \text{ nm}$,
- mezopory – o średnicy $2\text{--}50 \text{ nm}$,
- makropory – o średnicy $> 50 \text{ nm}$.

Powierzchnia mikroporów stanowi ok. 95% całej powierzchni węgla aktywnego [17], dlatego w znaczącym stopniu decydują one o pojemności adsorpcyjnej węgla. Powierzchnia mezoporów stanowi ok. 5% całkowitej powierzchni węgla. Makropory, mające znikomy udział w powierzchni właściwej węgla, nie uczestniczą w procesie adsorpcji i stanowią kanały, którymi cząsteczki adsorbentu dostają się do mikro- i mezoporów.

Zdolność adsorpcyjna węgla aktywnych zależy zarówno od ich struktury porowatej jak i chemicznej struktury powierzchni, która wynika z obecności grup powierzchniowych o charakterze kwasowym (karboksylowych, fenolowych, laktonowych) lub zasadowym (pironowych, chromenowych). Grupy te decydują m.in. o zwilżalności powierzchni, ich polarności i kwasowości oraz chemicznej reaktywności. Obecność grup funkcyjnych wpływa także na ładunek powierzchniowy węgla. Powierzchnia węgla aktywnego ma ładunek dodatni w roztworze o pH poniżej pH_{zpc} (punktu zerowego ładunku), a ujemny powyżej pH_{zpc} (rys. 4.4).



Rys. 4.4. Wpływ odczynu na ładunek powierzchniowy węgla aktywnego (na podstawie [18])

Węgłe aktywne są stosowane w postaci pylistej – jako pylisty węgiel aktywny (PWA) lub granulowanej (GWA). Przyjmuje się, że ziarna GWA są zatrzymywane na sicie 50 mesh, a zatem są większe od $0,297 \text{ mm}$, podczas gdy ziarna PWA mają wymiar mniejszy od tej wartości. Pylisty węgiel aktywny dawkuje się do wody

w postaci suspensji. Dzięki małemu uziarnieniu czas potrzebny na przebieg procesu jest krótki, tak że po określonym czasie mieszania, węgiel jest wydzielany z wody i następnie składowany wraz z innymi osadami. Granulowany węgiel aktywny stanowi złoża filtracyjne, przez które przepływa oczyszczana woda. Po wykorzystaniu zdolności sorpcyjnych może być poddany regeneracji i ponownie użyty.

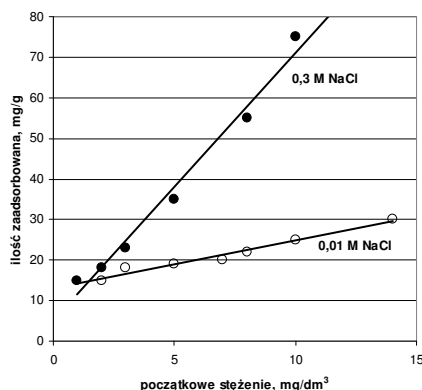
Proces adsorpcji znajduje szerokie zastosowanie do usuwania z wody substancji organicznych, w tym naturalnych substancji organicznych. Prezentowane w literaturze wyniki badań wskazują na bardzo różną skuteczność (0–100%) tego procesu w przypadku eliminacji z wody makrocząsteczek organicznych, co wynika z:

- różnych właściwości stosowanych węgli (różnice powierzchni właściwej, wielkości i kształtu porów, ładunku powierzchniowego, zawartości popiołu),
- różnorodności składu i budowy NOM (różnice wielkości cząsteczek, hydrofilowości, ładunku powierzchniowego),
- występowania w wodzie innych składników, które wpływają zarówno na właściwości substancji organicznych, jak i używanego węgla aktywnego (zawartość jonów Ca, Mg, Fe, pH, siła jonowa).

Adsorpcja fizyczna NOM w istotnym stopniu zależy od relacji pomiędzy wielkością cząsteczek organicznych a wielkością porów węgla. Jak stwierdzili Newcombe i in. [19] oraz Karanfil i Kilduff [20] cząsteczki NOM są adsorbowane głównie w dużych mikroporach (1–2 nm) i mezoporach (2–50 nm), zaś adsorpcję w mikroporach o średnicy < 1 nm można pominąć [21]. Wynika to z faktu, iż średnica większości naturalnych związków organicznych przekracza 3 nm. Wielkocząsteczkowa frakcja NOM, o masie cząsteczkowej > 10 kDa, ze względu na brak możliwości wnikięcia w pory węgla, nie jest usuwana w procesie adsorpcji [22], podczas gdy skuteczność eliminacji frakcji 400–500 Da jest bardzo wysoka. Matilainen i in. [22], zauważyli że skuteczność adsorpcji małowielkocząsteczkowej frakcji NOM jest ograniczona, ze względu na hydrofilowość tej grupy związków. Velten i in. [23] wykazali, że biopolimery, stanowiące wielkocząsteczkową frakcję NOM (które są m.in. odpowiedzialne za blokowanie membran) nie są eliminowane z wody w procesie adsorpcji, zaś skuteczność adsorpcji rośnie wraz ze zmniejszaniem się masy cząsteczkowej adsorbentu.

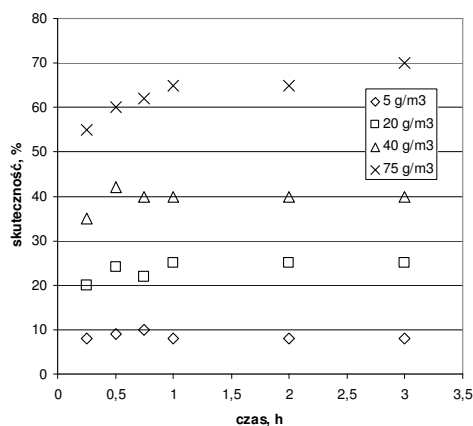
Cząsteczki NOM obdarzone są ładunkiem powierzchniowym, który może także odgrywać pewną rolę w procesie adsorpcji, jednak przeprowadzone badania wykazały [24, 25], że fizyczna adsorpcja odgrywa w tym procesie dominującą rolę.

O skuteczności adsorpcji NOM decyduje także siła jonowa roztworu. Wzrost zawartości soli powoduje ekranowanie ładunku powierzchniowego cząsteczek organicznych oraz węgla, co niweluje siły odpychania elektrostatycznego i powoduje wzrostem efektywności adsorpcji (rys. 4.5) [26].



Rys. 4.5. Wpływ siły jonowej na skuteczność adsorpcji NOM (pH roztworu = 7, $\text{pH}_{\text{zpc}} = 4,5$) (na podstawie [26])

Na skuteczność eliminacji NOM w procesie adsorpcji na węglu aktywnym wpływają także warunki prowadzenia procesu, np. czas mieszania oraz dawka węgla. Jak wykazali Szlachta i Adamski [27] (rys. 4.6) wzrost ilości PWA dodanego do wody pozwala na poprawę skuteczności usuwania NOM. Stwierdzili oni też, że sprawność adsorpcji zmienia się w zależności od czasu mieszania PWA z wodą. W pierwszych minutach proces adsorpcji przebiega szybko i wówczas sorbuje się większość frakcji o mniejszych rozmiarach, gdy tymczasem większe frakcje, znacznie słabiej i trudniej sorbowane, potrzebują dłuższego czasu na dotarcie do powierzchni rozdziału faz.



Rys. 4.6. Wpływ dawki PWA i czasu procesu na skuteczność usuwania RWO z wody (na podstawie [27])

4.3. Utlenianie

Utlenianie chemiczne jest procesem powszechnie wykorzystywanym do usuwania zanieczyszczeń organicznych lub nieorganicznych w układach technologicznych oczyszczania wody. W wypadku zanieczyszczeń nieorganicznych (np. żelaza lub manganu) utlenianie ma na celu zmianę rozpuszczalności tych związków, które następnie mogą być wydzielone z wody w procesie sedymentacji i/lub filtracji. Stosując utlenianie związków organicznych dąży się do ich całkowitej mineralizacji i wytworzenia CO_2 i H_2O .

Najczęściej stosowanymi utleniaczami chemicznymi są chlor i jego związki (np. ClO_2 , chloraminy), ozon, nadtlenek wodoru oraz manganian(VII) potasu. W układach technologicznych oczyszczania wody wykorzystuje się je zarówno jako środki utleniające jak i dezynfekcyjne. Związki te różnią się potencjałem oksydacyjno-redukcyjnym (tabela 4.2), który decyduje o ich zdolnościach utleniających. Najwyższy potencjał oksydacyjno-redukcyjny ma rodnik hydroksylowy $\text{OH}^\bullet$, który powstaje podczas ozonowania oraz w tzw. procesach zaawansowanego utleniania.

Tabela 4.2. Potencjał oksydacyjno-redukcyjny utleniaczy chemicznych stosowanych w technologii oczyszczania wody [1]

Utleniacz	Potencjał, V	
	środowisko kwasowe	środowisko zasadowe
$\text{OH}^\bullet$	2,76	
O_3	2,07	1,24
Cl_2	1,49	0,9
H_2O_2	1,78	0,85
KMnO_4	1,68	0,58
ClO_2	0,95–1,71	

Związki organiczne obecne w wodzie z reguły nie ulegają pełnej mineralizacji i przyczyniają się do wtórnego zanieczyszczenia wody przez tzw. uboczne produkty utleniania (UPU), spośród których część charakteryzuje się silnymi właściwościami kancerogennymi i toksycznymi. Przyjmuje się, że podstawowymi prekursorami UPU są naturalne substancje organiczne, ze szczególnym uwzględnieniem ich wielkocząsteczkowej frakcji hydrofobowej, zawierającej pierścienie aromatyczne [28]. Także hydrofilowa, małowcząsteczkowa frakcja NOM, w obecności Br lub J przyczynia się do powstawania trihalometanów lub kwasów haloorganicznych [29].

Najstarszym utleniaczem chemicznym, do dnia dzisiejszego stosowanym zarówno w celach dezynfekcyjnych jak i do utleniania zanieczyszczeń, jest chlor. W reakcji z wodą tworzy kwas podchloraowy HClO , który dysocjuje do jonu podchlorynowego OCl^- . Postać, w jakiej chlor występuje w wodzie, zależy od odczynu środowiska: przy $\text{pH} < 4$ dominuje chlor wolny, w zakresie pH 4–6 dominuje niedysocjowany HClO , zaś dla $\text{pH} > 7$ rośnie udział jonów OCl^- . Największą reaktyw-

nością ze związkami organicznymi charakteryzuje się kwas podchlorawy. Chlor i jego związki cechują się bardzo dobrymi właściwościami dezynfekcyjnymi, jednakże ich użycie do utleniania naturalnych związków organicznych powoduje powstawanie znacznych ilości ubocznych produktów, głównie związków chloroorganicznych, aczkolwiek produktami tych reakcji są też związki nie zawierające w cząsteczce chloru, np. aldehydy lub kwasy karboksylowe. Gdy oczyszczane wody zawierają bromki lub jodki, ubocznymi produktami chlorowania mogą też być związki bromo- lub jodoorganiczne. W tabeli 4.3 zestawiono najczęściej spotykane w wodzie produkty chlorowania związków organicznych.

Tabela 4.3. Uboczne produktów chlorowania wód zawierających naturalne substancje organiczne [30]

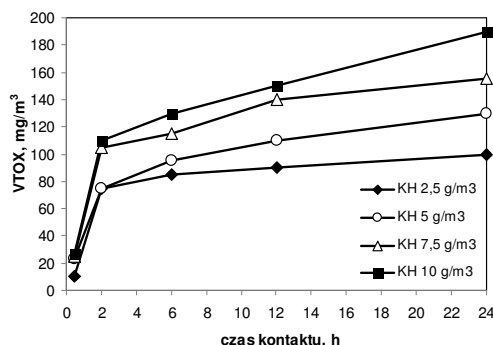
Grupa UPU	Związki
Trihalometany (THM)	chloroform (CHCl_3), bromodichlorometan (CHBrCl_2), chlorodibromometan (CHBr_2Cl), bromoform (CHBr_3)
Haloacetonitryle (HAN)	bromochloroacetonitryl, dibromoacetonitryl, dichloroacetonitryl, trichloroacetonitryl
Kwasy haloorganiczne (HAA)	kwas chlorooctowy, kwas dichlorooctowy, kwas trichlorooctowy
Haloaldehydy	aldehyd dichlorooctowy, aldehyd trichlorooctowy
Haloketony	1,1-dichloropropanon, 1,1,1-trichloropropanon, 1,1-dichloro-2-butanon, 1,1,1-trichloro-2-butanon
Chlorofenole	2-chlorofenol, 2,4-dichlorofenol, 2,4,6-trichlorofenol
Inne	chloropikryna, chlorocyjan

Miarą całkowitej zawartości związków halogenoorganicznych po chlorowaniu jest tzw. suma halogenowanych związków organicznych (TOX). TOX dzieli się na dwie grupy: lotne (VTOX) i nielotne (NVOX), stanowiące odpowiednio 20–30% i 70–80% TOX. Wśród VTOX dominują ilościowo THM.

O ilości powstających trihalometanów decyduje dawka chloru, stężenie naturalnych substancji organicznych będących prekursorami THM, temperatura, odczyn roztworu i czas kontaktu chloru ze związkami organicznymi. Wzrost zawartości substancji humusowych skutkuje zwiększeniem ilości powstających THM, a przyrost ten jest szczególnie znaczący podczas pierwszych 2 godzin kontaktu (rys. 4.7) [31].

Coraz częściej, jako środek dezynfekcyjny oraz utleniacz, zastosowanie znajduje dwutlenek chloru. Wynika to z jego silniejszych, niż chloru, właściwości dezynfekcyjnych oraz z faktu, iż praktycznie nie tworzy trihalometanów oraz innych ubocznych chlorowych produktów utleniania [32]. Utlenianie naturalnych związków organicznych przy użyciu ClO_2 powoduje rozpad cząsteczek frakcji wielko-cząsteczkowej i wytworzenie związków o małych masach cząsteczkowych, wśród których najczęściej identyfikowane są aldehydy i kwasy karboksylowe [33]. Wiele z powstających związków jest biodegradowalna [34], co ma wpływ na wzrost zawartości w wodzie BRWO i pogorszenie stabilności biologicznej wody. Ze względu na fakt, iż techniczny ClO_2 zawiera pewne ilości chloru, podczas jego stosowania

powstają niewielkie ilości związków chloroorganicznych. Zastąpienie chloru przez ClO_2 powoduje ok. 5-krotne zmniejszenie ilości powstającego CHCl_3 [31]. Dodatkowym wtórnym zanieczyszczeniem wody, do oczyszczania której zastosowano ClO_2 są, ze względu na swoje właściwości toksyczne, jony chlorynowe ClO_2^- i chloranowe ClO_3^- .



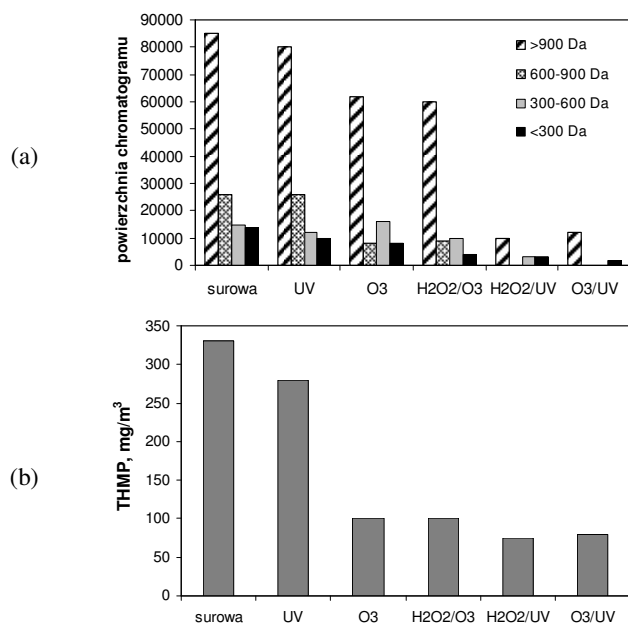
Rys. 4.7. Wpływ czasu kontaktu i stężenia substancji humusowych na ilość powstających VTOX [31]

Wobec niebezpieczeństwa powstawania w wodzie chlorowych ubocznych produktów utleniania jako środek utleniający zastosowanie znajduje ozon. Ozon oraz powstające rodniki hydroksylowe utleniają cząsteczki naturalnych substancji organicznych i powodują powstawanie silniej polarnych związków o mniejszych masach cząsteczkowych [35]. Ubocznymi produktami utleniania naturalnych substancji organicznych ozonem są aldehydy, ketony i kwasy karboksylowe. W wypadku ilorazu O_3/RWO powyżej 7,5 ok. 40% NOM przekształcanych jest w kwasy organiczne, zaś przy ilorazu $\text{O}_3/\text{RWO} < 2$, tylko 15% NOM ulega utlenieniu do kwasów organicznych [36]. Związki alifatyczne o dużej zawartości tlenu powstają przy wartości ilorazu O_3/RWO powyżej 6, zaś przy mniejszych wartościach tego parametru dominują kwasy karboksylowe zawierające pierścienie benzenowe [37]. Jak wykazał Świetlik i in. [33] utlenianie naturalnych substancji organicznych przy użyciu ozonu powoduje zmniejszenie ilości hydrofobowych frakcji NOM i znaczący wzrost udziału frakcji hydrofilowej. Nieorganicznymi produktami ozonowania wód zawierających jony bromkowe mogą być kancerogenne i mutagenne bromiany.

Ze względu na brak możliwości pełnej mineralizacji związków organicznych oraz prawdopodobieństwo powstawania, przy użyciu klasycznych utleniaczy, ubocznych produktów utleniania, zastosowanie w układach oczyszczania wody znalazły zaawansowane metody utleniania. W procesach tych czynnikiem utleniającym jest rodnik hydroksylowy, który jest utleniaczem nieselektywnym i charakteryzuje się wysokim potencjałem oksydacyjnym. Do generowania wolnych rodników hydroksylowych w procesach zaawansowanego utleniania wykorzystywane są utleniacze chemiczne (O_3 , H_2O_2), promieniowanie (UV, ultradźwięki) lub katalizatory. Do

najczęściej stosowanych procesów zaawansowanego utleniania należą procesy: O_3/H_2O_2 , H_2O_2/Fe^{2+} (odczynnik Fentona), UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , UV/ TiO_2 .

Zastosowanie zaawansowanego utleniania naturalnych substancji organicznych pozwala na znaczące zmniejszenie zawartości frakcji NOM o dużej masie molowej [38]. Efekt ten jest znacznie silniejszy niż stwierdzany podczas użycia do utleniania promieni UV lub ozonu (rys. 4.8a). Zastosowanie zaawansowanych metod utleniania pozwala też na obniżenie potencjału tworzenia THM (rys. 4.8b).



Rys. 4.8. Wpływ metody utleniania NOM na: (a) udział poszczególnych frakcji NOM, (b) wartość potencjału tworzenia THM (na podstawie [39])

Szybkość utleniania związków organicznych z użyciem metod zaawansowanych zależy od wielu czynników, spośród których najistotniejszymi są: typ i stężenie związków organicznych, odczyn, temperatura, obecność innych związków, w tym nieorganicznych (np. wodorowęglanów) [40].

4.4. Wymiana jonowa

Wymiana jonowa to zjawisko i proces wymiany ruchliwych jonów na inne jony tego samego znaku zachodzący w ciele stałym lub polimerze zawierającym odpowiednie grupy funkcyjne. Jeśli ciało stałe lub polimer zostało specjalnie przygotowane lub jest używane w sposób wykorzystujący zjawisko wymiany jonowej, wówczas taki materiał nazywa się wymiennicem jonowym lub jonitem.

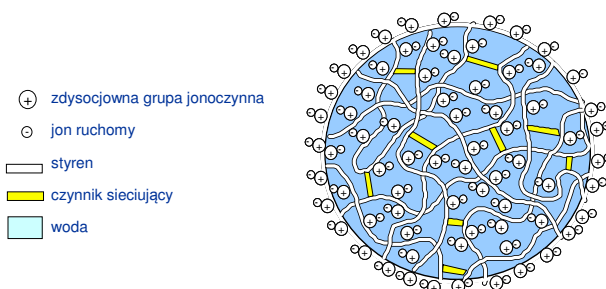
Zjawisko wymiany jonowej zostało po raz pierwszy opisane w 1850 roku przez Thompsona [41] i Waya [42], którzy zaobserwowali zjawisko wymiany kationów (jonów amonowych) zachodzące na naturalnych glinach. Jednakże dopiero opracowanie w 1935 roku [43] syntetycznych żywic jonowymiennych pozwoliło na szerokie wykorzystanie wymiany jonowej w wielu dziedzinach życia.

Powszechnie stosowane w technologii oczyszczania wody jonity są to ciała stałe, nierozpuszczalne polielektrolity o dużym ciężarze cząsteczkowym, które odznaczają się zdolnością do zamiany ruchliwych jonów przyłączonych do centrów aktywnych jonitu na równoimienne jony znajdujące się w roztworze otaczającym wymienniczkę jonowy [44]. Żywice syntetyczne zbudowane są z obojętnego, wielko-cząsteczkowego węglowodorowego szkieletu o strukturze trójwymiarowej i grup funkcyjnych zdolnych do dysocjacji elektrolitycznej [45].

Ze względu na rodzaj wymienianych jonów, jonity dzieli się na:

- jonity wymieniąjące kationy – kationity (Kt),
- jonity wymieniąjące aniony – anionity (An).

Budowę żywicy jonowymiennej przedstawiono na rysunku 4.9.



Rys. 4.9. Struktura ziarna żywicy jonowymiennej (anionowymiennej)

Biorąc pod uwagę stopień dysocjacji grup funkcyjnych, kationity dzieli się na słabo kwasowe – posiadające słabo zdysocjowane grupy funkcyjne, wymieniąjące tylko kationy pochodzące z soli słabych kwasów, oraz silnie kwasowe – mające silnie zdysocjowane grupy funkcyjne, zdolne do wymiany wszystkich kationów. Natomiast anionity dzieli się na słabo zasadowe – mające słabo zdysocjowane grupy funkcyjne, wymieniąjące aniony mocnych kwasów, oraz silnie zasadowe – mające silnie zdysocjowane grupy funkcyjne, zdolne do wymiany anionów nawet bardzo słabych kwasów.

W kationitach silnie kwasowych grupami jonoczynnymi trwale związanymi ze szkieletem są:



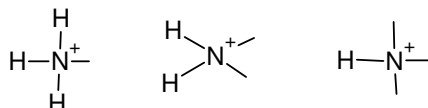
zaś w kationitach słabo kwasowych:



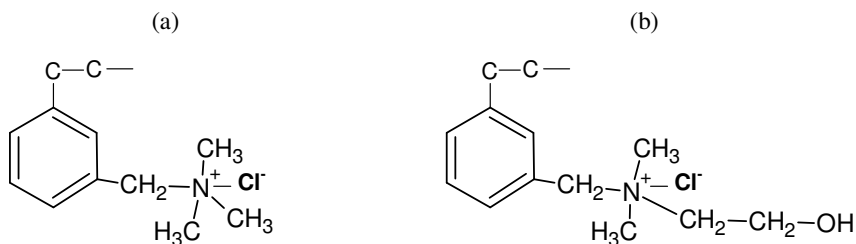
Anionity silnie zasadowe mają grupy funkcyjne amin IV-rzędowych:



podczas gdy anionity słabo zasadowe posiadają wbudowane w swoją strukturę pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe grupy aminowe i amoniowe:



W grupie anionitów silnie zasadowych, w zależności od natury rodnika przyłączonego do atomu azotu, wyróżnia się jonity typu I lub typu II (rys. 4.10). W wypadku anionitów typu I, na etapie ich wytwarzania, do aminowania używa się trójetanoaminy, dla anionitów typu II – dimetyloetanoaminy.



Rys. 4.10. Silnie zasadowe żywice anionowymienne typu I (a) i typu II (b) [46]

Ze względu na rodzaj jonu ruchliwego, kationity dzieli się na pracujące wyłącznie w cyklu sodowym (KtNa), wodorowym (KtH) lub zarówno w cyklu wodorowym i sodowym (KtH/Na). Kationity silnie kwasowe pracują w cyklu wodorowym lub sodowym, zaś kationity słabo kwasowe pracują w cyklu wodorowym.

Wśród anionitów, stosowane są przeważnie pracujące w cyklu wodorotlenowym (AnOH), chlorkowym (AnCl) oraz wodorotlenowym i chlorkowym (AnOH/Cl). W cyklu wodorotlenowym eksploatowane są anionity silnie i słabo zasadowe, zaś w cyklu chlorkowym – głównie anionity silnie zasadowe [47].

Jonity sklasyfikować można także ze względu na strukturę przestrzenną na żelowe i makroporowate. Wszystkie syntetyczne wymiennicze jonowe, w swej pierwotnej postaci, były syntetyzowane jako tzw. kopolimery żelowe, których właściwości transportowe, wynikające z podatności na proces dyfuzji wewnątrzziarnowej, uzależnione były od wielkości pozornych porów polimerycznego szkieletu, powstających między łańcuchami polimeru i wiązaniami sieciującymi. Średnica porów żywicy żelowej wynosi 2–3 nm [48] i zależy od stopnia usieciowania kopolimeru i zawartości grup hydrofilowych. Czynniki te kontrolują stopień pęcznienia jonitu i determinują szybkość przemieszczania się składników roztworu do grup jonoczynnych żywicy. W zależności od właściwości roztworów i sposobu przechowywania

jonitu średnice porów żywic żelowych mogą ulec zmniejszeniu. Dodając, na etapie polimeryzacji, do mieszanin reakcyjnych składniki wielkocząsteczkowe udało się uzyskać silnie usieciowane żywice makroporowate o znacznie większych porach (do 150 nm) [30] i większej wytrzymałości mechanicznej. Średnice porów żywic makroporowatych są dostatecznie duże, aby następowała szybka dyfuzja wewnątrzziarnowa do grup jonoczynnych. W wypadku tego typu żywic możliwa jest także wymiana jonów o dużych wymiarach, np. makroanionów organicznych. Żywice makroporowate charakteryzują się także znacznie większą powierzchnią właściwą (ok. 1000 m²/g) w porównaniu z żywicami żelowymi (ok. 3800 mm²/g) [48].

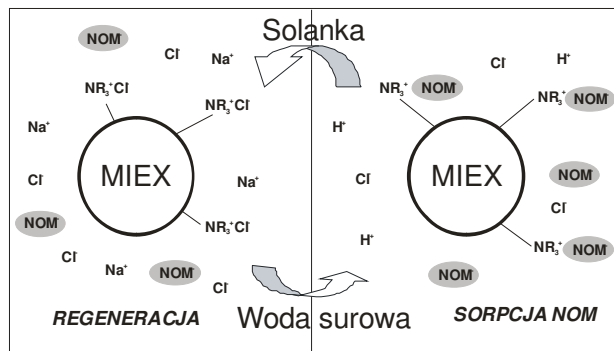
W technologii uzdatniania wody proces wymiany jonowej znajduje zastosowanie przede wszystkim do usuwania jonów nieorganicznych. Proces ten stosuje się zarówno do uzdatniania wód przeznaczonych do spożycia, jak i wód wykorzystywanych w przemyśle przede wszystkim do:

- zmiękczenia,
- demineralizacji i odsalania,
- usuwania fosforanów i azotanów,
- usuwania fluorków,
- usuwania azotu amonowego, metali i radionuklidów.

W wypadku zastosowania procesu wymiany jonowej do usuwania substancji nieorganicznych z wody stwierdzono, iż obecność substancji organicznych powoduje często nieodwracalne blokowanie żywic jonowymiennych [49].

Pierwsze prace nad zastosowaniem żywic anionowymiennych do usuwania z wody naturalnych substancji organicznych podjęto pod koniec lat 70. XX wieku [50]. Zainteresowanie tą techniką wynika z tego, iż znaczna grupa makrocząsteczek organicznych występujących w wodach ma charakter jonowy. Źródłem ujemnych ładunków tych związków są przede wszystkim grupy karboksylowe i fenolowe, z których wodoró oddysocjowuje w miarę wzrostu wartości pH [51]. Późniejsze badania [52, 52] wykazały, że w procesie wymiany jonowej możliwe jest skuteczniejsze, niż ma to miejsce w wypadku konwencjonalnych procesów uzdatniania wody, usuwanie małocząsteczkowej frakcji naturalnych substancji organicznych. W 1999 roku, spośród 160 norweskich zakładów uzdatniania wody, zaprojektowanych w celu usuwania NOM, 12 wykorzystywało proces wymiany jonowej [54]. Zainteresowanie procesem wymiany jonowej do usuwania z wody naturalnych substancji organicznych wzrosło, gdy w latach 90. XX wieku australijska firma Orica Watercare wprowadziła na rynek nową żywicę anionowymienną o handlowej nazwie MIEX (ang. *Magnetized Ion Exchnge resin*) [55]. MIEX jest poliakrylową, makroporowatą, silnie zasadową żywicą anionowymienną o średnicy ziaren 150–180 μm z wbudowanymi komponentami magnetycznymi. Mały rozmiar ziaren zwiększa szybkość wymiany jonowej, a mikromagnesy pozwalają na szybką aglomerację żywicy, co pozwala na jej łatwą sedymentację. Koncepcja żywic jonowymiennych z wbudowanymi magnesami została opracowana przez Blesinga i in. [56] w latach 60. XX wieku. W procesie MIEX[®]DOC żywica, w ilości 5–20 cm³/dm³ dawkowana

jest do wody, z którą jest mieszana przez 10–30 min [57]. Z reaktora woda z żywicą przepływa do separatora, gdzie następuje szybkie oddzielenie żywicy. Skuteczność separacji żywicy w procesie sedymentacji wynosi ok. 99,9% [58]. Zasadę procesu MIEX[®]DOC przedstawiono na rysunku 4.11. Pierwsza instalacja uzdatniająca wodę z wykorzystaniem procesu MIEX[®]DOC, o wydajności 2500 m³/d, została uruchomiona w sierpniu 2001 w Mount Pleasant (Australia) [59].

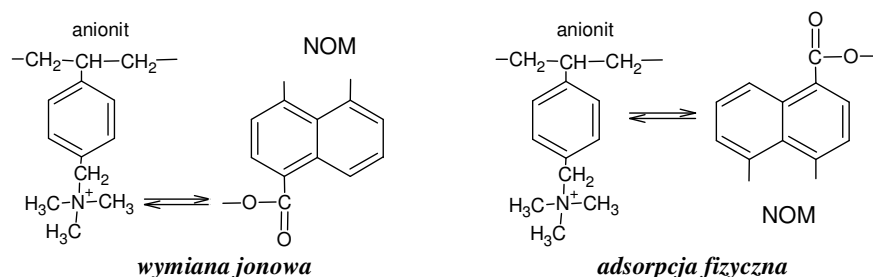


Rys. 4.11. Zasada procesu MIEX[®]DOC [na podstawie 55]

Analiza właściwości naturalnych substancji organicznych wykazuje, że możliwe są dwa mechanizmy usuwania tych substancji z wykorzystaniem żywic jonowymiennych [60]:

- wymiana jonowa – wynikająca z występowania oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy grupami jonowymi żywicy i grupami funkcyjnymi makrocząsteczek organicznych,
- fizyczna adsorpcja – będąca rezultatem występowania sił van der Waalsa pomiędzy hydrofobowymi centrami makrocząsteczek organicznych i matrycą polimeru.

Oddziaływania te przedstawiono schematycznie na rysunku 4.12.



Rys. 4.12. Mechanizmy adsorpcji jonów organicznych na żywicach jonowymiennych

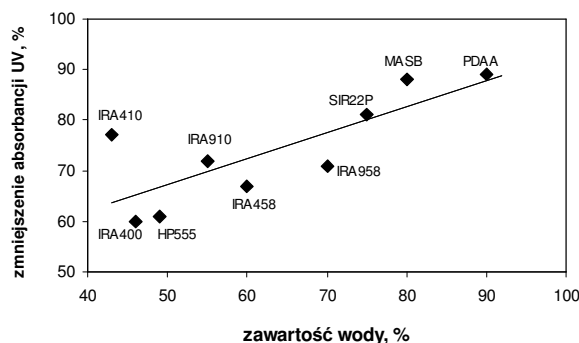
Skuteczność usuwania NOM z wody w procesie wymiany jonowej wynosi od 30 do 90% i zależy od wielu czynników związanych zarówno z właściwościami oczyszczanej wody, jak i właściwościami żywicy jonowymiennej oraz sposobem realizacji procesu [61].

Jednym z bardzo istotnych parametrów jest odczyn oczyszczanej wody. Decyduje on m.in. o głównym mechanizmie usuwania NOM: w zakresie wysokich wartości pH dominuje mechanizm wymiany jonowej, podczas gdy w zakresie odczynu obojętnego istotne znaczenie ma zjawisko adsorpcji fizycznej [53]. Adsorpcja ma miejsce przede wszystkim w wypadku zastosowania żywic słabo zasadowych, aczkolwiek występuje także przy usuwaniu obojętnej frakcji NOM na żywicach silnie zasadowych [52]. Na skuteczność usuwania substancji organicznych wpływa też zawartość w oczyszczanym roztworze innych nieorganicznych składników jonowych. Siarczany i azotany są preferencyjnie usuwane na anionitach i stąd istotnie zmniejszają skuteczność eliminacji NOM [62]. Występowanie w oczyszczanej wodzie węglanów lub chlorków może powodować wzrost skuteczności usuwania NOM, będący efektem wysalania makrocząsteczek organicznych powodującego ich dehydratację [53]. Wykazano także [63], że jony wapnia, dzięki tworzeniu kompleksów Ca-NOM i obsadzaniu części grup karboksylowych makrocząsteczek, zwiększają skuteczność eliminacji substancji organicznych. Przeciwny efekt obserwowany jest, gdy w roztworze występują jony sodu: przyczyniając się do rozpadu kompleksów Ca-NOM zmniejszają skuteczność eliminacji związków organicznych [64]. Ponadto związki żelaza obecne w wodzie mogą blokować powierzchnię żywic, czego efektem jest malejąca skuteczność usuwania NOM.

Na skuteczność usuwania substancji organicznych w procesie wymiany jonowej wpływ mają także właściwości poszczególnych frakcji NOM [65]. Duże cząsteczki, np. polisacharydy lub białka są tylko w niewielkim stopniu usuwane na żywicach anionowymiennych [53]. Stwierdzono także, że stopień zmniejszenia intensywności barwy wody jest mniejszy niż obserwowany w wypadku analizy innych wskaźników zanieczyszczenia [64]. Wynika to z faktu, że za intensywność barwy wody odpowiedzialne są wielkocząsteczkowe frakcje NOM, które ze względu na ograniczoną możliwość dyfuzji są w mniejszym stopniu usuwane na żywicach jonowymiennych. Boyer i Singer [66] wykazali, że żywica MIEX pozwalała na 80% zmniejszenie zawartości RWO związanego z frakcją 1–10 kDa i na ponad 60% zmniejszenie wartości RWO dla frakcji <1 kDa. Równocześnie zastosowanie koagulacji pozwoliło na 60% zmniejszenie wartości RWO dla frakcji 1–10 kDa i nieznacznie tylko eliminowało frakcję <1 kDa. Humbert i in. [61] wykazali także większą skuteczność usuwania substancji humusowych charakteryzujących się większą wartością SUVA (frakcja hydrofobowa NOM, zawierająca głównie kwasy fulwowe i huminowe) w porównaniu z efektami uzyskiwanymi dla frakcji NOM o mniejszych wartościach SUVA. Podobne efekty stwierdził Fearing i in. [67], którzy również wykazali, że skuteczność usuwania kwasów fulwowych, o mniejszych masach cząsteczkowych oraz większym ujemnym ładunku elektrycznym, była nieznacznie większa niż uzyskiwana dla kwasów huminowych. Jednakże Croué i in.

[53] zaobserwowali, że skuteczność usuwania frakcji transfilowej NOM (najniższe wartości SUVA) była większa niż zmierzona dla kwasów hydrofilowych lub hydrofobowych. Pewnym zaskoczeniem są obserwacje Cornelissen i in. [68], którzy stwierdzili, że wraz ze wzrostem pojemności jonowymiennej żywic maleje skuteczność usuwania NOM z roztworu. Autorzy ci wykazali także, że lepsze efekty separacji NOM uzyskiwane są w wypadku żywic o mniejszym wymiarze ziaren.

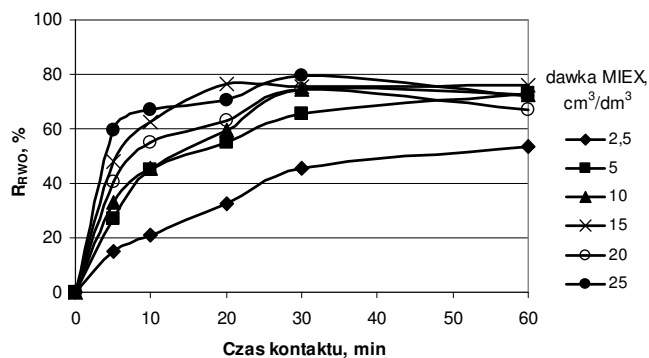
Istotnym parametrem wpływającym na skuteczność usuwania NOM w procesie wymiany jonowej jest rodzaj i właściwości używanej żywicy. Słabo zasadowe żywice anionowymienne mają w tym wypadku znacznie mniejszą skuteczność, w porównaniu z żywicami silnie zasadowymi. Spośród styrenowych żywic silnie zasadowych żywice typu I (z grupami trójmetyloamoniowymi) charakteryzują się większą skutecznością niż stwierdzana dla żywic typu II (posiadających grupy dimetyloetanoaminowe). Także silnie zasadowe żywice akrylowe [48], są mniej skuteczne podczas usuwania NOM niż silnie zasadowe styrenowe żywice typu I. Z drugiej zaś strony aniony typu II oraz żywice ze szkieletem akrylowym są łatwiejsze w regeneracji. Bolto i in. [52] wykazali także, że żywice makroporowate, pozwalające dzięki swojej budowie na ułatwioną penetrację anionów organicznych, są bardziej przydatne do usuwania NOM. Jednakże Tan i in. [69] zaobserwowali, że żywice żelowe, dzięki lepszej zwilżalności, pozwalają na usunięcie makrocząstek organicznych w większym stopniu niż to ma miejsce w wypadku użycia żywic makroporowatych. Zawartość wody w cząsteczce żywicy zasadniczo wpływa na skuteczność eliminacji NOM (rys. 4.13). Żywice zawierające w swojej strukturze więcej wody, dzięki bardziej otwartej strukturze, pozwalają na łatwiejsze wnikanie makrocząstek organicznych [70, 71].



Rys. 4.13. Wpływ zawartości wody na skuteczność eliminacji NOM przez silnie zasadowe żywice jonowymienne (na podstawie [71])

W wypadku realizacji procesu wymiany jonowej w warunkach ciągłego mieszania, na skuteczność eliminacji substancji organicznych wpływ ma także dawka żywicy oraz czas jej mieszania z wodą [72]. Wraz ze wzrostem dawki żywicy oraz wydłużaniem czasu kontaktu pomiędzy ziarnami żywicy i substancjami organicznymi zawartość zanieczyszczeń organicznych maleje (rys. 4.14), aczkolwiek szyb-

kość wymiany jonowej jest największa przez pierwsze 20–30 min mieszania, po których to zmiany już nie są tak znaczące.



