

Anna WANIEK¹, Michał BODZEK²

ELIMINACJA TRIHALOMETANÓW Z WÓD NATURALNYCH PRZY WYKORZYSTANIU PROCESÓW MEMBRANOWYCH

Streszczenie. Podczas chlorowania wód naturalnych tworzą się trihalometany (THM-y), które posiadają właściwości toksyczne. W pracy przedstawiono wyniki usuwania THM-ów (CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl , CHBr_3) oraz innych chlorowcopochodnych węglowodorów (CCl_4 , CH_3CCl_3) przy użyciu technik membranowych, takich jak: odwrócona osmoza, nanofiltracja i ultrafiltracja. Membrany testowano wg standardowych procedur, a następnie filtrowano wodę dejonizowaną zawierającą chlorowcozwiązki, których stężenie oznaczono metodą chromatografii gazowej (GC) przy zastosowaniu detektora ECD.

REMOVAL OF TRIHALOMETHANES FROM NATURAL WATER USING MEMBRANE PROCESSES

Summary. During chlorination of natural water trihalomethanes (THMs) are created, which have toxic properties. Paper presents the results of THMs removal (CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl , CHBr_3) and other halogen derivatives of hydrocarbons (CCl_4 , CH_3CCl_3) using membrane techniques: reverse osmosis, nanofiltration and ultrafiltration. Membranes were tested according to standard procedure and then deionised water containing halogen compounds were filtered. They were analysed using gas chromatograph equipped with ECD detector.

¹ Śląska Akademia Medyczna w Katowicach, Wydział Lekarski w Zabrze, Katedra i Zakład Chemii Ogólnej, 41-808 Zabrze, ul. Jordana 19

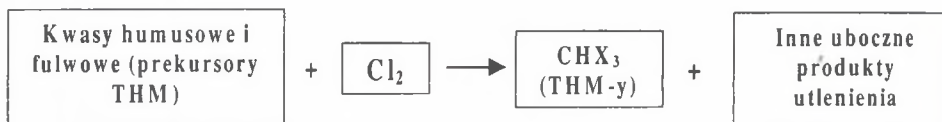
² Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 54, 44-100 Gliwice, e-mail: bodzekm@polsl.gliwice.pl

1. Wprowadzenie

Trihalometany (THM-y) powstają w wyniku chlorowania wody, w której znajdują się związki organiczne, takie jak: kwasy humusowe i fulwowe oraz metabolity glonów i bakterii, chlorofil, substancje pochodzenia ściekowego oraz związki alifatyczne [1-3]. Powstaje głównie chloroform /CHCl₃/, ale gdy w wodach występują jony bromkowe także bromodichlorometan /CHBrCl₂/, dibromochlorometan /CHBr₂Cl/ i bromoform /CHBr₃/ [4,5]. Związki te mają właściwości mutagenne i kancerogenne [6].

Maksymalny poziom stężenia sumy THM-ów w wodzie do picia w zależności od kraju wynosi: 80 µg/dm³ (USA), 100 µg/dm³ (Wielka Brytania), 25 µg/dm³ (Niemcy), 350 µg/dm³ (Kanada), 1100 µg/dm³ (Włochy) [4, 7, 8]. Zawartość THM-ów w wodzie pitnej w Polsce może wynosić w sumie nie więcej niż 100 µg/dm³, a chloroformu 30 µg/dm³ [9] Stężenie to jest także dopuszczalną wartością dla chloroformu zalecaną przez WHO [10].

Istnieje wiele teorii na temat przebiegu reakcji chloru z kwasami humusowymi. Przebieg reakcji zależy od: pH, dawki chloru, obecności bromu, temperatury oraz od rodzaju i stężenia związków organicznych występujących w wodzie [4]. Ogólny schemat tej reakcji przedstawiono na rys.1.



