

Krystyna KONIECZNY¹, Grzegorz KLOMFAS¹, Edyta DYKTYŃSKA

PROCESY FILTRACJI MEMBRANOWEJ Z ZASTOSOWANIEM WĘGLA AKTYWNEGO DO USUWANIA SUBSTANCJI ORGANICZNYCH Z WÓD NATURALNYCH

Streszczenie. Przeprowadzono badania nad oczyszczaniem naturalnych wód zawierających substancje organiczne w procesie jednostkowym mikrofiltracji oraz w procesie hybrydowym MF-PAC/GAC. Zastosowano polimerowe membrany oraz granulowany węgiel aktywny TL 830 z firmy Chemviron Carbon, a także pylisty węgiel aktywny typu CWZ-30 z Hajnówki. Efektywność procesu jednostkowego i hybrydowego oceniano przez pomiar wydajności w czasie oraz na podstawie analiz fizykochemicznych wody surowej i permeatów.

PROCESSES OF MEMBRANE FILTRATION WITH USING ACTIVATED CARBON FOR REMOVAL OF ORGANIC COMPOUNDS FROM THE NATURAL WATER

Summary. Investigation studies involving the microfiltration of natural waters with organic substances were carried out, in the unit process (MF) and in the hybrid one (MF-GAC/PAC). Polymeric membranes were applied and granulated activated carbon type TL 830 of the firm Chemviron Carbon and powdered activated carbon type CWZ-30 from Hajnowka were used. Changes of volumetric permeate flux in time were estimated and the efficiency of the unit process was compared with the hybrid one, analysing the physicochemical indexes of raw water and permeate.

1. Wprowadzenie

Aby sprostać coraz bardziej surowym przepisom dotyczącym jakości wody, procesy membranowe są coraz częściej używane w obróbce wody pitnej. Pozwalają na usunięcie

¹ Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, e-mail: konkryst@polsl.gliwice.pl

związków organicznych (NOM) oraz ograniczają konieczność dezynfekcji wody po procesie uzdatniania. Dodatkowo w procesie mikrofiltracji (MF) i ultrafiltracji (UF) zatrzymane są bakterie i wirusy oraz pasożyty i ich przetrwalniki. Procesy membranowe pozwalają na zmniejszenie bądź wyeliminowanie prekursorów THM-ów, które w procesie dezynfekcji wody stanowią źródło niebezpiecznych substancji dla zdrowia człowieka.

Liczne badania mikro- i ultrafiltracji wód powierzchniowych rzek i jezior dowiodły, iż materia organiczna pochodzenia naturalnego stanowi główne źródło zanieczyszczeń blokujących powierzchnię membran [1-5]. Wpływ naturalnej materii organicznej na działanie systemów membranowych jest dość dobrze poznany, wciąż jednak istnieje niezgodność w kwestii istotnych mechanizmów blokowania porów membrany. Jednym z nich jest problem zanieczyszczenia nieodwracalnego membran (foulingu) i wywołanego tym zjawiskiem spadku strumienia. Zdania naukowców w tej kwestii zostają podzielone. Wydaje się, że rozbieżności te mogą być spowodowane materiałem, z jakiego wykonano membrany oraz różnymi źródłami wody i zanieczyszczeń w niej występujących.

Aby lepiej zrozumieć mechanizm filtracji wód naturalnych, postanowiono zwrócić uwagę na substancje organiczne, takie jak kwasy humusowe, znalezione w naturalnej materii organicznej zawartej w wodach naturalnych powierzchniowych. Tworzą one agregaty, które prawdopodobnie powodują powstawanie zarodków dla kolejnych warstw makrocząsteczek. Powodują powstawanie wielu zjawisk na powierzchni membrany. Występują tu procesy odwracalne, takie jak polaryzacja stężeniowa oraz nieodwracalne, adsorpcja i odkładanie materii organicznej w mikroporach membrany [6]. Celem badań było poznanie wpływu zanieczyszczeń na proces mikrofiltracji oraz możliwość wspomaganie procesu membranowego węglem aktywnym [7].