Rys. 4.14. Wpływ dawki żywicy MIEX® i czasu kontaktu na skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych [73]

LITERATURA

- [1] Kowal A., Świdarska-Bróz M., Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław (2007)
- [2] Edzwald J.K., Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants. *Water Science and Technology* 27(11) (1993) 21–25
- [3] Fearing D.A., Goslan E.H., Banks J., Wilson D., Hillis P., Campbell A.T., Parson S.A., Staged coagulation for treatment of refractory organics. *Journal of Environmental Engineering ASCE* 130(9) (2004) 975–982
- [4] Kim H.C., Yu M.J., Characterization of natural organic matter in conventional water treatment process for selection of treatment processes focused on DBPs control. *Water Research* 39(19) (2005) 4779–4789
- [5] Chow C.W.K., Fabris R., Drikas M., Holmes M., A case study of treatment performance and organic character. *Journal of Water Supply Research and Technology-AQUA* 54(6) (2005) 385–395
- [6] Matilainen A., Lindqvist N., Tuhkanen T., Comparison of the efficiency of aluminium and ferric sulphate in the removal of natural organic matter during drinking water treatment process. *Environmental Technology* 26(8) (2005) 867–875
- [7] Bose P., Reckhow D.A., The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation. *Water Research* 41 (2007) 1516–1524
- [8] Kabsch-Korbutowicz M., Effect of Al coagulant type on natural organic matter removal efficiency in coagulation/ultrafiltration process. *Desalination* 185 (2005) 327–333
- [9] Exall K.N., van Loon G.W., Effects of raw water conditions on solute-state aluminium speciation during coagulant dilution. *Water Research* 37 (2003) 3341–3350
- [10] Duan J., Gregory J., Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science* 100-102 (2003) 475–502

- [11] Rak M., Swiderska-Broz M., Efficiency of alum and prehydrolyzed polyaluminium chlorides as coagulating agents: a comparative study. *Environment Protection Engineering* 27 (2001) 5–15
- [12] Organics removal by coagulation: A review and research needs. Committee Rep., *Journal AWWA* 71 (1979) 588–603
- [13] Semmens M.J., Field T.K., Coagulation: experiences in organics removal. *Journal AWWA* 72 (1980) 476–485
- [14] Dempsey B.A., Ganho R.M., O'Melia C.R., The coagulation of humic substances by means of aluminium salts. *Journal AWWA* 76 (1984) 141–150
- [15] Srinivasan P.T., Viraraghavan T., Subramanian K.S., Aluminium in drinking water: an overview. *Water SA* 25(1) (1999) 47–55
- [16] Karthikeyan S., Sivakumar P., Palanisamy P.N., Novel activated carbons from agricultural wastes and their characterization. *E-Journal of Chemistry* 5(4) (2008) 409–426
- [17] Badsal R.Ch., Goyal M., Adsorpcja na węglu aktywnym. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa (2009)
- [18] Yang R. T., *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, Wiley (2003)
- [19] Newcombe G., Drikas M., Hayes R., Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol. *Water Research* 31 (1997) 1065–1073
- [20] Karanfil T., Kilduff J.E., Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1. Priority pollutants. *Environmental Science and Technology* 33 (1999) 3217–3224
- [21] Cheng W., Dastgheib S.A., Karanfil T., Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons. *Water Research* 39 (2005) 2281–2290
- [22] Matilainen A., Vieno M., Tuhkanen T., Efficiency of the activated carbon filtration in the natural organic matter removal. *Environment International* 32 (2006) 324–331
- [23] Velten S., Knappe D.R.U., Traber J., Kaiser H.-P., von Gunten U., Bollner M., Meylan S., Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers. *Water Research* 45(13) (2011) 3951–3959
- [24] Newcombe G., Drikas M., Adsorption of NOM onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon* 35 (1997) 1239–1250
- [25] Newcombe G., Morrison J., Hepplewhite C., Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon. I. Characterisation of the system and NOM adsorption. *Carbon* 40 (2002) 2135–2146
- [26] Moreno-Castilla C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42 (2004) 83–94
- [27] Szlachta M., Adamski W., Wykorzystanie adsorpcji na pylistym węglu aktywnym do usuwania rozpuszczonych substancji organicznych z wody. *Ochrona Środowiska* 31(2) (2009) 61–66
- [28] Hua G., Reckhow D.A., Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size. *Environmental Science and Technology* 41 (2007) 3309–3315
- [29] Bond T., Goslan E.H., Jefferson B., Roddick F., Fan L., Parsons S.A., Chemical and biological oxidation of NOM surrogates and effect on HAA formation. *Water Research* 43 (2009) 2615–2622
- [30] *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne.* pod red. J.Nawrockiego. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2010)

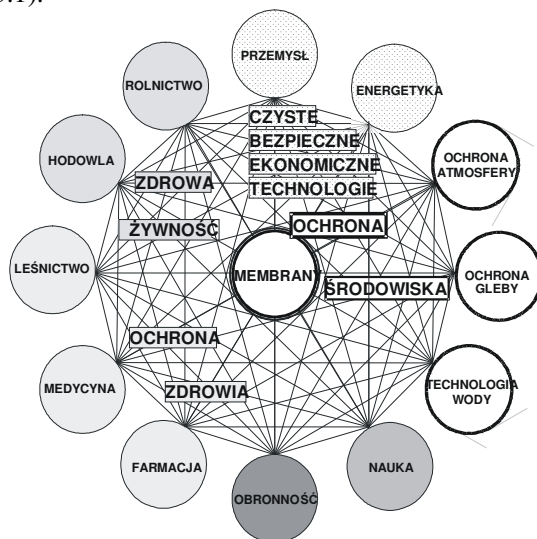
- [31] Biłyk A., Kabsch-Korbutowicz M., Ciepłoch B., Przemiany mikrozanieczyszczeń organicznych w procesach uzdatniania wody. Raporty Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska PWR., Seria SPR 28/1994, Wrocław (1994)
- [32] Nawrocki J., Biłozor S., Kalkowska I., Uboczne produkty utleniania domieszek wód. Ochrona Środowiska 50(3) (1993) 37–40
- [33] Świetlik J., Dąbrowska A., Raczyk-Stanisławiak U., Nawrocki J., Reactivity of natural organic matter fractions with chloride dioxide and ozone. Water Research 38 (2004) 547–558
- [34] Raczyk-Stanisławiak U., Świetlik J., Dąbrowska A., Nawrocki J., Biodegradability of organic by-products after natural organic matter oxidation with ClO_2 – case study. Water Research 38 (2004) 1044–1055
- [35] Xiong F., Croue J-P., Legube B., Long-term ozone consumption by aquatic fulvic acids acting as precursors of radical chain reactions. Environmental Science and Technology 26 (1992) 1059–1064
- [36] Edwards M., Benjamin M.M., The effect of pre-ozonation on coagulant-natural organic matter interactions. Journal AWWA 84(8) (1992) 63–72
- [37] Westerhoff P., Debroux J., Aiken G., Amy G., Ozone-induced changes in natural organic matter (NOM) structure. Ozone Science and Engineering 21 (1999) 551–570
- [38] Matilainen A., Sillanpää M., Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. Chemosphere 80 (2010) 351–365
- [39] Lamsal R., Walsh M. E., Gagnon G.A., Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter. Water Research 45(10) (2011) 3263–3269
- [40] Parsons S., Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. IWA Publishing, London (2004)
- [41] Thompson H.S.M., On the absorbent power of soils. Journal of the Royal Agricultural Society of England 11 (1850) 68–74
- [42] Way J.T., On the power of soils to absorb manure. Journal of the Royal Agricultural Society of England 11 (1850) 313–379
- [43] Adams B.A., Holmes E.L., Absorptive properties of synthetic resins. Journal of the Science of Chemical Industry 54 (1935) 1–6
- [44] Winnicki T., Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska, Arkady, Warszawa (1978)
- [45] Helfferich F., Ion Exchange, McGraw-Hill Book Comp., New York (1962)
- [46] www.puroite.com
- [47] Odnowa wody. Podstawy teoretyczne procesów. pod red. A.L. Kowala, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (1996)
- [48] Zagorodni A.A., Ion Exchange Materials. Properties and Applications. Elsevier (2007)
- [49] Bolto B., Pawłowski L., Wastewater Treatment by Ion Exchange, E. & F. N. Spon., London (1987)
- [50] Anderson C.T., Maier W.J., Trace organics removal by anion exchange resins. Journal AWWA 71(5) (1979) 278–283
- [51] Stevenson F.J., Humus Chemistry. Wiley, New York (1982)
- [52] Bolto B., Dixon D., Eldridge R., King S., Removal of THM precursors by coagulation or ion exchange. Water Research 36 (2002) 5066–5073
- [53] Croué J-P., Viollaeu D., Bodaire C., Legube B., Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin. Water Science and Technology 40(9) (1999) 207–214

- [54] Ødegaard H., Eikebrokk B., Storhaug R., Processes for the removal of humic substances from water – An overview based on Norwegian experiences. *Water Science and Technology* 40(9) (1999) 37–46
- [55] Morran J.Y., Bursill D.B., Drikas M., Nguyen H., A new technique for the removal of natural organic matter. *Proceedings of the AWWA WaterTECH Conference*. 27–28.05.1996 Sydney, Australia
- [56] Blesing N.V., Bolto B.A., Ford D.L., McNeill R., Macpherson A.S., Melbourne J.D., Mort F., Siudak R., Swinton E.A., Weiss D.E., Willis D., Some ion exchange processes for partial demineralization. w: *Ion Exchange Processes in Pollution Control*. Society of Chemical Industry. Londyn (1970) 371–381
- [57] Slunjski M., Biłyk A., Celer K., Usuwanie substancji organicznych z wody na makroporowatych namagnetyzowanych żywicach anionowych MIEX[®]. *Ochrona Środowiska* 26(2) (2004) 11–14
- [58] Semmens M.J., Burckhardt M., Schuler D., Davich P., Slunjski M., Bourke M., Nguyen H., An evaluation of magnetic ion exchange (MIEX[®]) for NOM removal. *Proc.AWWA Conf*, 11–15 June 2000, Denver, USA, (2000)
- [59] www.miexresin.com
- [60] Tan Y., Kilduff J.E., Factors affecting selectivity during dissolved organic matter removal by anion-exchange resins. *Water Research* 41(18) (2007) 4211–4221
- [61] Humbert H., Gallard H., Suty H., Croué J-P., Performance of selected anion exchange resins for the treatment of high DOC content surface water. *Water Research* 39 (2005) 1699–1708
- [62] Boyer T.H., Singer P.C., Bench-scale testing of magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by-product precursors. *Water Research* 39(7) (2005) 1265–1276
- [63] Hongve D., Anionic exchange as a potential method for removal of humus in drinking water treatment. *Science of Total Environment* 81/82 (1989) 249–256
- [64] Hongve D., Baann J., Becher G., Beckmann O., Experiences from operation and regeneration of an anionic exchanger for natural organic matter (NOM) removal. *Water Science and Technology* 40(9) (1999) 215–221
- [65] Mergen M.R.D., Jefferson B., Parsons S.A., Jarvis P., Magnetic ion-exchange resin treatment: Impact of water type and resin use. *Water Research* 42 (2008) 1977–1988
- [66] Boyer T.H., Singer P.C., A pilot-scale evaluation of magnetic ion exchange treatment for removal of natural organic material and inorganic anions. *Water Research* 40 (2006) 2865–2876
- [67] Fearing D.A., Banks J., Guyetand S., Monforte Eroles C., Jefferson B., Wilson D., Hillis P., Campbell A.T., Parsons S.A., Combination of ferric and MIEX[®] for the treatment of humic heach water. *Water Research* 38(10) (2004) 2551–2558
- [68] Cornelissen E.R., Moreau N., Siegers W.G., Abrahamse A.J., Rietveld L.C., Graft A., Dignum M., Wessels L.P., Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions. *Water Research* 42 (2008) 413–423
- [69] Tan Y., Kilduff J.E., Kitis M., Karanfil T., Dissolved organic matter removal and disinfection byproduct formation control using ion exchange. *Desalination* 176 (2005) 189–200
- [70] Kabsch-Korbutowicz M., Krupińska B., Usuwanie naturalnych substancji organicznych z wody z wykorzystaniem żywic jonowymiennych. *Przemysł Chemiczny* 87(5) (2008) 473–475
- [71] Gottlieb M. The Reversible removal of naturally occurring organics using resins regenerated with sodium chloride. *Ultrapure Water*, Nov (1996) 53–58

- [72] Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K., Winnicki T., Water treatment using MIEX[®]DOC/ultrafiltration process. *Desalination* 221 (2008) 338–344
- [73] Kabsch-Korbutowicz M., Usuwanie naturalnych substancji organicznych z wody w zintegrowanym procesie MIEX[®]-ultrafiltracja. *Ochrona Środowiska* 28(1) (2006) 17–22

5. Procesy membranowe

Słowo „membrana” wywodzi się od łacińskiego słowa *membrana* określającego skórę. Obecnie pod tym pojęciem rozumie się cienką, półprzepuszczalną błonę umożliwiającą selektywny transport składników. O ile w początkowym okresie procesy separacyjne wykorzystujące rozdział na membranach uważane były za pewne kuriozum, o tyle dzięki postępowi jaki dokonał się w tej dziedzinie w drugiej połowie XX wieku procesy membranowe znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach życia (rys. 5.1).



Rys. 5.1. Obszary zastosowań procesów membranowych (na podstawie [1])

Coraz powszechniejsze wykorzystanie technik membranowych wynika z wielu zalet tych procesów, spośród których na szczególne podkreślenie zasługują:

- znaczące oszczędności w zużyciu energii,
- przyjazność środowisku,
- uzyskiwanie produktów o wysokiej jakości,
- elastyczność na etapie projektowania systemów,
- zwartość instalacji,
- łatwość rozbudowy instalacji,
- automatyzacja urządzeń.

Ze względu na coraz powszechniejsze zastosowanie separacyjnych technik membranowych w wielu dziedzinach życia, wartość sprzedawanych membran rośnie z roku na rok. W roku 2010 światowa sprzedaż membran wyniosła 12,6 mld \$ i zgodnie z przewidywaniami [2], w roku 2015 osiągnie 19,3 mld \$. Największym

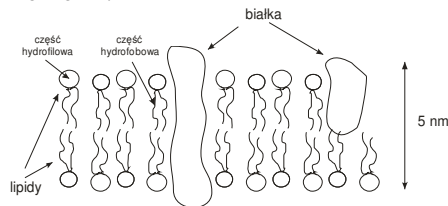
odbiorcą membran i systemów membranowych są USA (33% sprzedaży), 29% membran sprzedawanych jest w krajach Azji i Pacyfiku, zaś 17% przypada na Europę Zachodnią. Rosnące zapotrzebowanie na systemy separacji membranowej wynika z coraz powszechniejszego ich używania do oczyszczania wody, jak też zwiększonego zapotrzebowania przez przemysł (głównie farmaceutyczny i chemiczny) oraz medycynę.

5.1. Typy membran

5.1.1. Membrany biologiczne

Gdy około 4 mld lat temu na Ziemi pojawiło się życie, pierwsze mikroorganizmy musiały wytworzyć barierę pozwalającą na ochronę komórki przed działaniem niekorzystnych dla ich funkcjonowania czynników – zanieczyszczeń pochodzących ze środowiska oraz zanieczyszczeń wytwarzanych przez same bakterie na skutek zachodzących w nich przemian metabolicznych. Na drodze ewolucji komórka bakteryjna wytworzyła błonę, której specyficzne cechy pozwalały na transport do wnętrza komórki wybranych składników niezbędnych dla jej rozwoju oraz usuwanie, na zewnątrz, toksycznych produktów przemiany materii. Tak powstała błona komórkowa - pierwsza membrana naturalna.

Błona komórkowa (rys. 5.2) złożona jest z dwóch warstw fosfolipidów oraz białek, z których niektóre są umiejscowione po jednej ze stron, a inne przenikają przez całą błonę. Białka spełniają rolę kanałów, przez które składniki przenikają do wnętrza i na zewnątrz komórki.



Rys. 5.2. Struktura błony komórkowej

Podstawowe funkcje błon komórkowych występujących we wszystkich organizmach roślinnych i zwierzęcych to:

- ochrona komórki przed działaniem czynników fizycznych i chemicznych, a także przed wnikaniem obcych organizmów, w szczególności chorobotwórczych,
- regulacja transportu wybranych substancji z i do komórki,
- reagowanie na bodźce chemiczne, termiczne i mechaniczne,
- spełnianie funkcji enzymatycznych przez katalizowanie różnych reakcji metabolicznych,
- utrzymywanie równowagi między ciśnieniem osmotycznym wewnątrz i na zewnątrz komórki.

5.1.2. Membrany syntetyczne

Z biegiem czasu człowiek, podglądając przyrodę, podjął prace nad wytworzeniem takiej selektywnej błony, która dzięki swoim specyficznym właściwościom pozwoliłaby na przepuszczanie tylko ściśle określonych składników cieczy lub gazów, stanowiąc jednocześnie nieprzepuszczalną barierę dla innych elementów. Doprowadziło to do opracowania membran syntetycznych. W ujęciu uproszczonym membraną jest każda przegroda cienkowarstwowa, zdolna do selektywnego lub preferencyjnego przenoszenia składników mieszanin.

Badania mające na celu opisanie zjawisk transportu przez membrany biologiczne prowadzono już w XVIII wieku. Pierwszym opracowaniem poświęconym zjawisku transportu wody przez membranę biologiczną była opublikowana w roku 1748 praca francuskiego zakonnika Jeana Antoine Nolleta. 80 lat później francuski fizjolog Henri du Trochet opisał zjawisko transportu osmotycznego [3]. W kolejnych latach na całym świecie prowadzono badania, które pozwoliły zarówno na stworzenie membran syntetycznych, jak i opracowanie różnych procesów z wykorzystaniem membran. Niektóre z kroków milowych w rozwoju technik membranowych zestawiono w tabeli 5.1. Niewątpliwie, w wypadku procesów membranowych, w których siłą napędową jest różnica ciśnień, bardzo ważne były prace Sydneya Loeba i Srinivasa Surirajana, którzy w latach 1958–1962 opracowali metodę wytwarzania membran asymetrycznych o kontrolowanej wielkości porów [4].

Tabela 5.1. Etapy rozwoju technik membranowych (na podstawie [5])

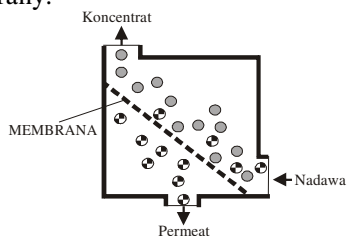
Jean Antoine Nollet	1748	opisanie zjawiska osmozy w membranach biologicznych
Carlo Matteucci	1845	badania anizotropii membran naturalnych
Thomas Graham	1866	opisanie procesu dializy; badania separacji gazów na membranach gumowych
Adolf Eugen Fick	1865	wytworzenie membran syntetycznych z nitrocelulozy
Moritz Traube	1867	badania zjawiska osmozy w membranach syntetycznych
Wilhelm Pfeffer	1877	badania zjawiska osmozy w membranach ceramicznych
Josiah Willard Gibbs, Jacobus Henricus van Hoff	1877	opracowanie teorii zjawisk osmotycznych
Frederick George Donnan	1911	prace nad opisem transportu jonów w komórkach
John J. Abel, Georg Haas	1913	opracowanie procesu hemodializy
George R. Elder	1934	stworzenie podstaw procesu elektrodializy
Karl Kammermeyer	1957	separacja gazów na membranach z gumy silikonowej
Harold Lonsdale	1960	prace nad stworzeniem membran kompozytowych
Sydney Loeb, Srinivasa Surirajan	1962	wytworzenie membrany asymetrycznej
Henry Mahon	1966	wytworzenie membran hollow-fiber
Oliver H. LeBlanc	1980	opisanie transportu ułatwionego w membranach
Robert Rautenbach	1990	opracowanie hybrydowych procesów membranowych

5.2. Klasyfikacja membran i procesów membranowych

5.2.1. Definicja membrany

Pierwotnie pod pojęciem membrany rozumiano półprzepuszczalną błonę naturalną, najczęściej roślinną lub zwierzęcą, która umożliwia selektywne przenikanie składników roztworów. Wobec opracowania wielu typów membran różniących się zarówno właściwościami fizycznymi i chemicznymi, jak i postępu jaki dokonał się w dziedzinie technik membranowych, zaistniała konieczność stworzenia definicji membran, która uwzględniałaby wszystkie dostępne typy membran. W roku 1986 Europejskie Towarzystwo Membranowe wprowadziło definicję, zgodnie z którą, membrana jest pośrednią fazą rozdzielającą dwie inne fazy i działającą jako aktywna lub pasywna bariera do transportu pomiędzy tymi fazami [6].

Podczas separacji na membranie strumień roztworu zasilającego (nadawy) ulega podziałowi na strumień retentatu (koncentratu) i strumień filtratu (permeatu) (rys. 5.3). Skład strumienia permeatu i koncentratu zależy przede wszystkim od właściwości użytej membrany.

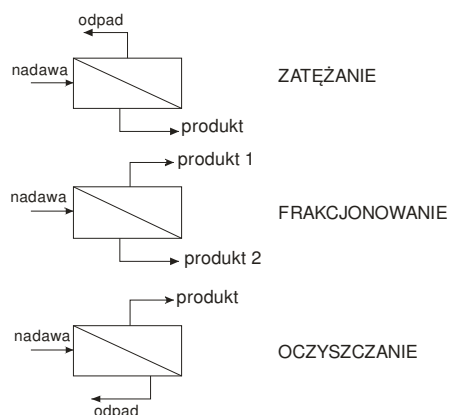


Rys. 5.3. Zasada rozdziálu strumieni w procesie membranowym

Procesy separacji membranowej mogą być stosowane w celu:

- zateżania, czyli usuwania rozpuszczalnika z roztworu rozcieńczonego lub zateżania wybranych składników,
- oczyszczania, czyli usuwania zanieczyszczeń z roztworu,
- frakcjonowania, czyli rozdzielania substancji w mieszaninie lub roztworze na dwa lub więcej składników.

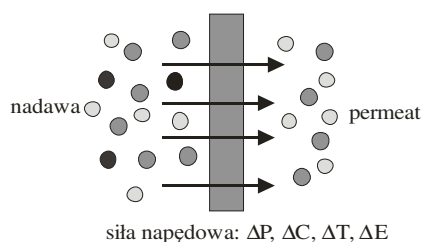
W zależności od celu jaki jest stawiany stosowanemu procesowi, produktem może być albo permeat albo retentat, a w niektórych wypadkach oba strumienie (rys. 5.4).



Rys. 5.4. Strategie filtracji membranowej

Transport masy przez membranę możliwy jest dzięki zastosowaniu odpowiedniej siły napędowej (rys. 5.5), którą może być różnica:

- ciśnienia ΔP ,
- stężeń (aktywności) ΔC ,
- temperatury ΔT ,
- potencjału elektrycznego ΔE .



siła napędowa: ΔP , ΔC , ΔT , ΔE

Rys. 5.5. Transport masy przez membranę

Podział procesów membranowych może być dokonany na podstawie różnych kryteriów, np.:

- rodzaju siły napędowej,
- mechanizmu separacji,
- struktury i typu użytej membrany,
- właściwości rozdzielanych faz.

Najczęściej stosowanym kryterium klasyfikacji procesów membranowych jest rodzaj siły napędowej wywołującej transport substancji przez membranę i zgodnie z nim wyróżnia się 4 grupy procesów, które przedstawiono w tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Klasyfikacja procesów membranowych

Siła napędowa	Proces
różnica ciśnień	mikrofiltracja (MF), ultrafiltracja (UF), nanofiltracja (NF), odwrócona osmoza (RO)
różnica stężeń (aktywności)	perwaporacja (PV), separacja par, separacja gazów (GS), dializa (D), membrany ciekłe (LM)
różnica potencjału elektrycznego	elektrodializa (ED)
różnica temperatury	destylacja membranowa (MD)

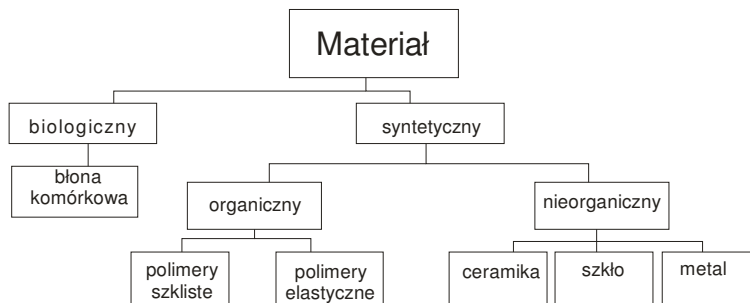
5.2.2. Systematyka membran

Istnieje wiele kryteriów na podstawie których można dokonać klasyfikacji dostępnych membran, jednak najczęściej jednak najczęściej dzieli się je ze względu na:

- materiał z którego zostają wytworzone,
- mechanizm separacji,
- strukturę,
- konfigurację.

5.2.2.1. Podział membran ze względu na materiał membranotwórczy

Teoretycznie membrany można wytwarzać z każdego materiału organicznego lub nieorganicznego, jednakże w praktyce o wyborze decydują koszty, cele jakie stawia się membranom oraz warunki w jakich powinna ona pracować. Materiały membranotwórcze dzieli się na biologiczne i syntetyczne (rys. 5.6). Membrany syntetyczne wytwarzane mogą być z materiałów organicznych lub nieorganicznych. Dostępne są także membrany wytwarzane z mieszaniny polimerów i materiałów nieorganicznych, tzw. membrany hybrydowe.

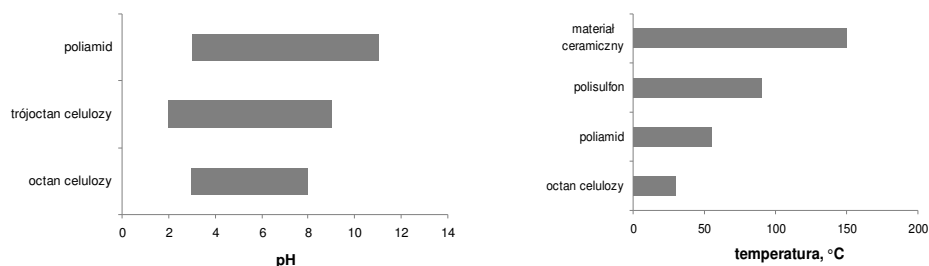


Rys. 5.6. Materiały stosowane do wytwarzania membran

Membrany organiczne

W eksploatowanych na całym świecie instalacjach membranowych najczęściej stosowane są membrany wytwarzane z materiałów organicznych – np. polisulfonu, polietersulfonu, poliamidu lub materiałów celulozowych. Praktycznie wszystkie dostępne materiały polimerowe mogą być użyte do wytwarzania membran. Według

prognoz opracowanych przez Freedonia Group [7] w roku 2011 93% membran sprzedanych na rynku amerykańskim wytworzonych miało być z materiałów polimerowych, z czego 58,5% przypadać miało na membrany uformowane z materiałów celulozowych, a 30,3% na membrany z polisulfonu lub poliamidu. Powszechność zastosowania membran polimerowych wynika przede wszystkim z bardzo szerokiej gamy dostępnych membran, o bardzo różnych możliwościach separacyjnych. Jednakże materiały te charakteryzują się ograniczoną odpornością na działanie czynników fizycznych, chemicznych i biologicznych, co ogranicza możliwości ich zastosowania. Na rysunku 5.7 przedstawiono zalecane warunki pracy dla membran polimerowych.



Rys. 5.7. Chemiczna i termiczna stabilność membran polimerowych (na podstawie [8])

Polimery będące pochodnymi węglowodorów

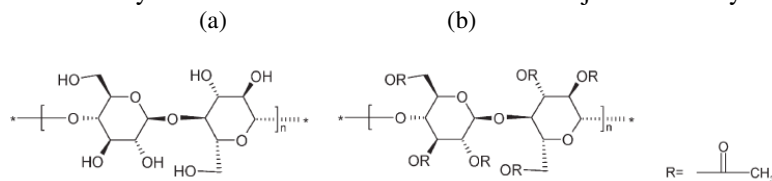
Najczęściej stosowanym do wytwarzania membran polimerem, będącym pochodną węglowodorów, jest polipropylen (PP). Polimer ten zbudowany jest z merów o wzorze $[-CH_2CH(CH_3)-]$. Membrany polipropylenowe mają głównie strukturę symetryczną i charakteryzują się ograniczoną porowatością. Ze względu na hydrofobowy charakter polimeru, membrany z niego wytworzone są silnie podatne na blokowanie. Temperatura mięknięcia tego polimeru wynosi ok. 165°C, zatem membrany polipropylenowe mogą bezpiecznie pracować w temperaturze 100–120°C. Polipropylen jest odporny na działanie kwasów i zasad oraz większości rozpuszczalników organicznych. Jedynie silne utleniacze lub ciecze niepolarne (benzen, czterochlorek węgla, chlorek metylu) mogą w temperaturze pokojowej powodować zniszczenie struktury tego polimeru, a tym samym membrany.

Polimery celulozowe

Celuloza (C) jest polisacharydem o cząsteczkach złożonych z kilkuset do kilkuset tysięcy jednostek glukozy połączonych wiązaniami β -1,4-glikozydowymi [9]. Łańcuchy te mają długość ok. 7 μ m. Masa cząsteczkowa celulozy wynosi ok. 1 MDa. Polimer ten może być łatwo modyfikowany, dzięki czemu istnieje możliwość uzyskiwania różnorodnych jego pochodnych, np. octanu celulozy (CA), azotanu celulozy (CN), eteru celulozy (CE). Strukturę celulozy oraz octanu celulozy przedstawiono na rysunku 5.8. Celuloza i jej pochodne mają silne właściwości hydrofilowe i dlatego powszechnie są stosowane do wytwarzania membran mikro-

i ultrafiltracyjnych oraz dialitycznych. Możliwe jest także wytwarzanie nieporowatych membran celulozowych, które są używane do separacji gazów. Celuloza jest nieodporna na działanie kwasów i zasad i dlatego zastosowanie membran celulozowych jest ograniczone do dość wąskiego przedziału odczynów.

Spośród dostępnych polimerów celulozowych najczęściej do wytwarzania membran mikro- i ultrafiltracyjnych stosowany jest octan celulozy, o równie silnych właściwościach hydrofilowych, a dodatkowo większej niż w wypadku celulozy, odporności na działanie słabych kwasów i zasad oraz tłuszczów i olejów mineralnych.

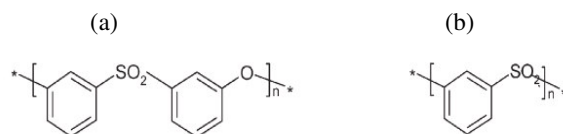


Rys. 5.8. Struktura celulozy (a) i octanu celulozy (b) (na podstawie [9])

Polisulfon

Polisulfon (PS) jest polimerem polarnym i stąd wykazuje niewielkie powinowactwo do wody. Jest odporny na działanie silnych kwasów i zasad, a jedynie rozpuszczalniki o podobnej polarności (np. DMF lub DMSO) mogą powodować jego rozpuszczanie [9]. W zależności od metody użytej do jego wytwarzania, może być odporny na działanie temperatury zbliżonej do 200°C. Polimer ten łatwo podlega modyfikacji i dzięki temu istnieje możliwość zmiany jego właściwości, w tym np. hydrofilowości.

Do wytwarzania membran, oprócz polisulfonu, powszechne zastosowanie znajduje także polieterosulfon (PES). Struktury merów polieterosulfonu i polisulfonu przedstawiono na rysunku 5.9. Z polimerów tych można wytwarzać membrany symetryczne i asymetryczne (w tym kompozytowe) o szerokim spektrum wielkości porów i silnej porowatości. Znaczna odporność na działanie czynników chemicznych, termicznych i biologicznych sprawia, że membrany wytworzone z tych polimerów znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach życia.

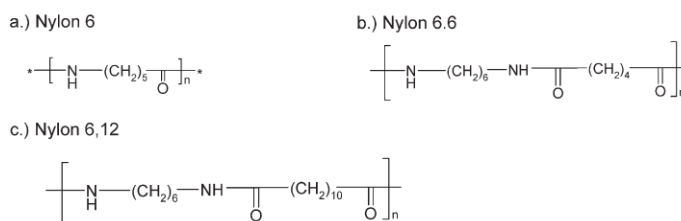


Rys. 5.9. Struktura polieterosulfonu (a) i polisulfonu (b) (na podstawie [9])

Poliamidy

Poliamidy (PA), znane także m.in. pod handlową nazwą *nylon*, są to polimery, które posiadają wiązania amidowe —CONH— w swoich głównych łańcuchach. Alifatyczne (rys. 5.10) i aromatyczne poliamidy są często wykorzystywane do wytwarzania membran mikrofiltracyjnych lub jako warstwa aktywna w membranach kompozytowych. Wprawdzie membrany wytwarzane z poliamidu nie są odporne na działanie silnych kwasów i zasad oraz mają małą tolerancję na działanie chloru, jednak ze

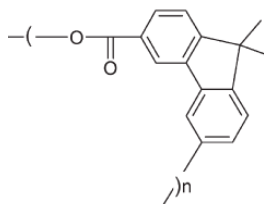
względem na niską cenę tego polimeru oraz dużą wytrzymałość mechaniczną, membrany poliamidowe są powszechnie stosowane w wielu dziedzinach gospodarki.



Rys. 5.10. Struktury poliamidów alifatycznych (na podstawie [9])

Poliwęglany

Z tej grupy polimerów, najczęściej używanym do wytwarzania membran jest poliwęglan (PC) wytwarzany na bazie bis fenolu A (rys. 5.11). Membrany zeń wytwarzane charakteryzują się małą odpornością mechaniczną oraz termiczną. Nie są jednak odporne na działanie silnych kwasów oraz wielu rozpuszczalników organicznych. Wykazują natomiast silne powinowactwo do wody i alkoholi. Membrany poliwęglanowe wytwarzane klasyczną metodą inwersji faz charakteryzują się bardzo małą porowatością i stąd nie znajdują powszechnego zastosowania. Polimer ten używany jest natomiast do formowania membran metodą wytrawiania, dzięki czemu uzyskuje się membrany symetryczne o praktycznie jednakowej średnicy porów.



Rys. 5.11. Struktura poliwęglanu (na podstawie [9])

Fluoropolimery

Z grupy fluoropolimerów do wytwarzania membran zastosowanie znalazły politetrafluoroetylen (PTFE) (znany pod nazwą handlową *teflon*) i polifluorek winylidenu (PVDF) (rys. 5.12). Polimery te charakteryzują się odpornością na działanie czynników chemicznych i termicznych, jednak ulegają degradacji w wyniku napromieniowywania.

Membrany wytworzone z PTFE są odporne na działanie silnych kwasów i zasad, silnych utleniaczy oraz wszystkich rozpuszczalników. Bardzo silne właściwości hydrofobowe tych membran powodują, że znajdują one zastosowanie w destylacji membranowej lub do oczyszczania gazów, w tym do ich osuszania. Ze względu na brak możliwości rozpuszczenia PTFE w rozpuszczalnikach, membrany teflonowe formowane są metodą rozciągania, co skutkuje uzyskaniem membran symetrycznych o porowatości sięgającej 90%.

PVDF ma właściwości zbliżone do PTFE z wyjątkiem odporności na działanie rozpuszczalników polarnych. Ta cecha powoduje, że można zeń formować membrany metodą inwersji faz, przez wylewanie z roztworu. Hydrofobowość membran z PVDF jest także mniejsza niż wytwarzanych z teflonu.

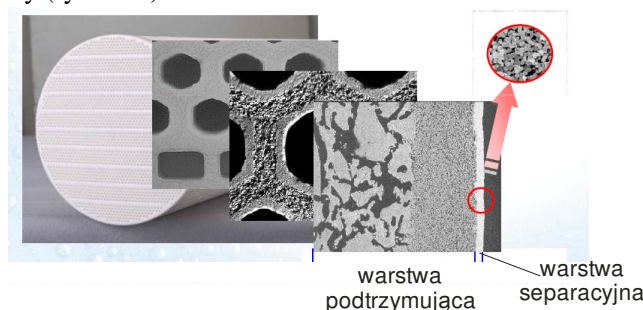


Rys. 5.12. Struktura PVDF (a) i PTFE (b) (na podstawie [9])

Membrany nieorganiczne

Ze względu na fakt, iż polimery stosowane do wytwarzania membran są w większości nieodporne na działanie czynników chemicznych, termicznych i biologicznych, od dłuższego czasu trwały prace nad wytwarzaniem membran o znacznie większej odporności na działanie tych niekorzystnych czynników. Wymogi te spełniają membrany nieorganiczne wytwarzane z materiałów ceramicznych, które od połowy XX wieku znalazły zastosowanie m.in. w przemyśle chemicznym do oczyszczania cieczy agresywnych lub do rozdzielania izotopów promieniotwórczych [10]. Pierwsze membrany ceramiczne zostały użyte na początku lat 80. XX wieku do wzbogacania uranu U^{235} [11]. Znaczący rozwój produkcji membran nieorganicznych stosowanych do separacji cieczy i gazów nastąpił w latach 1980-1985.

Membrana ceramiczna ma strukturę asymetryczną, złożoną z makroporowatego podłoża i cienkiej warstwy naskórkowej, decydującej o zdolnościach separacyjnych membrany (rys. 5.13).



Rys. 5.13. Struktura membrany ceramicznej (na podstawie [12])

Wielkość porów dostępnych na rynku membran ceramicznych wynosi od 0,005 do 1 μm . W typowych membranach grubość warstwy podtrzymującej wynosi 1–3 mm. W membranach mikrofiltracyjnych warstwa naskórkowa, o grubości 10–30 μm , wytwarzana jest z tlenku cyrkonu (ZrO_2) lub tlenku glinu (Al_2O_3). Do wytwarzania warstwy naskórkowej w membranach mikrofiltracyjnych zastosowanie znalazł też węgiel krzemowy (SiC). Warstwa naskórkowa nieorganicznych membran ultrafiltracyjnych ma grubość kilku mikrometrów i formowana jest najczęściej

z tlenku cyrkonu (ZrO_2), tlenku glinu (Al_2O_3), tlenku tytanu (TiO_2) lub tlenku ceru (CeO_2). W membranach nanofiltrycyjnych skórka grubości poniżej $1\ \mu\text{m}$ wytwarzana jest z tlenku cyrkonu lub tlenku tytanu [13].

Rodzaj materiału użytego do wytwarzania warstwy separacyjnej membrany ceramicznej wpływa zarówno na jej strukturę, a tym samym na zdolności separacyjne, ale także ma wpływ na ładunek powierzchniowy, zależny od wartości punktu izoelektrycznego (IEP) materiału (tab. 5.3) [14]. W wypadku odczynu separowanych roztworów poniżej wartości IEP, membrana ma ładunek dodatni, zaś w podczas filtracji roztworów o $\text{pH} > \text{IEP}$ membrana przyjmuje ładunek ujemny. Wielkość i znak ładunku powierzchniowego membran ma istotny wpływ na intensywność blokowania membran. Stwierdzono także [15], że występowanie ładunku membran nieorganicznych jest efektem dysocjacji materiału wykorzystanego do wytworzenia membrany oraz selektywnej adsorpcji anionów z roztworu (np. Cl^-). Chevereau i in. [16] wykazali, że obecność w oczyszczanym roztworze przeciwjonów dwuwartościowych (Mg^{2+}) silnie zmienia ładunek membran wytworzonych z TiO_2 i zmniejsza przepuszczalność membran, podczas gdy przeciwjony jednowartościowe nie powodują tego efektu.

Tabela 5.3. Wartość punktu izoelektrycznego materiałów stosowanych do wytwarzania membran ceramicznych [14]

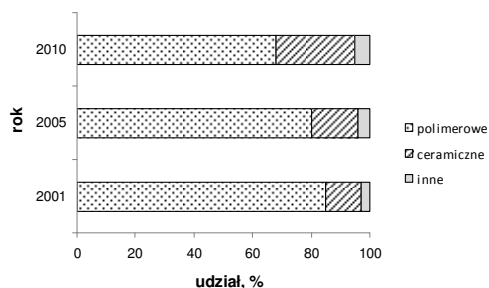
Materiał	Punkt izoelektryczny (IEP)
Al_2O_3	8,3; 9,8
SiC	2,7
TiO_2	6,0
ZrO_2	7,5

Spośród wielu zalet membran ceramicznych na szczególne podkreślenie zasługują [17]:

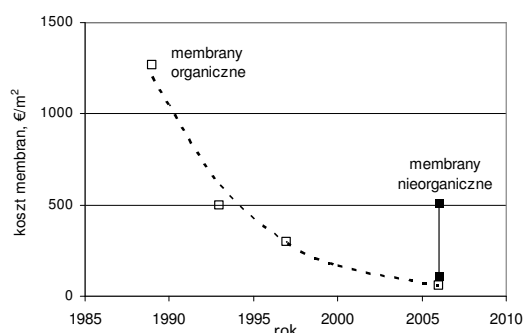
- długi czas pracy i niezawodność,
- odporność na działanie wysokiej temperatury (do 300°C , w szerokim zakresie odczynu roztworów),
- odporność na działanie czynników chemicznych (np. rozpuszczalników organicznych, utleniaczy, węglowodorów, kwasów),
- odporność na działanie czynników biologicznych oraz biozgodność,
- odporność na uszkodzenia mechaniczne, korozję oraz ścieranie,
- możliwość czyszczenia membran przy użyciu silnych kwasów lub zasad, co pozwala na wieloletnią ich eksploatację,
- możliwość przechowywania w stanie suchym (po wypłukaniu),
- możliwość sterylizacji parą,
- możliwość pracy przy wysokich ciśnieniach (do $9\ \text{MPa}$),
- możliwość wykorzystania zużytych membran, jako materiału ceramicznego.

Podstawowy problem związany z eksploatacją membran ceramicznych, poza ich łamliwością, wynika z różnej rozszerzalności termicznej membran i obudów, co powoduje problemy z uszczelnieniami obiegów koncentratu i permeatu [18].

W latach 80. XX wieku coraz częściej zaczęto stosować membrany nieorganiczne do oczyszczania cieczy, jednakże ze względu na znacznie wyższe ich koszty, w porównaniu z cenami materiałów organicznych, powszechność ich użycia była bardzo ograniczona. Na początku lat 90. XX wieku ok. 10% używanych membran ultrafiltracyjnych wytwarzana była z materiałów nieorganicznych, głównie ceramicznych [13]. Obserwuje się (rys. 5.14), że z roku na rok udział membran nieorganicznych w całkowitej produkcji i sprzedaży membran rośnie. Aktualnie ceny membran nieorganicznych są bardzo zróżnicowane i zależą od typu membrany i wielkości porów. Analizując zmiany cen membran organicznych (rys. 5.15), które na przestrzeni lat znacząco spadły, można przypuszczać, że podobna tendencja będzie obserwowana w przypadku membran nieorganicznych. Ponadto, większa wydajność hydrauliczna membran ceramicznych pozwoli na użycie instalacji o mniejszej powierzchni membran, w porównaniu do membran polimerowych, w celu uzyskania podobnej wydajności. Kolejnym czynnikiem przemawiającym za stosowaniem membran ceramicznych jest ich dłuższy czas eksploatacji, co rekompensuje wyższe koszty inwestycyjne układów, w porównaniu do systemów z membranami polimerowymi. Bardzo dobre właściwości membran ceramicznych oraz malejące ich ceny przyczyniają się do wzrostu ich sprzedaży - w roku 2003 stanowiły one 7% światowego rynku membran [19]. W roku 2005 wartość sprzedanych membran nieorganicznych oszacowano [20] na 250–350 mln €. Zgodnie z przewidywaniami Freedonia Group wartość sprzedaży membran nieorganicznych, w perspektywie do roku 2012, będzie rosła rocznie o ponad 10% [21].

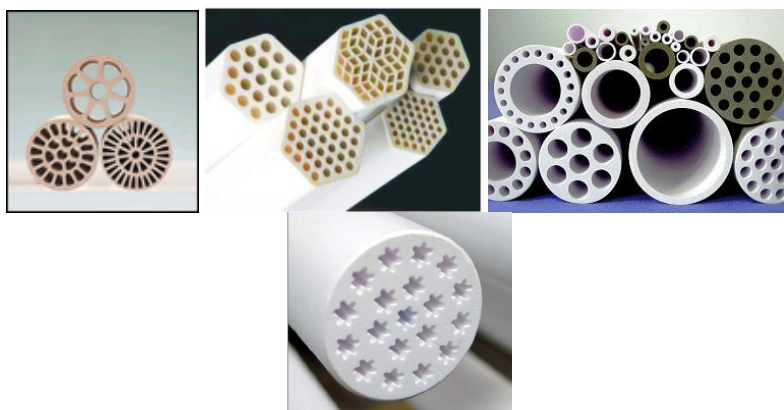


Rys. 5.14. Udział membran ceramicznych w rynku membran [22]



Rys. 5.15. Zmiany cen membran organicznych oraz koszty membran ceramicznych [23]

Membrany ceramiczne wytwarzane są najczęściej w postaci elementów wielokanałowych (tzw. membrany monolityczne), zawierających nawet do 60 kanałów. Taki sposób formowania gwarantuje uzyskanie dużej gęstości upakowania membran, co zmniejsza wielkość instalacji i tym samym ogranicza koszty inwestycyjne. Dostępne na rynku membrany ceramiczne wytwarzane są przez wielu producentów i różnią się, poza zdolnościami separacyjnymi, także kształtem kanałów (rys. 5.16). Zastosowanie kształtów kanałów odbiegających od typowego kolistego zwiększa powierzchnię filtracyjną oraz powoduje wytworzenie naturalnych turbulencji, co w efekcie może pozwolić na nawet 50% zwiększenie wydajności procesu [24]. Typowe monolityczne membrany ceramiczne mają średnicę zewnętrzną od 10 do 41 mm (aczkolwiek dostępne są też membrany o średnicy ponad 150 mm), zaś średnica kanałów wynosi od 2 do 6 mm. Długość wytwarzanych membran wynosi od 200 do 1200 mm.



Rys. 5.16. Membrany ceramiczne wytwarzane przez Tami Ind., Inopor, Pall Membralox i Fairey Ind.

W tabeli 5.4 zestawiono światowych producentów membran nieorganicznych.

Tabela 5.4. Charakterystyka dostępnych na rynku membran nieorganicznych (na podstawie danych producenta)

Producent	Materiał	Wielkość porów
Asahi Glass	szkło	0,1 - 1,4 μm
Atech	SiC/SiC	0,05 - 1,0 μm
	Al_2O_3	-
Bekaert	stal nierdzewna	mikroporowata
CEPARation	Al_2O_3	0,3 - 40 nm
CeraMem	kordieryt(glinokrzemian magnezu)/SiC	-
CERASIV	Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2	5 nm - 1,4 μm
ECO Ceramics	Al_2O_3	6 nm - 0,2 μm
Feirey	Al_2O_3	0,2 - 0,35 μm
Fuji Filters	szkło	4 - 90 nm
Kubota	Al_2O_3	0,1 μm
LiqTech	SiC	0,5 - 50 μm
MAST Carbon	C	mikroporowata
NGK	Al_2O_3	makroporowata
NOK	Al_2O_3	0,2 - 6 μm
Pall Exekia	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	20 - 100 nm
	Al_2O_3	0,1÷5 μm
Pall	stal nierdzewna	makroporowata
	TiO_2 , ZrO_2 , Ag	1 - 300 kDa
Novasep Orelis	C/ZrO ₂	1,5 kDa - 0,14 μm
	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$	0,5 kDa - 0,8 μm
Sterlitech	TiO_2 , ZrO_2	1 kDa - 0,14 μm
Sultzter	SiO_2	mikroporowata
	zeolit	ultra mikroporowata
Sumitomo	Si_3N_4	50 - 200 nm
Synkera Tech	Al_2O_3	18 - 80 nm
TAMI Industries	Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2	1 kDa - 1,4 μm
Uniceram	Al_2O_3	0,05 - 0,5 μm
Whatman	Al_2O_3	20 nm - 0,2 μm

Membrany ceramiczne najczęściej znajdują zastosowanie w przemyśle:

- chemicznym,
- metalurgicznym, mechanicznym i samochodowym,
- włókienniczym, celulozowo-papierniczym i garbarskim,
- kosmetycznym, farmaceutycznym oraz w biotechnologii,
- spożywczym, przy produkcji soków, piwa, wina, drożdży, cukru oraz produktów mleczarskich.

Przykłady zastosowań membran ceramicznych zestawiono w tabeli 5.5.

