

Marek BUCZKOWSKI¹, Danuta WAWSZCZAK, Bożena SARTOWSKA,
Wojciech STAROSTA

MIKROFILTRACJA PRÓBEK WODY PODDAWANYCH ZMIANOM TEMPERATUROWYM

Streszczenie. Próbkę wybranych trzech rodzajów wody, zawierające rozpuszczone składniki mineralne poddano procesowi mikrofiltracji za pomocą zestawu membran trekowych. Inne próbki tych samych rodzajów wody zostały wymrożone, a następnie przeprowadzono powtórnie proces mikrofiltracji. Metodą wagową wyznaczono masę otrzymanego osadu w zastosowanych przedziałach mikrofiltracyjnych. Scharakteryzowanie składników tego osadu było możliwe dzięki zastosowaniu skaningowego mikroskopu elektronowego.

MICROFILTRATION OF WATER SAMPLES BEING INFLUENCED BY TEMPERATURE CHANGES

Summary. Samples of three water types with dissolved mineral ingredients were microfiltrated by using particle track-etched membranes. Another samples of the same water types had been freezed out and then also microfiltrated. The mass of extracted sediments measured by an analytical balance has been determined for chosen microfiltration ranges. Description of ingredients of such sediments was possible by using SEM.

1. Wstęp

Współczesne technologie pozwalają na otrzymywanie szerokiej gamy membran znajdujących zastosowanie w procesach mikrofiltracji roztworów wodnych różnych substancji [1, 2]. Do grupy unikalnych membran mikrofiltracyjnych należą membrany trekowe (MT) otrzymywane za pomocą cyklotronów z cienkich folii polimerowych [3,4]. Membrany te

¹ Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa,
e-mail: mbucz@orange.ichtj.waw.pl

charakteryzują się precyzyjnie określoną średnicą cylindrycznych porów w zakresie od 0,2 do 3,0 μm , lub małą grubością (10 - 20 μm) w porównaniu z membranami innego typu oraz gładką powierzchnią [5,6]. Ze względu na swoją specyfikę MT są predestynowane do wyznaczania rozkładu wielkości zanieczyszczeń znajdujących w badanych próbkach cieczy [7].

W prezentowanej pracy membrany trekowe zastosowano do badania procesu mającego miejsce przy wymrażaniu próbek wody zawierających rozpuszczone składniki mineralne. Wiadomo z literatury, że wymrażanie roztworów wodnych substancji jest jedną z metod wytrącania rozpuszczonych w nich składników [8,9,10]. Istnienie jednak w dostępnej literaturze niedostatku danych charakteryzujących ten proces od strony ilościowej stanowiło asumpt do podjęcia tej pracy.

2. Część eksperymentalna i wyniki pomiarów

Do prób wybrano 2 rodzaje wody mineralnej dostępnej handlowo oraz miejską wodę wodociągową z Warszawy (rejon Praga-Północ). W pierwszym przypadku wykorzystano wysokomineralizowaną naturalną wodę uzdrowską typu „Piwniczanka”, wydobywaną ze złoża „Piwniczna Zdrój” o sumie stałych rozpuszczonych składników mineralnych - 2530 mg/dm^3 oraz niskozmineralizowaną naturalną wodę uzdrowską typu „Żywiec Zdrój” z ujęcia SW w Ciężynie k. Żywca o sumie rozpuszczonych składników mineralnych - 233,75 mg/dm^3 .

Próbki powyższych trzech rodzajów wody o wyjściowej ilości 1,5 dm^3 poddano procesowi filtracji wstępnej z wykorzystaniem bibuły filtracyjnej o średniej wydajności filtrowania oraz siateczki ze stali kwasoodpornej o wielkości oczek 50 μm .