Rys.1. Schemat reakcji haloformowej
Fig.1. Haloform reaction scheme

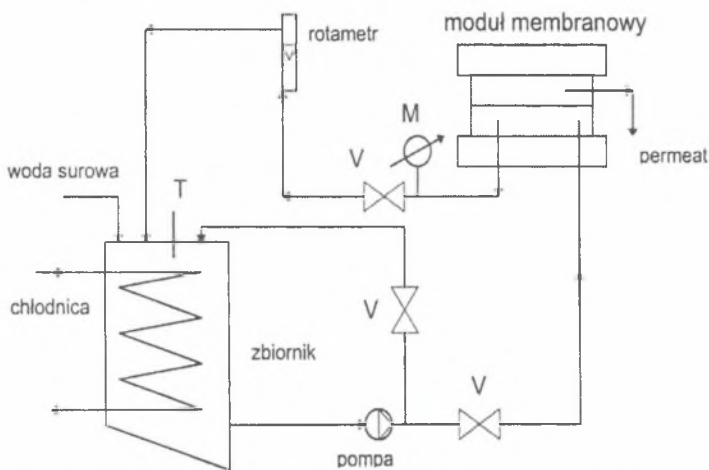
Problem wyeliminowania obecności THM-ów w wodzie może być rozwiązany poprzez: zmniejszenie stężenia prekursorów THM-ów w wodzie przed procesem chlorowania, zastąpienie chloru przez inny utleniacz oraz usunięcie z wody uzdatnionej powstałych THM-ów [7, 8]. Tradycyjne metody są coraz częściej nieskuteczne. Dlatego poszukiwane są nowe techniki, wśród których metody membranowe mają wiele zalet i możliwości [8, 11].

Celem pracy było sprawdzenie możliwości zastosowania ciśnieniowych procesów membranowych, tj: odwróconej osmozy (RO), nanofiltracji (NF) i ultrafiltracji (UF) do usuwania trihalometanów (THM-ów) i innych halogenowych pochodnych węglowodorów z wód symulowanych.

2. Część eksperymentalna

2.1. Aparatura do filtracji membranowej

Schemat instalacji do badań procesu filtracji membranowej przedstawiono na rys. 2



Rys.2. Schemat aparatury do badań procesu filtracji membranowej

Fig.2. Scheme of apparatus for the investigation of membrane filtration process

Zasadniczym elementem instalacji jest membranowy moduł produkcji amerykańskiej firmy Osmonics Inc. typu SEPA CF-HP w wersji wysokociśnieniowej, przystosowany do prowadzenia procesu odwróconej osmozy, nanofiltracji jak również ultrafiltracji. Konstrukcja modułu umożliwia prowadzenie procesu w układzie krzyżowym. Moduł został zaprojektowany w ten sposób, że wymienne elementy dystansujące symulują pracę modułu spiralnego lub rurowego w szerokich granicach zmiennego ciśnienia i prędkości przepływu nad powierzchnią membrany. W module stosuje się membrany w formie arkusza prostokątnego o wymiarze 190x140 mm.

2.2. Membrany

W badaniach zastosowano membrany do odwróconej osmozy, nanofiltracji i ultrafiltracji produkcji firmy Osmonics Inc: RO-SS 10 SEPA CF, NF-SF10 SEPA CF, NF-MQ16 SEPA CF, UF-HP09 SEPA CF oraz wykonane w Zakładzie Chemii Sanitarnej i Procesów Membranowych Politechniki Śląskiej: UF-PVC10, UF-PSF17.

Charakterystykę stosowanych membran podaną przez producenta zawarto w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka zastosowanych membran

Parametr	Membrana RO-SS10	Membrana NF-SF10	Membrana NF-MQ16	Membrana UF-HP09	Membrana UF-PVC10	Membrana UF-PSF17
Ciśnienie [MPa]	zalecane: 2.76 max: 6.9	zalecane: 2.07 max: 6.9	zalecane: 0,69 max: 6.9	zalecane: 0.3 Max: 0.7	zalecane max: 0.35	zalecane max: 0.35
PH	2-8	2-8	2-12	0.5-13	1-10	1-10
Temperatura [°C] (max.)	50	50	80	100	45	45
Współczynnik retencji NaCl [%]	≥ 98	≥ 85	30-50	-	-	-
Graniczna rozdzielczość (cut-off) [Da]	100-200	300-500	400-800	1000-8000	>300000	>300000
Materiał	celuloza	celuloza	poliamid	polisulfon	polichlorek winylu	polisulfon

2.3. Metodyka badań

Wyznaczano objętościowy strumień wody dejonizowanej, prowadząc proces przez 5 godz. przy prędkości przepływu nad powierzchnią membrany 0,75 m/s dla następujących ciśnień:

- membrany RO-SS10, NF-SF10, NF-MQ16: 1,0; 2,0; 3,0 MPa
- membrany UF-HP09: 0,2; 0,3; 0,4 MPa
- membrany UF-PVC10, UF-PSF17: 0,1; 0,2; 0,3 MPa.