Tabela 5.5. Przykłady zastosowania membran ceramicznych [25]

Przemysł	Przykład zastosowania
Maszynowy i metalurgiczny	odzyskiwanie kąpieli odtłuszczających, odzyskiwanie metali ciężkich, odwadnianie paliw, oczyszczanie wód zęzowych, odolejanie kąpieli myjących, przygotowanie wody do celów chłodniczych, regeneracja kąpieli trawiących
Chemiczny	oczyszczanie produktów, zateżanie zawiesin polimerowych i roztworów wodorotlenków metali, odzyskiwanie katalizatorów, odsalanie produktów, oczyszczanie i odzyskiwanie rozpuszczalników organicznych, frakcjonowanie, zateżanie i sterylizacja antybiotyków, enzymów, białek, aminokwasów i witamin
Tekstylny i papierniczy	odzyskiwanie składników kąpieli farbiarskich, odzyskiwanie ługów powarzelnych, regeneracja kąpieli technologicznych, odzyskiwanie rozpuszczalników i kwasów
Spożywczy	klarowanie piwa, wina i soków, zateżanie soków owocowych, usuwanie bakterii z mleka i serwatki, frakcjonowanie składników mleka i serwatki, odsalanie i odtłuszczanie serwatki, separacja drożdży
Ochrona środowiska	oczyszczanie ścieków przemysłowych i komunalnych, oczyszczanie odcieków z wysypisk, usuwanie fenolu, pestycydów i radionuklidów, oczyszczanie wody w basenach kąpielowych, usuwanie olejów

5.2.2.2. Podział membran ze względu na mechanizm separacji

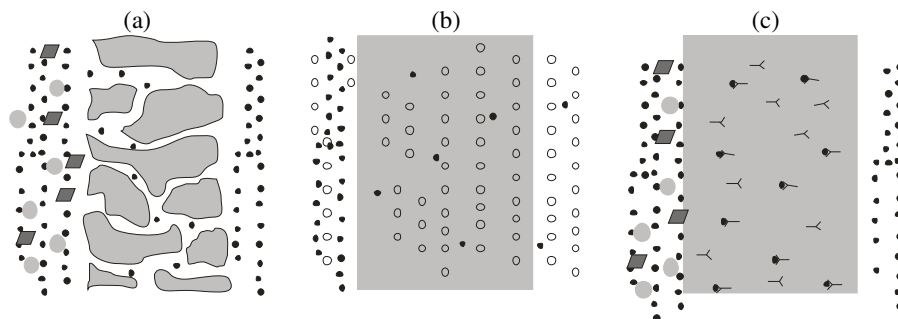
W eksploatowanych obecnie membranach separacja składników na membranie zachodzi dzięki jednemu z trzech mechanizmów: sitowego, rozpuszczania-dyfuzji bądź elektrochemicznego. O tym, który z mechanizmów zadecyduje o rozdziale na membranie decydują jej właściwości oraz właściwości separowanego roztworu.

W wypadku mechanizmu sitowego o rozdziale decydują znaczne różnice w wymiarach separowanych składników i porów membrany. W wypadku mechanizmu rozpuszczania-dyfuzji, rozdzielanie wynika z różnic w rozpuszczalności składników w membranie i z różnych szybkości dyfuzji w membranie. Substancja najpierw ulega rozpuszczeniu w membranie, a następnie dyfunduje przez nią dzięki sile dyfuzji lub ciśnienia. W wypadku mechanizmu elektrochemicznego separacja jest wynikiem oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy membraną i jonowymi składnikami roztworu.

5.2.2.3. Podział membran ze względu na strukturę

Rozróżnia się 3 typy struktur membranowych (rys. 5.17):

- membrany porowate,
- membrany nieporowate,
- membrany ciekłe.



Rys. 5.17. Schematy struktur membran [26]: (a) – membrana porowata, (b) – membrana nieporowata, (c) – membrana ciekła

Do pierwszej grupy należą typowe membrany porowate przeznaczone do mikro-, ultra- i nanofiltracji oraz dializy. Podstawą separacji w wypadku tych membran jest efekt sitowy, zatem o efektywności separacji decydują rozmiary porów. W membranach do ultrafiltracji i dializy, a zwłaszcza do nanofiltracji o węższych porach (kilka nanometrów), obok efektu sitowego coraz większą rolę odgrywają oddziaływania rozdzielanych substancji z materiałem membrany oraz procesy dyfuzji.

Pory w membranach porowatych można podzielić na:

- makropory: > 50 nm (UF, MF),
- mezopory: $2 - 50$ nm (UF, NF),
- mikropory: < 2 nm (NF),
- semimikropory: $0,7 - 2$ nm (NF, RO),
- ultramikropory: $< 0,7$ nm (RO, GS, D),
- ultrapory: $< 0,35$ nm (RO, GS, D).

Średnica porów membrany wpływa zarówno na właściwości separacyjne, jak i transportowe membran. Należy jednak podkreślić, że szczególnie właściwości transportowe membran o porównywalnych średnicach porów mogą się znacznie różnić, gdyż w zależności od materiału użytego do formowania membrany i metody jej formowania, różny może być rozkład wielkości porów, jak również ich kształt i krętość.

Drugą grupę membran tworzą membrany nieporowate (zwarte). O rozdzielaniu składników decydują w tym wypadku różnice w rozpuszczalności oraz szybkości dyfuzji. Membrany takie są stosowane w procesie odwróconej osmozy, perwaporacji, a także separacji par i gazów oraz związków małowcząsteczkowych. Szczególne

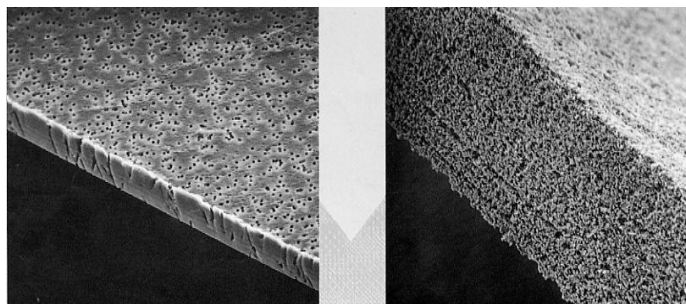
znaczenie ma stan fizyczny amorficznego polimeru, z którego jest formowana membrana. Bardzo dobrą selektywność rozdzielania cząsteczek typowych gazów można uzyskać tylko w stanie szklistym. Decydujące znaczenie mają w tym przypadku różne szybkości dyfuzji. W wypadku rozdzielania par związków organicznych stosuje się jednak membrany w stanie elastycznym. Podstawą procesu rozdzielania składników w tych membranach są wystarczająco duże różnice w ich rozpuszczalności (gdyż dyfuzja jest zbliżona) [27].

Jako membranę ciekłą (LM) rozumie się fazę ciekłą rozdzielającą układ ciecz-ciecz lub ciecz-gaz i nie mieszającą się z fazami, między którymi ma miejsce rozdzielanie. Zwykle faza płynna membrany ciekłej zawiera specjalnie dobrane związki chemiczne w niej rozpuszczone, które w sposób selektywny wiążą z fazy nadawcy (fazy donorowej), przenoszą i przekazują do fazy odbiorczej (fazy akceptorowej) określone związki chemiczne lub jony, nie wykazując powinowactwa do wielu innych, związków chemicznych, jonów, a także nano- i mikrocząstek, znajdujących się w fazie donorowej.

Ze względu na strukturę membrany można też podzielić na:

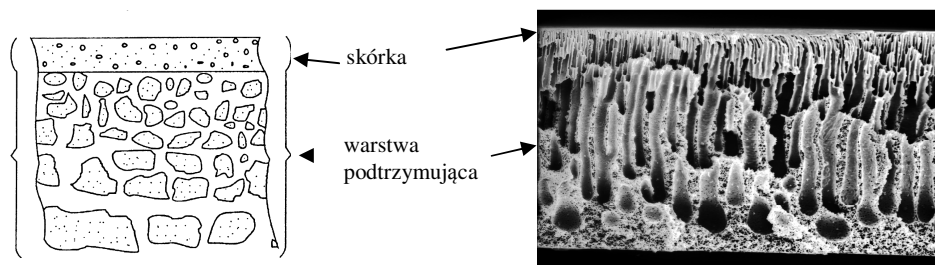
- homogeniczne (porowate lub zwarte),
- heterogeniczne (asymetryczne lub kompozytowe).

Membrany symetryczne (rys. 5.18) mają jednakową strukturę w całym przekroju poprzecznym, co oznacza że również obydwie powierzchnie mają jednakową budowę, a tym samym takie same właściwości separacyjne.



Rys. 5.18. Struktura membrany symetrycznej (na podstawie [8])

W strukturze asymetrycznej membrany porowatej wyróżnić można 2 warstwy o zdecydowanie różnej budowie. O właściwościach separacyjnych i transportowych tej membrany decyduje cienka, 0,1–1 μm , warstwa naskórkowa, poniżej której znajduje się silnie porowata warstwa podtrzymująca o grubości 50–200 μm . Strukturę membrany asymetrycznej przedstawiono na rysunku 5.19.



Rys. 5.19. Struktura membrany asymetrycznej [28]

Szczególnym przypadkiem membrany asymetrycznej jest membrana kompozytowa, w której warstwa naskórkowa wytworzona jest z innego polimeru niż został użyty do uformowania warstwy podtrzymującej.

5.2.2.4. Podział membran ze względu na kształt

Membrany syntetyczne mogą być wytwarzane w dwu konfiguracjach: płaskiej lub cylindrycznej.

W zależności od średnicy membrany cylindryczne dzieli się na:

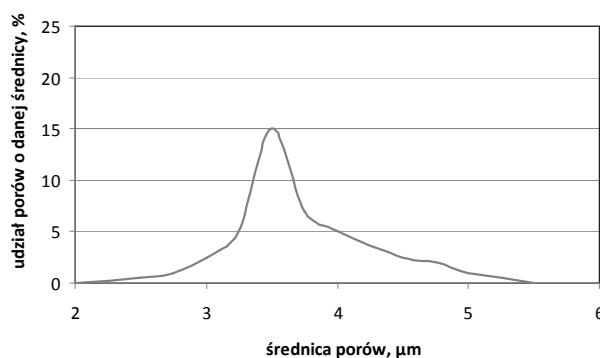
- rurowe, o średnicy wewnętrznej > 10 mm,
- kapilarne, o średnicy wewnętrznej $0,5\text{--}10$ mm,
- *hollow-fiber*, o średnicy wewnętrznej $< 0,5$ mm.

Membrany wytwarzane w postaci płaskich arkuszy używane są w modułach płyto-wo-ramowych, spiralnych lub dyskowych, natomiast membrany cylindryczne w modułach rurowych, kapilarnych i *hollow-fiber*.

5.3. Charakterystyka właściwości membran i procesów membranowych

Ze względu na fakt, iż techniki membranowe stosowane są w wielu dziedzinach życia i wykorzystywane do rozwiązania wielu problemów separacyjnych, istnieje konieczność używania membran o bardzo różnorodnych właściwościach. Cechy te mają wpływ zarówno na właściwości separacyjne jak i transportowe membran, a tym samym na wydajność i efektywność procesów membranowych.

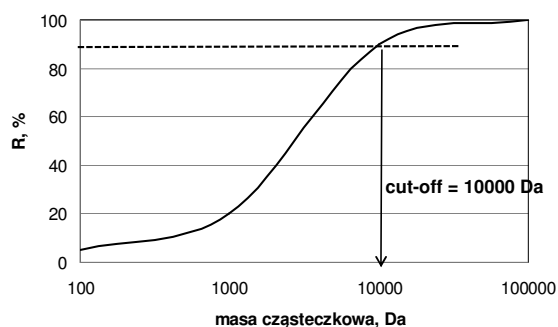
W wypadku membran porowatych istotnym parametrem jest ich porowatość i rozkład wielkości porów. Pory w większości membran nie mają jednakowej średnicy i występuje pewien rozkład ich wielkości (rys. 5.20). Ważnym jest, aby ten przedział był możliwie wąski, gdyż rozmiar największych porów decyduje o możliwościach separacyjnych membrany.



Rys. 5.20. Przykładowy rozkład wielkości porów membrany mikrofiltracyjnej

Na wydajność hydrauliczną membran porowatych wpływa także porowatość powierzchni membrany, która dla membran mikrofiltracyjnych wynosi od 5 do 70%, zaś dla ultrafiltracyjnych od 0,1 do 1% [29].

Powszechnie stosowanym parametrem dla opisu właściwości separacyjnych membran porowatych jest ich tzw. graniczna masa molowa (*cut-off*) oznaczająca najmniejszą masę cząsteczkową substancji zatrzymywanych przez daną membranę z co najmniej 90% skutecznością (rys. 5.21). Odpowiadające wybranym wartościom *cut-off* średnice porów membran zestawiono w tabeli 5.6.



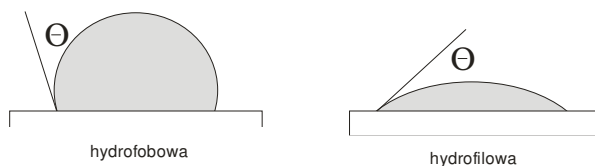
Rys. 5.21. Sposób wyznaczenia granicznej masy molowej membrany

Tabela 5.6. Średnice porów membran o różnej granicznej masie molowej [30]

<i>Cut-off</i> , kDa	Średnica porów, nm
1000	100
50	20 - 35
30	8 - 12
10	2 - 5
5	0,6 - 1,5

Z punktu widzenia wydajności hydraulicznej membran oraz ich podatności na blokowanie przez substancje znajdujące się w roztworze poddawanych rozdzielaniu niezwykle istotne są właściwości hydrofilowo/hydrofobowe materiału użytego do ich wytworzenia. Membrany hydrofilowe są dobrze zwilżalne przez rozpuszczalniki polarne, np. wodę, podczas gdy rozpuszczalniki niepolarne dobrze zwilżają materiały hydrofobowe. Spośród polimerów stosowanych do wytwarzania membran największą hydrofilowością charakteryzują się materiały celulozowe, polietersulfon oraz poliamid, podczas gdy polietylen, polisulfony lub politetrafluoroetylen stosowane są do wytwarzania membran hydrofobowych [8].

Hydrofilowość membran określa się przez pomiar kąta ich zwilżania przez wodę Θ . Sposób wyznaczenia wartości tego parametru pokazano na rysunku 5.22. Kąt zwilżania powierzchni hydrofilowych jest bliski 0° , podczas gdy powierzchni hydrofobowych przekracza 90° .



Rys. 5.22. Pomiar kąta zwilżania membran

Do oceny właściwości separacyjnych membrany, czyli jej selektywności, najczęściej stosowanym parametrem jest współczynnik retencji R , wyznaczany z zależności:

$$R = (c_0 - c_p) / c_0 \cdot 100\% , \quad (5.1)$$

gdzie c_0 oznacza stężenie składnika w roztworze zasilającym, zaś c_p stężenie w permeacie.

Często, dla opisu skuteczności separacji mikroorganizmów, oprócz podania wartości współczynnika retencji podaje się też stopień eliminacji wyrażony w cyklach logarytmicznych LRV. Wielkość tę wyznacza się ze wzoru:

$$LRV = \log c_0 - \log c_p , \quad (5.2)$$

gdzie c_0 oznacza liczbę jednostek tworzących kolonie w roztworze zasilającym, a c_p liczbę jednostek w permeacie.

Przeliczenia wartości LRV na R można dokonać korzystając ze wzoru:

$$R = 100 - 10^{(2-LRV)} . \quad (5.3)$$

Wydajność hydrauliczna membran opisywana jest przez podanie wielkości strumienia permeatu J oznaczającego objętość roztworu przechodzącego przez jednostkę powierzchni membrany w jednostce czasu [26]. Wielkość tego parametru wyznacza się z zależności:

$$J=Q/A \cdot t, \quad (5.4)$$

gdzie Q jest objętością roztworu permeatu zgromadzonego w jednostce czasu t , zaś A jest polem powierzchni membrany.

Do opisu wydajności hydraulicznej membran, w wypadku procesów, w których siłą napędową jest różnica ciśnień, stosowana jest także przepuszczalność membrany L , wyznaczana jako strumień permeatu w przeliczeniu na ciśnienie transmembranowe Δp [26]. Przepuszczalność membrany wyznaczana jest ze wzoru:

$$L=J/\Delta p. \quad (5.5)$$

Dla przykładu, przepuszczalność membran ultrafiltracyjnych wynosi 10^{-6} - 10^{-4} $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa}$ zaś membran do odwróconej osmozy 10^{-8} - 10^{-6} $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa}$ [29].

Z punktu widzenia opisu wydajności hydraulicznej procesu membranowego istotnym jest określenie ilości permeatu, który można odzyskać ze strumienia zasilającego instalację. Ten parametr nazywany jest współczynnikiem odzysku RF i wyznaczany jest z zależności:

$$RF=Q_p/Q_0, \quad (5.6)$$

gdzie Q_p jest strumieniem filtratu uzyskiwanym z danej instalacji (m^3/d), zaś Q_0 strumieniem dopływającym do instalacji (m^3/d).

Dla instalacji odsalających wodę morską metodą odwróconej osmozy współczynnik odzysku wynosi ok. 35–45%, odsalających wody słonawe 65–85%, podczas gdy w wypadku instalacji nanofiltrycyjnych wielkość tego wskaźnika równa się 75–85 %. Typowe wartości współczynnika odzysku dla układów mikro- i ultrafiltracyjnych wynoszą 94-95 % [31].

Na wydajność hydrauliczną membran używanych w procesach, w których siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany, wpływa wartość ciśnienia transmembranowego Δp_{tm} obliczanego zgodnie z zależnością:

$$\Delta p_{tm}=(p_0 + p_k)/2 - p_p, \quad (5.7)$$

gdzie p_0 jest ciśnieniem strumienia zasilającego, p_k – ciśnieniem koncentratu, zaś p_p – ciśnieniem permeatu.

Wyznaczając jednak rzeczywistą siłę napędową procesu (Δp), wymuszającą transport masy przez membranę, należy pamiętać o uwzględnieniu transmembranowego ciśnienia osmotycznego $\Delta \pi_{tm}$ obliczanego z zależności:

$$\Delta \pi_{tm}=(\pi_0 + \pi_k)/2 - \pi_p, \quad (5.8)$$

gdzie π_0 jest ciśnieniem osmotycznym strumienia zasilającego, π_k – ciśnieniem osmotycznym koncentratu, zaś π_p - ciśnieniem osmotycznym permeatu.

Ciśnienie osmotyczne dla każdego roztworu można wyznaczyć ze wzoru:

$$\pi = c \cdot R \cdot T, \quad (5.9)$$

gdzie c jest stężeniem molowym danego składnika, R – uniwersalną stałą gazową (8,314472 J/mol·K), zaś T – temperaturą roztworu wyrażoną w Kelwinach.

Przykładowe wartości ciśnienia osmotycznego roztworów zestawiono w tabeli 5.7.

Tabela 5.7. Ciśnienie osmotyczne wodnych roztworów w temperaturze 25°C

Związek chemiczny	Stężenie		Ciśnienie osmotyczne, MPa
	mg/dm ³	mol/dm ³	
NaCl ($M_w=57,5$)	35000	0,6	2,708
NaCl ($M_w=57,5$)	1000	0,0171	0,078
NaHCO ₃ ($M_w=84$)	1000	0,0119	0,087
CaCl ₂ ($M_w=111$)	1000	0,009	0,056
Głukoza ($M_w=180$)	1000	0,00555	0,014
Sacharoza ($M_w=342$)	1000	0,00292	0,007

Po uwzględnieniu ciśnienia osmotycznego rzeczywista siła napędowa procesu ciśnieniowej separacji membranowej wynosi:

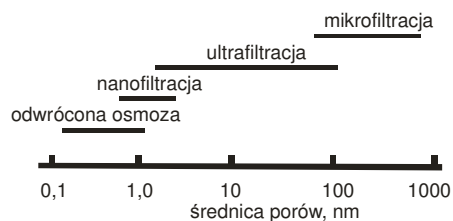
$$\Delta p = \Delta p_{tm} - \Delta \pi_{tm}. \quad (5.10)$$

5.4. Ciśnieniowe procesy separacji membranowej

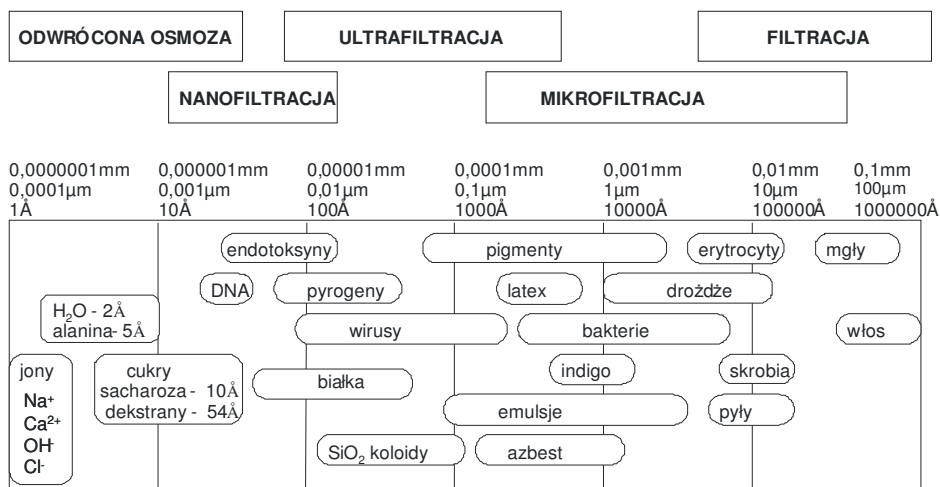
Jak wspomniano we wcześniejszych rozdziałach dostępność membran o bardzo różnych właściwościach powoduje, że filtracja membranowa jest szeroko stosowaną techniką, wykorzystywaną w wielu gałęziach przemysłu do oczyszczania, zateżniania lub frakcjonowania roztworów wodnych. Zastosowanie tej metody rozdziału stało się także dość powszechne do oczyszczania wody, co wynika zarówno z coraz lepszych właściwości wytwarzanych membran, jak i też malejących kosztów membran oraz instalacji membranowych.

W grupie procesów, w których siłą napędową jest różnica ciśnień, wyróżnia się tzw. procesy niskociśnieniowe, do których zalicza się mikro- i ultrafiltrację (MF i UF), oraz wysokociśnieniowe – nanofiltrację (NF) i odwróconą osmozę (RO). Membrany stosowane w tych procesach różnią się zarówno właściwościami fizycznymi jak i parametrami pracy oraz możliwościami separacyjnymi (rys. 5.23, 5.24 i 5.25).

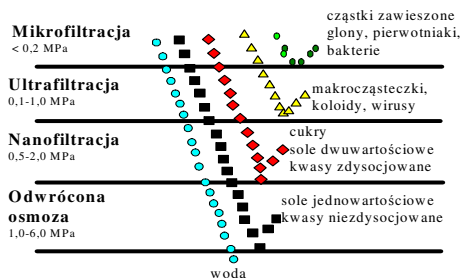
Dzięki zróżnicowanym możliwościom separacyjnym (rys. 5.24), wynikającym m.in. z różnych właściwości membran stosowanych w poszczególnych procesach, możliwe jest usuwanie z oczyszczanej wody zarówno składników o charakterze jonowym, makrocząsteczek, jak i substancji zawieszonych.



Rys. 5.23. Średnice porów membran (na podstawie [29])



Rys. 5.24. Przydatność ciśnieniowych procesów membranowych do separacji wybranych zanieczyszczeń



Rys. 5.25. Przydatność ciśnieniowych procesów membranowych do oczyszczania wody

Możliwości separacyjne poszczególnych procesów membranowych pozwalają na to, iż np. w układach oczyszczania wody mogą one stanowić substytut klasycznych procesów fizyczno-chemicznych (tabela 5.8).

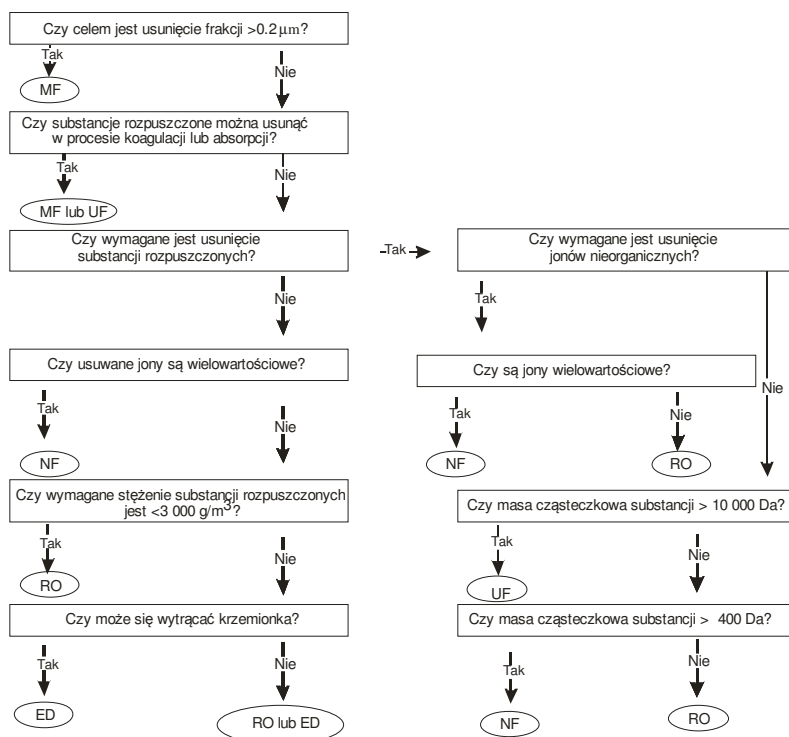
Tabela 5.8. Wykorzystanie ciśnieniowych procesów membranowych jako zamiennika dla typowych procesów fizyczno-chemicznych [32]

Proces	Substytut procesu
Mikrofiltracja	Sedymentacja, filtracja
Ultrafiltracja	Koagulacja, dezynfekcja
Nanofiltracja	Zmiękczenie, adsorpcja
Odwrotna osmoza	Wymiana jonowa, adsorpcja

Wybór konkretnego procesu jest skomplikowany i zależy m.in. od:

- stawianego celu,
- składu roztworu zasilającego,
- możliwości finansowych,
- uwarunkowań lokalnych.

Na rysunku 5.26 zaproponowano diagram z wykorzystaniem którego można dokonać wyboru procesu membranowego do konkretnego zastosowania.



Rys. 5.26. Procedura wyboru procesu membranowego [33]

5.4.1. Mikrofiltracja

Mikrofiltracja jest procesem separacyjnym wykorzystującym membrany porowate o średnicy porów 0,05–10 μm , lub też granicznej masie molowej powyżej 100 kDa. Siłą napędową wymuszającą transport przez membranę jest różnica ciśnień, która w większości wypadków nie przekracza 0,2 MPa [26].

Proces ten, stanowiący najczęściej substytut filtracji na materiałach porowatych, pozwala na usuwanie z roztworów frakcji powodującej mętność oraz niektórych mikroorganizmów. Na membranie mikrofiltracyjnej zatrzymywany jest piasek, glina, fitoplankton, pierwotniaki (np. *Giardia* i *Cryptosporidium*) oraz niektóre bakterie. Membrana mikrofiltracyjna nie stanowi jednak absolutnej bariery dla wirusów [29].

Mikrofiltracja, znajduje obecnie powszechne zastosowanie w układach oczyszczania wody na cele spożywcze i przemysłowe oraz w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i chemicznym, gdzie wykorzystywana jest do klarowania roztworów, zateżniania lub frakcjonowania składników oraz do dezynfekcji.

Membrany mikrofiltracyjne mają strukturę symetryczną i wykonywane są zarówno z materiałów organicznych, jak i nieorganicznych. W zastosowaniach przemysłowych coraz powszechniej stosowane są membrany ceramiczne, gdyż ze względu na swoją odporność na działanie czynników chemicznych i termicznych, mogą oczyszczać roztwory o różnorodnym składzie i ponadto można je poddawać dezynfekcji termicznej lub chemicznej.

Wprawdzie mikrofiltracja, jako proces samodzielny, nie pozwala na usuwanie z wody składników małocząsteczkowych, ale może być stosowana do wstępnego oczyszczania roztworu lub łączona z innymi procesami biologiczno-chemiczno-fizycznymi [26].

5.4.2. Ultrafiltracja

Ultrafiltracja jest procesem wykorzystującym membrany porowate o średnicy porów 0,002–0,1 μm lub granicznej masie molowej 1–100 kDa [8].

W procesie ultrafiltracji stosowane są asymetryczne membrany porowate wykonane z materiałów organicznych lub nieorganicznych. Do najczęściej stosowanych polimerów membranotwórczych należą polisulfon, polieterosulfon, poliakrylonitryl, poliamid oraz pochodne celulozy.

Proces ten znalazł powszechne zastosowanie, jako proces samodzielny lub w połączeniu z innymi procesami fizyczno-chemicznymi, do usuwania z wody kolidów, jak również pierwotniaków, bakterii i wirusów. Jest także stosowany w wielu gałęziach przemysłu (tabela 5.9).

Tabela 5.9. Typowe zastosowania ultrafiltracji

Sektor	Zastosowanie UF	Cel
Uzdatnianie wody	uzdatnianie wody do picia	usuwanie koloidów i mikroorganizmów
Odsalanie wody	wstępne uzdatnianie wody, np. przed NF lub RO	usuwanie krzemionki oraz składników powodujących blokowanie membran
Przemysł maszynowy	oczyszczanie ścieków po elektroforetycznym malowaniu	odzyskiwanie pigmentów i wody
	oczyszczanie emulsji olejowych	odzyskiwanie czynników zwilżających i chłodzących
Przemysł spożywczy	wytwarzanie wina, piwa, soków	klarowanie roztworów
	przeróbka serwatki	zateżnianie i frakcjonowanie białek
Przemysł farmaceutyczny	produkcja leków	separacja białek, oczyszczanie i frakcjonowanie produktów
Biotechnologia	frakcjonowanie białek, analityka	rozdzielanie produktów syntezy, identyfikacja substancji

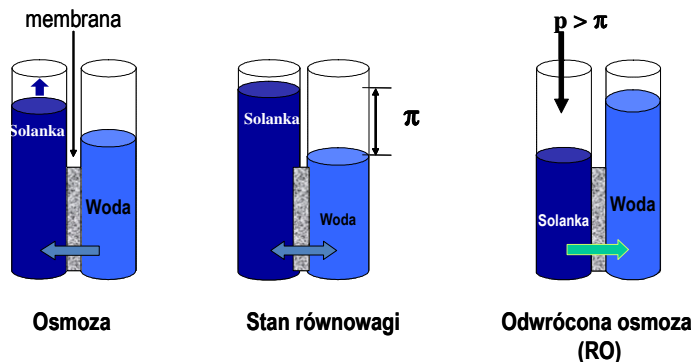
5.4.3. Nanofiltracja

Nanofiltracja jest procesem pozwalającym na separowanie składników o średnicy ok. 1 nm lub masie cząsteczkowej 200–300 Da. Proces ten dawniej określany był mianem niskociśnieniowej odwróconej osmozy. Membrany nanofiltracyjne zatrzymują bakterie, wirusy oraz naturalne substancje organiczne odpowiedzialne za barwę wody. Często wykorzystywane są do zmiękczenia wody, gdyż z ponad 90% skutecznością eliminują jony dwu- i więcej wartościowe, podczas gdy eliminacja jonów jednowartościowych nie przekracza na ogół 20% [34].

Membrany nanofiltracyjne mają strukturę asymetryczną i w warstwie naskórkowej zawierają pory o średnicy ok. 1 nm. Separacja na nich zachodzi zarówno dzięki mechanizmowi sitowemu, jak też dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym pomiędzy membraną i jonowymi składnikami roztworu. Membrany nanofiltracyjne obdarzone są ujemnym ładunkiem elektrostatycznym pochodzącym od zdysocjowanych grup karboksylowych lub sulfonowych, co znacząco wpływa na separację jonów. Dostępne na rynku membrany nanofiltracyjne wykonane są przede wszystkim z materiałów polimerowych, aczkolwiek w ostatnim okresie pojawiły się także membrany ceramiczne wytwarzane z TiO_2 lub ZrO_2 .

5.4.4. Odwrócona osmoza

U podstaw procesu odwróconej osmozy, zwanej dawniej hiperfiltracją, leży zjawisko naturalnej osmozy polegające na przepływie rozpuszczalnika przez półprzepuszczalną membranę z roztworu o mniejszym stężeniu do roztworu o stężeniu większym w celu wyrównania stężeń (rys. 5.27). Przepływ rozpuszczalnika, tzw. przepływ osmotyczny, jest zatrzymany gdy nastąpi wyrównanie stężeń roztworów po obu stronach membrany, bądź gdy osiągnięty zostanie stan równowagi, tj. gdy ciśnienie hydrostatyczne wytwarzane przez słup cieczy po stronie roztworu bardziej stężonego będzie równoważyło przepływ osmotyczny. Ciśnienie wywierane przez słup cieczy w stanie równowagi osmotycznej określane jest mianem ciśnienia osmotycznego π .



Rys. 5.27. Idea zjawiska osmozy oraz procesu odwróconej osmozy

Gdy po stronie roztworu o większym stężeniu zostanie przyłożone ciśnienie większe od ciśnienia osmotycznego ($p > \pi$), to nastąpi przepływ rozpuszczalnika w kierunku przeciwnym do przepływu osmotycznego. Proces ten nazywany jest odwróconą osmozą.

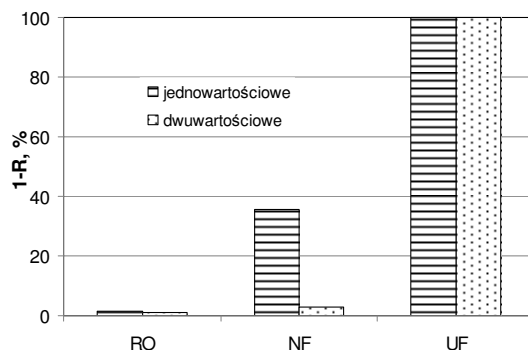
Membrany stosowane w odwróconej osmozie mają strukturę asymetryczną nieporowatą, a o separacji składników na membranie decyduje mechanizm rozpuszczania-dyfuzji. Membrany te wytwarzane są z polimerów, spośród których najczęściej wykorzystywanymi materiałami są celuloza i jej pochodne oraz poliamid [29].

Odwrócona osmoza wykorzystywana jest przede wszystkim do usuwania składników jonowych z roztworów wodnych, co wynika z dużej skuteczności ich zatrzymywania, w porównaniu z efektami uzyskiwanymi przy zastosowaniu innych procesów ciśnieniowych (rys. 5.28).

Odwrócona osmoza znajduje zastosowanie do:

- odsalania wód słonych i słonawych,
- usuwania składników toksycznych ze ścieków,
- oczyszczania i odzyskiwania kąpieli w przemyśle metalurgicznym,

- wytwarzania wody superczystej,
- oczyszczania odcieków ze składowisk odpadów.

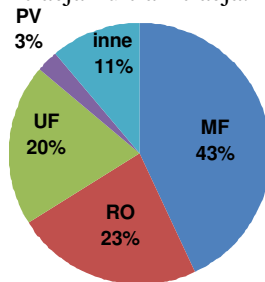


Rys. 5.28. Skuteczność separacji składników jonowych na membranach (na podstawie [35])

Największym odbiorcą systemów odwróconej osmozy są stacje odsalania wody, co wynika z rosnącej ilości odsalanej wody. W roku 2010 wynosiła ona 76 mln m³/d i przewiduje się, że wzrośnie do 126 mln m³/d w roku 2016 [36]. Wydajność oddanej w czerwcu 2010 w Haderze (Izrael) największej instalacji odsalającej wodę morską z wykorzystaniem procesu odwróconej osmozy wynosi 456 000 m³/d.

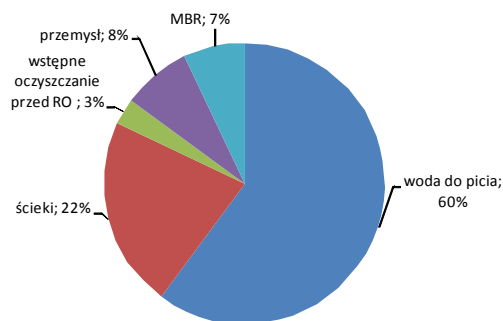
5.4.5. Skala zastosowań

Według danych opublikowanych w Freedonia Group Report [37] w roku 2009 wartość sprzedaży membran na rynku amerykańskim wynosiła 3,3 mld \$ i ciśnieniowe procesy separacji membranowej miały największy udział w całkowitym rynku membran (rys. 5.29). Dodatkowo można także zauważyć, że w grupie procesów ciśnieniowych, najczęściej stosowane są niskociśnieniowe procesy separacji membranowej, tj. mikrofiltracja i ultrafiltracja.



Rys. 5.29. Sprzedaż membran na rynku amerykańskim w roku 2009 [37]

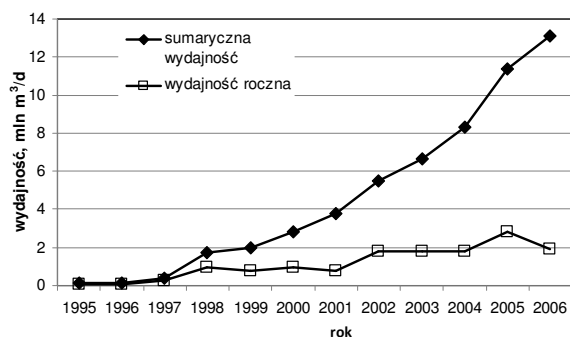
Furukawa [38], dokonując analizy wykorzystania niskociśnieniowych procesów membranowych w różnych sektorach pokazał (rys. 5.30), że procesy te są najczęściej stosowane do oczyszczania wody. Wynika to z faktu, iż pozwalają one na usunięcia bardzo szerokiego spektrum zanieczyszczeń organicznych, nieorganicznych oraz mikroorganizmów, przy relatywnie niskich kosztach oczyszczania wody oraz mniejszych gabarytów instalacji. Przydatność technik membranowych wynika także z faktu, iż membrany mogą być stosowane do oczyszczania roztworów, w których stężenia, m.in. zanieczyszczeń organicznych, zmieniają się w szerokim zakresie. Jest to o tyle istotne, że zawartość ogólnego węgla organicznego w wodach może się zmieniać w bardzo szerokim zakresie.



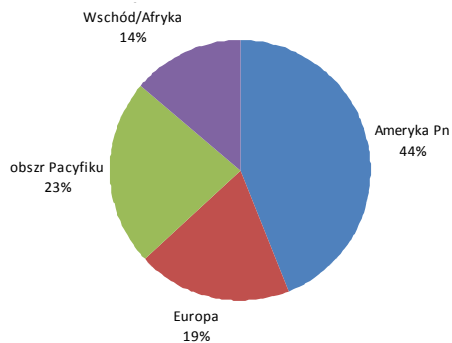
Rys. 5.30. Wykorzystanie niskociśnieniowych procesów membranowych [38]

Znaczący wzrost wykorzystania niskociśnieniowych procesów membranowych nastąpił w drugiej połowie lat 90. XX wieku (rys. 5.31), co było m.in. następstwem masowych zachorowań wywołanych przez pierwotniaka *Cryptosporidium parvum*. Pierwotniak ten jest odporny na działanie chloru i dlatego, pomimo stosowania dezynfekcji chemicznej, przedostawał się do wody podawanej do sieci wodociągowej. W latach 1992–1994 ponad 400 tys. osób zachorowało w Milwaukee (Wisconsin) oraz Clark County (Nevada) na kryptosporidiozę, która w licznych przypadkach doprowadziła do zgonu ludzi [39]. Nie bez znaczenia są także koszty ponoszone na leczenie pacjentów, którzy zachorowali w wyniku skażenia wody przez mikroorganizmy chorobotwórcze. Szacunkowe roczne koszty leczenia pacjentów, którzy zachorowali w wyniku zakażenia przez *Cryptosporidium parvum* wynosiły w USA 37–145 mln \$ [39]. Leczenie jednego pacjenta kosztowało ok. 21 tys. \$.

Rozkład wykorzystania niskociśnieniowych procesów membranowych w poszczególnych regionach Ziemi (rys. 5.32) pokazuje, że największym odbiorcą tych systemów są kraje Ameryki.



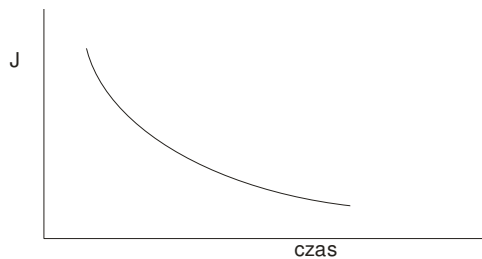
Rys. 5.31. Wydajność niskociśnieniowych instalacji membranowych [38]



Rys. 5.32. Rozmieszczenie niskociśnieniowych instalacji membranowych na Ziemi (wg wydajności) [37]

5.5. Zmiany wydajności hydraulicznej membran

Podczas eksploatacji systemów membranowych z reguły obserwuje się znaczący spadek wydajności hydraulicznej membran, który postępuje wraz z czasem (rys. 5.33). W przypadku mikro- lub ultrafiltracji, dla których zjawisko to jest szczególnie intensywne, zdarza się, że strumień permeatu stanowi jedynie 5% strumienia mierzonego dla wody destylowanej [29].



Rys. 5.33. Zmiany strumienia permeatu w czasie

Strumień wody destylowanej można, zgodnie z równania Hagena-Poiseuille'a, opisać wzorem:

$$J = \frac{\Delta p}{\mu \cdot R_m}, \quad (5.11)$$

gdzie: Δp – ciśnienie transmembranowe, μ - współczynnik lepkości dynamicznej, R_m - opór membrany.

Typowe wartości oporu membran wykorzystywanych w procesach ciśnieniowych zestawiono w tabeli 5.10.

Tabela 5.10. Typowe wartości oporów membran [40]

Proces	Opór membrany (R_m), m^{-1}
RO	10^{10}
NF	10^8
UF	10^7
MF	10^6

Badania przeprowadzone dla mikro- i ultrafiltracyjnych membran ceramicznych pokazały jednak (tabela 5.11), że wartości te mogą być znacznie większe. Tak znaczne różnice w wartościach oporów membrany mogą wynikać z różnych właściwości materiałów, z których wytworzone były analizowane membrany.

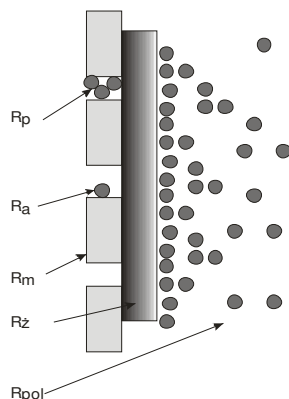
Tabela 5.11. Opory ceramicznych membran mikro- i ultrafiltracyjnych [41]

Cut-off membrany /średnica porów	Opór membrany (R_m), m^{-1}	
	$\Delta p=0,2$ MPa	$\Delta p=0,5$ MPa
15 kDa	$2,5 \cdot 10^{13}$	$1,04 \cdot 10^{13}$
50 kDa	$1,09 \cdot 10^{13}$	$5,43 \cdot 10^{12}$
150 kDa	$2,08 \cdot 10^{12}$	$3,13 \cdot 10^{12}$
300 kDa	$5,05 \cdot 10^{12}$	$4,53 \cdot 10^{12}$
0,14 μm	$1,59 \cdot 10^{12}$	$1,73 \cdot 10^{12}$

Gdy filtracji poddawany jest roztwór zawierający substancje rozpuszczone lub zawieszone, opory przepływu przez membranę znacząco rosną i wynoszą:

$$R_c = R_m + R_a + R_z + R_p + R_{pol}, \quad (5.12)$$

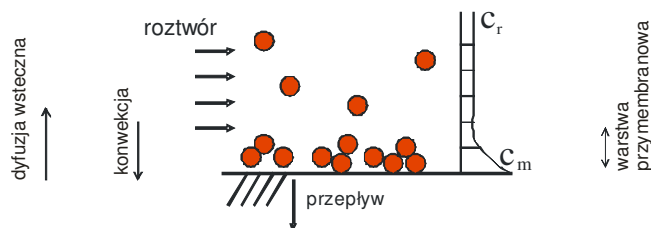
gdzie R_c opisuje całkowite opory systemu membranowego, R_m – opór membrany, R_a – opory wywołane adsorpcją, R_p – opory wywołane blokowaniem porów, R_{pol} – opory wynikające z polaryzacji stężeniowej, R_z – opory warstwy żelowej. Dodatkowe opory przepływu przez membranę związane są z występowaniem zjawiska polaryzacji stężeniowej przy powierzchni membrany, formowaniem się żelu na jej powierzchni, adsorpcji zanieczyszczeń na powierzchni i w porach membrany oraz zatykaniem porów (rys. 5.34).



Rys. 5.34. Schemat składowych oporów podczas transportu przez membranę (R_m – opór membrany, R_a – opory wywołane adsorpcją, R_p – opory wywołane blokowaniem porów, R_{pol} – opory wynikające z polaryzacji stężeniowej, R_z – opory warstwy żelowej) [29]

5.5.1. Polaryzacja stężeniowa

Membrany charakteryzują się różną szybkością transportu poszczególnych składników roztworu, a w pewnych wypadkach nawet całkowicie je zatrzymują. W wyniku tego, w pobliżu powierzchni membrany tworzy się warstwa substancji rozpuszczonej o wyższym stężeniu, niż w całej objętości roztworu. Zjawisko to nosi nazwę polaryzacji stężeniowej [26]. Akumulacja składników przy powierzchni membrany powoduje, iż zaczyna zachodzić ich dyfuzyjny transport wsteczny w kierunku roztworu. Po pewnym czasie, gdy transport konwekcyjny w stronę membrany zostanie zrównoważony przez sumę strumienia permeatu i dyfuzyjnego transportu wstecznego, wytwarzają się warunki ustalone. Schemat zjawiska polaryzacji stężeniowej przedstawiono na rysunku 5.35.