W dalszej kolejności próbki te poddano procesowi mikrofiltracji z wykorzystaniem MT (ZIBJ-Dubna, Rosja), wytwarzanych z folii polietylenotereftalanowej (PET) o grubości 10 μm . Zastosowano system kaskadowy stosując w kolejnych stopniach membrany o zmniejszającej się średnicy porów: 2,3; 1,3 oraz 0,45 μm . Proces mikrofiltracji prowadzono w roboczych nasadkach filtracyjnych przystosowanych do współpracy ze strzykawkami lekarskimi. W nasadkach tych wykorzystywane były krążki membran o średnicy 25 mm. Po każdym stadium mikrofiltracji krążki membran suszono w temperaturze 60°C w zamkniętej komorze, a następnie metodą wagową wyznaczano masę osadzonych substancji stałych. Uzyskane wyniki przedstawione są w pierwszej części tabeli 1 (wiersze: 1, 2, 3).

W drugiej serii eksperymentów inne próbki tych samych trzech rodzajów wody co wyszczególnione powyżej, w ilości ok. 1 dm^3 każda, poddano procesowi filtracji wstępnej, a następnie zamrożono je w temperaturze -16 °C. Po naturalnym roztopieniu powstałego lodu przeprowadzono proces mikrofiltracji kaskadowej oraz wyznaczono masy osadu stosując

procedury przedstawione powyżej. Uzyskane wyniki przedstawione są w drugiej części tabeli I (wiersze: 4, 5, 6).

Tabela 1

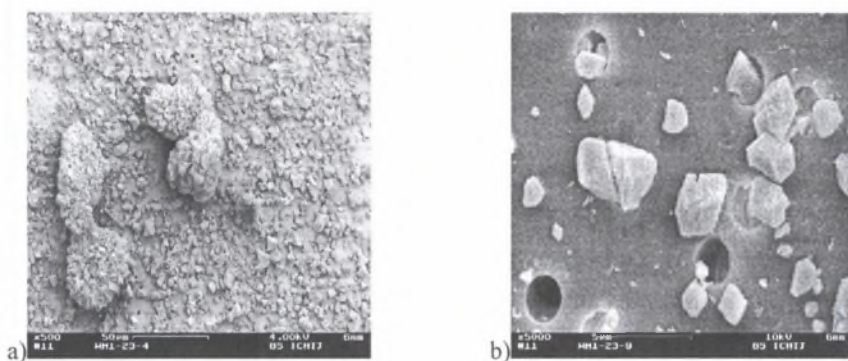
Parametry próbek wody po procesie mikrofiltracji: 1-3: próbki wyjściowe;
4-6: próbki po wymrożeniu

Lp.	Rodzaj wody	pH próbki wyjśc.	pH próbki po filtracji	MT 2,3 μm , masa osadu [mg]	MT 2,3 μm , zaw. zawiesin [mg/dm^3]	MT 1,3 μm , masa osadu [mg]	MT 1,3 μm , zaw. zawiesin [mg/dm^3]	MT 0,45 μm masa osadu [mg]	MT 0,45 μm , zaw. zawiesin [mg/dm^3]
1.	Woda min. "Piwn."	6,95	6,79	brak rejestr.	brak	brak rejestr.	brak	0,25	0,27
2.	Woda min. "Żywiec"	6,90	6,64	0,1	0,066	0,25	0,67	0,1	0,50
3.	Woda wodociągowa	7,58	7,56	0,25	0,26	0,75	0,79	0,3	0,86
4.	Woda min. "Piwn."	6,98	6,52	62,5	138,89	0,5	1,11	0,3	1,15
5.	Woda min. "Żywiec"	7,49	7,20	0,85	1,25	0,15	0,22	0,05	0,10
6.	Woda wodociągowa	7,54	7,52	0,4	2,23	0,2	1,25	0,1	0,63