Dla membran RO i NF wyznaczano dodatkowo współczynniki retencji dla roztworów NaCl i MgSO₄ o stężeniu 1 g/dm³, prowadząc proces przez 5 godz. pod ciśnieniem 2,0 MPa.

W drugim etapie badań prowadzono proces filtracji membranowej wody dejonizowanej zawierającej roztwory metanolowe THM-ów oraz czterochlorku węgla i 1,1,1-trichloroetanu w różnych stężeniach. Proces był prowadzony przez 3 godz. przy prędkości przepływu nad powierzchnią membrany 0,75 m/s i temperaturze 20±2°C. Wartości ciśnień transmembranowych dla poszczególnych membran były następujące:

- RO-SS10, NF-SF10, NF-MQ16 – 2,0 MPa,
- UF-HP09 – 0,3 MPa,
- UF-PVC10, UF-PSF17 – 0,2 MPa.

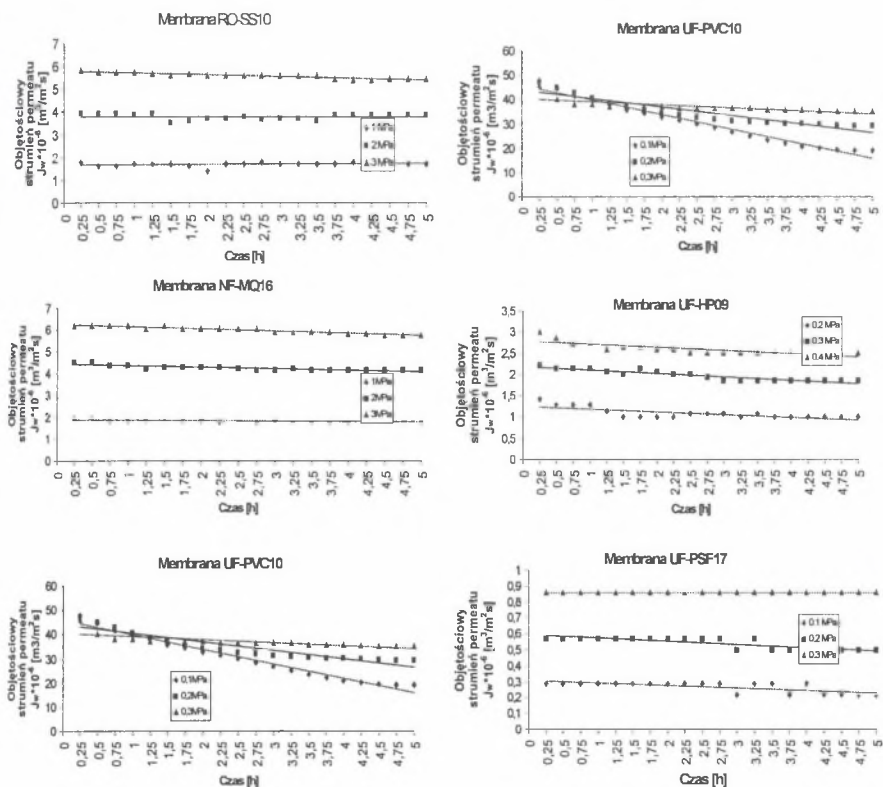
Do oznaczenia THM-ów w wodzie surowej i permeacie wykorzystano chromatograf gazowy typu: A-14 (Shimadzu) wyposażony w detektor ECD ⁶³Ni/ oraz kolumnę kapilarną HP-1 25mx0,2mmx0,33µm /Hewlett Packard/.

W celu wyodrębnienia THM-ów z wody surowej, jak i permeatu zastosowano metodę bezpośredniej ekstrakcji rozpuszczalnikiem nie mieszającym się z wodą – izooktanem [12]. Dla każdej próbki wody wykonano 3 ekstrakcje. Z uwagi na dużą nietrwałość, próbki były zabezpieczone przez dodanie 0,1 g tiosiarczanu sodu do 100 cm³ wody surowej. Zawartość THM-ów w nadawie i permeacie odczytywano z krzywej wzorcowej.