Rys. 5.35. Schemat zjawiska polaryzacji stężeniowej (c_r – stężenie roztworu, c_m – stężenie przy powierzchni membrany) (na podstawie [34])

Gromadzenie się składników przy powierzchni membrany może wpływać na strumień permeatu dwojako:

- przyczyniać się do wzrostu ciśnienia osmotycznego, czego efektem jest spadek wartości ciśnienia transmembranowego i w efekcie malejąca siła napędowa procesu. Ten efekt występuje szczególnie w wypadku separacji

składników małowcząsteczkowych na membranach o małych średnicach porów, jednak dla składników o większych masach cząsteczkowych (np. białek) przy ich dużych stężeniach, także może być znaczący;

- powodować wzrost całkowitych oporów przepływu przez system membranowy.

Występowanie zjawiska polaryzacji stężeniowej może skutkować:

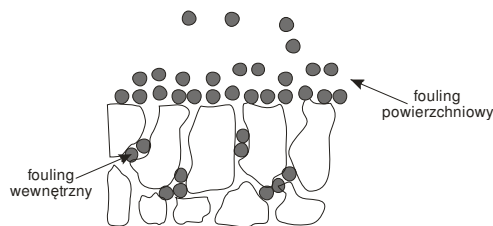
- w wypadku substancji o małych masach cząsteczkowych - zmniejszeniem się ich współczynnika retencji, na skutek wzrostu ciśnienia osmotycznego wynikającego z rosnącego stężenia przy powierzchni membrany;
- w wypadku roztworów zawierających składniki o dużych masach cząsteczkowych – wzrostem współczynnika retencji, na skutek tworzenia się membrany dynamicznej z makrocząstek całkowicie zatrzymywanych na membranie;
- powstawaniem żelu na powierzchni membrany, po przekroczeniu stężenia krytycznego. Stężenie żelu ma wartość stałą, niezależną od stężenia roztworu, warunków prowadzenia procesu, rodzaju membrany. Warstwa ta, występująca pomiędzy membraną a roztworem, tworzy wtórną membranę wywołującą opór wobec transportu składników;
- wytrącaniem się na powierzchni membrany osadów określonych substancji po przekroczeniu progu ich rozpuszczalności.

5.5.2. Blokowanie (*fouling*) membran

Analizując zmiany wydajności hydraulicznej membran w czasie można stwierdzić, że uwzględniając jedynie występowanie zjawiska polaryzacji stężeniowej strumień permeatu, po uzyskaniu opisanego wcześniej stanu równowagi, powinien utrzymywać się na stałym poziomie. W praktyce jednak stwierdza się dalszy spadek wydajności membrany, który jest wynikiem blokowania membran (*foulingu*).

Fouling jest to zjawisko odkładania się na powierzchni membrany i/lub w jej porach składników z separowanego roztworu (rys. 5.36). Może mieć on charakter odwracalny, gdy istnieje możliwość usunięcia składników, które go wywołały, bądź nieodwracalny, gdy takiej możliwości nie ma [26]. Jest on wywoływany przez substancje:

- rozpuszczone organiczne,
- rozpuszczone nieorganiczne,
- cząsteczki zawieszone.

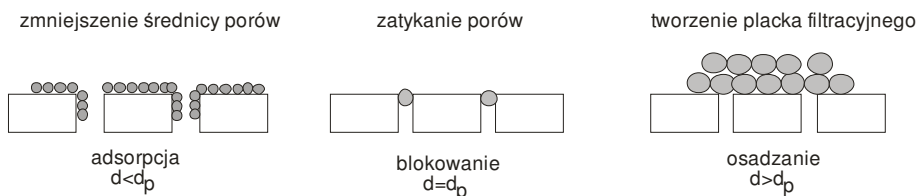


Rys. 5.36. Fouling membran (na podstawie [8])

Blokowanie membran może wynikać z:

- adsorpcji składników na powierzchni lub w porach membrany,
- blokowania porów membrany,
- tworzenia się placka filtracyjnego na powierzchni membrany.

Udział jednego z tych zjawisk w intensywności *foulingu* zależy w dużym stopniu od proporcji pomiędzy wielkością cząsteczek i średnicą porów (rys. 5.37).

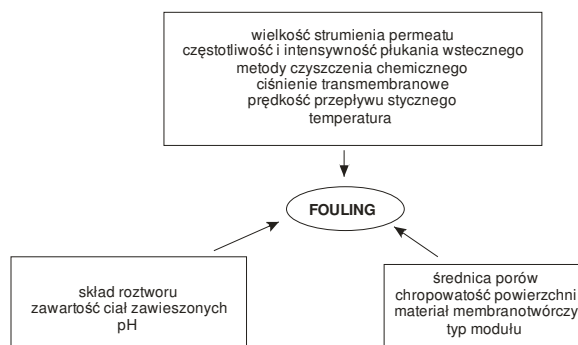


Rys. 5.37. Wpływ wielkości cząsteczek na blokowanie membrany (d – średnica cząsteczki, d_p – średnica porów) [26]

Adsorpcja związków może zachodzić na powierzchni membrany i w jej porach. Jest ona wywołana powinowactwem materiału membrany i substancji występujących w roztworze. Może ono mieć charakter powinowactwa hydrofilowo-hydrofobowego, powinowactwa związanego z polarnością cząsteczek, ładunkiem elektrycznym powierzchni membrany i substancji wielkocząsteczkowych oraz koloidalnych, siłą jonową i odczynem roztworów [29]. Szczególnie podatne na adsorpcję na polimerach hydrofobowych (polietylen, polipropylen) są cząsteczki białek. Membrany wykonane z polimerów hydrofilowych (np.: pochodne celulozy) są mniej podatne na adsorpcję i dlatego istnieje potrzeba stosowania do mikrofiltracji i ultrafiltracji membran wytwarzanych z tych polimerów.

Na intensywność blokowania membran wpływ mają (rys. 5.38):

- właściwości separowanego roztworu,
- właściwości membrany,
- warunki prowadzenia procesu.



Rys. 5.38. Czynniki odpowiedzialne za intensywność blokowania membran

Oceny intensywności blokowania membran dokonuje się m.in. poprzez określenie wartości indeksu foulingu (IF) wyznaczanego z zależności:

$$IF = J/J_0, \quad (5.13)$$

gdzie: J – strumień permeatu, J_0 – strumień wody destylowanej dla nowej membrany.

LITERATURA

- [1] Kołtuniewicz A., The history and state of art in membrane technologies. Materials of VIII Spring Membrane School: Membranes, membrane processes and their applications. Opole-Turawa 23-26.04.2006
- [2] World Membrane Separation Technologies. Industry Study with Forecasts for 2015 & 2020. Raport the Freedonia Group. Study #2755, June 2011
- [3] Du Trochet H., Nouvelles Recherches sur l'Endosmose et l'Exosmose, J-B Baillière Paris (1828)
- [4] Loeb S., The Loeb-Sourirajan Membrane: How it came about. w: Synthetic Membranes, A. Turbak, ed., ACS Symposium Series 153, Vol. I, Washington, DC (1981).
- [5] Kołtuniewicz A., Wydajność ciśnieniowych procesów membranowych w świetle teorii odnawiania powierzchni. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (1996)
- [6] Terminology for pressure driven membrane operations. The European Society of Membrane Science and Technology, June 1986, Lund University, Sweden
- [7] US membrane separation technology markets analyzed. ed. Simon Atkinson. Membrane Technology September 2002, 10–12
- [8] Cheryan M., Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. 2nd edition, CRC Press (1998)
- [9] Bahadur P., Sastry N.V., Principles of Polymer Science. Alfa Science Int. (2005)
- [10] Verweij H., Ceramic membranes: morphology and transport. Journal of Materials Science 38 (2003) 4677–4695
- [11] Gillot J., w: Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Application. Ed. R.Bhave Van Nostrand Reinhold, New York (1991)
- [12] Heijman S.G.J., Bakker S., Ceramic microfiltration as the first treatment step in surface water treatment. TECHNEAU Reports, September 2007

-
- [13] <http://memship.98866.net>
- [14] Mueller U., Witte M., Ceramic membrane applications for filter backwash water treatment. TECHNEAU Reports 2008
- [15] Goncharuk V.V., Kucheruk D.D., Balakina M.N., Dulneva T.Yu., Water treatment by baromembrane methods based on ceramic membranes. *Journal of Water Chemistry and Technology* 31(6) (2009) 396–404
- [16] Chevereau E., Zouaoui N., Limousy L., Dutournié P., Bourseau P., Surface properties of ceramic ultrafiltration TiO₂ membranes: Effect of surface equilibrium on salt retention. *Desalination* 255 (2010) 1–8
- [17] Sondhi R., Bhawe R., Jung G., Applications and benefits of ceramic membranes. *Membrane Technology*, 11 (2003) 5–8
- [18] Melin T., Rautenbach R., *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer (2003)
- [19] Meinema H.A., Dirrix R.W.J., Brinkman H.W., Terpstra R.A., Jekerle J., Kösters P.H., Ceramic membranes for gas separation – recent developments and state of the art. *Inter-ceram* 54(2) (2005) 86–91
- [20] Guizard C., Amblard P., Current status and prospects for ceramic membrane application. w: *Handbook of Membrane Separations. Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnological Applications*. ed. A.Pabby, S.Rizvi, A.M.Sastre, CRC Press (2009) 139–179
- [21] *Membrane Separation Technologies to 2012. The Freedonia Group Report. Report # FR2307, March 2008*
- [22] Kowalska I., Wykorzystanie ceramicznych membrane ultrafiltracyjnych do usuwania substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych. *Ochrona Środowiska* 33(1) (2011) 41–45
- [23] Mueller U., Witte M., Ceramic membranes – case related protocol for optimal operational conditions to treat filter backwash. TECHNEAU Report 2007
- [24] Luque S., Gómez D., Álvarez J.R., Industrial applications of porous ceramic membranes (Pressure-driven processes). w: *Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications*. Ed. R.Mallada, M.Menéndz. (2008) Elsevier
- [25] Majewska-Nowak K., Kawiecka-Skowron J., Badania przydatności membran ceramicznych do usuwania barwników organicznych z roztworów wodnych. *Ochrona Środowiska* 31(2) (2009) 55–60
- [26] Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K., *Techniki membranowe w ochronie środowiska*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice (1997)
- [27] Ceynowa J., *Membrany selektywne i procesy membranowe*. w: *Membrany teoria i praktyka*. pod red. R.Wódkiego. Wykłady monograficzne i specjalistyczne. Uniwersytet Mikołaja Kopernika. Toruń (2003)
- [28] Kabsch-Korbutowicz M., Poźniak G., Trochimczuk W., Winnicki T., Separation of humic substances by porous ion-exchange membranes from sulfonated polysulfone. *Separation Science and Technology* 29(17) (1994) 2345–2358
- [29] Mulder M., *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Acad. Pub. (1991)
- [30] Kabsch-Korbutowicz M., Ultrafiltration as a method of separation of natural organic matter from water. *Materials Science – Poland* 26(2) (2008) 459–467
- [31] Schrotter J.-C., Bozkowa-Schrotter B., Current and emerging membrane processes for water treatment. w: *Membranes for Water Treatment: volume 4*. Ed.K.-V. Peinemann, S. Pereira Nunes, Wiley-VCH (2010) 53–91

-
- [32] Adamski W., Majewska-Nowak K., Zastosowanie reaktorów wielofunkcyjnych do oczyszczania wody. *Ochrona Środowiska* 32(1) (2010) 3–8
 - [33] Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K., Membrane Separation Processes in Environmental Protection. *Environmental Quality Management*. PRINTPAP, Łódź (2011)
 - [34] Bodzek M., Konieczny K., Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody. *Projprzem-EKO*, Bydgoszcz (2005)
 - [35] Gryta M., Ciśnieniowe techniki membranowe, IX Szkoła Membranowa - Membrany i techniki membranowe w ochronie środowiska. 6-9.05.2007, Pyskowice
 - [36] Global desalination investment to double. *Water Link International*. Nr 114, 7.07. 2010
 - [37] Membrane Separation Technologies (US industry forecast for 2014 & 2019). The Freedonia Group Report n°116818. 05/2010
 - [38] Furukawa D.H., A Global Perspective of Low Pressure Membranes. NWRI Final Project Report. March 2008
 - [39] Cost of waterborne diseases. *WaterLink International Newsletter*. Nr 116, 21.07.2010
 - [40] *Water Treatment Membrane Processes*. ed. J. Mallevalle, P.E. Odendaal, M.R. Wiesner, McGraw-Hill (1996)
 - [41] Kabsch-Korbutowicz M., Urbanowska A., Przydatność membran ceramicznych do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. *Ochrona Środowiska*, 31(1) (2009) 15–19

6. Zastosowanie niskociśnieniowych procesów membranowych do usuwania z wody substancji organicznych

Początek historii zastosowania mikro- i ultrafiltracji do oczyszczania cieczy datuje się na rok 1927, gdy firma Sartorius rozpoczęła produkcję i sprzedaż nitrocelulozowych membran opracowanych w roku 1918 przez Richarda Zsigmondy'ego. Początkowo zastosowanie znajdowały głównie membrany mikrofiltracyjne, które stosowano do klarowania roztworów. Pierwszą przemysłową instalację ultrafiltracyjną, wykorzystywaną do oczyszczania roztworów po elektroforetycznym malowaniu, uruchomiono w roku 1970. W drugiej połowie lat 80. XX wieku zaczęto podejmować prace nad użyciem niskociśnieniowych procesów membranowych do oczyszczania wody.

Pierwsza instalacja ultrafiltracyjna o wydajności 160 m³/d, produkująca wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi, została uruchomiona w Amoncourt we Francji w 1988 roku [1] i od tego czasu, dzięki m.in. malejącym kosztom uzdatniania wody przy użyciu membran, corocznie oddawane są do użytku nowe instalacje [2, 3]. W roku 2000 ponad 2 mln m³/d wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi było uzdatnianych przy użyciu niskociśnieniowych procesów membranowych, tj. mikro- i ultrafiltracji, z czego ok. 74% wydajności przypadało na proces ultrafiltracji [4]. Wydajność największej ultrafiltracyjnej stacji uzdatniania wody, uruchomionej w Minneapolis w 2005 roku wynosi 265 000 m³/d [5]. Zainteresowanie niskociśnieniowymi procesami membranowymi do uzdatniania wody wzrosło szczególnie po roku 1993, gdy w Milwaukee wystąpiły masowe zachorowania spowodowane obecnością w wodzie pierwotniaka z grupy *Cryptosporidium* [6]. Okazało się wtedy, że zastosowanie membran pozwala nie tylko na usuwanie z wody substancji powodujących jej mętność, ale także innych zanieczyszczeń organicznych, w tym mikroorganizmów chorobotwórczych [7-15].

W wodach naturalnych występują bowiem różnorodne zanieczyszczenia, które muszą być usuwane, aby woda bezpiecznie mogła być spożywana przez ludzi. Oprócz mikroorganizmów lub cząstek zawieszonych, powodujących np. mętność wody, występują tam składniki rozpuszczone lub koloidalne. Możliwości separacyjne niskociśnieniowych procesów membranowych nie pozwalają jednak na usunięcie pełnego spektrum zanieczyszczeń. Stąd też często wymagane jest wstępne uzdatnianie wody przed poddaniem wody filtracji na membranie. W tabeli 6.1 zestawiono wymagane procesy wstępnego uzdatniania wody dla wybranych wskaźników zanieczyszczenia. Mikro- lub ultrafiltracja, jako procesy samodzielne, pozwalają jedynie na obniżenie mętności wody oraz usunięcie wybranych mikroorganizmów.

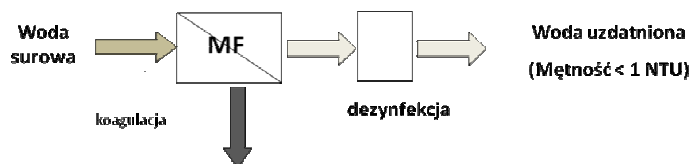
Tabela 6.1. Niezbędne procesy wstępnego oczyszczania wody przed MF i UF dla uzyskania wymaganego stopnia oczyszczenia wody

Wskaźnik		Wymagane uzdatnianie wstępne	
		MF	UF
Cząstki zawieszone/ mikroorganizmy	mętność	brak	brak
	pierwotniaki	brak	brak
	bakterie	brak	brak
	wirusy	koagulacja	brak
Substancje organiczne	OWO	koagulacja, PWA	koagulacja, PWA
	prekursory UPU	koagulacja, PWA	koagulacja, PWA
	barwa	koagulacja, PWA	koagulacja, PWA
	smak/zapach	koagulacja, PWA	koagulacja, PWA
	pestycydy	PWA	PWA
Substancje nieorga- niczne	żelazo, mangan	utlenianie	utlenianie
	arsen	koagulacja	koagulacja
	siarkowodór	utlenianie	utlenianie

6.1. Obniżanie mętności

Mętność wody spowodowana jest obecnością w niej cząstek zawieszonych, które rozpraszają i absorbują promieniowanie świetlne. Cząstki te mogą być różnej wielkości, od cząstek koloidalnych do grubych zawiesin. Większość cząstek powodujących mętność ma charakter mineralny, chociaż czasami, w przypadku zanieczyszczenia wód powierzchniowych ściekami lub na skutek porywania osadów dennych, mogą dominować substancje organiczne.

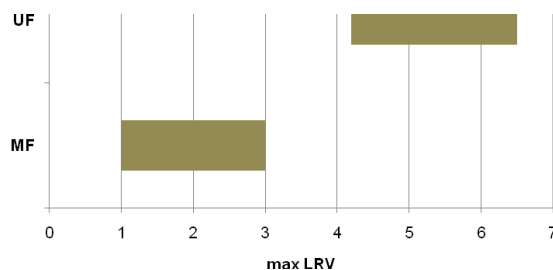
Najczęściej stosowanym procesem membranowym do obniżania mętności wody jest mikrofiltracja (rys. 6.1), której zastosowanie pozwala na uzyskanie wody o mętności poniżej 1 NTU. Według American Water Works Association (AWWA) [16] stosując membrany mikro- lub ultrafiltracyjne można zmniejszyć mętność wody do wartości poniżej 0,1 NTU, nawet gdy mętność ujmowanej wody przekracza 50 NTU. Czasami, gdy mętność wody spowodowana jest obecnością frakcji o rozdrobnieniu koloidalnym, mikrofiltracja poprzedzona jest etapem koagulacji, pozwalającym na wytworzenie większych kłaczków.



Rys. 6.1. Zmniejszanie mętności wody

6.2. Usuwanie organizmów chorobotwórczych

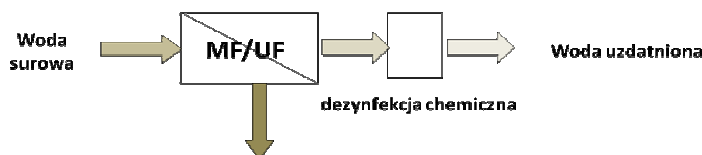
Organizmy chorobotwórcze występujące w wodach powierzchniowych muszą być bezwzględnie usuwane z wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Konwencjonalne procesy ich dezaktywacji obejmują dezynfekcję metodami chemicznymi (chlorowanie, ozonowanie) lub fizycznymi (promienie UV lub dezynfekcja termiczna). Jednakże metody te nie zawsze są skuteczne, gdyż np. pierwotniak *Cryptosporidium* jest odporny na działanie chloru. Membrany mikrofiltracyjne o średnicy porów $< 0,15 \mu\text{m}$ pozwalają na bardzo skuteczne usunięcie z wody pierwotniaków *Cryptosporidium* i *Giardia* (o wielkości $3\text{--}6 \mu\text{m}$) jak i mniejszych komórek bakterii chorobotwórczych *Salmonella*, *E. coli* lub *Legionella* ($0,3$ do $1,0 \mu\text{m}$). Membrany ultrafiltracyjne zapewniają LRV wyższe niż 6-log usunięcie bakterii i pierwotniaków [17]. Usunięcie z wody wirusów (np. polio) lub retrowirusów, o rozmiarach rzędu $25\text{--}75 \text{ nm}$, wymaga użycia membran ultrafiltracyjnych o średnicy porów ok. 6 nm . Całkowite usunięcie wirusów polio oraz ponad 6-log usunięcie wirusa MS2 możliwe jest do osiągnięcia przy użyciu membrany UF o *cut-off* 30 lub 100 kDa [18]. Poprzedzenie filtracji na membranie koagulacją przy użyciu soli Al pozwala na ponad 6,7-log usunięciem wirusa MS2. Możliwości separacyjne membran MF i UF w stosunku do wirusów przedstawiono na rysunku 6.2.



Rys. 6.2. Skuteczność usuwania wirusów w procesie mikro- i ultrafiltracji [19]

Należy pamiętać jednak o tym, że komórki mikroorganizmów mogą penetrować przez pory membrany o średnicach znacznie mniejszych niż średnica komórki. Jak pokazały badania Sosnowskiego i wsp. [20] ciśnieniowa deformacja komórki pierwotniaka *Cryptosporidium parvum* powodowała jego przenikanie przez membranę mikrofiltracyjną o porach mniejszych niż wymiar komórki.

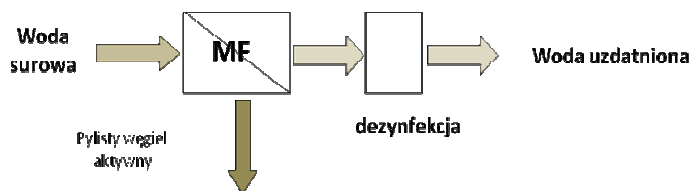
Usunięcie z uzdatnianej wody organizmów chorobotwórczych nie zabezpiecza jej jednak przed wtórnym skażeniem mikrobiologicznym, a zatem, przed podaniem wody do sieci wodociągowej, konieczna jest końcowa chemiczna dezynfekcja wody (rys. 6.3).



Rys. 6.3. Usuwanie organizmów chorobotwórczych

6.3. Usuwanie fitoplanktonu

Fitoplankton to organizmy roślinne (sinice, zielenice, okrzemki), które biernie unoszą się w wodzie, nie posiadając zdolności ruchu lub tylko w znacznie ograniczonym zakresie. Powodują one zwiększoną mętność wody oraz specyficzną niebiesko-zieloną barwę. Ponadto sinice obecne w wodzie mogą produkować tzw. toksyny sinicowe, o bardzo niekorzystnym wpływie na organizmy żywe, w tym człowieka. Stąd też istnieje konieczność eliminacji tej grupy zanieczyszczeń zarówno z wody przeznaczonej do picia jak i np. wody w kąpieliskach. Do tego celu zastosowanie znajduje proces mikrofiltracji (rys. 6.4), który pozwala na skuteczne usunięcie tej grupy zanieczyszczeń z wody. Łączony on jest często z adsorpcją na pylistym węglu aktywnym, która umożliwia usuwanie ewentualnych produktów metabolizmu fitoplanktonu (np. toksyn sinicowych).



Rys. 6.4. Usuwanie fitoplanktonu

6.4. Usuwanie środków ochrony roślin

Środki ochrony roślin (pestycydy, herbicydy, insektycydy) dostają się do wód powierzchniowych przede wszystkim wraz z wodami spływów powierzchniowych. Są to związki o małych masach cząsteczkowych i stąd ich skuteczną eliminację z wody (ponad 90%) uzyskuje się przede wszystkim w wypadku zastosowania membran nanofiltracyjnych.

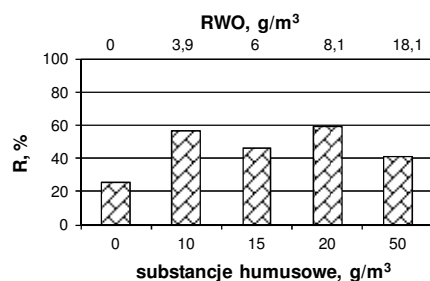
W badaniach nad oceną skuteczności usuwania atrazyny, selektywnego herbicydu stosowanego w uprawach kukurydzy, prosa, trzciny cukrowej oraz jako nieselektywnego herbicydu używanego do zwalczania roślin wzdłuż torów kolejowych, wykazano [21], że skuteczność jej eliminacji zależy od rodzaju użytej membrany oraz stężenia herbicydu w roztworze (tabela 6.2). Spośród dwu testowanych membran wyższy stopień usunięcia herbicydu uzyskano, gdy filtracja prowadzona była na bardziej zwartej membranie ultrafiltracyjnej typu SPSB/50, której promień porów wynosił 13 nm. Dodatkowo silniejsza hydrofilowość tej membrany oraz słab-

szy ładunek powierzchniowy pozwalały na uzyskanie nieznacznie większego współczynnika retencji. Zauważono także spadek wartości współczynnika retencji pestycydu, wraz ze wzrostem jego stężenia w strumieniu zasilającym. Atrazyna, będąc związkiem umiarkowanie hydrofilowym, może przez sorpcję na powierzchni membran, powodować ich hydrofilizację, czego efektem może być ułatwiony transport konwekcyjny substancji organicznej.

Tabela 6.2. Skuteczność usuwania atrazyny z roztworu wodnego (pH=7) [21]

Stężenie atrazyny, mg/m ³	Współczynnik retencji atrazyny, %	
	Membrana SPS 20	Membrana SPSB/50
50	78,0	86,0
200	26,2	45,1
500	18,7	31,2

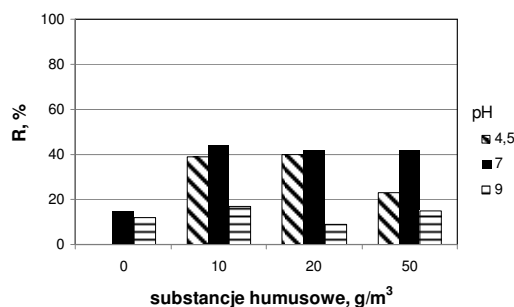
Na zwartych membranach ultrafiltracyjnych możliwe jest także skuteczne usuwanie pestycydów z wody, w wypadku ich współwystępowania z naturalnymi substancjami organicznymi lub zastosowania czynników kompleksujących, np. polielektrolitów. Zaobserwowano, że obecność w oczyszczanym roztworze kwasów humusowych pozwala na wzrost skuteczności usuwania herbicydu na membranie ultrafiltracyjnej o *cut-off* 1 kDa (rys. 6.5).



Rys. 6.5. Wpływ obecności substancji humusowych na współczynnik retencji atrazyny (membrana DSGE *cut-off* 1 kDa, początkowe stężenie atrazyny 1 mg/dm³, pH=7) [22]

Również odczyn separowanego roztworu ma istotny wpływ na skuteczność usuwania atrazyny w obecności substancji humusowych (rys. 6.6). Najwyższą skuteczność separacji atrazyny osiągnęto bowiem dla roztworów o pH=7, podczas gdy w środowisku kwasowym lub zasadowym efektywność procesu maleje. Wynika to z faktu, iż najsilniejsze oddziaływania pomiędzy cząsteczkami pestycydów i substancji humusowych występują w środowisku obojętnym [23]. W środowisku obojętnym, w wyniku występowania wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczką atrazyny i grupami karboksylowymi substancji humusowych, dochodzić może do powstawania kompleksu atrazyny i substancji humusowych o ładunku ujemnym. Wzajemne elektrostatyczne oddziaływania pomiędzy ładunkiem powierzchniowym

membran (np. PS) i ujemnie naładowanym kompleksem zwiększa tym samym skuteczność separacji atrazyny. W roztworze o pH=9 substancje humusowe występują głównie w postaci zdysocjowanej, ze względu na uwolnienie jonów H^+ z grup $-COOH$ i $-OH$, w wyniku ich dysocjacji. W tych warunkach dominują niezdisocjowane formy atrazyny, co utrudnia powstawanie wiązań wodorowych pomiędzy atrazyną a substancjami humusowymi. Proces kompleksowania nie zachodzi wówczas równie intensywnie, jak przy pH=7, czego efektem jest obserwowana, w większości przypadków, najmniejsza skuteczność usuwania atrazyny.

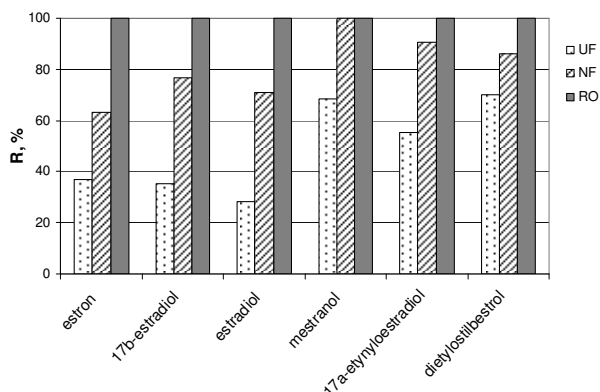


Rys. 6.6. Wpływ odczynu wody oraz stężenia kwasów humusowych na skuteczność usuwania atrazyny na membranie z polisulfonu o *cut-off* 1 kDa (początkowe stężenie atrazyny 1 mg/dm³) [24]

Zdecydowanie lepszy efekt eliminacji środków ochrony roślin uzyskuje się także w wypadku zastosowania zintegrowanych procesów membranowych, w których niskociśnieniowe procesy (MF lub UF) poprzedzone są adsorpcją na pylistym lub granulowanym węglu aktywnym.

6.5. Usuwanie hormonów płciowych i substancji endokrynnie czynnych

Coraz częściej w wodach powierzchniowych stwierdza się występowanie związków chemicznych wpływających na gospodarkę hormonalną organizmów żywych. Do tej grupy zanieczyszczeń zaliczane są m.in. naturalne i syntetyczne hormony płciowe, których eliminacja z wody możliwa jest przy użyciu procesów membranowych [25, 26]. Ze względu na stosunkowo małe masy cząsteczkowe tych związków wymagane jest użycie zwartych membran ultrafiltracyjnych lub nanofiltryacyjnych, a o efekcie separacji decydują m.in. właściwości poszczególnych hormonów (np. ich hydrofobowość i masa cząsteczkowa). Ponad 90% usunięcie większości hormonów płciowych z wody możliwe jest przy zastosowaniu układów zintegrowanych łączących koagulację z nanofiltryacją, zaś ich całkowitą eliminację zapewnia zastosowanie odwróconej osmozy lub układu adsorpcja na węglu aktywnym/nanofiltryacja. Na rysunku 6.7 porównano skuteczność usuwania z wody wybranych substancji endokrynnie czynnych w różnych procesach membranowych.

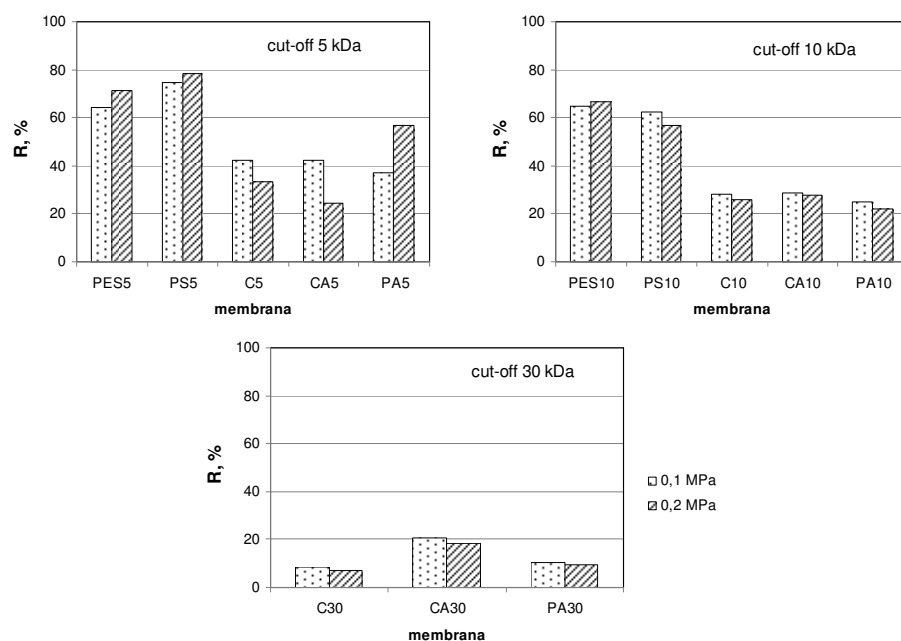


Rys. 6.7. Skuteczność usuwania substancji endokrynnie czynnych w ciśnieniowych procesach separacji membranowej (na podstawie [25])

6.6. Usuwanie substancji powierzchniowo czynnych

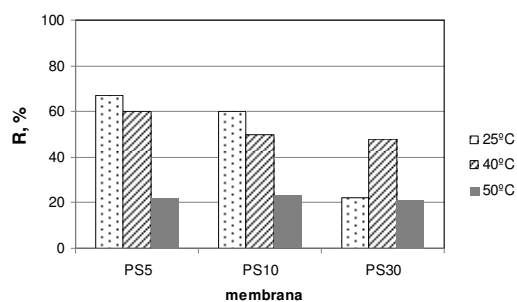
W wodach powierzchniowych stwierdza się często obecność znacznych ilości substancji powierzchniowo czynnych (SPC), co wynika z ich powszechnego zastosowania niemal we wszystkich dziedzinach przemysłu, m.in. w przemyśle włókienniczym, skórzanym, futrzarskim, górniczym (w procesach flotacji i odpylania), naftowym, metalurgicznym (wytworzenie emulsji), gumowym, tworzyw sztucznych i żywic syntetycznych, farb, lakierów, w budownictwie, przemyśle spożywczym, ochronie roślin, rolnictwie i zootechnice. Najwięcej SPC w postaci syntetycznych środków piorących zużywają pralnie i gospodarstwa domowe. Wobec bardzo niekorzystnego wpływu tych związków na jakość wody (powodowanie pienienia, zmniejszanie dyfuzji tlenu do wody, zwiększanie rozpuszczalności wielu związków hydrofobowych) muszą być one usuwane, przede wszystkim z podstawowego źródła, czyli ze ścieków. Najczęściej do tego celu wykorzystywana jest metoda wypieniania, ale zastosowanie znajdują także koagulacja, sorpcja, utlenianie lub metody biologiczne. Coraz częściej stosuje się także procesy membranowe – ultrafiltrację i nanofiltrację.

Na skuteczność separacji SPC w procesie ultrafiltracji znacząco wpływają właściwości membran. Analizując wpływ granicznej masy molowej membran oraz ich hydrofilowości na skuteczność usuwania anionowej substancji powierzchniowo czynnej - dodecylosiarczanu sodu (SDS) z roztworu wodnego można stwierdzić, iż zdecydowanie lepszy efekt separacji uzyskuje się stosując membrany bardziej zwarte i wytworzone z materiału silniej hydrofobowego (rys. 6.8).



Rys. 6.8. Wpływ właściwości membrany ultrafiltracyjnej na współczynnik retencji SDS (początkowe stężenie SDS 100 g/m^3 , 25°C) [27]

Zaobserwowano także, że bardzo istotnym czynnikiem decydującym o separacji SDS na membranie ultrafiltracyjnej jest temperatura oczyszczanego roztworu. Jak pokazano na rysunku 6.9 wzrost temperatury powoduje spadek wartości współczynnika retencji SPC.

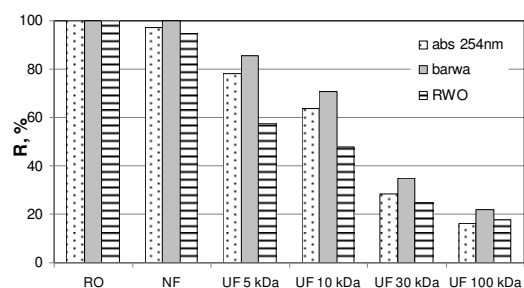


Rys. 6.9. Wpływ temperatury roztworu na wartość współczynnika retencji SDS (początkowe stężenie SDS 100 g/m^3 , $\Delta p = 0,2 \text{ MPa}$, $\text{pH} = 7,0$) [28]

6.7. Usuwanie naturalnych substancji organicznych

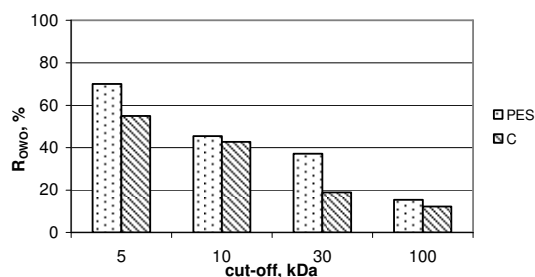
6.7.1. Skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych

Skoro naturalne substancje organiczne stanowią mieszaninę związków o różnych właściwościach chemicznych i szerokim przedziale wielkości (od ok. 1 nm do ok. 0,45 μm), skuteczność usuwania tej grupy związków zależy znacząco od właściwości użytych membran (rys. 6.10) i jedynie zastosowanie procesu nanofiltracji lub odwróconej osmozy gwarantuje całkowite usunięcie NOM z wody. Jednym z podstawowych ograniczeń w stosowaniu ultrafiltracji do oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, jest niewystarczająca efektywność usuwania NOM i prekursorów THM [15, 29, 30].



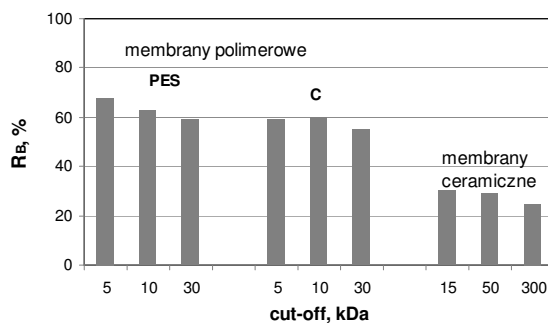
Rys. 6.10. Skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych w ciśnieniowych procesach membranowych [31]

Dodatkowo (rys. 6.11) użycie membran wytworzonych z materiałów o silniejszych właściwościach hydrofobowych gwarantuje wyższy stopień eliminacji zanieczyszczeń organicznych.



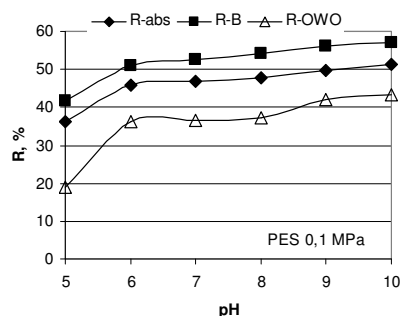
Rys. 6.11. Porównanie skuteczności usuwania NOM na membranach wytworzonych z polimerów hydrofilowych (C) i hydrofobowych (PES) ($\Delta p=0,1$ MPa) [32]

Badania nad porównaniem skuteczności separacji NOM na membranach polimerowych i ceramicznych pokazały (rys. 6.12), że dla membran o porównywalnej wielkości porów, skuteczność usuwania makrocząsteczek organicznych na membranach polimerowych była większa niż stwierdzana w przypadku użycia membran nieorganicznych. Przykładowo dla wody z Odry, współczynnik retencji barwy dla membrany 30 kDa wykonanej z polieterosulfonu wynosił 59,1%, dla membrany z regenerowanej celulozy - 53,6 %, zaś dla membrany ceramicznej o *cut-off* 50 kDa jedynie 32,5% [33]. Może to być m.in. efektem, obserwowanego przez innych badaczy, szerszego rozkładu wielkości porów membran nieorganicznych.



Rys. 6.12. Porównanie skuteczności zmniejszenia intensywności barwy podczas filtracji wody z Odry na membranach ceramicznych i polimerowych ($\Delta p=0,2$ MPa) [33]

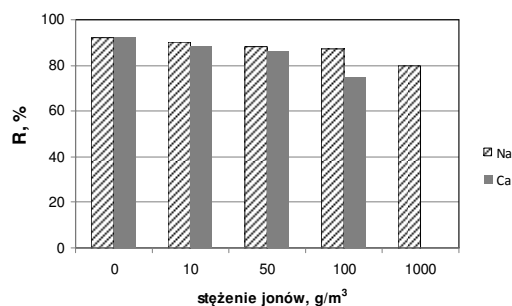
Bardzo istotnym czynnikiem wpływającym zarówno na właściwości membrany, jak i makrocząsteczek organicznych, jest skład oczyszczanego roztworu, w tym odczyn oraz jego siła jonowa, wynikająca z zawartości soli nieorganicznych. Wzrost odczynu wody powoduje poprawę skuteczności separacji substancji organicznych (rys. 6.13). W środowisku kwasowym makrocząsteczki organiczne mają mały wymiar przestrzenny i mogą łatwo penetrować przez membrany. Wraz ze wzrostem wartości pH roztworu, w wyniku dysocjacji kolejno grup karboksylowych, a później fenolowych substancji humusowych, ich struktura przestrzenna staje się bardziej rozbudowana, czego efektem jest lepsza separacja na membranach. Także oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy makroanionem organicznym a membraną odgrywają istotną rolę podczas separacji membranowej. Membrany z polieterosulfonu posiadają ujemny ładunek przy $pH > 2,4$, a jego wartość rośnie wraz ze wzrostem pH [34]. Ponadto Nyström i Jarvinen [35] stwierdzili, że aniony (np. $-OH$) mogą być preferencyjnie adsorbowane na powierzchni membran, nadając im ujemny ładunek powierzchniowy. Wynika to z tego, iż aniony będąc mniej zhydrytowane niż kationy, mogą bardziej zbliżyć się do powierzchni membran. Z tego też względu, wraz ze wzrostem wartości pH roztworu, rośnie siła oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy makroanionami organicznymi a membraną. Wzrost retencji NOM może być także efektem zmniejszenia się porów membrany na skutek adsorpcji anionów $-OH$ na powierzchni i w porach membrany.



Rys. 6.13. Wpływ odczynu roztworu na skuteczność eliminacji naturalnych substancji organicznych z wody (*cut-off* 30 kDa) [36]

Największe wartości współczynnika retencji uzyskiwano w wypadku intensywności barwy, zaś najmniejsze dla stężenia ogólnego węgla organicznego. Efekt ten wynika z tego, iż barwa wody związana jest z obecnością wielkocząsteczkowych, hydrofobowych frakcji NOM, które skutecznie eliminowane są przez membrany. Mniejsze wartości, w porównaniu z uzyskanymi dla barwy, współczynników retencji absorpcji UV_{245} , wynikają z faktu, iż pomiar absorpcji przy długości fali 254 nm pozwala na oznaczenie zawartości frakcji NOM zawierających w swojej strukturze pierścienie aromatyczne. Często masy cząsteczkowe tych frakcji są stosunkowo małe i stąd ich mniejsza retencja na membranach. Pomiar zawartości ogólnego węgla organicznego pozwala najlepiej scharakteryzować ilość wszystkich substancji organicznych w wodzie. Parametr ten uwzględnia także zawartość substancji małowcząsteczkowych, pozbawionych w swojej strukturze wiązań podwójnych lub pierścieni aromatycznych (rozdział 2.2).

Obecność soli nieorganicznych w oczyszczanych roztworach substancji humusowych powoduje istotny spadek skuteczności separacji substancji organicznych. Współczynniki retencji makrocząsteczek maleją wraz ze wzrostem stężenia kationów nieorganicznych. Jak pokazano na rysunku 6.14 efekt ten jest nieznaczny przy stężeniach jonów Na^+ do 100 g/m^3 i Ca^{2+} do 50 g/m^3 , gdzie współczynniki retencji substancji humusowych malały o ok. 2–3 % dla jonów sodowych i 5–8 % dla jonów wapniowych. Wzrost stężenia jonów Na^+ do 1000 g/m^3 powoduje, że wartość współczynnika retencji substancji humusowych spada do ok. 85% (przy $R=94\%$, gdy w roztworze nie występowały kationy nieorganiczne). Podobną tendencję obserwuje się przy stężeniu jonów Ca^{2+} 100 g/m^3 (odpowiednio 80,7% i 94,1%). Kationy nieorganiczne, neutralizując ładunek membran i substancji organicznych sprawiają, że brak jest oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy tymi elementami. W konsekwencji o efekcie separacji decyduje mechanizm sita molekularnego, co wobec „skurczonej” struktury makrocząsteczek, powoduje ich łatwiejszą penetrację przez membrany. Rezultatem tego jest malejąca retencja substancji organicznych oraz spadek przepuszczalności membran w wyniku zatykania porów membrany przez cząsteczki NOM [37].