Istotnym parametrem, który charakteryzuje badane próbki wody, jest zawartość zawiesin w objętości próbki wyrażana w [mg/dm^3]. Po wymrożeniu próbek wody zawartość zawiesin zwiększa się w istotny sposób, szczególnie w przypadku próbki wody wysokozminalizowanej „Piwniczanka”. Przeprowadzony proces mikrofiltracji tej wody mineralnej (bez wymrożenia) wykazał zawartość zawiesin w przedziale ponad 0,45 μm , na poziomie 0,01%, w stosunku do rozpuszczonych składników mineralnych. Po procesie wymrożenia próbki tego samego rodzaju wody i przeprowadzeniu mikrofiltracji zawartość zawiesin w identycznym przedziale wyniosła 5,6%, a więc nastąpił bardzo silny wzrost wytrąconych substancji z roztworu. W stopniu znacznie mniejszym proces ten wystąpił w przypadku wody mineralnej

„Żywiec Zdrój” oraz wody wodociągowej. Ogólnie można powiedzieć, że przeważająca część wytrąconych osadów w badanym zakresie (tzn. powyżej $0,45 \mu\text{m}$) zawarta jest w przedziale wymiarów liniowych: ($2,3 - 50 \mu\text{m}$).

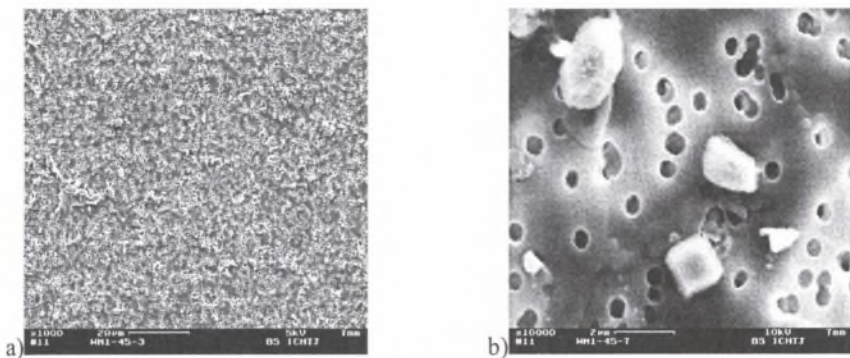
W celu bliższego scharakteryzowania osadów zebranych na powierzchni membran filtracyjnych przeprowadzono ich obserwacje za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego DSM 942 firmy Zeiss-Leo znajdującego się w IChiTJ. Obserwacje takie przeprowadzono w przypadku procesu mikrofiltracji prowadzonego dla próbek wody: wysokozmineralizowanej oraz wodociągowej. Rys.1 przedstawia osady pozostałe na powierzchni MT o wielkości porów $2,3 \mu\text{m}$ po mikrofiltracji próbki wody mineralnej „Piwniczanka” poddanej wymrożeniu.



Rys. 1. Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiające osad na powierzchni MT o wielkości porów $2,3 \mu\text{m}$ po procesie mikrofiltracji próbki wody mineralnej „Piwniczanka”, poddanej procesowi wymrażania: a) powiększenie 500x - widoczne są pojedyncze kryształy oraz konglomeraty wielu kryształów; b) powiększenie 5000x - widoczne są pojedyncze kryształy

Fig.1. Photographs from SEM showing the sediment on the PTM surface with pore size $2.3 \mu\text{m}$ after microfiltration of “Piwniczanka” mineral water frozen out sample: a) enlargement 500x - separate crystals and conglomerates of many crystals are seen, b) enlargement 5000x - separate crystals are seen