2. Część doświadczalna

2.1. Membrany i aparatura

Filtrację membranową wód naturalnych prowadzono przy użyciu kapilarnych membran polimerowych z polipropylenu i polieterosulfonu wykonanych w firmie EuroSep z Warszawy. Charakterystykę modułów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka stosowanych w badaniach modułów kapilarnych

Właściwości	Moduł z polipropyle- nu	Moduł z polieterosulfonu
Rodzaj modułu	PRIMA HD typ DN 50/05/1,8DN	ULTRA-U typ DN 50/0,5/1,5
Wymiar modułu	50x500 mm	50x500 mm
Powierzchnia czynna membran	0,48 m ²	0,556 m ²
Rodzaj membran	Kapilara K 1800	Ultra PES-1,5
Materiał membran	Polipropylen	Polieterosulfon
Liczba kapilar	189 szt.	258 szt.
Średnica wew. kapilar	1,8 mm	1,5 mm
Średnica zew. kapilar	2,6 mm	2,1 mm
Średni rozmiar porów	200 nm	-----
Maks. rozmiar porów	600 nm	-----
Maks. dop. ciś. transmembranowe	1,6 MPa	0,8 MPa

Filtracja membranowa, oprócz procesu jednostkowego, była wspomagana węglem aktywnym w procesie hybrydowym. Do badań zastosowano sproszkowany węgiel aktywny CWZ 30, firmy Gryfskand z Hajnówki (Polska) oraz granulowany węgiel aktywny TL 830, firmy Chemviron Carbon wyprodukowany w Belgii.

Wybrane właściwości węgla aktywnych przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

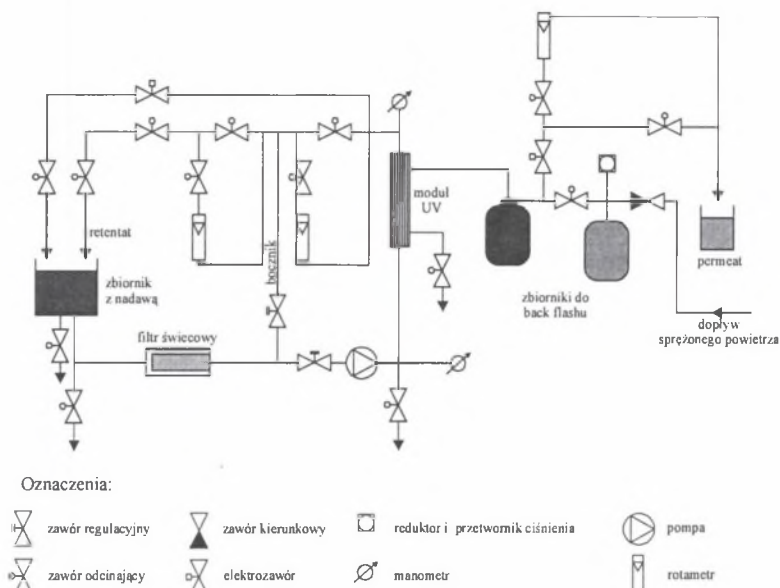
Właściwości węgla aktywnych

Typowe własności	Filtrisorb TL 830	CWZ-30
Liczba jodowa, minimum	1000	900
Liczba metylenowa, minimum	245	30
Uziarnienie, [mm]	0,9-1,1	< 0,12
Masa nasypowa, [g/dm ³]	430	280-360
Powierzchnia właściwa (BET, N ₂), [m ² /g]	1050	900-1100
Adsorpcja fenolu wg DIN 19603, [%]	4,5	3,5-4,5

W badaniach, w procesie hybrydowym w celu wspomagania procesu filtracji membranowej zastosowano dawkę węgla aktywnego 100 mg/dm³.

Obiektem badań była woda pochodząca z rzeki Wisły pobierana na stacji uzdatniania w Strumieniu koło Ustronia.

Moduł membranowy umieszczony był w instalacji badawczej, która pracowała w systemie wsadowo-szarżowym. Na rysunku 1 przedstawiono schemat układu stosowanego w badaniach.



Rys. 1. Schemat procesu filtracji z wykorzystaniem membran kapilarnych
Fig. 1. Scheme of filtration system using capillary membranes

2.2. Metodyka badań

Efektywność procesu mikrofiltracji membranowej oceniano przez pomiar objętościowego strumienia permeatu w czasie oraz na podstawie analizy składu wody surowej i permeatów po procesie mikrofiltracji.