Rys. 6.14. Wpływ obecności jonów sodu i wapnia na skuteczność separacji substancji humusowych (membrana PS *cut-off* 10 kDa, $\Delta p=0,1$ MPa) [37]

6.7.2. Blokowanie membran przez naturalne substancje organiczne

Prace prowadzone przez wielu badaczy wykazały, że NOM, będące mieszaniną substancji humusowych i niehumusowych, są dominującym czynnikiem powodującym blokowanie membran, a w efekcie spadek wydajności hydraulicznej instalacji. Intensywność blokowania membran zależy może zarówno od ich właściwości fizyczno-chemicznych, jak i właściwości oczyszczanej wody. Na szczególną uwagę zasługują: charakterystyka materiału użytego do wytwarzania membran (hydrofilowość/hydrofobowość, ładunek powierzchniowy) i graniczna masa molowa membran, a także właściwości NOM (hydrofilowość/hydrofobowość, ładunek elektryczny, masa cząsteczkowa), odczyn i siła jonowa roztworu (w tym zawartość niektórych jonów).

Pomimo tego, iż w ostatnim okresie wiele prac poświęcono analizie blokowania membran przez NOM, ciągle jeszcze przebieg tego mechanizmu nie został w pełni wyjaśniony, a prezentowane teorie bywają sprzeczne [38–49]. Gdy jedni badacze uważają, że frakcja cząsteczkowa NOM odpowiedzialna jest za blokowanie membran, inni wskazują jedynie na oddziaływania hydrofilowo/hydrofobowe (niezależnie od wielkości cząsteczek) jako najistotniejsze dla intensywności tego mechanizmu. Sugeruje się także, że właściwości chemiczne oczyszczanej wody, na przykład zawartość soli wapnia, jej odczyn oraz właściwości polimeru użytego do formowania membrany, mogą decydować o intensywności *foulingu*. Stwierdzono również, że wstępne oczyszczanie wody, na przykład koagulacja lub adsorpcja na węglu aktywnym, może w pewnych warunkach zmniejszać lub zwiększać intensywność blokowania.

Nie jest do końca wyjaśnione, która z frakcji NOM odpowiedzialna jest za nieodwracalny *fouling* membran. Pewnym zaskoczeniem są doniesienia [38, 39], wskazujące, że to frakcja hydrofilowa decyduje o nieodwracalnym blokowaniu membran, gdy tymczasem inni [40–42], uważają, że jest za to odpowiedzialna frakcja hydrofobowa NOM.

Fan i in. [39] stwierdzili, że potencjał blokowania membran przez frakcje NOM jest następujący: frakcja obojętna hydrofilowa > kwasy hydrofobowe > kwasy transfilowe > frakcja hydrofilowa obdarzona ładunkiem elektrycznym. Jednocześnie wykazali, że decydujący wpływ na blokowanie membran ma frakcja o małej aromatyczności (małych wartościach absorbancji właściwej SUVA). Inni badacze [43], prowadząc badania długookresowe, wykazali, że frakcja polisacharydów (substancji alifatycznych o małej wartości SUVA, obojętnych elektrycznie) jest głównym czynnikiem odpowiedzialnym za nieodwracalny *fouling* membran. Podobne wnioski wynikają z badań Lee i in. [44], w wyniku których stwierdzono, że hydrofilowa frakcja NOM, zawierająca niehumusowe substancje o wielkości koloidalnej i makrocząsteczkowej, w istotnym stopniu warunkuje blokowanie membran oraz, że intensywność blokowania membran związana jest nie tyle z ich właściwościami hydrofilowo/hydrofobowymi, ile z chropowatością membran. Autorzy ci zaobserwowali także, iż *fouling* membran ultrafiltracyjnych związany jest z pokrywaniem powierzchni przez plasek filtracyjny lub warstwę żelową, podczas gdy w wypadku membran mikrofiltracyjnych, zjawisko to było efektem blokowania porów.

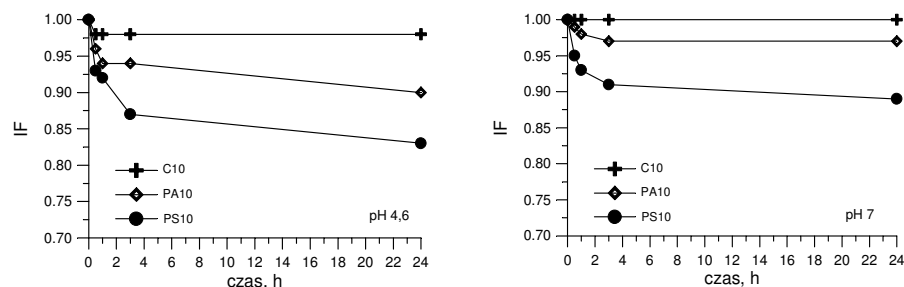
Biorąc pod uwagę masę cząsteczkową substancji organicznych, uważa się na ogół [45, 46], że frakcje NOM o dużych masach cząsteczkowych powodują intensywniejsze blokowanie membran UF, choć niektórzy badacze [47–49] dowodzą, że to głównie małowartościowe frakcje NOM (MW < 3 kDa) powodują spadek przepuszczalności membran.

Odczyn oczyszczanej wody wpływa istotnie zarówno na właściwości NOM, jak i ładunek używanych membran. Ładunek naturalnych substancji organicznych, związany jest z obecnością w ich strukturze grup karboksylowych i fenolowych, które ulegają protonacji w zakresie małych wartości pH, oraz deprotonacji wraz ze wzrostem odczynu.

Także zmiana ładunku powierzchniowego membran związana jest z jonizacją grup funkcyjnych membran. W pracach [50–53] stwierdzono, że wraz ze wzrostem wartości pH, następuje wzrost ujemnego ładunku powierzchniowego membran wytwarzanych z różnych polimerów. Zjawisko to zauważono także w wypadku membran z octanu celulozy [54], które choć same są obojętne elektrycznie, to dzięki adsorpcji na swojej powierzchni anionów z roztworu, przyjmują ładunek ujemny. Rosnące, wraz ze wzrostem odczynu oczyszczanego roztworu, oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy membraną i NOM, zmniejszają intensywność zjawiska adsorpcji substancji organicznych na powierzchni membran, co powoduje ograniczenie *foulingu* membran i może także przyczyniać się do poprawy efektu separacji. Teixeira i in. [55] wykazali, że adsorpcja anionów w porach membrany powoduje także zmniejszenie średnicy porów membran, czego efektem jest malejący strumień permeatu i wzrost współczynnika retencji NOM.

Porównanie intensywności blokowania membran ultrafiltracyjnych wykonanych z różnych polimerów w warunkach zmiennego odczynu roztworu (rys. 6.15) [56] pozwala stwierdzić, że przy pH=4,6 *fouling* był najsłabszy w wypadku membrany z regenerowanej celulozy, posiadającej najsilniejsze właściwości hydrofilo-

we. Potwierdza to informacje prezentowane przez innych autorów [40, 57], że zastosowanie membran silnie hydrofilowych pozwala na ograniczenie akumulacji materiału na granicy roztwór-membrana i wydłuża cykl pracy membrany. W wypadku materiałów silnie hydrofobowych (polisulfon i poliamid), spadek przepuszczalności membran jest większy i wartość indeksu *foulingu* po 24 godzinach sorpcji wynosi odpowiednio 0,83 i 0,9. Wzrost odczynu roztworu do pH=7 powoduje, dla wszystkich testowanych membran, ograniczenie intensywności blokowania. Dla membrany z regenerowanej celulozy wartość IF po 24 godzinach sorpcji wynosi 1, podczas gdy dla membran z poliamidu IF=0,97, a dla najsilniej hydrofobowej membrany z polisulfonu IF=0,89. Jednocześnie największą intensywność blokowania membran obserwuje się w pierwszych 3 godzinach prowadzenia procesu sorpcji, a po tym czasie następuje stabilizacja przepuszczalności membran i indeks *foulingu* utrzymuje się na prawie stałym poziomie. Może to świadczyć o tym, że w ciągu pierwszych 3 godzin następuje obsadzenie wszystkich miejsc aktywnych na powierzchni membrany, co wyczerpuje jej pojemność sorpcyjną. Wyniki te potwierdzają badania prowadzone przez Howella [58], który stwierdził, że zjawisko adsorpcji jest najintensywniejsze w początkowym okresie prowadzenia ultrafiltracji (od 1 do 15 min od rozpoczęcia procesu).



Rys. 6.15. Wpływ typu membrany oraz odczynu roztworu na intensywność blokowania membran przez naturalne substancje organiczne [56]

Obserwowane ograniczenie blokowania membran wraz ze wzrostem odczynu jest rezultatem wielu czynników. W środowisku o pH=4,6 rozpoczyna się dopiero dysocjacja grup $-COOH$ kwasów humusowych, zatem ich ładunek powierzchniowy jest bardzo słaby i oddziaływania elektrostatyczne są ograniczone. W środowisku kwasowym cząsteczki NOM są słabiej rozpuszczalne i stąd wynika ich tendencja do silnej sorpcji na materiałach hydrofobowych. Ponadto, jak wykazali Jucker i Clark [40], substancje humusowe są bardziej hydrofobowe przy małych wartościach pH, a zatem bardziej podatne na sorpcję na membranach, szczególnie silnie hydrofobowych. Wzrost odczynu do pH=7 powoduje, na skutek dysocjacji grup $-COOH$ i $-OH$ kwasów humusowych, wzrost wartości ich ujemnego ładunku powierzchniowego. Jednocześnie w tych warunkach rozpoczyna się dysocjacja grup karboksylowych membran poliamidowych [59], a zatem membrany te, podobnie jak wykonane z polisulfonu, mają ładunek ujemny. Efektem dysocjacji grup funkcyjnych

membrany i cząsteczek kwasów humusowych jest intensyfikacja oddziaływań elektrostatycznych i zmniejszanie się blokowania membran.

Równie istotnym czynnikiem wpływającym na właściwości separacyjne i transportowe membran jest zawartość soli mineralnych i związana z tym siła jonowa roztworu. Przez ekranowanie ładunków, tworzenie par jonów i tworzenie kompleksów, jony nieorganiczne wpływają na rozpuszczalność, konfigurację przestrzenną i potencjał blokowania NOM. Wzrost siły jonowej roztworu, przez kompresję podwójnej warstwy elektrycznej, może wpływać zarówno na zmianę właściwości cząstek NOM, jak też membrany, czego efektem jest łatwiejsza sorpcja zanieczyszczeń na powierzchni membrany powodująca zmniejszenie jej przepuszczalności [40, 46, 60–63]. Wzrost stężenia soli w roztworze zmniejsza grubość warstwy hydratacyjnej wokół cząstek NOM, co powoduje, iż przyjmują one bardziej zwartą formę przestrzenną i mogą łatwo zatykać pory membrany [64–67].

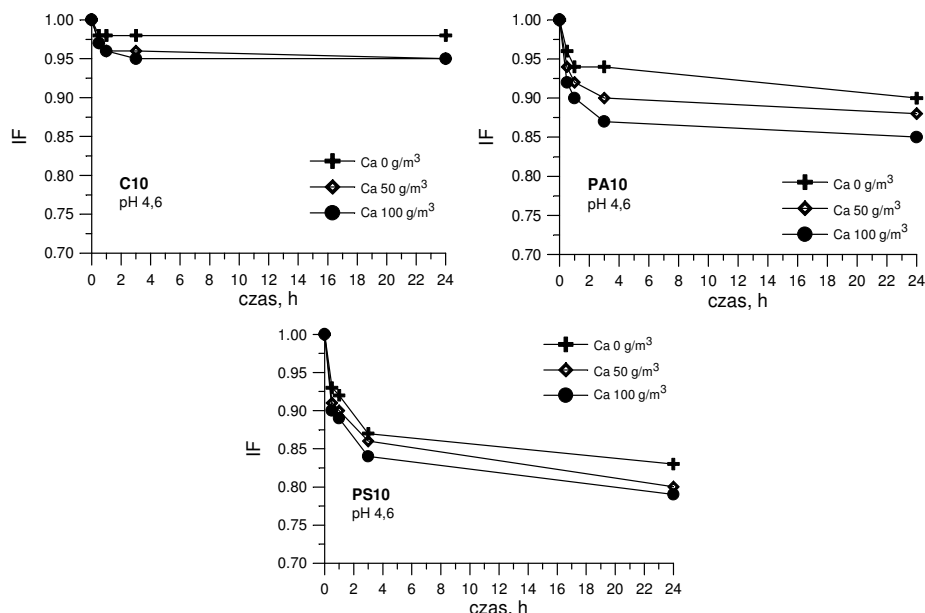
Spśród wielu jonów, szczególną rolę w blokowaniu membran odgrywają kationy wapnia występujące powszechnie w wodach naturalnych. Jony te mogą powodować:

- kompresję podwójnej warstwy elektrycznej, co ułatwia przybliżanie się makrocząsteczek do powierzchni membran,
- wiązanie chemiczne z ujemnie naładowanymi cząsteczkami NOM, czego efektem jest wzrost hydrofobowości makrocząsteczek i spadek ich rozpuszczalności,
- tworzenie mostków pomiędzy zdysocjowanymi NOM, w wyniku czego powstają duże, słabiej rozpuszczalne aglomeraty,
- tworzenie mostków pomiędzy NOM i ujemnie naładowaną powierzchnią membrany,
- powstawanie bardziej zwartego placka filtracyjnego na powierzchni membrany, na skutek zmniejszenia oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy grupami funkcyjnymi i NOM.

Analiza intensywności blokowania membran ultrafiltracyjnych wykonanych z polimerów o różnym stopniu hydrofilowości (rys. 6.16) [68] pozwala stwierdzić, że obecność jonów Ca^{2+} ma istotny wpływ na przebieg tego zjawiska. *Fouling* jest najsłabszy dla silnie hydrofilowej membrany z regenerowanej celulozy; największy zaś dla membrany z polisulfonu. Po 24 godzinach kontaktu roztworu z membraną przy $\text{pH}=4,6$ i stężeniu jonów Ca^{2+} 100 g/m^3 indeks *foulingu* dla membrany C wynosił 0,95, podczas gdy dla membrany PS – 0,79. Wzrost stężenia jonów Ca^{2+} w roztworze powoduje wzrost jego siły jonowej, a to ma istotny wpływ na właściwości sferyczne substancji humusowych. W roztworze o dużej sile jonowej cząsteczki kwasów humusowych mają tendencję do kurczenia się, a to sprzyja ich osadzaniu się na powierzchni membran. Obecność jonów Ca^{2+} powoduje także wzrost właściwości hydrofobowych substancji humusowych, czego efektem jest wzrost intensywności blokowania, szczególnie duży w wypadku membran silniej hydrofobowych (PS i PA). Jak wspomniano wcześniej wzrost odczynu roztworu przyczynia

się do wzrostu ładunku powierzchniowego cząsteczek kwasów humusowych, jest on jednak neutralizowany przez obecne w roztworze jony wapniowe.

Zander i Curry [67] stwierdzili, że obecność kationów dwuwartościowych w oczyszczanej wodzie powoduje pogorszenie właściwości separacyjnych i transportowych membran, a intensywność tego zjawiska w wypadku kationów jednowartościowych jest zdecydowanie mniejsza.



Rys. 6.16. Wpływ obecności jonów wapnia na intensywność blokowania przez substancje humusowe membran ultrafiltracyjnych wykonanych z różnych polimerów [68]

Choe i in. [69] analizując szczegółowo wpływ odczynu roztworu i stężenia jonów miedzi na intensywność blokowania membran przez cząsteczki kwasu poliakrylowego, zaobserwowali intensyfikację *foulingu* membran ze wzrostem stężenia jonów metalu w roztworze, co tłumaczy powstawaniem kompleksów metalu z cząsteczką polielektrolitu. Powstałe kompleksy zmieniają stan jonizacji cząsteczki lub jej konfigurację oraz powodują spadek rozpuszczalności makrocząsteczek w roztworach. W wypadku gdy w roztworze nie występują jony miedzi, o kształcie łańcucha polielektrolitu decyduje stężenie jonów H^+ . Przy niskim stężeniu jonów H^+ (wysokie pH) spolaryzowane grupy karboksylowe oddziałują na siebie, powodując maksymalne rozciągnięcie łańcucha polielektrolitu i jego usztywnienie. Przy wysokim stężeniu jonów H^+ (niskie pH) prawie wszystkie grupy karboksylowe są obsadzone przez ten jon, a cząsteczka polielektrolitu jest elektrycznie obojętna. W tych warunkach łańcuch polimeru jest bardziej giętki i może łatwo penetrować w pory membrany. Jeżeli w roztworze występują jony miedzi (lub inne kationy), wówczas kwas poliakrylowy tworzy kompleksy z tymi jonami, co powoduje spadek

ich rozpuszczalności i prowadzi do wytrącania osadów. Przy niskim odczynie łańcuchy polielektrolitu są słabo zjonizowane i ulegają splątaniu. Powstały osad ma charakter amfoteryczny, zbliżony do fazy żelowej, i dzięki temu może łatwo penetrować w pory membrany powodując jej silne blokowanie. Częstki osadu powstałe przy wysokim odczynie, kiedy kompleksowaniu ulegają sztywne łańcuchy polielektrolitu, mają strukturę zbliżoną do krystalicznej i nie penetrują w głąb membrany. Zbliżone rezultaty uzyskano w badaniach nad wpływem soli oraz odczynu środowiska na efektywność ultrafiltracji roztworów zawierających BSA [70].

LITERATURA

- [1] Doyen J.-J., Dumont C., Capon B., Mouchet P., Clarification de l'eau par membranes d'ultrafiltration: bilan d'une première année d'industrialisation. *L'Eau, L'industrie, Les Nuisances* 155 (1992) 44–47
- [2] Doyen W., Latest developments in ultrafiltration for large scale drinking water applications. *Desalination* 113(2–3) (1997) 165–177
- [3] Freeman S., From zero to sixty in only seven years: the rapid increase in MF/UF membrane surface water treatment. w: *Proc. of the 2001 AWWA Membrane Technology Conference* (2001) Denver Co
- [4] Laîné J.-M., Vial D., Moulart P., Status after 10 years of operation – overview of UF technology today. *Desalination* 131 (2000) 17–25
- [5] Pressdee J., Rezania Sh., Hill Ch., Minneapolis Water Works' ultrafiltration plant gets off a big start. *Journal AWWA* 97(12) (2005) 56–63
- [6] Craun G.F., Hubbs S.A., Frost F., Calderon R.L., Via S.H., Waterborne outbreaks of Cryptosporidiosis. *Journal AWWA* 90(9) (1998) 81–91
- [7] Bodzek M., Konieczny K., Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody. *Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO* (2005) Bydgoszcz
- [8] Karimi A.A., Adham S., Tu S.-C., Evaluation of membrane filtration for Los Angeles' open distribution reservoirs. *Journal AWWA* 94(12) (2002) 120–128
- [9] Glucina K., Alvarez A., Laîné J.-M., Assessment of an integrated membrane system for surface water treatment. *Desalination* 132(1–3) (2000) 73–82
- [10] Hagen K., Removal of particles, bacteria and parasites with ultrafiltration for drinking water treatment. *Desalination* 119(1–3) (1998) 85–91
- [11] Hofman J.A.M.H., Beumer M.M., Baars E.T., van der Hoek J.P., Koppers H.M.M., Enhanced surface water treatment by ultrafiltration. *Desalination* 119(1–3) (1998) 113–125
- [12] Hirata T., Hashimoto A., Experimental assessment of the efficacy of microfiltration and ultrafiltration for Cryptosporidium removal. *Water Science and Technology* 38(12) (1998) 103–107
- [13] Lipp P., Baldauf R., Schick R., Elsenhans K., Stabel H.-H., Integration of ultrafiltration to conventional drinking water treatment for a better particle removal - efficiency and costs? *Desalination* 119(1–3) (1998) 133–142
- [14] Botes, J.P.; Jacobs, E.P.; Bradshaw, S.M., Long-term evaluation of a UF pilot plant for potable water production. *Desalination* 115(3) (1998) 229–238
- [15] Laîné J.-M., Clark M.M., Mallevalle J., Ultrafiltration of lake water: Effect of pre-treatment on the partitioning of organics, THMFP, and flux. *Journal AWWA* 82 (1990) 82–87

- [16] Microfiltration and Ultrafiltration Membranes for Drinking Water. 1st edition. American Water Works Association (2005) Denver
- [17] Arkhangelsky E., Gitis V., Effect of transmembrane pressure on rejection of viruses by ultrafiltration membranes. *Separation and Purification Technology* 62 (2008) 619–628
- [18] Fiksdal L., Leiknes T., The effect of coagulation with MF/UF membrane filtration for the removal of virus in drinking water. *Journal of Membrane Science* 279 (2006) 364–371
- [19] Low-Pressure Membrane Filtration for Pathogen Removal: Application, Implementation, and Regulatory Issues. EPA 815-C-01-001, April 2001
- [20] Sosnowski T., Suchecka T., Piątkiewicz W., Penetracja komórki przez membranę mikrofiltracyjną. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 22 (2004) 359–367
- [21] Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K., Usuwanie mikrozanieczyszczeń organicznych z wody w procesie ultrafiltracji. *Ochrona Środowiska* 68(1) (1998) 7–12
- [22] Majewska-Nowak K., Kabsch-Korbutowicz M., Dodż M., Winnicki T., The influence of organic carbon concentration on atrazine removal by UF membranes. *Desalination* 147 (2002) 117–122
- [23] Cserhádi T., Forgács E., Reversed-phase chromatographic study of the binding of pesticides to humus extract. *Pest Management Science* 56 (2000) 809–812
- [24] Majewska-Nowak K., Kabsch-Korbutowicz M., Dodż M., Effects of natural organic matter on atrazine rejection by pressure driven membrane processes. *Desalination* 145 (2002) 281–286
- [25] Dudziak M., Wybrane biomimetyki hormonalne (*Hormone Disrupters*) w środowisku wodnym oraz próby usuwania ich z wykorzystaniem technik membranowych. Rozprawa doktorska. Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach (2006) Gliwice
- [26] Bodzek M., Dudziak M., Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes. *Desalination* 198 (2006) 24–32
- [27] Majewska-Nowak K., Kowalska I., Kabsch-Korbutowicz M., Ultrafiltration of aqueous solutions containing a mixture of dye and surfactant. *Desalination* 198 (2006) 157–165
- [28] Kowalska I., Majewska-Nowak K., Kabsch-Korbutowicz M., Influence of temperature on anionic surface active agent removal from a water solution by ultrafiltration. *Desalination* 198 (2006) 132–139
- [29] Aptel P., Application of membranes in drinking water treatment. *Proc. X Summer School on Membranes, Processes and Applications, Valladolid* (1993) 47–65
- [30] Lin C-F., Liu S-H., Hao O.J., Effects of functional group of humic substances on UF performance. *Water Research* 35(10) (2001) 2395–2402
- [31] Kabsch-Korbutowicz M., Ciśnieniowe procesy separacji membranowej. *Wodociągi i Kanalizacja* 5(39) (2007) 40–44
- [32] Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K., Zastosowanie hybrydowych procesów membranowych do usuwania naturalnych substancji organicznych. Raport Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska PWr., SPR 16/2007 (2007) Wrocław
- [33] Kabsch-Korbutowicz M., Urbanowska A., Comparison of polymeric and ceramic ultrafiltration membranes for separation of natural organic matter from water. *Environment Protection Engineering* 36(1) (2010) 125–135
- [34] Burns D.B., Zydney A.L., Buffer effects on the zeta potential of ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 172(1–2) (2000) 39–48

- [35] Nyström M., Jarvinen P., Modification of polysulphone ultrafiltration membranes with UV irradiation and hydrophilicity increasing agents. *Journal of Membrane Science* 60 (1991) 275–296
- [36] Kabsch-Korbutowicz M., Application of ultrafiltration integrated with coagulation for improved NOM removal. *Desalination* 174 (2005) 13–22
- [37] Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K., Ultrafiltracyjne usuwanie kwasów humusowych z roztworów wodnych w obecności soli mineralnych. *Ochrona Środowiska* 60(1) (1996) 31–34
- [38] Cho J., Amy G., Pellegrino J., Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane. *Journal of Membrane Science* 164 (2000) 89–110
- [39] Fan L., Harris J.L., Roddick F.A., Booker N.A., Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes. *Water Research* 35(18) (2001) 4455–4463
- [40] Jucker C., Clark M.M., Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 97 (1994) 37–52
- [41] Nilson J.A., DiGiano F.A., Influence of NOM composition on nanofiltration. *Journal AWWA* 88 (1996) 53–66
- [42] Schäfer A.I., Schwicker U., Fischer M.M., Fane A.G., Waite T.D., Microfiltration of colloids and natural organic matter. *Journal of Membrane Science* 171 (2000) 151–172
- [43] Kimura K., Hane Y., Watanebe Y., Amy G., Ohkuma N., Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water. *Water Research* 38 (2004) 3431–3441
- [44] Lee N., Amy G., Croué J-P., Buisson H., Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). *Water Research* 38 (2004) 4511–4523
- [45] Lin C-F., Huang T-J., Hao O.J., UF process for removing humic substances: effect of molecular weight fractions and PAC treatment. *Water Research* 33 (1999) 1252–1264
- [46] Yuan W., Zydney A.L., Humic acid fouling during microfiltration. *Journal of Membrane Science* 157 (1999) 1–12
- [47] Carrol T., King S., Gray S.R., Bolto B.A., Booker N.A., The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation pretreatment. *Water Research* 34(11) (2000) 2861–2868
- [48] Crozes G., Anselme C., Mallevalle J., Effects of adsorption of organic matter on fouling of ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 84 (1993) 61–77
- [49] Li C-W., Chen Y-S., Fouling of UF membrane by humic substance: effect of molecular weight and powder-activated carbon (PAC) pretreatment. *Desalination* 170 (2004) 59–67
- [50] Burns D.B., Zydney A.L., Buffer effects on the zeta potential of ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 172(1–2) (2000) 39–48
- [51] Causserand C., Nyström M., Aimar P., Study on streaming potentials of clean and fouled ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 88 (1994) 211–222
- [52] Combe C., Molis E., Lucas P., Riley R., Clark M., The effect of CA membrane properties on adsorptive fouling by humic acid. *Journal of Membrane Science* 154 (1999) 73–87

- [53] Nyström M., Pihlajamäki A., Ehsani N., Characterization of ultrafiltration membranes by simultaneous streaming potential and flux measurements. *Journal of Membrane Science* 87 (1994) 245–256
- [54] Takagi P., Hori M., Gotoh K., Tagawa M., Nakagaki M., Donnan potential and ζ -potential of cellulose acetate membrane in aqueous sodium chloride solution. *Journal of Membrane Science* 170 (2000) 19–25
- [55] Teixeira M.R., Rosa M.J., pH adjustment for seasonal control of UF fouling by natural waters. *Desalination* 151 (2002) 165–175
- [56] Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K., Analiza zjawiska blokowania membran ultrafiltracyjnych w procesie oczyszczania wody. *Ochrona Środowiska* 71(4) (1998) 11–15
- [57] Nakatsuka S., Nakate I., Miyano T., Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fiber membranes. *Desalination* 106 (1996) 55–61
- [58] Howell J., Application of microfiltration. Fouling and cleaning of membranes, *Proc. Regional Courses in Membrane Processes - Module 2*, July 1995, Bratysława
- [59] Cheryan M., *Ultrafiltration Handbook*. Technicom Publ. (1986)
- [60] Singh G., Song L., Quantifying the effect of ionic strength on colloidal fouling potential in membrane filtration. *Journal of Colloid and Interface Science* 284 (2005) 630–638
- [61] Jones K.I., O'Melia C.R., Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surface: effects of pH and ionic strength. *Journal of Membrane Science* 165 (2000) 31–46
- [62] Jones K.I., O'Melia C.R., Ultrafiltration of protein and humic substances: effect of solution chemistry on fouling and flux decline. *Journal of Membrane Science* 193 (2001) 163–173
- [63] Kulovaara M., Metsämuuronen S., Nyström M., Effects of aquatic humic substances on a hydrophobic ultrafiltration membrane. *Chemosphere* 38(15) (1999) 3485–3496
- [64] Ghosh K., Schnitzer M., Macromolecular structures of humic substances. *Soil Science* 129 (1980) 266–276
- [65] Kilduff J.E., Mattaraj S., Belfort G., Flux decline during nanofiltration of naturally-occurring dissolved organic matter: effects of osmotic pressure, membrane permeability, and cake formation. *Journal of Membrane Science* 239 (2004) 39–53
- [66] Kilduff J.E., Weber W.J., Transport and separation of organic macromolecules in ultrafiltration process. *Environment Science and Technology* 26 (1992) 569–577
- [67] Zander A.K., Curry N.K., Membrane and solution effects on solute rejection and productivity. *Water Research* 35(18) (2001) 4426–4434
- [68] Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K., Winnicki T., Analysis of membrane fouling in the treatment of water solutions containing humic substances and mineral salts. *Desalination* 126 (1999) 179–185
- [69] Choe T.B., Masse P., Verdier A., Clifton M.J., Membrane fouling in the ultrafiltration of polyelectrolyte solutions: polyacrylic acid and bovine serum albumin. *Journal of Membrane Science* 26 (1986) 17–30
- [70] Fane A.G., Fell J.D., Suki A.B., The effect of pH and ionic environment on the ultrafiltration of protein solutions with retentive membranes. *Journal of Membrane Science* 16 (1983) 195–210

7. Zintegrowane procesy membranowe

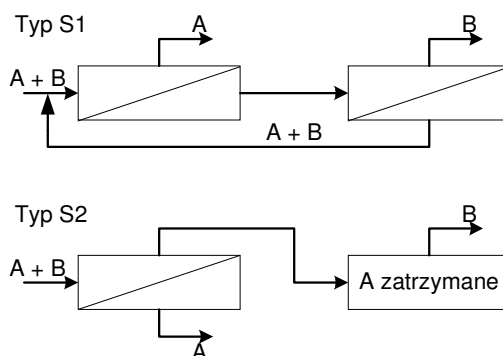
Obowiązujące obecnie przepisy, określające wymogi stawiane wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi, stymulują wprowadzanie zaawansowanych procesów technologicznych, w tym membranowych, do usuwania z wody mikroorganizmów, prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji, w tym naturalnych substancji organicznych oraz syntetycznych substancji organicznych. Niskociśnieniowe procesy membranowe (mikrofiltracja i ultrafiltracja) mogą wprawdzie skutecznie eliminować z wody szerokie spektrum domieszek i zanieczyszczeń, jednakże (co wykazano wcześniej) ich stosowanie jest ograniczone przez blokowanie membran oraz obserwuje się małą skuteczność w wypadku substancji o małych masach molowych. Dlatego też, w celu poprawy jakości uzyskiwanej wody oraz zmniejszenia intensywności blokowania membran, MF i UF są łączone z innymi procesami fizyczno-chemicznymi. Integracja technik membranowych z innymi, niemembranowymi procesami technologicznymi oczyszczania wody, staje się w świetle obowiązujących przepisów koniecznością, stąd można sądzić, iż w nadchodzących latach zintegrowane procesy membranowe (zwane też procesami hybrydowymi) będą powszechnie stosowane do uzdatniania wód naturalnych.

7.1. Typy hybrydowych procesów membranowych

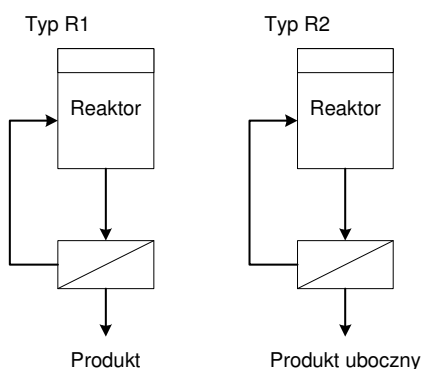
Lipnizki i in. [1], w swojej pracy dotyczącej zastosowania perwaporacji połączonej z innymi procesami jednostkowymi, wprowadzili definicję i klasyfikację hybrydowych procesów membranowych. Według tych autorów proces hybrydowy można zdefiniować jako pakiet (zbiór) procesów składających się z różnych, jednostkowych podprocesów połączonych ze sobą i zoptymalizowanych do wykonania określonych zadań. Niejednokrotnie proces hybrydowy określany jest mianem procesu zintegrowanego.

Wyszczególnia się dwa typy procesów hybrydowych:

- 1) procesy typu S (separacyjne) - zawierające podprocesy, które „właściwie spełniają tę samą funkcję” – wszystkie mogłyby być np. procesami separacyjnymi. (rys. 7.1),
- 2) procesy typu R (reaktorowe) - stanowiące połączenie dwu (lub więcej) następujących po sobie różnych procesów. Ta grupa procesów zawiera kombinację procesu separacyjnego i reaktora (rys. 7.2).



Rys. 7.1. Procesy hybrydowe typu S [2]



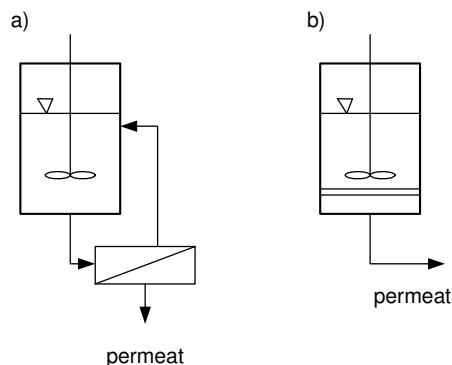
Rys. 7.2. Procesy hybrydowe typu R [3]

W wypadku procesów hybrydowych typu S, poszczególne procesy jednostkowe realizują wspólny cel (separacja składników A i B) oraz mają maksymalnie dwa strumienie wylotowe (jeden dla separacji składnika A, drugi dla separacji składnika B). Ponadto, wspólny cel nie mógłby być osiągnięty przez żaden z komponentów pracujących samodzielnie. Układ hybrydowy typu S może posiadać dwa różne warianty:

- S1 – połączenie wzajemnie zależnych procesów separacji, w których uzyskuje się rozdzielanie składników mieszaniny,
- S2 – sekwencyjne połączenie procesów separacji; uzyskany efekt byłby nieosiągalny ze względów technicznych lub ekonomicznych w pojedynczym procesie.

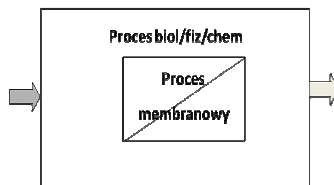
W procesach separacji typu R produkt usuwany jest ze środka reaktora lub z pętli utylizacyjnej wokół reaktora, w wyniku czego otrzymuje się odpowiednio produkt (typ R1) lub produkt uboczny (typ R2). W wypadku połączeniu modułu membranowego i reaktora możliwe są dwa rozwiązania (rys. 7.3). W pierwszym reaktor i moduł są odrębnymi urządzeniami (rys. 7.3a). W takim układzie w module

membranowym ma miejsce proces zateżenia. W drugim rozwiązaniu (rys. 7.3b) moduł membranowy zanurzony jest w reaktorze i stanowi jego integralną część. Zaletą tego układu jest prostota i mniejsze zużycie energii niż w systemie pierwszym, co wpływa na obniżenie kosztów eksploatacyjnych.

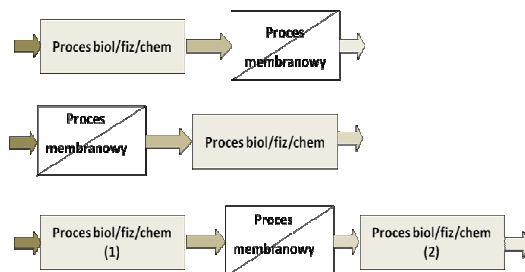


Rys. 7.3. Uproszczony schemat konfiguracji reaktora z: a) zewnętrzną jednostką membranową, b) wewnętrzną jednostką membranową [3]

Wydaje się jednak, że wskazanym byłoby odróżnienie hybrydowych procesów membranowych (*łac. hybrida* – mieszaniec) polegających na prowadzeniu procesu w warunkach równoczesnego przebiegu wielu procesów jednostkowych (rys. 7.4) od zintegrowanych procesów membranowych (*łac. integratio* – uzupełnienie), będących połączeniem procesów następujących kolejno po sobie (rys. 7.5).



Rys. 7.4. Schemat ideowy hybrydowego procesu membranowego

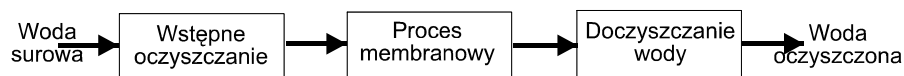


Rys. 7.5. Schematy ideowe zintegrowanych systemów membranowych

Według, między innymi Kołtuniewicza [4], procesy hybrydowe łączą kilka różnych procesów, ale o tych samych funkcjach osiągając większą efektywność w porównaniu z procesami składowymi. Zróżnicowanie mechanizmów i zakresów procesów składowych (o tych samych funkcjach), pozwala na ich optymalne wykorzystanie z udziałem efektów synergicznych w jednym procesie hybrydowym. Procesy zintegrowane, według tegoż autora, to pojęcie szersze (zawierające w sobie procesy hybrydowe) i oznacza połączenie procesów o różnych funkcjach, w wyniku czego wykorzystuje się nowe możliwości powstałego układu. Przykładami procesów zintegrowanych mogą być reaktory membranowe, gdzie funkcja separacji produktów może wspomagać kinetykę i stopień konwersji reaktora.

7.2. Zastosowanie zintegrowanych procesów membranowych do oczyszczania wód

Przy oczyszczaniu wód naturalnych, zintegrowany system membranowy jest połączeniem procesów membranowych, na ogół ciśnieniowych, z fizyczno-chemicznymi lub biologicznymi procesami wstępnego oczyszczania i końcowego doczyszczania (rys. 7.6). Efektem tego jest wzrost wydajności ciągów technologicznych oraz poprawa końcowej jakości uzyskanej wody.



Rys. 7.6. Schemat ideowy zintegrowanego systemu membranowego oczyszczania wody

Wstępne oczyszczanie wody obejmuje grupę procesów jednostkowych, których głównym celem jest wyeliminowanie składników fizycznych, chemicznych i biologicznych powodujących blokowanie membran. Z kolei typowe procesy doczyszczania obejmują dezynfekcję oraz stabilizację chemiczną oczyszczonej wody.

Wybór procesów jednostkowych do wstępnego oczyszczania wody zależy przede wszystkim od charakteru czynników powodujących blokowanie membran (tab. 7.1), ale także powinien uwzględniać dążenie do maksymalnej skuteczności oczyszczania w tej fazie technologii.

Tabela 7.1. Przydatność wybranych procesów fizyczno-chemiczno-biologicznych do wstępnego oczyszczania wody w zintegrowanych systemach membranowych [5]

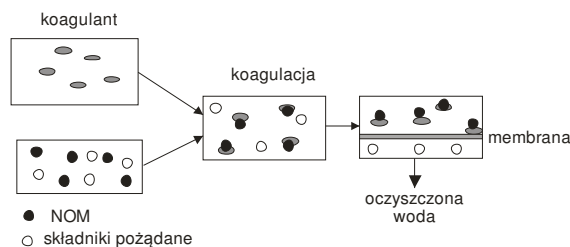
Wstępne oczyszczanie wody	Mechanizm blokowania membran		
	zatykanie	<i>biofouling</i>	adsorpcja
Koagulacja-sedymentacja-filtracja	+	+	+
Filtracja brzegowa	+	+	+
Infiltracja	+	+	+
Filtracja powolna	+	+	+
Filtracja na biologicznie aktywnym złożu węglowym	+	+	-
Adsorpcja na węglu aktywnym	+	+	+
Utlenianie-filtracja	+	+	-
Dezynfekcja	-	+	-
Szczepienie kwasem	+	-	-

Uważa się, że główne cele stosowania zintegrowanych procesów membranowych to:

- wzrost skuteczności usuwania substancji organicznych,
- wydłużenie czasu eksploatacji membran,
- ograniczenie zjawiska blokowania membran.

Trudno jest jednoznacznie stwierdzić, który z procesów stosowanych w systemach zintegrowanych spełnia te wszystkie wymagania, gdyż o całkowitej skuteczności oczyszczania wody decyduje wiele czynników, spośród których najistotniejszymi są: skład oczyszczanej wody, charakterystyka NOM, właściwości membran oraz reagentów użytych do wstępnego oczyszczania wody.

Analiza dostępnych danych literaturowych wskazuje, że obecnie niskociśnieniowe procesy membranowe najczęściej łączone są z koagulacją, co wynika m.in. z przydatności tego procesu do eliminowania jednego z głównych zanieczyszczeń jakimi są naturalne substancje organiczne (rys. 7.7). Aczkolwiek w ostatnim czasie są też wykorzystywane inne procesy pozwalające na usuwanie naturalnych substancji organicznych, np. wymiana jonowa.



Rys. 7.7. Przydatność koagulacji do usuwania NOM w układach zintegrowanych [6]

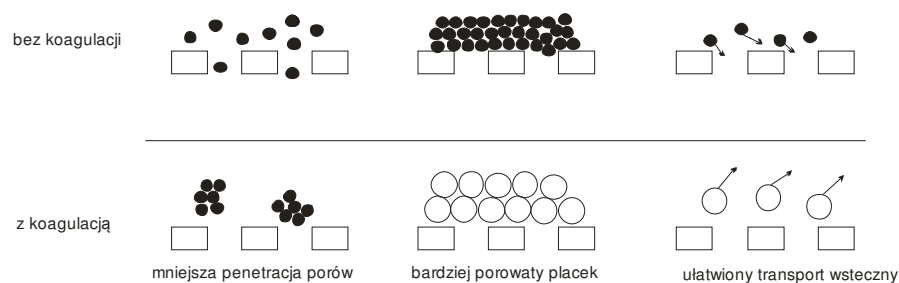
7.2.1. Zintegrowane procesy koagulacja – niskociśnieniowa filtracja membranowa

Zastosowanie koagulacji do wspomagania efektywności niskociśnieniowych procesów membranowych, ma na celu zdestabilizowanie koloidów substancji organicznych, które w postaci dużych kłaczków będą separowane w procesie sedymentacji lub zatrzymywane przez membrany. Układy zintegrowane oczyszczania wody naturalnej składające się z procesu koagulacji oraz MF lub UF tworzy się zwykle w trzech rozwiązaniach:

- koagulacja wody surowej w oddzielnym zbiorniku z szybkim i wolnym mieszaniem, sedymentacja i filtracja membranowa,
- koagulacja *in-line* (dodawanie koagulantu bezpośrednio do rurociągu przed filtracją membranową, a więc z pominięciem sedymentacji), a następnie filtracja wody z zawiesiną kłaczków pokoagulacyjnych,
- prowadzenie procesu hybrydowego w reaktorze z membraną zanurzoną – etap separacji ma wówczas miejsce w tym samym zbiorniku co proces koagulacji.

Wymienia się trzy mechanizmy [7] zwiększające strumień permeatu przez zastosowanie wstępnej koagulacji (rys. 7.8):

- zmniejszenie penetracji substancji wywołującej *fouling* do wnętrza membrany,
- kondycjonowanie warstwy substancji odłożonej na powierzchni membrany – wzrost porowatości placka filtracyjnego,
- polepszenie warunków transportu cząstek.



Rys. 7.8. Możliwe mechanizmy zwiększenia strumienia permeatu przez wstępną koagulację [7]

Biorąc pod uwagę możliwości oddziaływania substancji organicznych na właściwości separacyjne i transportowe membran, należałoby przypuszczać, że zastosowanie koagulacji może wpływać na zmianę tych parametrów. Możliwe są jednak dwa scenariusze:

- 1) zastosowanie koagulacji, która usuwając substancje organiczne z roztworu, przyczyni się do zmniejszenia intensywności blokowania membran,

- 2) wprowadzenie do roztworu jonów glinu lub żelaza, bądź ich kationowych produktów hydrolizy, które mogą, podobnie jak kationy wapnia, zwiększać intensywność blokowania membran, przez tworzenie mostków jonowych, bądź zmniejszając rozpuszczalność makrocząsteczek, spowodują ich wytrącanie na powierzchni i w porach membran.

W obszernej literaturze na temat wykorzystania do oczyszczania wód naturalnych zintegrowanego układu technologicznego koagulacja/ultrafiltracja, nie ma jednoznacznej opinii na temat przydatności tego procesu do podwyższania efektywności oczyszczania wody i zmniejszenia intensywności blokowania membran. Gdy prace jednych autorów [8-17] wskazują na wyraźną poprawę właściwości separacyjnych i transportowych membran w wyniku połączenia koagulacji z niskociśnieniową filtracją membranową, inni badacze [18-20] stwierdzają efekt przeciwny. W pracach tych wykazuje się także istotny wpływ dawki i rodzaju koagulantu oraz sposobu realizacji procesu zintegrowanego (koagulant dawkowany bezpośrednio do wody zasilającej układ membranowy, wstępna lub pełna flokulacja, bądź filtracja membranowa roztworu po sedymentacji) na przebieg oczyszczania wody. W tabeli 7.2. zestawiono podstawowe informacje na temat wybranych eksperymentów omawianych w literaturze przedmiotu.