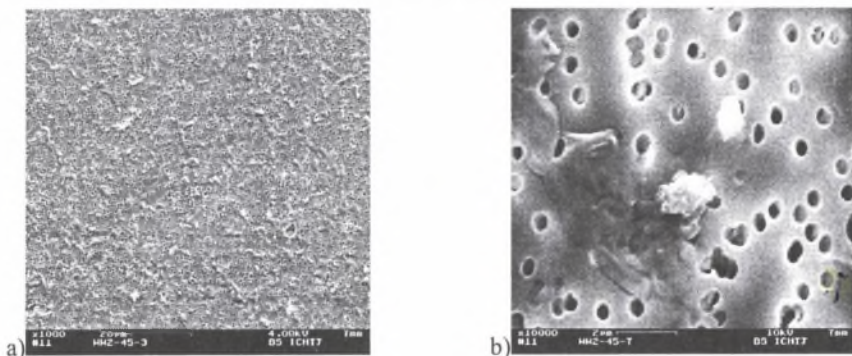
Widoczny jest osad w postaci kryształów, których wielkość z reguły wynosi kilka mikrometrów. Spotykane są również konglomeraty znacznie większe powstałe z połączenia wielu kryształów (rys. 1a). Rys. 2 przedstawia sytuację po końcowej mikrofiltracji omawianej próbki wody przez MT o wielkości porów $0,45 \mu\text{m}$.



Rys. 2. Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiające osad na powierzchni MT o wielkości porów $0,45 \mu\text{m}$ po procesie mikrofiltracji próbki wody mineralnej „Piwniczanka”, poddanej procesowi wymrażania: a) powiększenie 1000x, b) powiększenie 10000x

Fig. 2. Photographs from SEM showing the sediment on the PTM surface with pore size $0.45 \mu\text{m}$ after microfiltration of “Piwniczanka” mineral water freeze-d sample: a) enlargement 1000x, b) enlargement 10000x

Widoczna jest znacznie mniejsza koncentracja osadów na powierzchni membrany. Końcowy efekt mikrofiltracji w przypadku próbki wody wodociągowej przedstawiony jest na rys. 3. W tym przypadku koncentracja osadów jest najmniejsza i poza kryształami widoczne są obiekty nie posiadające regularnej struktury (o wielkości rzędu 1 mikrometra).



Rys. 3. Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiające osad na powierzchni MT o wielkości porów $0,45 \mu\text{m}$ po procesie mikrofiltracji próbki wody wodociągowej, poddanej procesowi wymrażania: a) powiększenie 1000x, b) powiększenie 10000x

Fig. 3. Photographs from SEM showing the sediment on the PTM surface with pore size $0.45 \mu\text{m}$ after microfiltration of tap water freeze-d sample: a) enlargement 1000x, b) enlargement 10000x

We wszystkich trzech badanych próbkach zaobserwowano zmniejszenie się wartości pH wody po procesie mikrofiltracji. Największą zmianę zaobserwowano po wymrożeniu próbki

wody wysokozmineralizowanej „Piwniczanka”, gdzie nastąpiło obniżenie pH o 6,6% w stosunku do wartości wyjściowej wynoszącej 6,98.

3. Podsumowanie i wnioski

Membrany trekowe (MT) okazały się przydatne do określania rozkładu wielkości mikro-zawiesin znajdujących się w próbkach wody poddawanych procesowi wymrażania. Przydatność MT w tym zakresie związana była z precyzyjnie określoną średnicą porów, niedużą grubością (ok. 10 μm) w porównaniu z wielkością porów oraz gładkością powierzchni - co pozwoliło na dogodną obserwację osadów za pomocą mikroskopu elektronowego.

Procesowi mikrofiltracji poddano wymrożone próbki wody mineralnej (wysoko- i niskozmineralizowanej) oraz wodę wodociągową. Zastosowano system mikrofiltracji kaskadowej tworząc następujące przedziały: (50 - 2,3) μm , (2,3 - 1,3) μm oraz (1,3 - 0,45) μm . Stwierdzono, że w przypadku wymrożenia wody wysokozmineralizowanej wydzielane są rozpuszczone w niej składniki mineralne w ilości wynoszącej 5,6% w stosunku do wyjściowej koncentracji składników mineralnych. Przeważająca większość wydzielonych składników zawierała się w przedziale: (50 -2,3) μm .

Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego pozwoliły na stwierdzenie, że osad pozostały na powierzchni MT ma postać kryształów o przeciętnej wielkości kilka mikrometrów. Spotyka się również konglomeraty, o wielkości rzędu kilkudziesięciu mikrometrów, powstałe z połączenia wielu takich drobnych kryształów. Wydaje się, że bardziej szczegółowe obserwacje mogą pozwolić na poznanie mechanizmów tworzenia się kryształów w trakcie procesu zamrażania wody z rozpuszczonymi składnikami mineralnymi.

Skład pierwiastkowy powstałych osadów może być określony przy zastosowaniu mikroskopy sprężonej z mikroskopem elektronowym lub na podstawie fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej. W przypadku tej ostatniej metody istnieje możliwość przeprowadzenia tego typu pomiarów w IChiTJ.

Jak się wydaje, wytrącanie w procesie wymrażania próbek wody, składników mineralnych czy też zawiesin, a następnie ich rejestracja może stanowić jeden ze wskaźników jakości wody. Efekt ten powinien być również brany pod uwagę przy analizie procesów technologicznych tam, gdzie można się spodziewać zmian temperaturowych, jak również przy rozpatrywaniu procesów związanych z obiegiem wody w środowisku naturalnym.

Literatura

1. Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K.: Techniki membranowe w ochronie środowiska, Wyd. Pol. Śl., Gliwice 1997.
2. Rautenbach R.: Procesy membranowe, Wyd. N-T, Warszawa 1996.
3. Spohr R.: Ion Tracks and Microtechnology, Principles and Application, Vieweg, Braunschweig, 1990.
4. Particle track membranes and their applications, Proc. of the 2nd Meeting, 2-6 Dec. 1991 Szczyrk, Poland, Ed. by W. Starosta, M. Buczkowski, INChT Warsaw.
5. Buczkowski M., Starosta W., Fiderkiewicz A., Żółtowski T.: Trekowe membrany filtracyjne oraz ich zastosowanie, PTJ Vol. 39, Z. 1, pp.24-30, 1996.
6. Buczkowski M., Starosta W., Wawszczak D., Żółtowski T.: Application of Partticle Track Membranes- Polish Experiences, Proc. of VI Int. School-Seminar on "Heavy Ion Physics", Sept. 22-27, 1997, JINR Dubna, Russia, ed. by World Scient., Singapore, pp.761-69.
7. Sartowska B., Wawszczak D., Buczkowski M.: Particle Track Membranes - Application for Filtering out Impurities from Water Samples. SEM Investigations, X Conference on Electron Microscopy of Solids, Sept. 20-23, 1999, Warsaw-Serock, Poland, pp.393-396
8. Barrow G. M.: Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1978.
9. Lux H.: Technika laboratoryjna w chemii nieorganicznej, PWN, Warszawa 1960.
10. Granops M., Kaleta J., Odnowa wody, Laboratorium, Oficyna Wyd. Politechniki Rzeszowskiej, 1996.

Abstract

Water samples (two kinds of mineral water commercially available and tap water) with dissolved mineral ingredients were treated by microfiltration process with using of particle track-etched membranes (PTMs). Another samples of the some kinds of water had been freezed and then after their defrosting the microfiltration process was put again on. Microfiltration was carried out in the cascade system using PTMs with cylindrical pores of following diameters: 2.3, 1.3 and 0.45 μm . Membranes from JINR-Dubna, Russia, made of polyethylene terephthalate (PET) 10 μm thickness film have been used.

By using analytical balance masses of ingredients on membrane discs and then suspensions concentration have been determined. After freezing out water samples suspensions concentration became higher and depended on range of microfiltration. In case of highmineralized water extracted mineral ingredients were equal 5.6% with regards to concentration of

dissolved ingredients in base sample. Most of extracted ingredients was in the range (2.3-50 μm).

By using of SEM description of sediments on the membranes surfaces was possible. After microfiltration of freezed out mineral water samples, crystals of a few micrometers size and conglomerates of many of such crystals (several dozen micrometers size) have been observed.