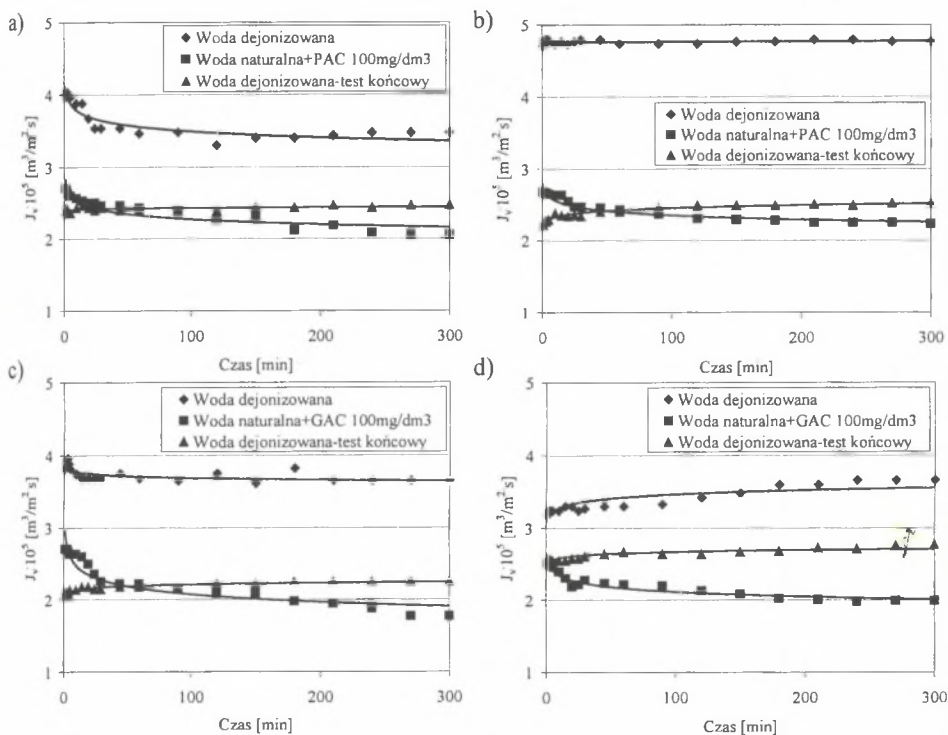
Skuteczność procesu oceniano przez pomiar zawartości związków chemicznych na podstawie wybranych analiz fizyczno-chemicznych, które obejmowały: oznaczenie magnezu i wapnia metodą miareczkową z EDTA, oznaczenie żelaza, manganu, chlorków, siarczanów i ChZT przy użyciu testów firmy Merck, pomiaru mętności, przewodnictwa, odczynu i absorbancji (254 nm) z wykorzystaniem odpowiednich mierników, oznaczenie ogólnego węgla organicznego (TOC).

Badania prowadzono w systemie wsadowo-szarżowym, który polegał na zawracaniu permeatu do zbiornika wody surowej. Cykl badawczy dla jednej membrany wynosił 15 godzin i był podzielony na trzy etapy. Pierwszy etap to filtracja wody dejonizowanej przez nową membranę, drugi etap to cykl właściwy, filtracja wody naturalnej. Etap trzeci polegał na filtracji wody dejonizowanej bezpośrednio po badaniach właściwych. Proces prowadzono

pod ciśnieniem 0,1 MPa, przy prędkości liniowej wody nad membraną 4 m/s i temperaturze 291-294 K. Po 15-godzinny cykl badawczy membrany były myte roztworem NaOH oraz detergentem w celu przywrócenia im początkowych parametrów wydajności i skuteczności. Oprócz procesu jednostkowego dla każdej membrany przeprowadzono filtrację membranową w układzie hybrydowym uzdatniania wody powierzchniowej. Proces realizowano dla każdej membrany stosując dwa rodzaje i trzy różne dawki węgla aktywnego (pylistego i granulowanego). Przykładowo zostają omówione wyniki tylko dla 100 mg/dm³ węgla aktywnego.