Ta niespójność ocen wynika w dużej mierze stąd, iż w poszczególnych badaniach używano wody o różnych właściwościach fizyczno-chemicznych, stosowano różne typy i dawki koagulantów, membrany i moduły filtracyjne o nieporównywalnych właściwościach, a także sposób realizacji procesu zintegrowanego był różny. Bardzo istotnym było zatem przeprowadzenie badań porównawczych (dla roztworu o stałym składzie, różnych koagulantów i membran), które pozwoliłyby wyjaśnić zjawiska zachodzące w analizowanym układzie zintegrowanym.

Tabela 7.2. Rezultaty prac nad oceną zastosowania koagulacji w celu wspomagania skuteczności procesu niskociśnieniowej filtracji membranowej

skład wody surowej	warunki koagulacji	właściwości membran	wnioski	źródło
1	2	3	4	5
woda z rzeki Morabool RWO 9 gC/m ³ ; mętność 3,7 NTU; Ca ²⁺ 4,3 g/m ³ , Na ⁺ 63 g/m ³	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O; dawka 3,2 gAl/m ³	membrana MF 0,2µm z PP; <i>hollow-fiber</i> φ 250 µm; Δp=80-100 kPa; filtracja od zewnątrz do wewnątrz	filtracja wody bez wstępnego oczyszczania powodowała spadek strumienia o 82%, zaś po koagulacji spadek ten wynosił 50%; <i>fouling</i> membran wywołany był przez małocząsteczkowe, obojętne, hydrofilowe substancje organiczne	[8]

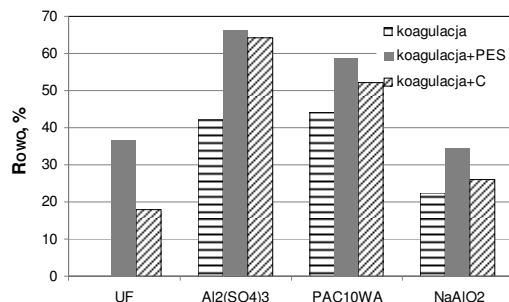
1	2	3	4	5
woda z Sekwany; RWO 2,5-5,7 gC/m ³ ; mętność 1,5-65 NTU, abs UV ₂₅₄ 0,044- 0,11 cm ⁻¹ , pH 7,5-8,5	polichlorek glinu (dawki 2,9-3,6 gAl/m ³) i FeCl ₃ (dawka 3,2 gFe/m ³)	membrana UF 1 kDa, z PS, <i>hol- low-fiber</i> ϕ 99 μ m	wstępna koagulacja wody zmniejsza intensywność <i>foulingu</i> odwracalnego powodowanego przez wielkocząsteczkowe frakcje NOM, lecz nie ma wpływu na intensywność <i>foulingu</i> nieodwracalnego powodowanego przez frakcje małowcząsteczkowe; najlepszy efekt ograniczenia intensywności blokowania membran uzyskiwano, gdy koagulacja prowadzona była w warunkach powstawania produktów o potencjale zeta bliskim 0	[9]
roztwór modelowy, barwa 50 gPt/m ³ , RWO 6,1 gC/m ³ abs UV ₂₅₄ 0,31 cm ⁻¹ , pH=7	polichlorek glinu PAX-16; pH=6,3; dawka 2-5 gAl/m ³	membrana metalowa MF 0,2 μ m (Hitachi Metal); $\Delta p=50$ kPa	oczyszczanie wody w układzie zintegrowanym pozwoliło na zmniejszenie intensywności barwy o >95%, abs UV ₂₅₄ o ~87% i stężenia RWO o 65-75%; zaobserwowano także zmniejszenie intensywności blokowania membrany	[10]
woda z rzeki Chitose RWO 2-7 gC/m ³	polichlorek glinu dawka 1-7 gAl/m ³ pH=5,5-7,5	membrany UF z CA 150 kDa i PAN 50 kDa; $\Delta p=0,1$ MPa	wstępna koagulacja zmniejsza intensywność blokowania membran, jednak zastosowanie zbyt dużych dawek koagulantu prowadzi do powstawania mikroklęczków, które mogą osadzać się na powierzchni membrany	[11]
woda powierzchniowa z Canal du Midi RWO 3,9 gC/m ³ , abs UV ₂₅₄ 0,072 cm ⁻¹ mętność 21 NTU.	FeCl ₃ , FeSO ₄ , i polichlorek glinu koagulacja <i>in-line</i>	membrana UF celulozowa, <i>hol- low-fiber</i> ϕ 0,93 mm	zastosowanie procesu zintegrowanego koagulacja <i>in-line</i> /ultrafiltracja pozwala na ograniczenie intensywności blokowania membran	[13]
roztwór modelowy o modyfikowanej zawartości NOM, Ca ²⁺ , pH	hematyt	membrany MF 0,22 μ m z polimerów hydrofilowych i hydrofobowych; $\Delta p=0,1$ MPa	o zmniejszeniu intensywności blokowania membran przez składniki z roztworu podawanego wstępnej koagulacji decyduje skład roztworu i warunki prowadzenia koagulacji; powstawanie mikroklęczków może skutkować wzrostem intensywności blokowania	[18]

7.2.1.1. Oczyszczanie wody w sekwencyjnym procesie koagulacja/ultrafiltracja

Badania skuteczności oczyszczania wody w sekwencyjnym układzie oczyszczania wody obejmującym koagulację objętościową, sedymentację i ultrafiltrację cieczy sklarowanej przeprowadzono [21-23] poddając oczyszczaniu roztwór modelowy o barwie początkowej 54-68 gPt/m³, absorbancji UV₂₅₄ 0,34-0,4 cm⁻¹ i stężeniu OWO 8,1-9 gC/m³. Koagulację prowadzono przy użyciu siarczanu glinu Al₂(SO₄)₃, polichloru glinu PAC10WA oraz glinianu sodu NaAlO₂ (dawkami 1,79, 2,87 i 3,59 g Al/m³, co odpowiadało dawce Al₂(SO₄)₃ odpowiednio 25, 40

i 50 g/m^3). W procesie ultrafiltracji wykorzystano membrany firmy Millipore o *cut-off* 30 kDa, wykonane z regenerowanej celulozy (C) oraz polieterosulfonu (PES).

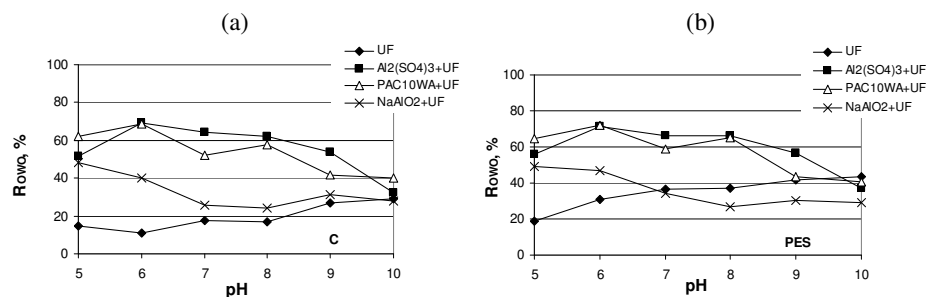
Stwierdzono [22] (rys. 7.9), że oczyszczanie wody w takim procesie zintegrowanym pozwala na wzrost skuteczności oczyszczania wody, w stosunku do obserwowanej dla samodzielnego procesu ultrafiltracji. Efekt ten występuje w wypadku obydwu typów testowanych membran. Podczas gdy w procesie koagulacji stopień obniżenia stężenia OWO wynosił dla siarczanu glinu 42,1%, a dla polichlorku glinu 44,1% (dawka koagulantu $3,59 \text{ g Al/m}^3$), połączenie tego procesu z ultrafiltracją na membranie PES pozwala na wzrost stopnia usunięcia OWO, odpowiednio, do 66,2 i 58,9%. W wypadku użycia membran z regenerowanej celulozy, wartości te są nieznacznie niższe i wynoszą, odpowiednio, 64,2% i 52,2%. Skuteczność oczyszczania wody w procesie zintegrowanym koagulacja/ultrafiltracja bardzo istotnie zależy od rodzaju, zastosowanego na etapie wstępnego oczyszczania, koagulantu glinowego. Zdecydowanie skuteczniejszymi okazały się być (w warunkach roztworu obojętnego) siarczan glinu i polichlorek glinu. Zastosowanie glinianu sodu do wstępnej koagulacji, dla roztworu o $\text{pH}=7,0$, skutkuje najniższą skutecznością oczyszczania wody w procesie zintegrowanym.



Rys. 7.9. Wpływ rodzaju koagulantu na skuteczność oczyszczania wody w zintegrowanym procesie koagulacja/ultrafiltracja (dawka koagulantu $3,59 \text{ g Al/m}^3$; $\text{pH}=7,0$; $\Delta p=0,1 \text{ MPa}$) [22]

Równie istotnym czynnikiem jest odczyn oczyszczanego roztworu (rys. 7.10). Stwierdzono, że zastosowanie zintegrowanego procesu koagulacja/ultrafiltracja pozwala na istotną poprawę skuteczności oczyszczania wody zawierającej NOM, w zakresie $\text{pH}=5-8$. W środowisku alkalicznym o skuteczności separacji decyduje jedynie proces ultrafiltracji, gdyż w tych warunkach, w wyniku hydrolizy dawkowanych koagulantów, w roztworze dominują rozpuszczone produkty anionowe, które nie mają znaczenia w procesie koagulacji NOM.

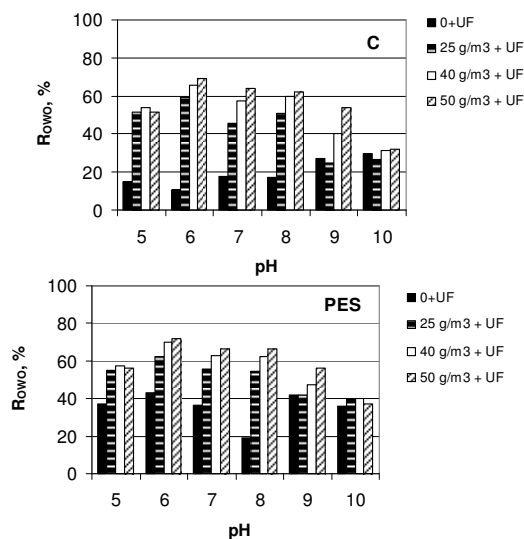
Zdecydowanie najlepszą i porównywalną skuteczność oczyszczania wody uzyskano stosując siarczan glinu oraz polichlorek glinu, dla których w przedziale $\text{pH} 6-8$ stwierdzono stałą i dużą skuteczność procesu. Wpływ odczynu na skuteczność zintegrowanego procesu koagulacja/ultrafiltracja, jest więc wypadkową efektów obserwowanych w wypadku każdego ze składowych procesów realizowanych niezależnie.



Rys. 7.10. Wpływ odczynu i rodzaju koagulantu na skuteczność oczyszczania wody w zintegrowanym procesie koagulacja/ultrafiltracja (dawka koagulantu $3,59 \text{ g Al/m}^3$, $\Delta p=0,1 \text{ MPa}$) (a) membrana C, (b) membrana PES [22]

Istotny wpływ na skuteczność oczyszczania wody ma także wielkość dawki koagulantu (rys. 7.11). Wraz ze wzrostem ilości związków glinu dodawanych do oczyszczanej wody, rośnie skuteczność usuwania związków organicznych, aczkolwiek dla większych dawek obserwowane różnice nie są już tak znaczące. W wypadku połączenia koagulacji siarczanem glinu z ultrafiltracją na membranie z regenerowanej celulozy, dla roztworu o $\text{pH}=6$, przy dawce koagulantu 25 g/m^3 ($1,79 \text{ gAl/m}^3$) współczynnik retencji OWO wynosił $59,4\%$, zaś przy dawce 50 g/m^3 ($3,59 \text{ gAl/m}^3$) – $69,2\%$. Zastosowanie bardziej zwartych membran z polieterosulfonu pozwala na wzrost wartości współczynnika retencji OWO do $71,6\%$, dla wyższej z dawek koagulantu. Zbliżone efekty oczyszczania wody uzyskali w swoich badaniach Pikkarainen i in. [24], jednakże zastosowali oni dużo większe dawki siarczanu glinu.

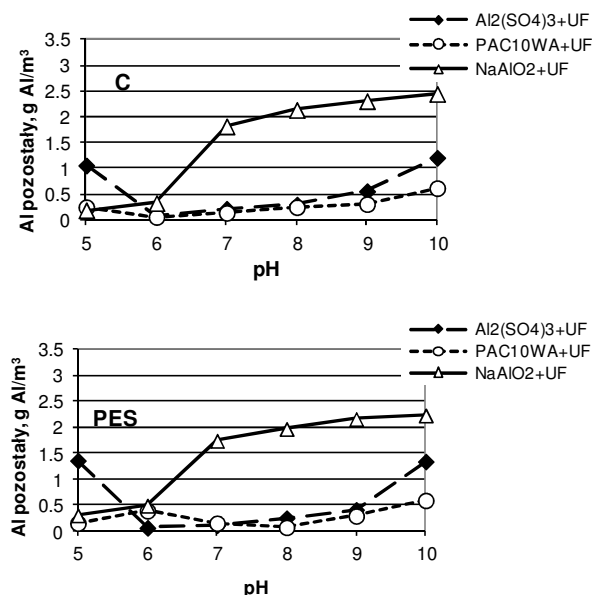
Wpływ wielkości dawki koagulantu na skuteczność procesu zintegrowanego jest obserwowany dla roztworów o właściwościach kwasowych lub obojętnych (rys. 7.11). W roztworach alkalicznych, dla wszystkich badanych koagulantów, wzrost dawki soli glinu nie powoduje zmiany skuteczności procesu zintegrowanego.



Rys. 7.11. Wpływ dawki siarczanu glinu oraz odczynu na skuteczność oczyszczania wody w zintegrowanym procesie koagulacja/ultrafiltracja z wykorzystaniem membran z regenerowanej celulozy i polieterosulfonu ($\Delta p=0,1$ MPa) [21]

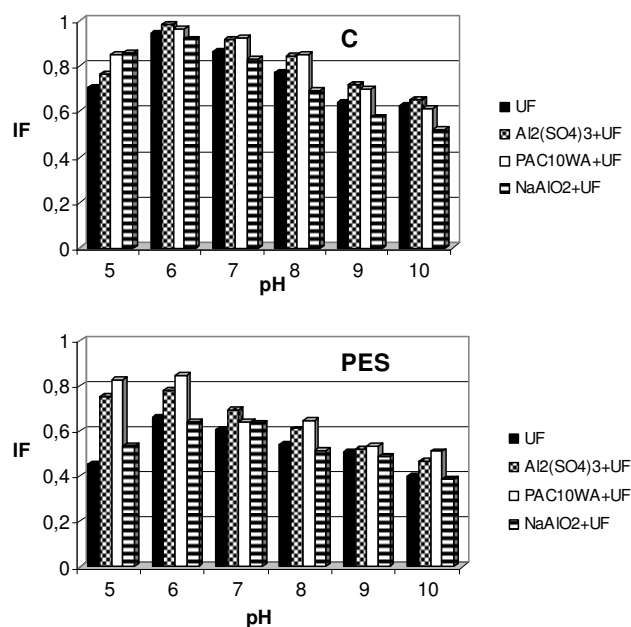
Usuwanie z wody naturalnych substancji organicznych w procesie koagulacji z użyciem związków glinu może wywołać wtórne zanieczyszczenie wody produktami hydrolizy koagulantu. Jednakże końcowe stężenie glinu ogólnego w wodzie, którą po koagulacji przy stosowaniu siarczanu glinu lub polichlorku glinu poddawano ultrafiltracji (rys. 7.12), okazuje się znacznie niższe, niż obserwowane w wypadku użycia glinianu sodowego [22]. Integracja koagulacji z ultrafiltracją powoduje spadek zawartości glinu w stosunku do jego ilości w wodzie po koagulacji, co wobec nieznacznie niższych stężeń występujących w wypadku prowadzenia koagulacji polichlorkiem glinu, świadczy o tym, że zastosowane membrany skutecznie separują polimerowe produkty hydrolizy koagulantu. Wysokie stężenia glinu pozostałego, w wypadku prowadzenia zintegrowanego procesu przy użyciu glinianu sodu, są efektem małej skuteczności procesu koagulacji realizowanego przy zastosowaniu tego koagulantu, a tym samym niewielkiego wykorzystania dodanych do wody związków glinu. Połączenie koagulacji siarczaniem glinu lub polichlorkiem glinu z ultrafiltracją pozwala, w zakresie wartości $pH=6-8$, uzyskać niskie ($< 0,2$ gAl/m³, czyli dopuszczalne w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi) i stałe stężenie glinu pozostałego w wodzie. Efekt ten uzyskuje się zarówno dla silniej hydrofobowych i bardziej zwartych membran z polieterosulfonu, jak i dla silniej hydrofilowych membran z regenerowanej celulozy. W zakresie $pH=6-7$ produkty hydrolizy koagulantów mają najmniejszą rozpuszczalność [25], są one dobrze zatrzymywane przez membrany. Nieznacznie niższe stężenia glinu pozostałego

w roztworach stwierdzone w wypadku zastosowania do wstępnego oczyszczenia polichlorku glinu, wynikają z tego, że produkty hydrolizy tego związku mają większe rozmiary niż uzyskiwane dla siarczanu glinu [26], a tym samym są skuteczniej separowane na membranach.



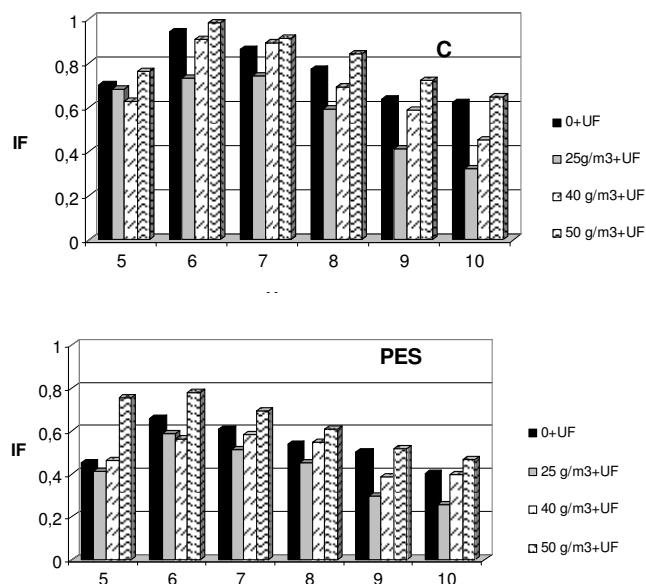
Rys. 7.12. Wpływ odczynu i rodzaju koagulantu na zawartość glinu pozostałego w wodzie oczyszczanej w zintegrowanym procesie koagulacja/ultrafiltracja z wykorzystaniem membran z regenerowanej celulozy i polieterosulfonu (dawka koagulantu $3,59 \text{ g Al/m}^3$; $\Delta p = 0,1 \text{ MPa}$) [22]

Najmniejszą intensywność blokowania membran (rys. 7.13) obserwowano dla roztworów o $\text{pH} = 6$, co było efektem znacznego usunięcia makrocząsteczek organicznych podczas wstępnej koagulacji wody. Przy większych wartościach odczynu roztworu, adsorpcja słabo zhydratyzowanych anionów w porach membrany prowadzi do zmniejszenia średnicy porów, co powoduje zmniejszanie strumienia permeatu. Spośród testowanych koagulantów [23], najlepsze efekty, czyli najmniejszy spadek przepuszczalności membran, obserwuje się w wypadku użycia do koagulacji siarczanu glinu lub polichlorku glinu, co wynika z dużej skuteczności usuwania makrocząsteczek organicznych przez te związki. Stwierdzono też [23], że membrany wykonane z polimerów hydrofilowych są mniej podatne na blokowanie, niż membrany silniej hydrofobowe.



Rys. 7.13. Wpływ odczynu wody i rodzaju koagulantu na intensywność blokowania membran w zintegrowanym procesie koagulacja/ultrafiltracja z wykorzystaniem membran z regenerowanej celulozy i polieterosulfonu (dawka koagulantu $3,59 \text{ g Al/m}^3$, $\Delta p=0,1 \text{ MPa}$) [23]

Przy małych dawkach koagulantu (rys. 7.14) strumień permeatu jest mniejszy niż uzyskiwany dla roztworów nie poddawanych wstępnemu oczyszczaniu. Blokowanie membran mogą intensyfikować małe kłaczkki pokoagulacyjne lub niewykorzystane produkty hydrolizy koagulantów.

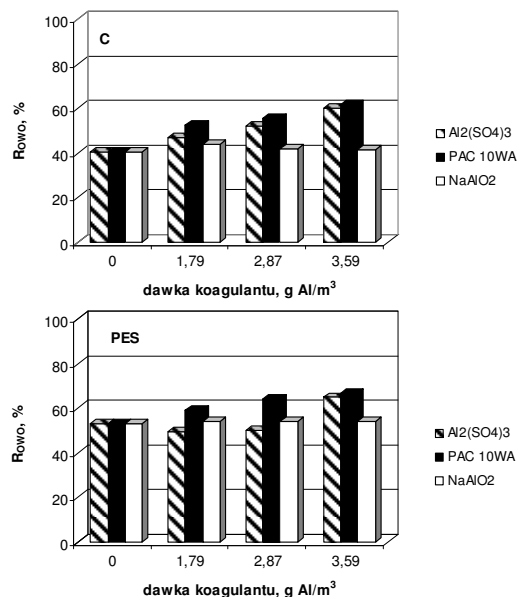


Rys. 7.14. Wpływ dawki siarczanu glinu oraz odczynu na intensywność blokowania membran w zintegrowanym procesie koagulacja/ultrafiltracja z wykorzystaniem membran z regenerowanej celulozy i polieterosulfonu ($\Delta p=0,1$ MPa) [23]

7.2.1.2. Oczyszczanie wody w zintegrowanym procesie in-line koagulacja/ultrafiltracja

Zastosowanie procesu zintegrowanego koagulacja/ultrafiltracja, w którym na membrany ultrafiltracyjne podawana jest woda wraz z kłaczkami powstałymi podczas koagulacji umożliwia upraszczanie układów technologicznych uzdatniania wody oraz ułatwia modernizację zakładów z wykorzystaniem istniejących obiektów.

W procesie *in-line* koagulacja/ultrafiltracja [27, 28] podobnie jak to miało miejsce w wypadku oczyszczania wody w sekwencyjnym procesie koagulacja/ultrafiltracja, zastosowanie siarczanu glinu lub polichlorku glinu (w wypadku roztworów o odczynie obojętnym) pozwala na wzrost skuteczności usuwania makrocząstek organicznych z wody (rys. 7.15). Użycie nawet najmniejszych dawek koagulantu przyczynia się do wzrostu skuteczności oczyszczania wody, a wzrost dawki powoduje poprawę tego efektu. Efektu tego nie obserwuje się jednak podczas użycia glinianu sodu.

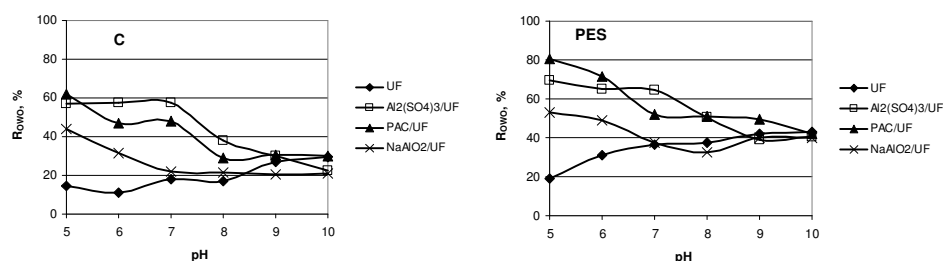


Rys. 7.15. Wpływ rodzaju i dawki koagulantu na skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych z wody w zintegrowanym procesie *in-line* koagulacja/ultrafiltracja z wykorzystaniem membran z regenerowanej celulozy i polieterosulfonu (pH=7, $\Delta p=0,1$ MPa) [27]

Pomimo znaczących różnic w skuteczności separacji NOM pomiędzy membranami wykonanymi z PES i C, zastosowanie procesu zintegrowanego *in-line* koagulacja/ultrafiltracja pozwala na uzyskanie porównywalnych wartości retencji substancji organicznych. Przykładowo, o ile wartość retencji absorbancji UV_{254} wynosiła dla membrany PES 52%, a dla membrany C – 33%, to w analizowanym procesie zintegrowanym (dla dawki siarczuanu glinu $3,59 \text{ gAl/m}^3$) wynoszą one, odpowiednio, 78,3% i 77,6%.

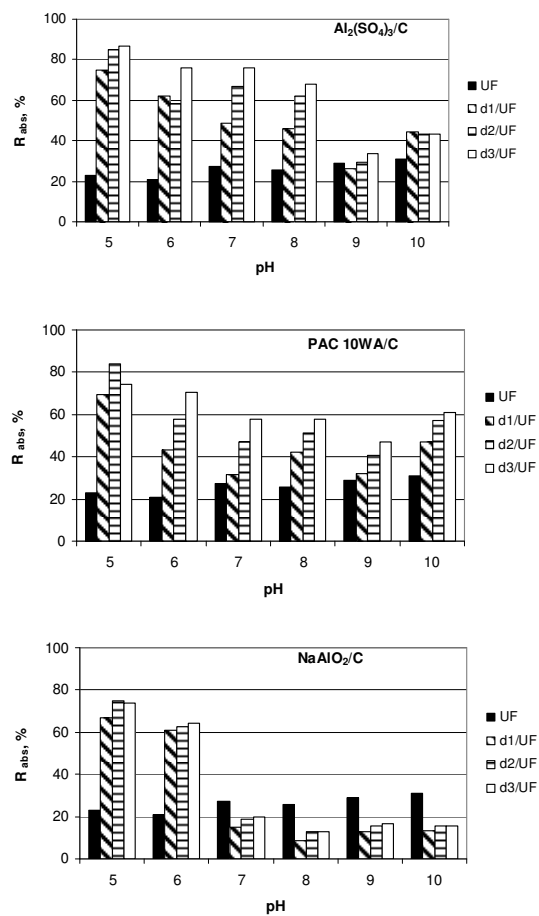
Wzrost wartości pH oczyszczanej wody powoduje spadek wartości współczynników retencji substancji organicznych w analizowanym procesie (rys. 7.16, 7.17). Największe wartości współczynników retencji substancji organicznych stwierdzono przy pH=5–6 dla wszystkich typów koagulantów i dla membran wykonanych zarówno z polimerów o właściwościach hydrofilowych, jak i hydrofobowych. Nawet przy najmniejszej dawce koagulantu ($1,79 \text{ gAl/m}^3$) znaczący jest wzrost skuteczności oczyszczania wody w porównaniu do efektów obserwowanych dla samodzielnej ultrafiltracji. Przykładowo: dla pH=5 i koagulacji przy użyciu $Al_2(SO_4)_3$ współczynnik retencji absorbancji UV_{254} wzrasta z 47,7% do 74,8% dla membrany z polieterosulfonu i z 23,2% do 74,6% dla membrany z regenerowanej celulozy. W środowisku kwasowym, w którym dominuje mechanizm koagulacji w wyniku neutralizacji ładunków, duże kłaczkowate koagulantów powstające po destabi-

lizacji koloidów organicznych są skutecznie zatrzymywane przez obydwa typy testowanych membran. Wzrost wartości pH, szczególnie powyżej pH=8, powoduje zwiększenie ilości anionowych produktów hydrolizy koagulantów, nie biorących udziału w koagulacji, co wpływa na spadek retencji substancji organicznych na membranach. Dla roztworów o pH=10 uzyskany stopień usunięcia substancji organicznych podczas ultrafiltracji oraz w procesie zintegrowanym jest porównywalny. Dla wszystkich testowanych koagulantów, w zakresie odczynów kwasowych i obojętnych, ze wzrostem ich dawki następuje wzrost skuteczności procesu. W wypadku roztworów o właściwościach alkalicznych, wobec faktu, iż warunki nie były odpowiednie dla przebiegu koagulacji przy użyciu koagulantów glinowych, jedynie ultrafiltracja decydowała o eliminacji substancji organicznych z wody.

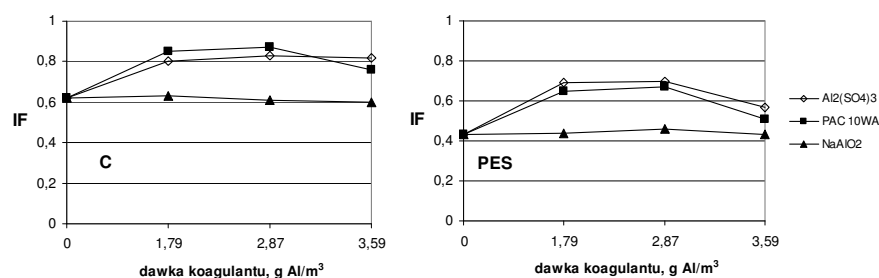


Rys. 7.16. Wpływ odczynu i rodzaju koagulantu na skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych z wody w zintegrowanym procesie *in-line* koagulacja/ultrafiltracja z wykorzystaniem membran z regenerowanej celulozy i polieterosulfonu (dawka koagulantu 3,59 g Al/m³, $\Delta p=0,1$ MPa) [27]

Intensywność blokowania membran w zintegrowanym procesie *in-line* koagulacja/ultrafiltracja, pokazuje (rys. 7.18), że jest ona znacząco mniejsza od stwierdzanej przy ultrafiltracji wody nie poddawanej wstępnemu oczyszczeniu. Efekt ten jest obserwowany zarówno dla membran wykonanych z regenerowanej celulozy, jak i polieterosulfonu, jednakże ze względu na silniejsze właściwości hydrofobowe membran PES, w większym stopniu podatne są one na blokowanie. W warunkach odczynu obojętnego, poprawa właściwości transportowych membran stwierdzana jest jedynie w wypadku koagulacji siarczanem glinu lub polichlorkiem glinu, gdyż użycie tych koagulantów gwarantuje skuteczną destabilizację koloidów organicznych.



Rys. 7.17. Wpływ odczynu, rodzaju i dawki koagulantu na skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych z wody w zintegrowanym procesie *in-line* koagulacja/ultrafiltracja z wykorzystaniem membran z regenerowanej celulozy ($d1 = 1,79 \text{ g Al/m}^3$; $d2 = 2,87 \text{ g Al/m}^3$; $d3 = 3,59 \text{ g Al/m}^3$; $\Delta p = 0,1 \text{ MPa}$) [28]

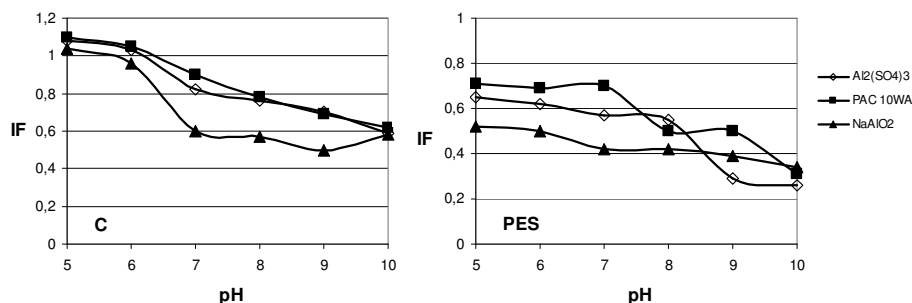


Rys. 7.18. Wpływ rodzaju i dawki koagulantu na intensywność blokowania membran w zintegrowanym procesie *in-line* koagulacja/ultrafiltracja z wykorzystaniem membran z regenerowanej celulozy i polieterosulfonu (pH=7; $\Delta p=0,1$ MPa) [28]

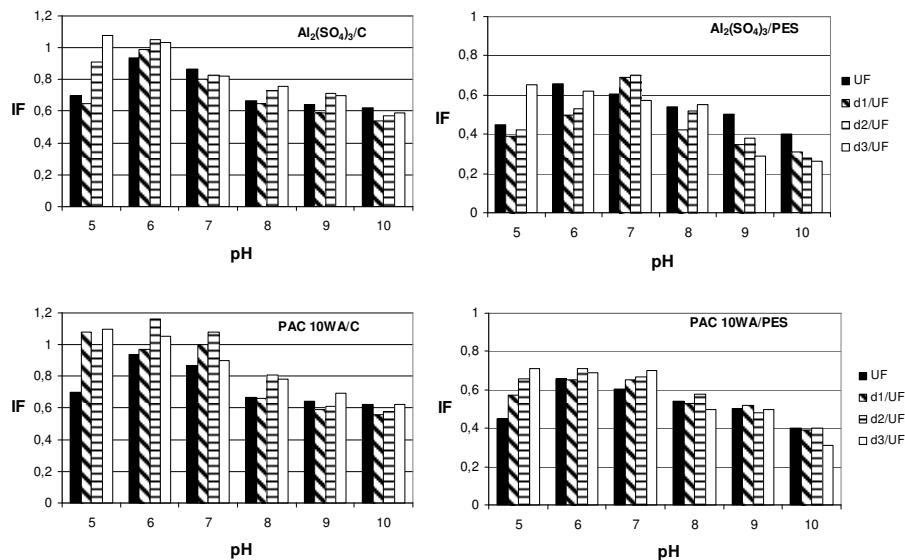
Wzrost wartości pH roztworu powoduje wzrost intensywności blokowania membran (rys. 7.19). Najmniejszą intensywność blokowania membran, dla wszystkich testowanych koagulantów i membran, obserwuje się dla roztworów o pH=5, gdy w procesie koagulacji dominuje mechanizm neutralizacji ładunków NOM. Przy pH ok. 7, gdy o koagulacji decyduje głównie mechanizm wymiatania makrocząsteczek NOM przez trudnorozpuszczalne związki glinu, intensywność *foulingu* znacząco rośnie. Lee i in. [29] stwierdzili, że kłaczkki powstające podczas koagulacji wymiatającej są bardziej zwarte, niż uzyskiwane w warunkach neutralizacji ładunków i stąd placek filtracyjny, formujący się na powierzchni membran ma większe opory hydrauliczne. Prezentowane wyniki badań [27, 28] są zgodne z uzyskanymi przez Choi i Dempsey'a [30] oraz Soffera i in. [31], według których w wypadku wstępnej koagulacji prowadzonej w warunkach neutralizacji ładunków, opory membrany są mniejsze niż w warunkach koagulacji wymiatającej.

Dla roztworów o pH > 8 intensywność blokowania membran w procesie *in-line* koagulacja/ultrafiltracja jest większa niż w samodzielnym procesie ultrafiltracji. W takich warunkach czynnikami blokującymi są zarówno makroaniony organiczne, jak i anionowe produkty hydrolizy koagulantów. Zjawisko to jest bardziej znaczące w przypadku silniej hydrofobowych membran wykonanych z polieterosulfonu.

Na intensywność blokowania membran w analizowanym procesie wpływ ma także dawka koagulantu (rys. 7.20). Zastosowanie zbyt małych jego dawek, nie pozwalających na pełną koagulację koloidów organicznych, powoduje większą intensywność *foulingu*, niż to ma miejsce w wypadku użycia dawki optymalnej.



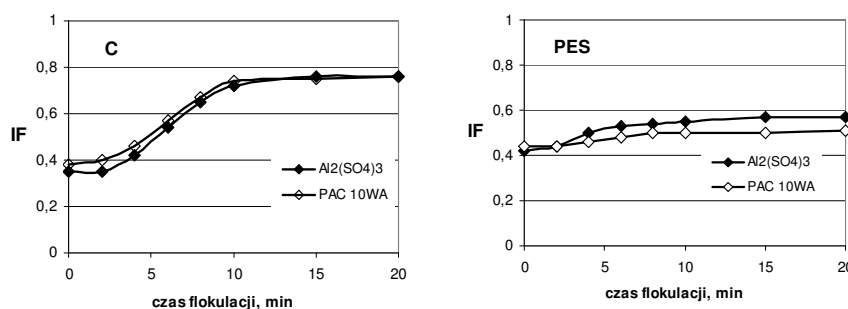
Rys. 7.19. Wpływ rodzaju koagulantu oraz odczynu na intensywność blokowania membran w zintegrowanym procesie *in-line* koagulacja/ultrafiltracja z wykorzystaniem membran z regenerowanej celulozy i polieterosulfonu (dawka koagulantu $3,59 \text{ g Al/m}^3$, $\Delta p=0,1 \text{ MPa}$) [27]



Rys. 7.20. Wpływ dawki siarczanu glinu i polichlorku glinu oraz odczynu na intensywność blokowania membran w zintegrowanym procesie *in-line* koagulacja/ultrafiltracja z wykorzystaniem membran z regenerowanej celulozy i polieterosulfonu ($d1=1,79 \text{ g Al/m}^3$; $d2=2,87 \text{ g Al/m}^3$; $d3=3,59 \text{ g Al/m}^3$, $\Delta p=0,1 \text{ MPa}$) [28]

Istotnym czynnikiem, wpływającym na intensywność blokowania membran, gdy ultrafiltracji poddawana jest woda wraz z kłaczkami pokoagulacyjnymi, jest czas flokulacji. Zbyt krótkie czasy tworzenia kłaczków pokoagulacyjnych, skutkują ich małym wymiarem i przyczyniają się do wzrostu intensywności *foulingu* membran (rys. 7.21) [27]. Przykładowo, dla membrany wykonanej z regenerowa-

nej celulozy, dla której wartość IF podczas ultrafiltracji wody nie poddawanej wstępnej koagulacji wynosi 0,62, wyeliminowanie etapu flokulacji (przy koagulacji siarczanem glinu) powoduje spadek wartości IF do 0,35. Dopiero czasy flokulacji dłuższe od 10 min pozwalają ograniczać *fouling* membran; przy 20 minutowym wolnym mieszaniu wartość IF wynosi 0,76. Przy zbyt krótkich czasach flokulacji, powstające małe formy nierozpuszczone mogą penetrować w głąb membrany lub tworzyć zwarty plamek na jej powierzchni, czego efektem jest spadek wartości strumienia permeatu.



Rys. 7.21. Wpływ czasu flokulacji na intensywność blokowania membran w zintegrowanym procesie *in-line* koagulacja/ultrafiltracja z wykorzystaniem membran z regenerowanej celulozy i polieterosulfonu (dawka koagulantu 3,59 g Al/m³, pH=7,0, Δp=0,1 MPa) [27]

7.2.2. Zintegrowane procesy wymiana jonowa – niskociśnieniowa filtracja membranowa

Zastosowanie procesu wymiany jonowej przed procesami ciśnieniowymi ma na celu, tak jak zastosowanie innych procesów wstępnego oczyszczania wody, zmniejszenie zawartości zanieczyszczeń organicznych w wodzie, co powinno pozwolić na ograniczenie intensywności *foulingu* i poprawienie warunków pracy membran (zwiększenie wydajności hydraulicznej, czyszczenie membran w dłuższych odstępach czasu, zwiększenie ich żywotności).

Ten zintegrowany proces znajduje zastosowanie przede wszystkim do usuwania z wody boru [32-34], metali ciężkich lub radionuklidów [35-36]. Został on także użyty w biotechnologii do separacji enzymów [37].

Wobec wykazanej w wielu badaniach przydatności procesu wymiany jonowej do usuwania z wody składników powodujących blokowanie membran podjęto prace nad wykorzystaniem tego procesu do wstępnego uzdatniania wody. Cornelissen i in. przeanalizowali przydatność wymiany jonowej, prowadzonej w złożu zawieszonym, do wstępnego uzdatniania wody przed procesem ultra- [38] i nanofiltracji [39]. Badania te pokazują, iż wprowadzenie w procesie wymiany jonowej następuje znaczne usunięcie związków organicznych, jednakże nie przekłada się to na zmniejszenie intensywności blokowania membran. Efekt zmniejszenia intensywności blokowania membran ultrafiltracyjnych uzyskiwano [40], gdy filtracja membra-

nowa poprzedzona była wymianą jonową na słabo kwasowym kationie, co pozwalało na usunięcie z wody jonów wapnia.

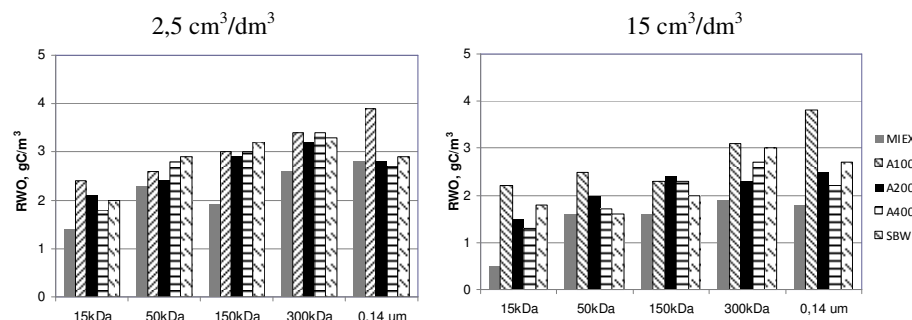
W ostatnim czasie pojawiły się prace analizujące przydatność procesu MIEX[®]DOC do uzdatniania wody przed mikro- [41, 42] lub ultrafiltracją [43, 44]. Oczyszczanie wody w procesie MIEX[®]DOC zostało omówione w rozdziale 4.4. W wypadku wszystkich przytoczonych badań, autorzy byli zgodni co do tego, że zastosowanie układu zintegrowanego wymiana jonowa/ niskociśnieniowa filtracja membranowa, pozwala na uzyskanie dobrej końcowej jakości wody. Jednakże, wpływ wstępnego oczyszczania na intensywność blokowania membran nie był jednoznaczny i zależał od właściwości użytej membrany (m.in. od wielkości porów) oraz od składu oczyszczanej wody (m.in. właściwości NOM oraz zawartości jonów Ca^{2+}).

Bardzo obiecującymi, z punktu widzenia przydatności analizowanego procesu, są wieloletnie obserwacje [45, 46] poczynione na stacji Mt Pleasant (Australia), w której mikrofiltracja na membranach zanurzonych Memcor poprzedzona jest oczyszczaniem wody w procesie MIEX[®]DOC. Zastosowanie wstępnego uzdatniania wody z wykorzystaniem wymiany jonowej pozwoliło na wydłużenie cykli filtracji (pomiędzy etapami wstecznego płukania). Zaobserwowano, że szybkość blokowania membran w wypadku uzdatniania wody surowej jest 3-krotnie większa niż miało to miejsce dla wody po wstępnym uzdatnianiu. Stwierdzono jednak, że drobne frakcje żywicy, które znajdują się w zbiorniku z membranami zanurzonymi, mogą powodować blokowanie membran.

Fabris i in. [41] wykazali, że wzrost stopnia oczyszczenia wody można osiągnąć, gdy do wstępnego oczyszczania wody, przed mikrofiltracją, zastosuje się układy MIEX[®]DOC-koagulacja, MIEX[®]DOC-PWA lub MIEX[®]DOC-PWA-koagulacja. Proponowane metody wstępnego oczyszczenia wody ograniczają także intensywność blokowania membran.

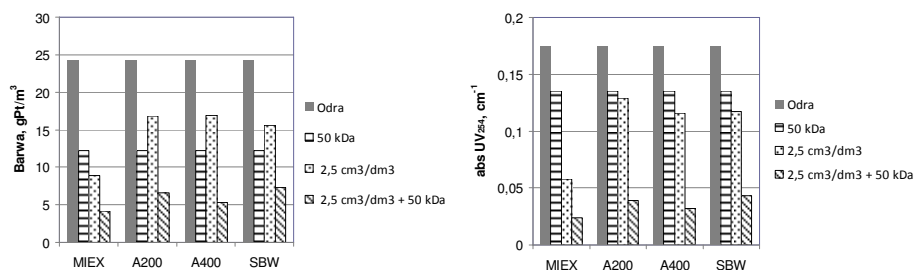
Kabsch-Korbutowicz i in. [47-55] przeprowadzili obszerne badania, których celem było określenie przydatności układu zintegrowanego wymiana jonowa/niskociśnieniowa filtracja membranowa do usuwania z wody naturalnych substancji organicznych. W badaniach tych wykorzystano żywice o różnych właściwościach fizyczno-chemicznych oraz membrany mikro- i ultrafiltracyjne wykonane z materiałów organicznych i nieorganicznych. Badania przeprowadzone z użyciem membran ceramicznych pokazały, że w warunkach procesu sekwencyjnego, tj. gdy woda po procesie wymiany jonowej i sedymentacji podawana jest na membrany, o końcowej jakości wody, w tym o zawartości rozpuszczonego węgla organicznego, decydują zarówno właściwości membrany (w tym jej graniczna masa molowa) oraz rodzaj i dawka żywicy (rys. 7.22). Spośród przetestowanych żywic zdecydowanie najwyższą końcową jakość wody uzyskiwano przy zastosowaniu silnie zasadowej żywicy typu MIEX. Użycie pozostałych typów żywic, tj. silnie zasadowych typu I (SBW i A400), silnie zasadowej typu II (A200) lub słabo zasadowej (A100) skutkowało mniejszym stopniem eliminacji substancji organicznych. Poliakrylowy szkielet żywicy MIEX, mikroporowata struktura i mniejszy rozmiar cząstek sprzy-

jają bowiem skuteczniejszemu usuwaniu NOM. Dla wszystkich typów stosowanych membran i żywic jonowymiennych wzrost stopnia usunięcia NOM następował wraz ze wzrostem dawki żywicy użytej na etapie wstępnego oczyszczania. Zastosowanie dawki żywicy $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ pozwalało dla membran o *cut-off* 15, 50 i 150 kDa uzyskać wodę o stężeniu RWO ok. $2 \text{ gC}/\text{m}^3$, a wartość ta uważana jest za zalecaną ze względu na ilość związków chloroorganicznych powstających w wyniku końcowego chlorowania wody.