3. Wyniki

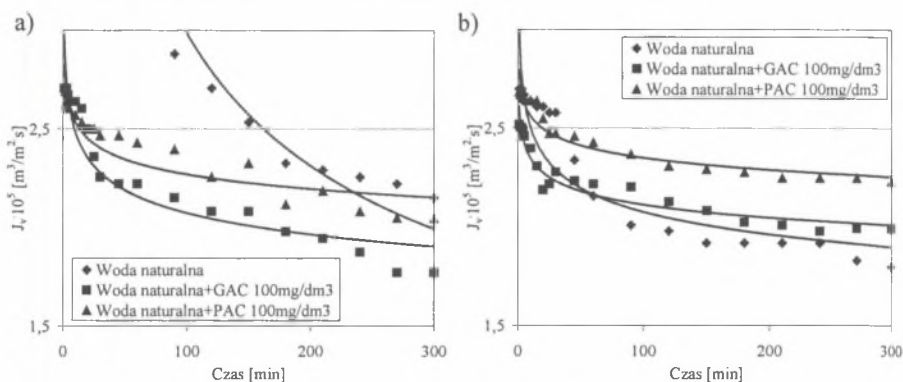
Na rys. 2 i 3 przykładowo przedstawiono uzyskane wyniki wydajności dla membran kapilarnych podczas filtracji wód naturalnych w procesie jednostkowym oraz hybrydowym.



Rys. 2. Zależność objętościowego strumienia wody dejonizowanej i permeatu od czasu dla membrany kapilarnej, dla węgla akt. pylistego: a) PP, b) PES; dla węgla akt. granulowanego: c) PP, d) PES

Fig. 2. Dependence of volumetric water and permeate flux passing through the capillary membrane on time for PAC: a) PP, b) PES; for GAC: c) PP, d) PES

Zarówno w procesie hybrydowym, jak i jednostkowym następuje spadek objętościowego strumienia permeatu dla wód naturalnych powierzchniowych. Spowodowane jest to łączonym wpływem adsorpcji zanieczyszczeń na lub wewnątrz porów membrany oraz polaryzacją stężeniową. Przez pierwsze minuty trwania procesu obserwujemy obniżenie wydajności, które następnie stabilizuje się i do końca procesu przyjmuje zbliżoną wartość. W przypadku membrany polieterosulfonowej spadek objętościowego strumienia dla procesu jednostkowego wyniósł około 35%. W proces hybrydowym uzyskano lepszą wydajność objętościowego strumienia permeatu w porównaniu z procesem jednostkowym, obniżenie objętościowego strumienia permeatu mieści się w granicach 20% dla membrany PP i PES. Na tej podstawie można stwierdzić iż dodatek węgla aktywnego powoduje polepszenie wydajności procesu, nie tylko poprzez sorpcje zanieczyszczeń, ale również poprzez zmianę warunków hydraulicznych, co przyczynia się do zmniejszenia zjawiska foulingu.



Rys. 3. Zależność objętościowego strumienia permeatu od czasu dla membrany kapilarnej: a) PP, b) PES

Fig. 3. Dependence of volumetric permeate flux on time for the capillary membrane: a) PP, b) PES

Znaczny początkowy spadek wydajności membrany polipropylenowej dla wody naturalnej spowodowany był zbyt krótkim czasem wpracowania oraz faktem, iż był to pierwszy test membrany na wodach naturalnych.

Większe wydajności dla obu membran osiągnięto stosując węgiel aktywny pylisty, który jest lżejszy od granulowanego i dyfunduje nad powierzchnią membrany odrywając zanieczyszczenia z jej powierzchni. Zaobserwowano również, iż membrana ultrafiltracyjna PES, mająca właściwości hydrofilowe, w większości prowadzonych badań charakteryzowała się większymi objętościowymi strumieniami permeatów niż membrana hydrofobowa, wykonana z polipropylenu.

Efektywność usuwania związków chemicznych w procesie jednostkowym i hybrydowym przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Efektywność usuwania wybranych zanieczyszczeń z wody naturalnej (ujęcie Strumień) w procesie jednostkowym i hybrydowym

Wskaźnik obciążenia wody	Woda naturalna		Woda naturalna + PAC 100 mg/dm ³		Woda naturalna + GAC 100 mg/dm ³	
	PP	PES	PP	PES	PP	PES
	R [%]					
Fe (III)	100	100	100	100	100	100
Siarczany	28,6	38,6	37,0	36,2	74,5	57,1
ChZT	54,6	66,5	77,8	88,9	79,6	78,3
absorbancja	69,1	81,8	97,9	92,7	70,8	82,2
przewodnictwo	2,71	13,7	14,0	16,51	14,0	19,8
mętność	98,7	96,5	96,4	94,2	95,9	92,5
Mg	38,4	21,0	18,0	13,1	25,4	29,8
Ca	34,3	20,2	12,6	10,0	30,1	23,5
TOC	60,6	77,3	81,9	91,9	80,6	82,1

Wyniki wybranych wskaźników fizyczno-chemicznych wskazują, iż proces hybrydowy okazał się efektywniejszy w porównaniu z procesem jednostkowym w usuwaniu takich wskaźników, jak: ChZT, absorbancja, TOC. Zanotowano bardzo dobre zatrzymanie żelaza (III), i mętności (powyżej 90%).