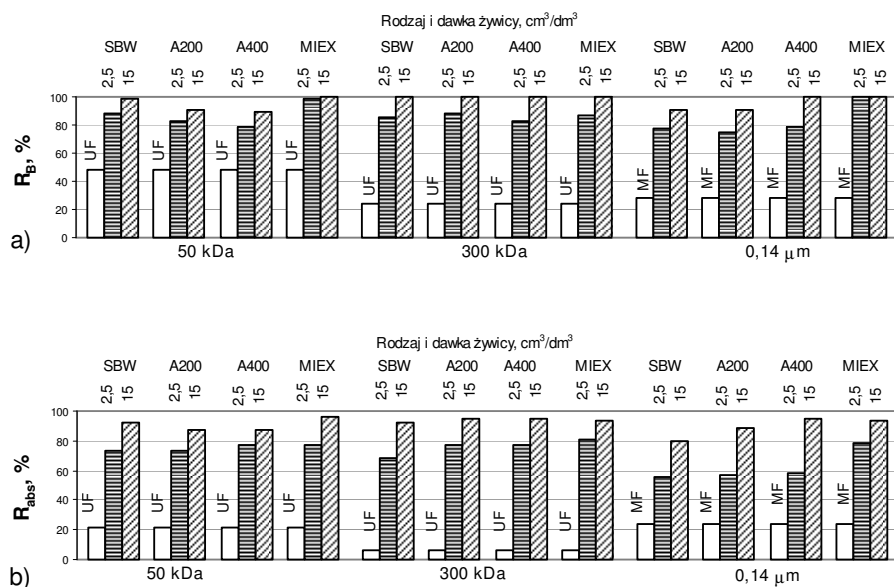
Rys. 7.22. Wpływ dawki i rodzaju żywicy oraz typu membrany ceramicznej na zawartość RWO w próbach wody z Odry oczyszczanej w zintegrowanym procesie membranowym ($\Delta p=0,2 \text{ MPa}$) [55]

O końcowej zawartości związków organicznych w wodzie decyduje połączenie właściwości separacyjnych membrany oraz skuteczności wymiany jonowej poszczególnych żywic (rys. 7.23). Zatem mechanizm separacji w analizowanym procesie zintegrowanym jest połączeniem efektu wymiany jonowej na żywicach oraz mechanizmu sitowego na membranach.



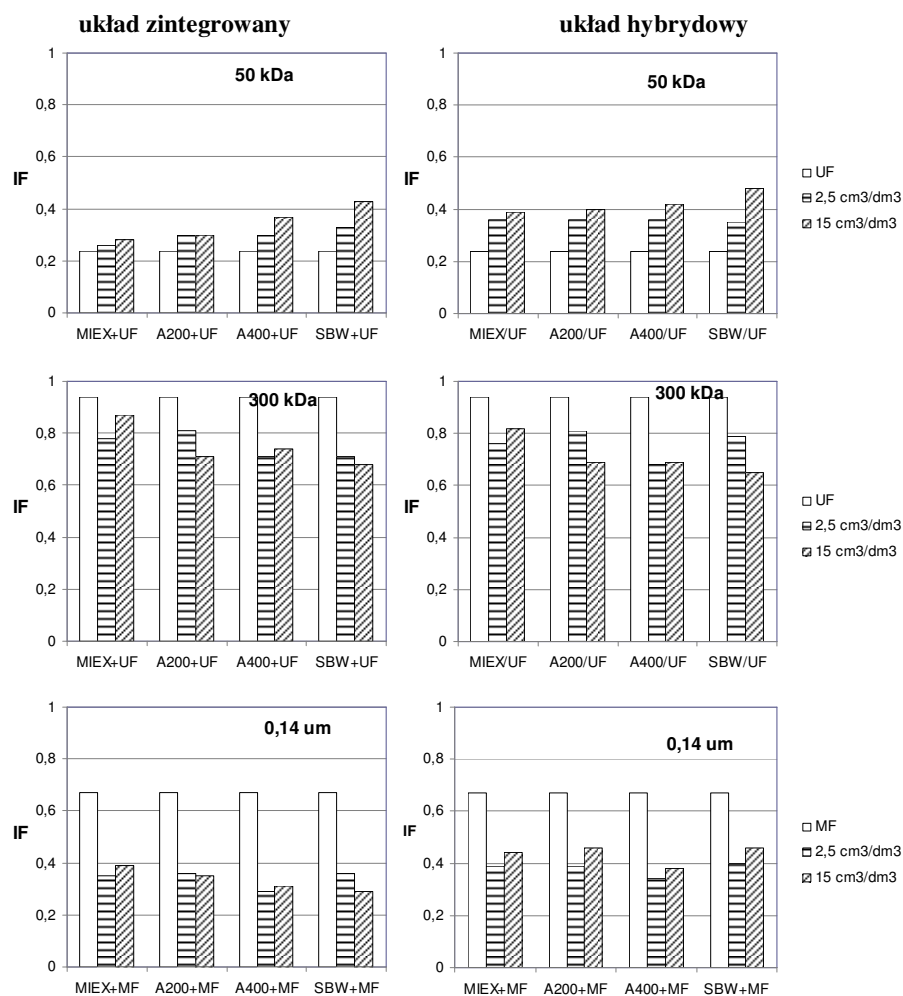
Rys. 7.23. Porównanie jakości wody z Odry oczyszczanej w procesie ultrafiltracji na membranie ceramicznej 50 kDa, wymiany jonowej (dawka żywicy $2,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$) oraz w procesie zintegrowanym ($\Delta p=0,2 \text{ MPa}$) [55]

Porównywalne tendencje i efekty oczyszczania wody uzyskano stosując układ hybrydowy, tj. gdy filtracji na membranach poddawano wodę wraz z żywicą jonowymienną. Zastosowanie układu hybrydowego wymiana jonowa – filtracja na membranach ceramicznych pozwala na znaczny wzrost efektywności oczyszczania wody, w porównaniu z efektami uzyskiwanymi dla samodzielnej filtracji membranowej (rys. 7.24). Jest to widoczne zwłaszcza dla membrany ultrafiltracyjnej o *cut-off* 300 kDa oraz dla membrany mikrofiltracyjnej. Wzrost skuteczności oczyszczania wody jest znacząca nawet dla najmniejszej dawki żywicy ($2,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$). Przykładowo, w samodzielnym procesie filtracji membranowej stopień obniżenia intensywności barwy wynosi dla membran 50 kDa, 300 kDa oraz $0,14 \mu\text{m}$, odpowiednio, 48,1%, 23,8% oraz 27,8%. Gdy zastosowano proces hybrydowy z dawką żywicy $2,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, stopień obniżenia barwy wzrasta, w zależności od rodzaju żywicy, do 77–100 %. Dla wszystkich badanych membran i żywic, wzrost dawki żywicy poprawia efektywność usuwania NOM. Przy dawce żywicy wynoszącej $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ stopień zmniejszenia barwy sięga 90–100% (w zależności od rodzaju żywicy). Podobna tendencja występuje dla zmian stopnia obniżenia wartości absorbancji UV_{254} .



Rys. 7.24. Wpływ typu membrany ceramicznej oraz dawki żywicy na stopień obniżenia intensywności barwy (a) i absorbancji UV_{254} (b) z wody z Odry w procesie samodzielnej filtracji membranowej oraz procesie hybrydowym ($\Delta p = 0,09 \text{ MPa}$) [54]

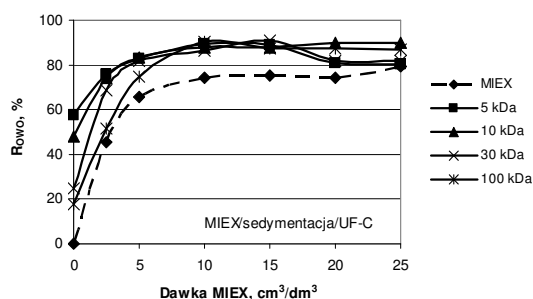
Porównanie wartości wskaźnika IF (rys. 7.25) uzyskanych podczas oczyszczania wody w układzie zintegrowanym (wymiana jonowa/sedymentacja/filtracja membranowa) z wyznaczonymi dla układu hybrydowego (wymiana jonowa/filtracja membranowa) pozwala zauważyć, że w obydwu wariantach oczyszczania wody przy zastosowaniu membrany ceramicznej 50 kDa uzyskuje się efekt zmniejszenia intensywności blokowania membran. W wypadku zastosowania membran ceramicznych 300 kDa i 0,14 μm , niezależnie od sposobu oczyszczania wody, następuje wzrost intensywności ich blokowania, aczkolwiek *fouling* był silniejszy w przypadku stosowania układu zintegrowanego.



Rys. 7.25. Wpływ sposobu realizacji procesu oczyszczania wody z Odry na względną przepuszczalność membran ceramicznych ($\Delta p=0,12$ MPa) [55]

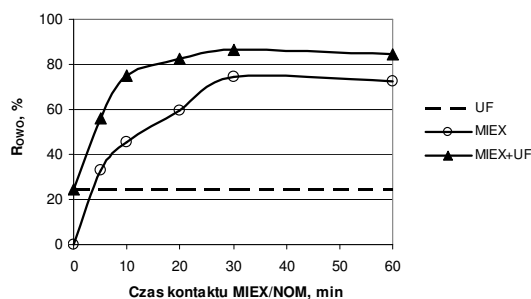
Należy sadzić, że w wypadku bardziej zwartej membrany ultrafiltracyjnej (50 kDa), zastosowanie wymiany jonowej pozwala usunąć z roztworu związki, które przy braku wstępnego oczyszczania osadzają się na powierzchni membrany i ją blokują. Wymiana jonowa zastosowana jako wspomaganie filtracji na membranach 300 kDa i 0,14 μm nie powoduje poprawy właściwości transportowych membran ceramicznych, gdyż pozostałe w wodzie frakcje, wnikając w pory membrany, dalej przyczyniają się do ich blokowania. Prowadzenie oczyszczania wody w układzie hybrydowym, we wszystkich analizowanych wariantach zmniejsza intensywność blokowania membran, gdyż żywica działa jako „materiał ścierny” usuwający osadzające się na membranie zanieczyszczenia. Wzrost ilości żywicy cyrkulującej wraz z wodą powoduje zwiększenie wartości wskaźnika IF. Brak znaczącego efektu ograniczenia intensywności blokowania membran w wyniku zastosowania wstępnego oczyszczania wody metodą wymiany jonowej wynika także z faktu, iż na żywicach jonowymiennych preferencyjnie usuwane są frakcje NOM o właściwościach hydrofobowych i obdarzone ładunkiem elektrycznym, zaś frakcja hydrofilowa pozbawiona ładunku elektrycznego pozostaje w wodzie [55]. Jak wspomniano w rozdziale 6.7.2 frakcja ta uważana jest za odpowiedzialną za blokowanie membran.

Równie dobre efekty oczyszczania wody można uzyskać, gdy w procesie zintegrowanym wymiana jonowa/filtracja membranowa stosowane są membrany polimerowe [43, 47]. Zastosowanie zintegrowanego procesu MIEX[®]DOC/sedimentacja/ultrafiltracja na membranach wytwarzanych z regenerowanej celulozy lub polieterosulfonu pozwala na istotny wzrost skuteczności oczyszczania wody, w stosunku do efektów obserwowanych dla pojedynczych procesów jednostkowych (rys. 7.26). Przykładowo, zastosowanie dawki żywicy 5 cm^3/dm^3 na etapie wstępnego oczyszczania wody przed jej ultrafiltracją na membranie z regenerowanej celulozy o *cut-off* 10 kDa, powoduje wzrost współczynnika retencji OWO z 48% do 83,2%, podczas gdy dla membrany o *cut-off* 100 kDa wartość współczynnika retencji OWO wzrasta z 17,9% do 54,9%. Dawkowanie do wody żywicy w ilości 5 cm^3/dm^3 pozwala uzyskać permeat o stężeniu węgla organicznego poniżej 2 gC/m^3 . Zwiększenie dawek żywicy powoduje dalszy wzrost skuteczności usuwania związków organicznych, co jest szczególnie widoczne w wypadku użycia membran o *cut-off* 100 kDa. Istotnym jest, że zastosowanie dawek żywicy powyżej 10 cm^3/dm^3 pozwala na uzyskanie wody o wysokiej jakości niezależnie od *cut-off* użytej membrany. Oznacza to, że możliwe jest usunięcie ponad 90% zanieczyszczeń organicznych z wody nawet przez membrany o *cut-off* 100 kDa, a zatem przez membrany charakteryzujące się dużą wydajnością hydrauliczną. Stwierdzono także, że rodzaj polimeru membranotwórczego nie wpływa na właściwości separacyjne membran. Porównywalną skuteczność eliminacji makrocząsteczek organicznych obserwuje się zarówno dla membran wytwarzanych z polimerów hydrofobowych, jak i hydrofobowych.



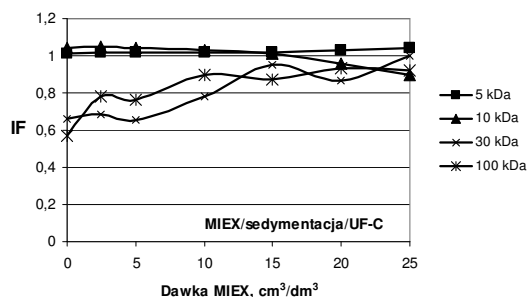
Rys. 7.26. Skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych z wody w zintegrowanym procesie MIEX[®]DOC/ sedimentacja/ ultrafiltracja z użyciem membran z regenerowanej celulozy (30 min kontaktu żywicy, 30 min sedimentacji; $\Delta p=0,1$ MPa) [43]

Podczas projektowania układu technologicznego oczyszczania wody z zastosowaniem zintegrowanego systemu membranowego (MIEX[®]DOC/sedimentacja/ultrafiltracja) niezwykle istotnym jest także określenie wpływu czasu prowadzenia fazy wymiany jonowej na końcową efektywność procesu. Dla membrany z regenerowanej celulozy o *cut-off* 30 kDa i czasie kontaktu od 5 do 60 min, zaobserwowana zależność skuteczności usuwania z wody substancji organicznych w procesie zintegrowanym jest zbliżona do stwierdzanej w przypadku samodzielnego procesu MIEX[®]DOC (rys. 7.27). Wydłużanie czasu mieszania żywicy z wodą na etapie wstępnego oczyszczania wody przyczynia się do wzrostu skuteczności usuwania substancji organicznych. Zjawisko to jest obserwowane w pierwszych 30 minutach prowadzenia procesu. Dalsze wydłużenie czasu kontaktu nie powoduje wzrostem skuteczności oczyszczania wody.



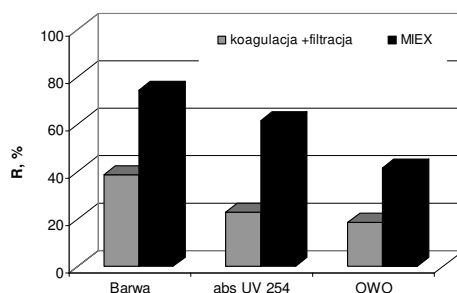
Rys. 7.27. Wpływ czasu kontaktu żywicy MIEX[®] z oczyszczaną wodą na właściwości separacyjne membrany z regenerowanej celulozy o *cut-off* 30 kDa w sekwencyjnym procesie MIEX[®]DOC/sedimentacja/ultrafiltracja (dawka żywicy $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$) [43]

W wypadku użycia membran polimerowych zintegrowanie ultrafiltracji z procesem MIEX[®]DOC istotnie ogranicza intensywność blokowania membran. Jak pokazano na rysunku 7.28 usunięcie z wody (podczas jej wstępnego oczyszczania) substancji o małej masie cząsteczkowej pozwala, w przypadku membran o *cut-off* 30 i 100 kDa (które są najbardziej podatne na *fouling*), na istotny wzrost wartości wskaźnika IF. Przykładowo, dla membrany z regenerowanej celulozy o *cut-off* 30 kDa i dawce żywicy 20 cm³/dm³, wartość IF wzrasta z 0,66 do 0,86. Stwierdza się również, że wzrost dawki żywicy powoduje spadek intensywności blokowania membran.



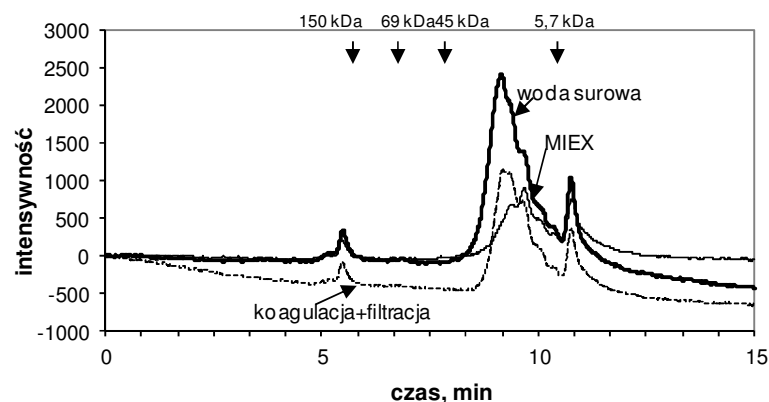
Rys. 7.28. Wpływ dawki żywicy MIEX[®] w sekwencyjnym procesie MIEX[®]DOC/sedymentacja/ultrafiltracja na zmianę właściwości transportowych membran z regenerowanej celulozy (30 min kontaktu żywicy, 30 min sedymentacji; $\Delta p=0,1$ MPa) [43]

Weryfikację przydatności zintegrowanych procesów membranowych łączących koagulację lub proces MIEX[®]DOC z ultrafiltracją na kapilarnych membranach ultrafiltracyjnych przeprowadzono podczas badań pilotowych realizowanych w Zakładzie Oczyszczania Wody Mokry Dwór we Wrocławiu [56]. W badaniach tych zastosowano membrany wytworzone z polisulfonu o *cut-off* 30 kDa. Porównując efekty uzdatniania wody w procesie koagulacji oraz MIEX[®]DOC (rys. 7.29) można stwierdzić, iż powszechnie stosowany w technologii wody proces koagulacji połączony z filtracją pospieszną pozwalał na zdecydowanie mniejsze usunięcie substancji organicznych z wody niż to było obserwowane w procesie wymiany jonowej. Przy zastosowaniu jedynie koagulacji i filtracji stopnie obniżenia intensywności barwy, absorbancji UV₂₅₄ i stężenia ogólnego węgla organicznego wynosiły 38,7%, 23,1 % i 18,7%, podczas gdy po procesie MIEX[®]DOC wartości tych wskaźników wzrosły, odpowiednio, do 74,0 %, 61,5 % i 41,7 %. Stosunkowo słaba skuteczność oczyszczania wody w procesie koagulacji mogła wynikać z tego, iż badania prowadzono w okresie wiosennym, gdy wahania jakości ujmowanej wody są duże, a za zmianami tymi nie nadążają zmiany parametrów prowadzenia procesu koagulacji. więc przeprowadzone badania wykazały, że proces MIEX[®]DOC jest mniej wrażliwy na zmiany jakości uzdatnianej wody niż stosowane powszechnie metody.



Rys. 7.29. Skuteczność usuwania z wody naturalnych substancji organicznych w procesie koagulacji oraz MIEX[®]DOC [56]

Analiza chromatograficzna (SEC) wody surowej, wody po koagulacji i filtracji oraz wody po procesie MIEX[®]DOC wykazała (rys. 7.30), że we wszystkich próbkach stwierdzono obecność 3 głównych frakcji naturalnych substancji organicznych, spośród których dominującą była frakcja o masie cząsteczkowej poniżej 30 kDa. Zarówno konwencjonalny proces uzdatniania wody, tj. koagulacja i filtracja, jak i proces MIEX[®]DOC pozwalają na częściowe wyeliminowanie tej grupy substancji organicznych z wody. Jednakże w procesie wymiany jonowej skuteczność usunięcia frakcji o masie cząsteczkowej ok. 25 kDa sięga 85%, a frakcji o masie cząsteczkowej ok. 1 kDa – 38%, zaś w wypadku koagulacji wartości te wynoszą, odpowiednio, 51% i 37%.



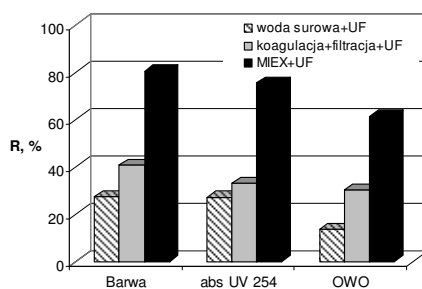
Rys. 7.30. Chromatogramy SEC wody surowej, wody po koagulacji i filtracji oraz wody po procesie MIEX[®]DOC [56]

Zastosowanie wstępnego uzdatniania wody, przed etapem filtracji membranowej, pozwala na poprawę jakości uzyskiwanego permeatu, jednakże efekt ten zależy od rodzaju procesu (tabela 7.2). Współczynnik retencji OWO w samodzielnym

procesie ultrafiltracji wynosi 13,5%, po wstępnej koagulacji 30,2%, zaś zastosowanie wstępnego oczyszczania wody z wykorzystaniem żywicy MIEX[®] powoduje wzrost wartości tego współczynnika do 61,4% (rys. 7.31). Jeszcze lepsze efekty obserwuje się w odniesieniu do współczynników retencji barwy i abs UV₂₅₄.

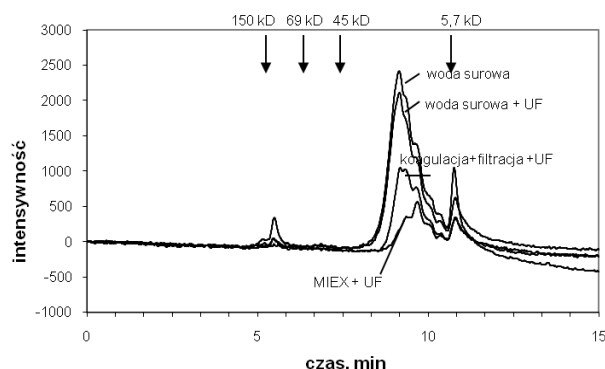
Tabela 7.2. Wpływ sposobu wstępnego uzdatniania wody na jakość permeatu po ultrafiltracji

Roztwór zasila- jący	Jakość permeatu po ultrafiltracji			
	Barwa, g Pt/m ³	Absorbancja UV ₂₅₄ , cm ⁻¹	OWO, g C/m ³	SUVA
woda surowa	10,9	0,095	4,15	2,29
woda po koagu- lacji i filtracji	8,9	0,087	3,35	2,59
woda po MIEX [®] DOC	2,9	0,032	1,85	1,73



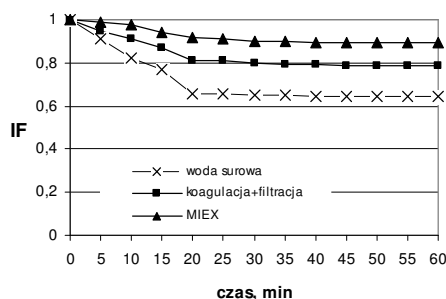
Rys. 7.31. Wpływ wstępnego uzdatniania wody na współczynnik retencji naturalnych substancji organicznych w procesie ultrafiltracji [56]

Analiza chromatograficzna wody surowej oraz wody uzdatnianej w procesie ultrafiltracji i w zintegrowanych procesach membranowych (rys. 7.32) wykazała, iż stosowane membrany pozwalają na usuwanie frakcji NOM o masach cząsteczkowych powyżej 70 kDa, zaś ich skuteczność w stosunku do mniejszych frakcji jest bardzo ograniczona. Poprawę skuteczności separacji mniejszych frakcji substancji organicznych stwierdza się w wypadku uzdatniania wody w zintegrowanym procesie koagulacja/ultrafiltracja, zaś najlepszą jakość wody (z punktu widzenia zawartości małych cząsteczkowych frakcji NOM) można uzyskać po zastosowaniu do wstępnego uzdatniania procesu wymiany jonowej z użyciem żywicy MIEX[®].



Rys. 7.32. Chromatogramy SEC wody oczyszczanej w procesie ultrafiltracji oraz w zintegrowanych procesach membranowych [56]

Wstępne oczyszczanie wody także istotnie wpływa na ograniczenie intensywności blokowania membran (rys. 7.33). W wypadku ultrafiltracji wody surowej spadek przepuszczalności membran sięga 35%, zaś dla wody po koagulacji i filtracji strumień permeatu maleje o 21%. Najlepsze efekty, tj. jedynie 11% obniżenie strumienia permeatu, obserwuje się dla prób wody, które przed ultrafiltracją oczyszczano w procesie MIEX[®]DOC. Tak więc uzyskiwany w procesie MIEX[®]DOC wysoki stopień eliminacji mniejszych frakcji substancji organicznych pozwala na skuteczniejszą poprawę właściwości transportowych membran niż jest to możliwe w wypadku zastosowania tylko wstępnej koagulacji.



Rys. 7.33. Wpływ wstępnego uzdatniania wody na intensywność blokowania membran [56]

Ze względu na to, iż analizowany układ zintegrowany pozwala na bardzo skuteczne usunięcie z wody prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji, Bourke i in. [57] dokonali porównania kosztów oczyszczania wody w układzie MIEX[®]DOC/MF ze stosowanym do tego celu uzdatnianiem w procesie nanofiltracji (tabela 7.3).

Tabela 7.3. Koszty oczyszczania wody w procesie MIEX[®]DOC/MF i NF [57]

Układ	Koszty inwestycyjne, \$/m ³ /d	Koszty eksploatacyjne, \$/m ³
MIEX [®] DOC	44*	0,04
Mikrofiltracja	132	0,02
<i>Razem</i>	<i>176</i>	<i>0,06</i>
Wstępne uzdatnianie	**	**
Nanofiltracja	185	0,03

* wyznaczone dla stacji o wydajności 227000 m³/d (10 mln US\$)

** zależy od jakości ujmowanej wody.

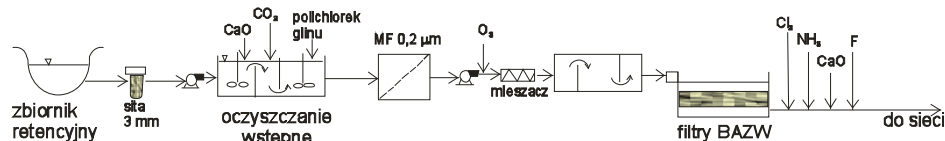
Wykazano, że wprowadzie koszty oczyszczania wody w układzie MIEX/MF są wyższe niż przy zastosowaniu procesu NF, jednakże zastosowanie nanofiltracji powoduje usunięcie z wody wielu związków nieorganicznych, co może m.in. zachwiać równowagę węglanowo/wapniową, a pozostające do zagospodarowania koncentraty charakteryzują się dużym stężeniem soli. Argumentem przemawiającym na korzyść układu MIEX[®]/MF jest fakt, iż podczas uzdatniania wody w procesie nanofiltracji traci się ok. 15–20% wody, podczas gdy w wypadku procesu zintegrowanego ilość ta nie przekracza 0,015–0,08%. Autorzy wykazali też, że podczas zastosowania do wstępnego uzdatniania wody procesu MIEX[®]DOC (przy dawce żywicy MIEX[®] 6 cm³/dm³) uzyskano, w zintegrowanym procesie, obniżenie intensywności barwy o 80%, absorbancji UV₂₅₄ – o 60% i RWO – o 50%. Po zwiększeniu dawki żywicy do 9 cm³/dm³ obniżenie absorbancji wyniosło 70–75%.

7.3. Przykłady zastosowania zintegrowanych procesów membranowych do oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia

W wielu dużych zakładach oczyszczania wody wykorzystuje się zintegrowane układy membranowe, gwarantujące podawanie do sieci wodociągowej wody o bardzo dobrej jakości.

W skład układu technologicznego uruchomionej w 2002 roku największej na świecie instalacji mikrofiltracyjnej oczyszczania wody przeznaczonej do picia (Bendigo – Australia; 126 tys m³/d) (rys. 7.34) wchodzi zarówno wstępna koagulacja jak i doczyszczanie w procesie ozonowania i filtracji na biologicznie aktywnym złożu węglowym [58]. Zakład ujmuje wodę powierzchniową spływającą z gór gromadząc ją w zbiornikach retencyjnych. Na etapie wstępnego oczyszczania jest ona cedzona na sitach o prześwicie 3 mm, a następnie do wody dawkuje się wapno i CO₂ oraz polichlorek glinu (dawka 5–6 g/m³). Czas flokulacji wynosi 3 minuty. Woda wraz z kłaczkami pokoagulacyjnymi przepływa do zbiorników, w których zanurzone są membrany mikrofiltracyjne o średnicy porów 0,2 μm. W zakładzie znajduje się 8 zbiorników, spośród których jednocześnie pracuje 7. W każdym ze zbiorników zamontowano 575 modułów membranowych, a całkowita powierzchnia filtracyjna membran wynosi 143 236 m². Stopień odzysku wody w zakładzie wyno-

si 96%. Doczyszczanie wody zastosowano w celu kontroli jej smaku i zapachu oraz usunięcia małych cząstek organicznych, w tym toksyn wydzielanych przez glony. W końcowym etapie oczyszczania do wody dawowany jest chlor i amoniak (dla dezynfekcji), wapno (w celu zabezpieczenia przed korozją) oraz fluor (ze względów zdrowotnych). Parametry jakości ujmowanej surowej wody powierzchniowej, oraz oczyszczonej w procesie mikrofiltracji i na biologicznie aktywnych złożach węglowych zestawiono w tabeli 7.4.

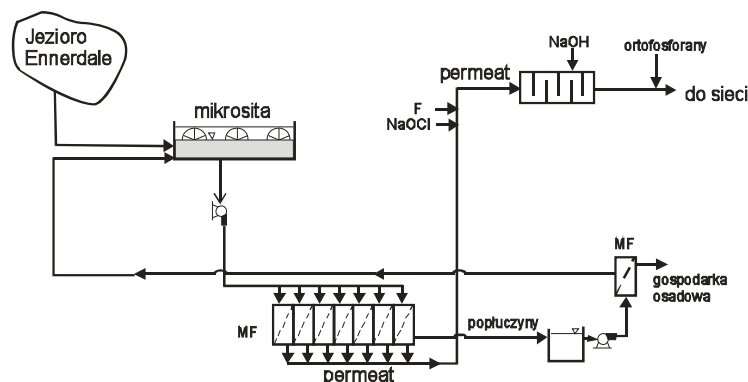


Rys. 7.34. Układ technologiczny oczyszczania wody w Bendigo (Australia) (na podstawie [59])

Tabela 7.4. Jakość wody uzdatnianej w ZOW w Bendigo (Australia) [59]

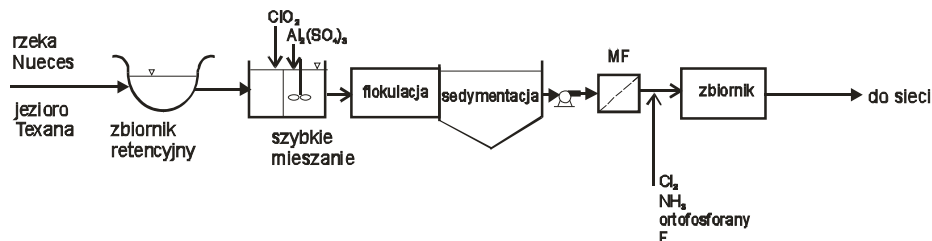
Parametr	Woda surowa	Woda po MF	Woda po BAZW
Mętność, NTU	0,9-2,4	0,012	0,05
Cząsteczki 2-5 µm, szt/cm ³	8000	0-3	35-45
Barwa, gPt/m ³	10-22	5-12	2-3
RWO, gC/m ³	5,4-6,2	4-4,5	2,0-2,8
usunięcie <i>Cryptosporidium</i> , LRV		4-log	4-log

W roku 1999 w Ennerdale (północna Anglia) oddano do użytku zakład oczyszczania wody o wydajności 59 tys. m³/d, w którym w ciągu technologicznym zastosowano mikrofiltrację membranową (rys. 7.35). Zakład ten ujmuje wodę powierzchniową z jeziora Ennerdale, będącego płytkim zbiornikiem, w którym latem obserwuje się zakwity glonów, a zimą woda ma podwyższoną mętność. Okresowo w wodzie z jeziora stwierdzano także obecność pierwotniaka *Cryptosporidium*. Ujmowana woda cedzona jest na sitach obrotowych o prześwicie 30 µm, a następnie poddawana jest mikrofiltracji na membranach typu Memcor CMF-9010C. W zakładzie zamontowano 17 jednostek mikrofiltracyjnych. Do permeatu dawowany jest NaOCl oraz fluor, po czym woda przepływa do zbiornika kontaktowego. Ze względu na to, iż woda ma właściwości kwasowe (pH 5-6), dla zabezpieczenia przed korozją sieci, dawowany jest do niej NaOH oraz ortofosforany. W zakładzie zainstalowano także dwie dodatkowe jednostki mikrofiltracyjne, których zadaniem jest filtracja wód po płukaniu membran używanych w zasadniczych jednostkach membranowych. Zastosowanie zintegrowanego procesu membranowego pozwoliło na zmniejszenie ilości ścieków i osadów odprowadzanych z zakładu, usunięcie glonów i frakcji wywołującej mętność wody, jak również pierwotniaka *Cryptosporidium*.



Rys. 7.35. Układ technologiczny oczyszczania wody w Ennerdale (na podstawie [59])

W roku 2000 w San Patricio (Teksas, USA) uruchomiono zakład oczyszczania wody wykorzystujący do uzdatniania wody powierzchniowej zintegrowany proces membranowy (rys. 7.36). Wydajność stacji wynosi 30 tys. m³/d. Oczyszczaniu poddawana jest woda ujmowana z rzeki Nueces oraz jeziora Texana. Charakteryzuje się ona wysoką mętnością (20–200 NTU) oraz podwyższoną zawartością związków organicznych (OWO 5–8 gC/m³), a dodatkowo obserwuje się w niej duże stężenie glonów. Wstępne oczyszczanie wody obejmuje jej chlorowanie przy użyciu ClO₂ (dawka ok. 1,5 gClO₂/m³), które ma na celu unieszkodliwienie glonów. Następnie woda jest koagulowana przy użyciu Al₂(SO₄)₃, którego dawka wynosi, w zależności od potrzeb, od 40 do 100 g/m³. Kolejny etap oczyszczania obejmuje mikrofiltrację w 6 ciągach zawierających po 50 modułów mikrofiltracyjnych typu Microza USV-6203 o średnicy porów 0,1 μm. Całkowita powierzchnia membran w jednym ciągu wynosi 2500 m². Stopień odzysku wody w systemie membranowym wynosi 94–96%. Końcowy etap oczyszczania obejmuje dawkowanie chloru w ilości 1 g/m³ oraz amoniaku, co ma na celu wytworzenie chloramin, będących czynnikiem dezynfekcyjnym. Ponadto do wody dawkowany jest fluor (0,5 g/m³) oraz ortofosforany (0,11 g/m³).



Rys. 7.36. Układ technologiczny oczyszczania wody w San Patricio (na podstawie [59])

rzeka Mississippi

PWA lub KMnO_4

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

PWA

CaO

CO_2

rekarbonizacja

rekarbonizacja

FeCl_3

NH_3

koagulacja sedymentacja

filtracja

zbiornik

do sieci

FeCl_3

NH_3

koagulacja sedymentacja

UF

zbiornik

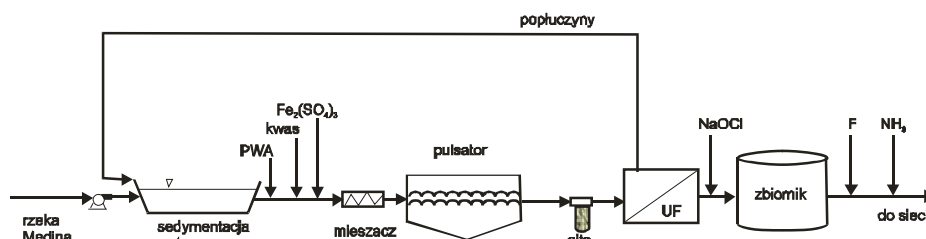
do sieci

Do wody, bepośrednio po ujęciu, dawkowany jest pylisty węgiel aktywny oraz KMnO_4 , po czym woda dopływa do zbiorników w których poddawana jest zmiękczeniu przy użyciu wapna. Do zbiorników tych dawkowany jest $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ oraz ponownie pylisty węgiel aktywny. Następnie przeprowadzana jest rekarbonizacja wody, po której jest ona koagulowana przy użyciu FeCl_3 . Wraz z koagulantem, w celu dezynfekcji, dawkowany do wody jest chlor oraz amoniak. Tak wstępnie oczyszczona woda, po uprzedniej filtracji na filtrach świecowych o średnicy porów $150\text{ }\mu\text{m}$, poddawana jest ultrafiltracji. Jakość wody zasilającej membrany ultrafiltracyjne przedstawiono w tabeli 7.5. W zakładzie oczyszczania wody w Minneapolis zainstalowano cztery ciągi jednostek membranowych, z których każda zawiera 9 jednostek ultrafiltracyjnych, każda o wydajności $8300\text{ m}^3/\text{d}$. Jednostka ultrafiltracyjna składa się z 28 obudów ciśnieniowych zawierających po 4 szeregowo umieszczone moduły membranowe typu Xiga (prod. X-Flow) o średnicy porów $0,02\text{ }\mu\text{m}$. Całkowita ilość modułów membranowych w instalacji wynosi 4032 sztuk.

Do permeatu po ultrafiltracji dawkovany jest fluor, polifosforany, a w celach dezynfekcyjnych także chlor oraz amoniak. Woda podawana do sieci wodociągowej charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami fizyczno-chemicznymi oraz pozbawiona jest mikroorganizmów chorobotwórczych.

a stopień odzysku wody wynosi 99%. Doczyszczanie wody polega na dawkowaniu, w celu zapobieżenia korozji, kwasu fosforowego oraz chloru, jeśli stężenie chloru pozostałego jest zbyt małe. W zakładzie, do oczyszczania wody po płukaniu filtrów węglowych i membran, zainstalowano także system ultrafiltracyjny o wydajności 5000 m³/d, składający się z 4 jednostek membranowych zawierających po 12 obudów ciśnieniowych. W każdej obudowie ciśnieniowej umieszczone są po 2 moduły membranowe. Permeat z tych membran odprowadzany jest na początek ciągu technologicznego oczyszczania wody, zaś koncentrat do kanalizacji. Takie rozwiązanie gospodarki popłuczynami powoduje, że stopień odzysku wody dla całego zakładu wynosi 99%. Oczyszczona woda charakteryzuje się bardzo dobrą jakością, a zastosowany układ technologiczny gwarantuje ponad 4-log usunięcie wirusów oraz ponad 5-log – pierwotniaka *Cryptosporidium*.

Od roku 2000 w zakładzie oczyszczania wody Bexar Met (Teksas, USA) eksploatowany jest zintegrowany system membranowy (rys. 7.39). Wydajność instalacji wynosi 34 tys. m³/d. Konieczność zastosowania takiej metody oczyszczania wody wynika z faktu, iż woda ujmowana z rzeki Medina cechuje się dużą zmiennością składu – okresowo mętność wody sięga 2460 NTU. Intensywność jej barwy nie przekracza 48 gPt/m³, a stężenie OWO 6 gC/m³.

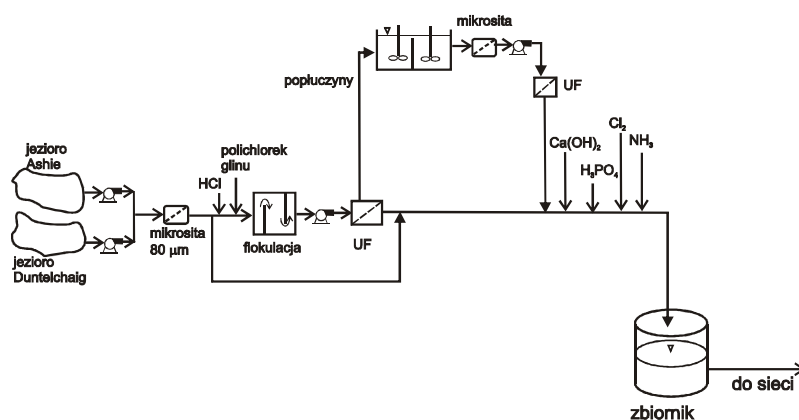


Rys. 7.39. Układ technologiczny oczyszczania wody w zakładzie Bexar Met (na podstawie [59])

Ujmowana woda przepompowywana jest do basenów sedimentacyjnych, gdzie następuje jej wstępne klarowanie. Następnie dawkowany jest PWA oraz Fe₂(SO₄)₃ (w ilości 10–120 g/m³) i woda przepływa do pulsatora, w którym zachodzi proces koagulacji i klarowania. Barwa wody za pulsatorem wynosi średnio 3 gPt/m³, a mętność 2,05 NTU. Tak wstępnie oczyszczona woda, po dodatkowej filtracji na sitach 200 µm, kierowana jest na membrany ultrafiltracyjne. Instalacja membranowa składa się z 7 ciągów zawierających po 48 modułów typu LB35 (prod. Aquasource). Zamontowane w tych modułach membrany wykonane są z octanu celulozy, a średnica ich porów wynosi 0,01 µm. Instalacja może pracować zarówno w warunkach układu z przepływem jednokierunkowym, jak i krzyżowym (który jest stosowany w okresach dużej mętności wody) i zapewnia 89–95% stopień odzysku wody. Do permeatu dawkowany jest NaOCl w ilości umożliwiającej zachowanie stężenia chlo-

ru pozostałego około $3,5 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$. Tak uzdatniona woda gromadzona jest w zbiornikach. Do wody pompowanej ze zbiornika do sieci dawkowany jest amoniak, tak aby stężenie chloramin wynosiło $3,5 \text{ g/m}^3$, oraz fluor w ilości $0,8\text{--}1 \text{ g/m}^3$.

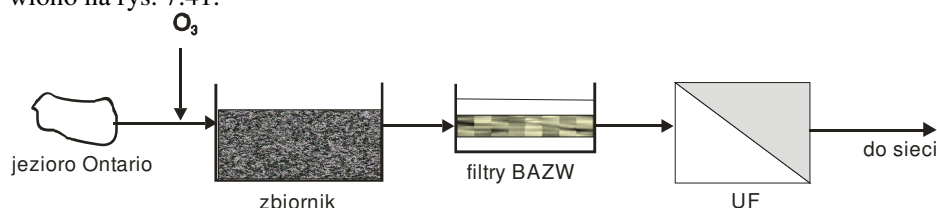
W Zakładzie Oczyszczania Wody Inverness (Szkocja), czynnym od roku 2002, woda pobierana z jezior Duntelchaig i Ashie oczyszczana jest w układzie łączącym koagulację i ultrafiltrację (rys. 7.40). Wydajność tego zakładu wynosi $34,5 \text{ tys. m}^3/\text{d}$. Konieczność zastosowania procesu zintegrowanego wynika z faktu, iż wody w jeziorach narażone są na zanieczyszczenie przez wody powierzchniowe spływające z okolicznych terenów, wykorzystywanych do wypasu owiec, a szczególnym zagrożeniem jest pierwotniak *Cryptosporidium*.



Rys. 7.40. Układ technologiczny oczyszczania wody w zakładzie w Inverness (na podstawie [59])

Ujmowana woda poddawana jest cedzeniu na sitach obrotowych o prześwitach $80 \mu\text{m}$. Następnie, w celu korekty odczynu do $\text{pH}=6,7$ dawkowany jest HCl , po którym do wody dodawany jest polichlorek glinu. Po etapie flokulacji woda poddawana jest ultrafiltracji na membranach typu Norit X-Flow. W zakładzie zainstalowano siedem jednostek membranowych, z których każda posiada 21 obudów ciśnieniowych, w których znajdują się po 4 moduły membranowe. Wody po płukaniu wstecznym membran, przeprowadzanym co 40 min, poddawane są oczyszczaniu z wykorzystaniem membran ultrafiltracyjnych, analogicznych jak używane w zasadniczym układzie oczyszczania wody. Ten zestaw membranowy składa się z 2 jednostek wyposażonych w 12 obudów ciśnieniowych każdy. W każdej obudowie ciśnieniowej znajdują się 4 moduły membranowe. Permeat po oczyszczeniu wód popłucznych jest łączony ze strumieniem wody z zasadniczego procesu jej oczyszczania i poddawany doczyszczaniu. Końcowy etap oczyszczania wody polega na dawkowaniu do niej wapna, kwasu fosforowego i chloru oraz okazjonalnie amoniaku.

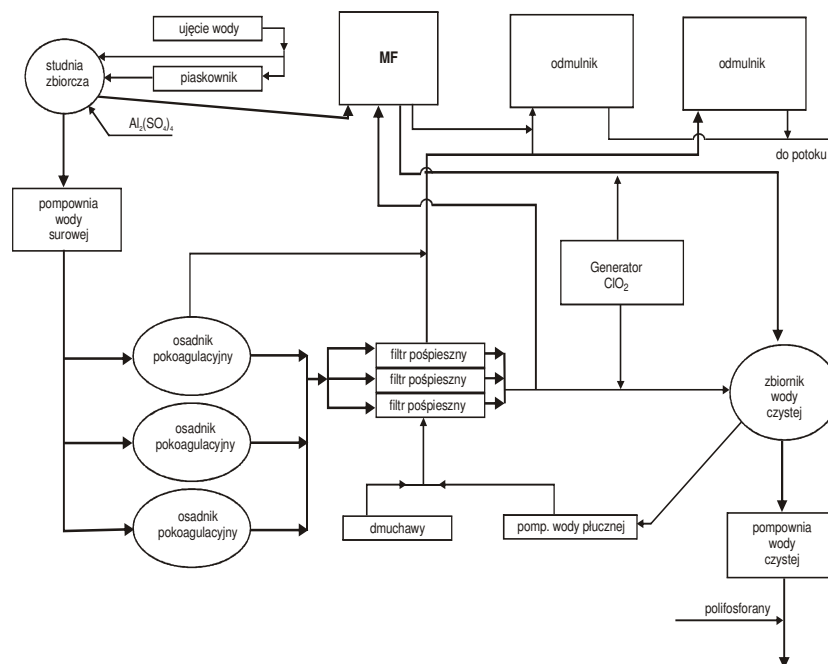
Latem 2007 roku uruchomiona została w Lakeview (Ontario – Kanada) jedna z największych instalacji ultrafiltracyjnych (363 tys. m³/d) [61]. W przyszłości przewiduje się rozbudowę tej instalacji do osiągnięcia wydajności 1,15 mln m³/d. Konieczność zastosowania zintegrowanego procesu membranowego do oczyszczania wody wyniknęła m.in. z faktu stwierdzanego okresowo skażenia ujmowanej z jeziora Ontario wody bakteriami *E.coli* i *Campylobacter* jak również wysokiej barwy i mętności wody. Schemat układu oczyszczania wody w Lakeview przedstawiono na rys. 7.41.



Rys. 7.41. Układ technologiczny oczyszczania wody w zakładzie w Lakeview

Do wody, która wstępnie jest cedzona na sitach, dawkowany jest NaOH oraz ozon. Ozonowanie ma na celu inaktywację *Cryptosporidium* (1-log) oraz utlenienie substancji powodujących smak i zapach wody. Nieprzereagowany ozon jest wiązany przez dawkowany do wody Na₂SO₃. Kolejnym etapem oczyszczania wody jest filtracja na biologicznie aktywnych złożach węglowych, gdzie następuje usunięcie z wody związków organicznych. Usuwanie pozostałych w wodzie zanieczyszczeń, w tym mikroorganizmów, następuje w procesie ultrafiltracji na membranach zanurzonych. W zakładzie znajduje się 12 zbiorników procesowych o objętości 55 m³ każdy, w których zamontowanych jest po 7 kaset z modułami membranowymi typu ZeeWeed 1000. Całkowita ilość modułów membranowych wynosi 7560 szt. Końcowy etap oczyszczania wody polega na dawkowaniu do niej chloru oraz fluoru. Woda podawana do sieci wodociągowej charakteryzuje się bardzo dobrą jakością, jej mętność nie przekracza 0,1 NTU, a eliminacja *Cryptosporidium* wynosi 4-log.

Także w Polsce w zakładach oczyszczania wody zaczyna się stosować zintegrowane procesy membranowe. W lutym 2006 roku w Suchej Beskidzkiej do użytku została oddana mikrofiltracyjna instalacja oczyszczająca wodę powierzchniową. Wydajność tego zakładu wynosi 3120 m³/d. Konieczność zastosowania tego typu techniki oczyszczania wody wynikała z, wcześniej stwierdzanego, mikrobiologicznego skażenia wody podawanej do sieci oraz z faktu, że woda ujmowana z rzeki Stryszawki okresowo charakteryzuje się bardzo dużą mętnością (> 800 NTU) [62]. Schemat technologiczny oczyszczania wody w ZOW Sucha Beskidzka przedstawiono na rysunku 7.42.



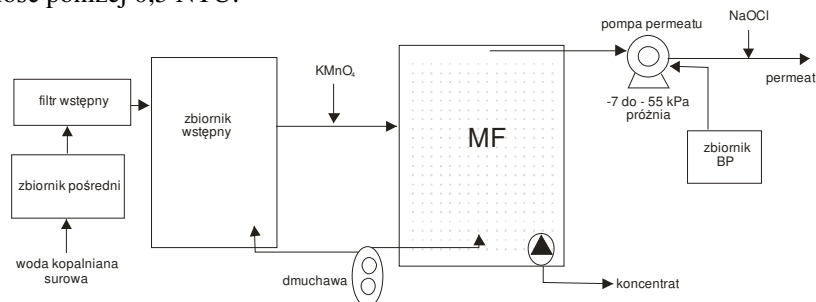
Rys. 7.42. Układ technologiczny oczyszczania wody w ZOW Sucha Beskidzka [63]

Podczas oczyszczania woda przechodzi kolejno przez odстойniki i piaskownik do studni zbiorczej gdzie dawkowany jest siarczan glinu. Następnie woda przepompowywana jest do 3 osadników, z których przepływa na grawitacyjne piaskowe filtry pospieszne. Tak wstępnie uzdatniona woda oczyszczana jest na membranach mikrofiltracyjnych. W stacji zainstalowano instalację membranową Pall ARIA AP-6 składającą się z 40 kapilarnych modułów membranowych Pall Mikroza USV-6203 o średnicy porów $0,1\ \mu\text{m}$. Powierzchnia membran w module wynosi $50\ \text{m}^2$, a filtracja zachodzi od zewnątrz do wewnątrz kapilar. Stopień odzysku filtratu wynosi 99%. Uzyskiwana jest woda bardzo wysokiej jakości, o mętności $<0,1\ \text{NTU}$ i pozbawiona jakichkolwiek zanieczyszczeń mikrobiologicznych [64]. Do strumienia wody oczyszczonej dawkowany jest ClO_2 w ilości $0,1\text{--}0,15\ \text{g/m}^3$, co ma zabezpieczyć wodę przed wtórnym skażeniem w sieci.

W październiku 2009 roku w Jarosławiu oddano do użytku instalację o wydajności $11280\ \text{m}^3/\text{d}$, której układ technologiczny zbliżony jest do stosowanego w ZOW Sucha Beskidzka. Woda powierzchniowa, ujmowana z rzeki San, jest koagulowana przy użyciu siarczana glinu, a następnie przepływa przez ciśnieniowe filtry piaskowe. Kolejnym etapem oczyszczania jest mikrofiltracja. W zakładzie eksploatowana jest instalacja membranowa typu Pall ARIA $3\times\text{AP-6}$ multitrack, zawierająca 120 modułów membranowych Pall Mikroza WTR-620C z membranami o średnicy porów $0,1\ \mu\text{m}$.

W sierpniu 2010 roku przekazano do eksploatacji stację oczyszczania wody Biała Dolina w Szklarskiej Porębie, której wydajność wynosi $156 \text{ m}^3/\text{d}$. Uzdadtiana woda pochodzi z potoku Biały Kamień, którego woda w okresach wysokich stanów cechuje się bardzo dużą mętnością. W tych okresach proces mikrofiltracji poprzedzany jest koagulacją bezpośrednią przy użyciu wstępnie zhydrolizowanego koagulantu glinowego typu PAX. W stacji oczyszczania wody Biała Dolina zainstalowana została instalacja membranowa Pall ARIA AP-1 z 3 modułami membranowymi zawierającymi membrany kapilarne typu Pall Mikroza USV-6203 o średnicy porów $0,1 \mu\text{m}$.

Zintegrowany proces membranowy znalazł także zastosowanie do uzdatniania wody do picia z wód dołowych. W Kopalni Węgla Kamiennego „Piast” eksploatowana jest instalacja o wydajności $2600 \text{ m}^3/\text{d}$, która oczyszcza wody podziemne i pozwala na zaspokojenie potrzeb własnych zakładu w wodę do celów spożywczych. Ujmowana woda cechuje się wysokim stężeniem związków żelaza ($1,2\text{--}4,8 \text{ gFe}/\text{m}^3$), manganu ($0,1\text{--}0,23 \text{ gMn}/\text{m}^3$), barwą $30\text{--}70 \text{ gPt}/\text{m}^3$ oraz mętnością $5\text{--}18 \text{ NTU}$ [7]. Stosowany proces oczyszczania wody składa się z filtracji wstępnej, utleniania związków Fe i Mn w zbiorniku procesowym oraz mikrofiltracji na membranach zanurzonych (rys. 7.43). W instalacji zastosowano 3 kasety z membranami kapilarnymi typu ZeeWeed 1000. Permeat, przed podaniem do odbiorców, poddawany jest dezynfekcji przy użyciu NaOCl. Zawartość żelaza w wodzie uzdatnionej wynosi $0,014 \text{ gFe}/\text{m}^3$, manganu $0,01 \text{ gMn}/\text{m}^3$, barwa $0 \text{ gPt}/\text{m}^3$, a mętność poniżej $0,5 \text{ NTU}$.



Rys. 7.43. Stacja uzdatniania wód dołowych w KWK Piast [63]

LITERATURA

- [1] Lipnizki F., Field R.W., Po-Kiong T., Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics. *Journal of Membrane Science* 153 (1999) 183–210
- [2] Tomaszewska M., The hybrid processes based on membrane techniques. *Polish Journal of Chemical Technology* 5(2) (2003) 19–25
- [3] Tomaszewska M., Procesy hybrydowe z wykorzystaniem technik membranowych. referat na Szkole Membranowej “Membrany i techniki membranowe w technologii chemicznej i inżynierii środowiska” Kołobrzeg 27-30.04.2003
- [4] Kołtuniewicz A., Przegląd współczesnych zastosowań procesów membranowych. *Inżynieria Chemiczna i Procesowa* 25 (2004) 1937–1952
- [5] Integrated Membrane Systems, AWWA Research Foundation and American Water Works Association (2004)
- [6] Kabsch-Korbutowicz M., Application of hybrid membrane processes in natural organic matter removal from water. *Environment Protection Engineering* 30(1–2) (2004) 41–50
- [7] Bodzek M., Konieczny K., Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody. Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO (2005) Bydgoszcz
- [8] Carrol T., King S., Gray S.R., Bolto B.A., Booker N.A., The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation pretreatment. *Water Research* 34(11) (2000) 2861–2868
- [9] Lahoussine-Turcaud V., Wiesner M.R., Bottero J-Y., Mallevialle J., Coagulation pre-treatment for ultrafiltration of a surface water. *Journal AWWA* 82(12) (1990) 76–81
- [10] Leiknes T., Ødegaard H., Myklebust H., Removal of natural organic matter (NOM) in drinking water treatment by coagulation-microfiltration using metal membranes. *Journal of Membrane Science* 242 (2004) 47–55
- [11] Bian R., Watanabe Y., Tambo N., Ozawa G., Removal of humic substances by UF and NF membrane systems. *Water Science and Technology* 40(9) (1999) 121–129
- [12] Gitis V., Lerch A., Gimbel R., Retention of humic acid by ultrafiltration with polyaluminium coagulant. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA* 54(4) (2005) 213–223
- [13] Guigui C., Rouch J.C., Durand-Bourlier L., Bonnelye V., Aptel P., Impact of coagulation conditions on in-line coagulation/UF process for drinking water production. *Desalination* 147 (2002) 95–100
- [14] Jack A.M., Clark M.M., Using PAC-UF to treat a low-quality surface water. *Journal AWWA* 90(11) (1998) 83–95
- [15] Laine J.-M., Hagstrom J.P., Clark M.M., Mallevialle J., Effects of ultrafiltration membrane composition. *Journal AWWA* 81(11) (1989) 61–67
- [16] Oh J.-I., Lee Sh., Influence of streaming potential on flux decline of microfiltration with in-line rapid pre-coagulation process for drinking water production. *Journal of Membrane Science* 254 (2005) 39–47
- [17] Xia S., Nan J., Liu R., Li G., Study of drinking water treatment by ultrafiltration of surface water and its application to China. *Desalination* 170 (2004) 41–47
- [18] Schäfer A.I., Schwicker U., Fischer M.M., Fane A.G., Waite T.D., Microfiltration of colloids and natural organic matter. *Journal of Membrane Science* 171 (2000) 151–172
- [19] Karimi A.A., Vickers J.C., Harasick R.F., Microfiltration goes Hollywood: the Los Angeles experience. *Journal AWWA* 91(6) (1999) 90–103

- [20] Maartens A., Swart P., Jacobs E.P., Feed-water pretreatment: methods to reduce membrane fouling by natural organic matter. *Journal of Membrane Science* 163 (1999) 51–62
- [21] Kabsch-Korbutowicz M., Application of ultrafiltration integrated with coagulation for improved NOM removal. *Desalination* 174 (2005) 13–22
- [22] Kabsch-Korbutowicz M., Effect of Al coagulant type on natural organic matter removal efficiency in coagulation/ultrafiltration process. *Desalination* 185 (2005) 327–333
- [23] Kabsch-Korbutowicz M., Impact of pre-coagulation on ultrafiltration process performance. *Desalination* 194 (2006) 232–238
- [24] Pikkariainen A.T., Judd S.J., Jokela J., Gillberg L., Pre-coagulation for microfiltration of upland surface water. *Water Research* 38 (2004) 455–465
- [25] Duan J., Gregory J., Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science* 100–102 (2003) 475–502
- [26] Exall K.N., vanLoon G.W., Using coagulants to remove organic matter. *Journal AWWA* 92(11) (2000) 92–102
- [27] Kabsch-Korbutowicz M., Application of in-line coagulation/ultrafiltration process in water treatment. *Environment Protection Engineering* 32(2) (2006) 67–75
- [28] Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K., Winnicki T., Study of water treatment by an integrated coagulation-ultrafiltration process. *Chemical and Process Engineering* 28 (2007) 67–74
- [29] Lee J.D., Lee S.-H., Jo M.-H., Park P.-K., Lee C.-H., Kwak J.-W., Effect of coagulation conditions on membrane filtration characteristics in coagulation-microfiltration process for water treatment. *Environmental Science and Technology* 34(17) (2000) 3780–3788
- [30] Choi K.Y., Dempsey B.A., In-line coagulation with low-pressure membrane filtration. *Water Research* 38 (2004) 4271–4281
- [31] Soffer Y., Ben Aim R., Adin A., Membrane for water reuse: effect of pre-coagulation on fouling and selection. *Water Science and Technology* 42(1–2) (1999) 367–372
- [32] Kabay N., Yilmaz I., Bryjak M., Yüksel M., Removal of boron from aqueous solutions by hybrid ion exchange-membrane process. *Desalination* 198 (2006) 74–81
- [33] Yilmaz I., Kabay N., Bryjak M., Wolska J., Kołtuniewicz A., Yüksel M., Study of submerged membrane – ion exchange hybrid process for boron removal. *Desalination* 198 (2006) 310–315
- [34] Holdich R.G., Cumming I.W., Perni S., Boron mass transfer during seeded microfiltration. *Chemical Engineering Research & Design* 84(1) (2006) 60–68
- [35] Waste treatment process for removal of contaminants from aqueous mixed-waste solutions using sequential chemical treatment and cross-flow microfiltration, followed by dewatering. US Patent 5366634, opubl. 22.11.1994
- [36] Ould M'Bareck Ch., Trong Nguyen Q., Alexandre S., Zimmerlin I., Fabrication of ion-exchange ultrafiltration membranes for water treatment. I. Semi-interpenetrating polymer networks of polysulfone and poly(acrylic acid). *Journal of Membrane Science* 278(1–2) (2006) 10–18
- [37] Geahel I., Kula M.-R., Integration of ion-exchange and ultrafiltration steps studied during purification of formate dehydrogenase using DEAE dextran. *Biotechnology Letters* 6(8) (1984) 481–486

- [38] Cornelissen E.R., Beerendonk E.F., Nederlof M.N., van der Hoek J.P., Wessels L.P., Fluidized Ion Exchange (FIX) to control NOM fouling in ultrafiltration. *Desalination* 236 (2009) 334–341
- [39] Cornelissen E.R., Chasseriaud D., Siegers W.G., Beerendonk E.F., van der Kooij D., Effect of anionic fluidized ion exchange (FIX) pre-treatment on nanofiltration (NF) membrane fouling. *Water Research* 44 (2010) 3283–3293
- [40] Li S., Heijman S.G.J., Verberk J.Q.J.C., van Dijk J.C., An innovative treatment concept for future drinking water production: fluidized ion exchange – ultrafiltration – nanofiltration – granular activated carbon filtration. *Drinking Water Engineering Science* 1 (2009) 41–47
- [41] Fabris R., Lee E.K., Chow C.W.K., Chen V., Drikas M., Pre-treatments to reduce fouling of low pressure micro-filtration (MF) membranes. *Journal of Membrane Science* 289 (2007) 231–240
- [42] Zhang R., Vigneswaran S., Ngo H., Nguyen H., A submerged membrane hybrid system coupled with magnetic ion exchange (MIEX®) and flocculation in wastewater treatment. *Desalination* 216 (2007) 325–333
- [43] Kabsch-Korbutowicz M., Usuwanie naturalnych substancji organicznych z wody w zintegrowanym procesie MIEX®-ultrafiltracja. *Ochrona Środowiska* 28(1) (2006) 17–22
- [44] Humbert H., Gallard H., Jacquement V., Croué J-P., Combination of coagulation and ion exchange for the reduction of UF fouling properties of high DOC content surface water. *Water Research* 41 (2007) 3803–3811
- [45] Dixon M.B., Morran J.Y., Drikas M., Extending membrane longevity by using MIEX as pre-treatment. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA* 59(2–3) (2010) 92–99
- [46] Drikas M., Dixon M., Morran J., Long term case study of MIEX pre-treatment in drinking water; understanding NOM removal. *Water Research* 45 (2011) 1539–1548
- [47] Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K., Winnicki T., Water treatment using MIEX®DOC/ultrafiltration process. *Desalination* 221 (2008) 238–344
- [48] Kabsch-Korbutowicz M., Kozak A., Krupińska B., Wykorzystanie żywic jonowymiennych do wstępnego oczyszczania wody przed procesem ultrafiltracji. *Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 48 (2008) 223–226
- [49] Kabsch-Korbutowicz M., Zastosowanie hybrydowego procesu MIEX®DOC/ultrafiltracja do oczyszczania wód naturalnych. *Membrany i procesy Membranowe w Ochronie Środowiska. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 48 (2008) 227–232
- [50] Kabsch-Korbutowicz M., Kozak A., Krupińska B., Ion exchange-ultrafiltration integrated process as a useful method in removing natural organic matter from water. *Environment Protection Engineering* 34(2) (2008) 79–93
- [51] Kabsch-Korbutowicz M., Proces hybrydowy w oczyszczaniu wód naturalnych. *Wodociągi-Kanalizacja* 6(52) (2008) 34–36
- [52] Kabsch-Korbutowicz M., Urbanowska A., Water treatment in integrated process using ceramic membranes. *Polish Journal of Environmental Studies* 19(4) (2010) 731–734
- [53] Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K., Zastosowanie zintegrowanych procesów membranowych do usuwania substancji organicznych z wody. *Ochrona Środowiska* 32(2) (2010) 27–32

- [54] Kabsch-Korbutowicz M., Urbanowska A., Oczyszczanie wody w hybrydowym procesie wymiana jonowa – filtracja na membranach ceramicznych. INSTAL 11 (2010) 47–49
- [55] Kabsch-Korbutowicz M., Urbanowska A., Oczyszczanie wody w zintegrowanym procesie wymiana jonowa/filtracja membranowa z wykorzystaniem membran ceramicznych. Raporty Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej. Seria SPR nr 3/2011 (2011) Wrocław
- [56] Kabsch-Korbutowicz M., Biłyk A., Mołczan M., The effect of feed water pretreatment on ultrafiltration membrane performance. Polish Journal of Environmental Studies 15(5) (2006) 719–725
- [57] Bourke M., Harrison S., Long B., Lebeau T., MIEX resin pretreatment followed micro-filtration as an alternative to nanofiltration for DBP precursors removal. Proc. of 2001 AWWA Membrane Technology Conference. 4–7.03.2001. San Antonio, TX. www.miexresin.com
- [58] Largest microfiltration plant in the world for potable water treatment uses MEMCOR® CS www.water.siemens.com/en/applications/drinking_water_treatment/Pages/cs_coliban.aspx
- [59] Pressdee J.R., Veerapaneni S., Shorney-Darby H.L., Clement J.A., Integration of Membrane Filtration into Water Treatment Systems. AWWA Research Foundation (2006)
- [60] Pressdee J., Rezania Sh., Hill Ch., Minneapolis Water Works' ultrafiltration plant gets off a big start. Journal AWWA 97(12) (2005) 56–63
- [61] <http://www.gewater.com/misc/newsletters/articles/06-2007/lakeview.jsp>
- [62] Konieczny K., Oczyszczanie środowiska wodnego – procesy membranowe. Wodociągi, Kanalizacja 1(71) (2010) 28–31
- [63] Konieczny K., Bodzek M., Technologie membranowe w uzdatnianiu wody do picia i do celów przemysłowych – przykłady zastosowań w Polsce. X Szkoła Membranowa „Od pomysłu do przemysłu”, 26-29.04.2008, Rogów
- [64] Szczęch K., Modernizacja SUW Sucha Beskidzka – układ filtrów membranowych. Ochrona Środowiska BMP 4 (2006) 24–29

Angielsko-polski słownik najczęściej stosowanych terminów i pojęć

absorption	adsorpcja
activated carbon	węgiel aktywny
advanced oxidation	zaawansowane utlenianie
alum	siarczan glinu
anion exchange resin	anionit
assimilable organic carbon	przyswajalny węgiel organiczny
biologically activated carbon	biologicznie aktywne źródło węglowe
biodegradable dissolved organic carbon	biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny
capillary membrane	membrana kapilarna
cation exchange resin	kationit
ceramic membrane	membrana ceramiczna
coagulation	koagulacja
colloid	koloid
color	barwa
concentrate	koncentrat
concentration polarization	polaryzacja stężeniowa
cut-off	graniczna masa molowa, <i>cut-off</i>
dense membrane	membrana zwarta
dialysis	dializa
dissolved organic carbon	rozpuszczony węgiel organiczny
electrodialysis	elektrodializa
enhanced coagulation	koagulacja zaawansowana
endocrine disturbing substances	substancje endokrynnie czynne
feed	nadawa
filtration cake	placek filtracyjny
flat membrane	membrana płaska
flux	strumień
fouling	<i>fouling</i> , blokowanie
fouling index	indeks <i>foulingu</i>
fulvic acid	kwasy fulwowe
gas separation	separacja gazów
gel layer	warstwa żelowa
granulated activated carbon	granulowany węgiel aktywny
guideline values	wartości zalecane
high-performance size exclusion chromatography	wysokosprawna chromatografia cieczowa wykluczenia
hollow-fiber membrane	membrana <i>hollow-fiber</i>
humic acid	kwasy huminowe
humic substances	substancje humusowe
humic	huminy
hydrophilic charged	substancje hydrofilowe obdarzone ładunkiem
hydrophilic neutral	substancje hydrofilowe obojętne
ion exchange	wymiana jonowa
ion strength	siła jonowa
liquid membrane	membrana cieczą
log removal value	retencja wyrażona w cyklach logarytmicznych
membrane	membrana

membrane bioreactor	bioreaktor membranowy
microfiltration	mikrofiltracja
molecular weight	masa cząsteczkowa
molecular weight cut-off	graniczna masa molowa
nanofiltration	nanofiltracja
natural organic matter	naturalne substancje organiczne
nonvolatile organic halides	nielotne halogenowane związki organiczne
organic membrane	membrana organiczna
osmotic pressure	ciśnienie osmotyczne
permeability	przepuszczalność
permeate	permeat
pervaporation	perwaporacja
porous membrane	membrana porowata
powdered activated carbon	pylisty węgiel aktywny
plate and frame module	moduł płytowo-ramowy
pressure vessel	obudowa ciśnieniowa
recovery factor	współczynnik odzysku
resistance	opór
retentate	retentat, koncentrat
retention coefficient	współczynnik retencji
reverse osmosis	odwrócona osmoza
size exclusion chromatography	chromatografia wykluczenia
skin	skórka
slightly hydrophobic acids	kwasy średnio hydrofobowe
specific UV-absorbance	absorbancja właściwa SUVA
spiral-wound module	moduł spiralny
support layer	warstwa podtrzymująca
surfactant	substancja powierzchniowo czynna
sweep coagulation	koagulacja wymiatająca
trihalomethanes	trihalometany
total organic carbon	ogólny węgiel organiczny
total organic halides	halogenowane związki organiczne
track-etch	wytrawianie
transmembrane pressure	ciśnienie transmembranowe
tubular membrane	membrana rurowa
ultrafiltration	ultrafiltracja
very hydrophobic acids	kwasy silnie hydrofobowe
volatile organic halides	lotne halogenowane związki organiczne
water footprint	odcisk (śląd) wodny
zero point charge	punkt zerowego ładunku
zeta (electrokinetic) potential	potencjał elektrokinetyczny

**MONOGRAFIE KOMITETU INŻYNIERII ŚRODOWISKA
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

- NR 1 MIKROORGANIZMY W KSZTAŁTOWANIU JAKOŚCI I UZDATNIANIU WÓD
 PODZIEMNYCH
 Krystyna Olańczuk-Neyman
 Gdańsk 2001
- NR 2 METODY OCENY I PODNOSZENIA NIEZAWODNOŚCI DZIAŁANIA KO-
 MUNALNYCH SYSTEMÓW ZAOPATRZENIA W WODĘ
 Artur Wieczysty
 Kraków 2001
- NR 3 UTYLIZACJA ZUŻYTYCH JONITÓW DO REKULTYWACJI ZDEGRADO-
 WANYCH UTWORÓW PIASZCZYSTYCH – BADANIA MODELOWE
 Mariola Chomczyńska
 Lublin 2001
- NR 4 POJEZIERZE ŁĘCZYŃSKO-WŁODAWSKIE PRZEKSZTAŁCENIE STRUKTU-
 RY EKOLOGICZNEJ KRAJOBRAZU I UWARUNKOWANIA ZAGOSPODA-
 ROWANIA PRZESTRZENNEGO
 Tadeusz J. Chmielewski
 Lublin 2001
- NR 5 DEGRADACJA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH ZAWARTYCH W ODCIE-
 KACH Z WYSYPISK
 Joanna Surmacz-Górska
 Lublin 2001
- NR 6 POLICHLOROWANE DIBENZO(P)DIOKSYNY I DIBENZOFURANY –
 WŁAŚCIWOŚCI I ODDZIAŁYWANIE NA ŚRODOWISKO
 Zdzisław Kozak, Marzenna R. Dudzińska
 Lublin 2001
- NR 7 PESTYCYDY W ŚRODOWISKU I ICH OZNACZENIE METODĄ CHROMA-
 TOGRAFII GAZOWEJ
 Krystyna Pomorska
 Lublin 2001
- NR 8 ENERGETYCZNE ASPEKTY WYTWARZANIA OZONU DLA POTRZEB
 INŻYNIERII ŚRODOWISKA
 Janusz Ozonek
 Lublin 2002
- NR 9 INŻYNIERIA ŚRODOWISKA STAN OBECNY I PERSPEKTYWY ROZWOJU
 (MATERIAŁY NA KONGRES)
 Lublin 2002
- NR 10 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA - MATERIAŁY
 Lublin 2002
- NR 11 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA MATERIAŁY
 Lublin 2002
- NR 12 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA - RERERATY PROBLEMOWE
 Lublin 2002
- NR 13 ANALIZA PROCESÓW WYTWARZANIA OZONU DLA POTRZEB OCHRONY
 ŚRODOWISKA
 Janusz Ozonek
 Lublin 2003

- NR 14 WYSTĘPOWANIE I PRZEMIANY POLICHLOROWANYCH DIBENZO-P-DIOKSYN I DIBENZOFURANÓW W UKŁADACH: OSADY ŚCIEKOWE-
GLEBA
Marzenna R. Dudzińska
Lublin 2003
- NR 15 I KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA MATERIAŁY -SUPLEMENT
Lublin 2003
- NR 16 FILOZOFICZNE I SPOŁECZNE UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWAŻONEGO
ROZWOJU
Artur Pawłowski
Lublin 2003
- NR 17 INŻYNIERSKIE, PRZYRODNICZE I EKONOMICZNE UWARUNKOWANIA
ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
Zdzisław Ciećko
Lublin 2003
- NR 18 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA - INFORMATOR
Anna Maria Anielak
Lublin 2003
- NR 19 UTLENIANIE METANU W WARUNKACH BIOLOGICZNEJ REKULTYWACJI
SKŁADOWISK KOMUNALNYCH PRZYWĘGŁOWEJ SKAŁY PŁONNEJ
Witold Stępniewski
Lublin 2003
- NR 20 SPECJACJA W OCHRONIE I INŻYNIERII ŚRODOWISKA
Elżbieta Bezak-Mazur
Lublin 2004
- NR 21 NEW MATERIALS AND TECHNOLOGIES FOR ENVIRONMENTAL ENGI-
NEERING Part I. Syntheses and structure of ion exchange fibers
Vladimir Soldatov, Lucjan Pawłowski, Aleksander Shunkevich, Henryk Wasąg
Lublin 2004
- NR 22 V KONFERENCJA NAUKOWA MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE
W OCHRONIE ŚRODOWISKA
Gliwice 2004
- NR 23 HODOWLA SYNCHRONICZNA *CHLORELLA WULGARIS* W KONTROLI
JAKOŚCI WÓD
Anna Czaplicka-Kotas
Kraków 2004
- NR 24 PROFESOR TOMASZ WINNICKI W NAUCE I ŻYCIU SPOŁECZNYM
Lublin 2004
- NR 25 OCHRONA I INŻYNIERIA ŚRODOWISKA ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ
Szkoła Ochrony i Inżynierii Środowiska im. Walerego Goetla
Kraków 2004
- NR 26 FILOZOFICZNE, SPOŁECZNE I EKONOMICZNE UWARUNKOWANIA
ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
Artur Pawłowski
Lublin 2004
- NR 26 PRZYRODNICZE UWARUNKOWANIA ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU
Suplement Zdzisław Ciećko
Lublin 2004
- NR 27 PATHWAYS OF POLLUTANTS AND MITIGATION STRATEGIES OF
THEIR IMPACT ON THE ECOSYSTEMS
Marzenna R. Dudzińska, Małgorzata Pawłowska
Lublin 2004

- NR 28 PODSTAWY BEZPIECZEŃSTWA SYSTEMÓW ZAOPATRZENIA W WODĘ
Janusz Rak
Lublin 2005
- NR 29 TECHNOLOGICZNE PODSTAWY MODERNIZACJI MAŁYCH OCZYSZ-
CZALNI ŚCIEKÓW
Lech Dzienis
Białystok 2005
- NR 30 XII OGÓLNOPOLSKA KONFERENCJA NAUKOWO-TECHNICZNA Z CYKLU
PROBLEMY GOSPODARKI WODNO-ŚCIEKOWEJ W REGIONACH ROLNI-
CZO-PRZEMYSŁOWYCH
MATERIAŁY
Lech Dzienis
Białystok 2005
- NR 31 PROFESOR ANDRZEJ KRÓLIKOWSKI. JUBILEUSZ 50-LECIA PRACY ZA-
WODOWEJ, BADAWCZEJ I NAUKOWO-DYDAKTYCZNEJ.
MATERIAŁY
Izabela Bartkowska, Lech Dzienis
Białystok 2005
- NR 32 II KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA.
MATERIAŁY, TOM I
Lublin 2005
- NR 33 II KONGRES INŻYNIERII ŚRODOWISKA
MATERIAŁY, TOM II
Lublin 2005
- NR 34 DEVELOPMENT OF INSULATION WITH SPECIALLY DESIGNER PROP-
ERTIES FOR BUILDING RENOVATION
John Grunewald, Henryk Sobczuk
Lublin 2005
- NR 35 OSADY POWSTAJĄCE W OBIEKTACH SYSTEMU KANALIZACJI DESZCZO-
WEJ
Andrzej Królikowski, Katarzyna Garbarczyk,
Joanna Gwoździej-Mazur, Andrzej Butarewicz
Białystok 2005
- NR 36 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA
Gliwice 2006
- NR 37 PODSTAWY MODELOWANIA SYSTEMÓW EKSPLOATACJI WODOCIĄGÓW I
KANALIZACJI
Sławczo Danczew
Lublin 2006
- NR 38 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA INFORMATOR
Anna Maria Anielak
Lublin 2007
- NR 39 TIME DOMAIN REFLECTOMETRY METHOD IN ENVIRONMENTAL MEA-
SURMENTS
Henryk Sobczuk, Rudolph Plagge
Lublin 2007
- NR 41 ZINTEGROWANE SYSTEMY ZARZĄDZANIA ENERGIĄ W BUDYNKACH
BIUROWYCH
Jan Syposz, Piotr Jadwiszczak
Lublin 2007

- NR 42 BADANIA DOŚWIADCZALNE W ROZWOJU TECHNOLOGII UZDATNIANIA WODY
Marek M. Sozański, Peter M. Huck
Lublin 2007
- NR 43 OCENA WPŁYWU ZABEZPIECZEŃ PRZECIWEROZYJNYCH NA WARUNKI WILGOTNOŚCIOWE W PROFILU GLEBOWYM Marcin K. Widomski
Lublin 2007
- NR 44 PROGNOSTYCZNY MODEL URUCHAMIANIA BIOGENNYCH ZWIĄZKÓW AZOTU I FOSFORU W ERODOWANYCH GLEBACH MAŁEJ ZLEWNI LES-SOWEJ
Piotr Gliński
Lublin 2007
- NR 45 BADANIA POLA CIEPLNEGO W HALACH OGRZEWANYCH PROMIENNIKAMI CERAMICZNYMI
Edyta Dudkiewicz, Janusz Jeżowiecki
Lublin 2007
- NR 46 VI ZJAZD KANALIZATORÓW POLSKICH POLKAN'07 MATERIAŁY
Marek Zawilski, Grażyna Sakson, Grażyna Mozolewska
Lublin 2007
- NR 47 ENERGETYCZNE I PROCESOWE ASPEKTY PRODUKCJI I ZASTOSOWAŃ OZONU W TECHNICIE
Janusz Ozonek, Stefan Fijałkowski
Lublin 2007
- NR 48 OPTOELECTRONIC DIAGNOSTICS OF COMBUSTION PROCESSES. INSTRUMENTS METHODS OF APPLICATIONS
Waldemar Wójcik
Lublin 2008
- NR 49 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA
Krystyna Konieczny, Michał Bodzek
Gliwice 2008
- NR 50 WYBRANE ZAGADNIENIA Z MODELOWANIA MATEMATYCZNEGO PROCESU OSADU CZYNNEGO
Zbysław Dymaczewski
Poznań 2008
- NR 51 ROZWÓJ ZRÓWNOWAŻONY - IDEA, FILOZOFIA, PRAKTYKA
Artur Pawłowski
Lublin 2008
- NR 52 ULTRASŁABA LUMINESCENCJA GLONÓW *CHARACEAE* JAKO METODA OCENY ŚRODOWISKA WODNEGO
Anna Jaśkowska
Lublin 2008
- NR 53 PODSTAWY REOLOGII I TRANSPORTU RUROWEGO ZAWIESIN I OSADÓW Z OCZYSZCZANIA WODY I ŚCIEKÓW
Zbysław Dymaczewski, Joanna Jeż-Wałkowiak,
Adam Marlewski, Marek Sozański
Poznań 2008
- NR 54 PRZYDATNOŚĆ WYBRANYCH BIOINDYKATORÓW DO OCENY EFEKTYWNOŚCI BIOREMEDIACJI GRUNTÓW ZANIECZYSZCZONYCH WĘGLOWODORAMI
Anna Małachowska-Jutcz, Korneliusz Miksch
Gliwice 2008

- NR 55 MECHANIZMY TWORZENIA SIĘ I ROZPRZESTRZENIANIA ZWIĄZKÓW
DIOKSYNOPOCHODNYCH W ŚRODOWISKU
Jacek Czerwiński
Lublin 2008
- NR 56 OGÓLNOPOLSKA KONFERENCJA NAUKOWA. INŻYNIERIA EKOLOGICZNA
Hanna Obarska-Pempkowiak
Lublin 2009
- NR 57 RETENCJA ZBIRONIKOWA I STEROWANIE DOPŁYWEM ŚCIEKÓW DO
OCZYSZCZALNI
Daniel Słyś
Lublin, 2009
- NR 58 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO UNII
EUROPEJSKIEJ TOM 1
Janusz Ozonek, Małgorzata Pawłowska
Lublin 2009
- NR 59 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO
WSTĄPIENIU DO UNII EUROPEJSKIEJ TOM 2
Janusz Ozonek, Artur Pawłowski
Lublin 2009
- NR 60 POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PIĘĆ LAT PO WSTĄPIENIU DO UNII
EUROPEJSKIEJ TOM 3
Marzenna Dudzińska, Lucjan Pawłowski
Lublin 2009
- NR 61 NOWE METODY REDUKCJI EMISJI ZANIECZYSZCZEŃ I WYKORZYSTANIA
PRODUKTÓW UBOCZNYCH OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW
Hanna Obarska-Pempkowiak, Lucjan Pawłowski
Lublin 2009
- NR 62 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W PRACY NAUKOWEJ PROF.DR
HAB. INŻ. MICHAŁA BODZKA
Krystyna Konieczny
Gliwice 2009
- NR 63 MIKROBIOLOGICZNE METODY OGRANICZANIA EMISJI METANU ZE
SKŁADOWISK ODPADÓW
Małgorzata Pawłowska
Lublin 2010
- NR 64 MICROORGANISMS IN THE ENVIRONMENT AND ENVIRONMENTAL EN-
GINEERING FROM ECOLOGY AND TECHNOLOGY
Krystyna Olańczuk-Neyman, Hanna Mazur-Marzec
Gdańsk-Gdynia 2010
- NR 65 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA-tom 1
Krystyna Konieczny
Gliwice 2010
- NR 66 MEMBRANY I PROCESY MEMBRANOWE W OCHRONIE ŚRODOWISKA-tom 2
Krystyna Konieczny
Gliwice 2010
- NR 67 ENERGETYKA-DZIŚ I JUTRO
Tomasz Cholewa, Alicja Siuta-Oлча
Lublin 2010
- NR 68 HYDROLOGIA W INŻYNIERII I GOSPODARCE WODNEJ
TOM 1
Beniamin Więzik
Warszawa 2010

- NR 69 HYDROLOGIA W INŻYNIERII I GOSPODARCE WODNEJ
TOM 2
Artur Magnuszewski
Warszawa 2010
- NR 70 PROFESOR LUCJAN PAWŁOWSKI W DRODZE PRZEZ ŻYCIE
Henryk Wasąg
Lublin 2010
- NR 71 KOMPUTEROWE WSPOMAGANIE PROJEKTOWANIA
Zbigniew Suchorab, Agnieszka Jedut, Grzegorz Łagód, Andrzej Raczkowski
Lublin 2010
- NR 72 MODELOWANIE PRZEPŁYWÓW ORAZ TRANSPORTU I BIODEGRADACJI
ZANIECZYSZCZEŃ
Grzegorz Łagód, Zbigniew Suchorab, Marcin Widomski, Katarzyna Wróbel
Lublin 2010
- NR 73 MODELOWANIE RUCHU WODY I TRANSPORT ZANIECZYSZCZEŃ W
OŚRODKU POROWATYM
Marcin Widomski, Dariusz Kowalski, Grzegorz Łagód
Lublin 2010
- NR 74 MODELOWANIE SYSTEMU OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW
Agnieszka Montusiewicz, Grzegorz Łagód, Adam Piotrowicz
Lublin 2010
- NR 75 JĘZYKI PROGRAMOWANIA KOMPUTERÓW
Grzegorz Łagód, Henryk Sobczuk, Zbigniew Suchorab
Lublin 2010
- NR 76 SYSTEMY GRZEWCZE
Tomasz Cholewa, Alicja Siuta-Olcha
Lublin 2010
- NR 77 UKŁADY WENTYLACJI, KLIMATYZACJI I CHŁODNICTWA
Andrzej Raczkowski, Sławomira Dumała, Mariusz Skwarczyński
Lublin 2010
- NR 78 NITRYFIKACJA W PROCESACH OCZYSZCZANIA WYBRANYCH WÓD OD-
PADOWYCH I ŚCIEKÓW
Joanna Surmacz-Górska
Gliwice 2010
- NR 79 TECHNOLOGIE ENERGII ODNAWIALNEJ
Krzysztof Nalewaj, Jarosław Diatczyk, Renata Jaroszyńska
Lublin 2010
- NR 80 NOWOCZESNE TECHNOLOGIE PALIW I SPALANIA
Paweł Komoda
Lublin 2010
- NR 81 UKŁADY ELEKTRONICZNE W NOWOCZESNYCH TECHNOLOGIACH ENER-
GETYCZNYCH
Wojciech Surtel, Paweł Komoda
Lublin 2010
- NR 82 INŻYNIERIA ELEKTRYCZNA I TECHNOLOGIE INFORMATYCZNE W
UKŁADACH ENERGOELEKTRONICZNYCH W NOWOCZESNYCH TECHNO-
LOGIACH ENERGETYCZNYCH
Piotr Kacejko, Sylwester Adamek
Lublin 2010
- NR 83 ENERGOOSZCZĘDNY BUDYNEK
Marek Horyński
Lublin 2010

- NR 84 SIECI KOMPUTEROWE
Konrad Gromaszek, Tadeusz Ławicki
Lublin 2010
- NR 85 ARCHITEKTURA KOMPUTERÓW I SYSTEMY GIER
Wojciech Surtel, Piotr Kisała
Lublin 2010
- NR 86 ARCHITEKTURA KOMPUTERÓW I SYSTEMY OPERACYJNE
Wojciech Surtel, Piotr Kisała
Lublin 2010
- NR 87 ZASTOSOWANIE ZJAWISKA KAWITACJI HYDRODYNAMICZNEJ
W INŻYNIERII ŚRODOWISKA
Janusz Ozonek
Lublin 2010
- NR 88 NOWE METODY OPISU STRUKTUR SIECI WODOCIĄGOWYCH DO ROZWIĄ-
ZYWANIA PROBLEMÓW ICH PROJEKTOWANIA I EKSPLOATACJI
Dariusz Kowalski
Lublin 2011
- NR 89 JAKUB KAZIMIERZ SIEMEK - PROFESOR HONOROWY POLITECHNIKI
LUBELSKIEJ
Lublin 2010
- NR 90 TOMASZ WINNICKI - PROFESOR HONOROWY POLITECHNIKI LUBELSKIEJ
Lublin 2010
- NR 91 WYKORZYSTANIE WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNYCH MATERIAŁÓW OD-
PADOWYCH DO USUWANIA BARWNIKÓW Z ROZTWORÓW WODNYCH
Urszula Filipkowska
Lublin 2011



BIBLIOTEKA GŁÓWNA

359073/1

24-7

ISBN: 978-83-89293-29-9