Współczynnik retencji przewodnictwa był niski zarówno dla procesu jednostkowego, jak i hybrydowego. W niewielkim stopniu usuwane były z wody magnez i wapń, a współczynnik retencji dla chlorków wynosił zero.

4. Wnioski

Proces hybrydowy okazał się procesem skuteczniejszym i efektywniejszym w porównaniu z MF. Uzyskano wyższe współczynniki retencji większości oznaczanych wskaźników fizyczno-chemicznych. W większości przypadków w układzie hybrydowym nastąpił mniejszy spadek objętościowego strumienia permeatu w porównaniu z procesem jednostkowym. Występujący fouling miał częściowo charakter odwracalny, co potwierdziła filtracja wody dejonizowanej po badaniach właściwych. Stwierdzono wyższy objętościowy strumień wody dejonizowanej. Dodatkowe mycie chemiczne pozwalało na odtworzenie wydajności membrany zbliżonej do membrany nowej.

Literatura

1. Mallevalle J., Anselme C., Marsigny O.: Aquatic humic substances: Influence on fate and treatment of pollutants, American Chemistry Society: Washington, DC, 1989, 749-767.
2. Bersillon J.: Future industrial prospects of membrane processes, Elsevier: Oxford, 1988, 234-247.
3. Lahoussine-Turcaud V., Wiesner M.R., Bottero J.Y.: Fouling in Tangential-Flow Ultrafiltration: The Effect of Colloid Size and Coagulation Pretreatment, Journal of Membrane Science, 1990, 52:173-190.
4. Kaiya Y., Itoh Y., Fujita K., Takizawa S.: Study on fouling materials in the membrane treatment process for potable water, Desalination 1996, vol.106, 71-77.
5. Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K.: Techniki Membranowe w Ochronie Środowiska, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
6. Yuan W., Zydney A.: Humic acid fouling during ultrafiltration, Environmental Science and Technology, 2000, 157, 1-12.
7. Konieczny K., Klomfas G.: Oczyszczanie wód powierzchniowych w procesie mikrofiltracji oraz w procesie zintegrowanym: adsorpcji na węglu aktywnym-mikrofiltracji, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 1999, 2 (2), 205-220.

Badania opisane w artykule wykonano w ramach projektu badawczego nr 7 TO9C 021 20 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

Abstract

The paper presents the results involving the treatment of surface waters using capillary membranes (tab.1) as well as membranes integrated with activated carbon in the hybrid process. For the purposes of the studies we used powdered active carbon CWZ 30 of the firm Gryfskand from Hajnówka and the granulated active carbon TL 830 of the firm Chemviron Carbon produced in Belgium (tab.2). The yield of the membrane microfiltration process was assessed by measuring the volumetric permeate flux in time and by analyzing the composition of raw water and permeates. The efficiency of the process was assessed by measuring the content of chemical compounds basing on a number of physicochemical analyses. The investigations were carried out using the feed and bleed system, which consisted in returning the permeate to the raw water tank. The testing cycle for one membrane takes 15 hours and it was divided into three stages. The process was carried out under pressure 0.1 MPa, with linear velocity of water over the membrane 4m/s and temperature 291-294 K. After the 15-hour

testing cycle the membranes were washed with NaOH and with a detergent in order to recover their starting parameters, yield and efficiency. Fig. 2, 3 presents exemplary results involving the yield of the capillary membrane (PP and PES) during the filtration of natural waters. Both in the hybrid process and in the unit one the drop of volumetric permeate flux in time is taking place for waters fouled with organic substances. In the hybrid process, a higher yield of volumetric permeate flux was obtained as compared to the unit process. We can therefore say, basing on the above, that the active carbon improves the yield of the membrane, not only through the sorptions of pollution but also through the change of hydraulic conditions, which contributes to the lowering of fouling. The efficiency involving the removal of chemical compounds for the unit and hybrid processes is presented in tab. 3. The hybrid process turned out to be more efficient and effective. Higher retention coefficients of most of the determined physicochemical factors were obtained. The drop of volumetric permeate flux in the hybrid process was lower as compared to the unit process.