3. Wyniki i ich omówienie

3.1. Testowanie membran

Zależność objętościowego strumienia wody dejonizowanej od czasu i ciśnienia przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Zależność objętościowego strumienia permeatu od czasu i ciśnienia dla poszczególnych membran

Zaobserwowano, że objętościowy strumień wody rośnie ze wzrostem ciśnienia (rys.3). Dla membran RO-SS10, NF-MQ16, UF-HP09 i UF-PSF17 jest to wzrost w przybliżeniu wprost proporcjonalny, natomiast dla pozostałych membran zaobserwowano znacznie mniejsze wzrosty. W przypadku membrany NF-MQ16, UF-PSF17 i UF-HP09 zmiany wielkości objętościowego strumienia wody w czasie przy danej wielkości ciśnienia były praktycznie niezmiennie, natomiast dla membran RO-SS10 i NF-SF10 obserwowano niewielkie różnice. W przypadku membrany UF-PVC10 następował gwałtowny spadek objętościowego strumienia wody (J_w) przy danej wielkości ciśnienia, co mogło być spowodowane gąbczastą porowatą strukturą, która uległa kompresji pod wpływem przyłożonego ciśnienia transmembranowego.

Wyznaczono również współczynniki retencji (R) w odniesieniu do roztworów soli NaCl i $MgSO_4$ dla membran do odwróconej osmozy i nanofiltracji i wynoszą:

- RO-SS10 R=87,3% NaCl R=97,9% $MgSO_4$
- NF-SF10 R=73,0% NaCl R=93,0% $MgSO_4$
- NF-MQ16 R=32,8% NaCl R=75,4% $MgSO_4$

Dla membran nanofiltracyjnych NF-SF10 i NF-MQ16 otrzymano niższe usunięcia soli w porównaniu do membrany do odwróconej osmozy RO-SS10. Różnice są związane z tym, że membrana do odwróconej osmozy charakteryzuje się wysoką retencją jonów jedno- oraz dwu- i więcej wartościowych, natomiast membrany nanofiltracyjne charakteryzują się niską retencją jonów jednowartościowych, a wysoką dwu- i więcej wartościowych.

Cechą charakterystyczną membran nanofiltracyjnych jest jonoselektywność. Jest ona związana z ładunkiem dodatnim lub ujemnym grup znajdujących się na powierzchni lub w membranie (efekt Donnana). W przypadku obecności grupy z ładunkiem ujemnym jony dwuwartościowe są skutecznie usuwane (> 90%), natomiast jednowartościowe bardzo słabo (<50%). Mechanizm usuwania soli dla wszystkich membran był jednakowy – rozpuszczania i dyfuzji, natomiast różnica dotyczyła jedynie wielkości porów membrany.

Otrzymane współczynniki retencji soli zależały nie tylko od wielkości porów membran, ale również mogły być związane z efektem Donnana w przypadku membran nanofiltracyjnych.

3.2. Filtracja wód zawierających THM-y i inne pochodne węglowodorów

Wyniki badań filtracji membranowej wód modelowanych zawierających $CHCl_3$, $CHClBr_2$, $CHCl_2Br$, $CHBr_3$ oraz CCl_4 i CH_3CCl_3 w zależności od stężenia chlorowcopochodnych i użytej membrany zawarto w tabeli 2.

Tabela 2

Wyniki badań filtracji membranowej roztworów modelowych zawierających chlorowcopochodne

Membrana	Stężenie w wodzie surowej [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	ROSS10	NFSF10	NFMQ16	UFHP09	UFPVC10	UFPSF17
		współczynnik retencji [%]	współczynnik retencji [%]	współczynnik retencji [%]	współczynnik retencji [%]	współczynnik retencji [%]	współczynnik retencji [%]
CHCl_3	30	74,0	55,9	82,6	85,9	80,5	89,5
	60	81,1	61,8	83,6	96,3	76,1	99,1
	100	67,0	53,7	87,4	82,1	74,4	99,3
CHBrCl_2	2,5	45,3	49,7	57,0	55,0	45,4	62,5
	5,0	61,4	54,6	73,6	71,0	51,4	69,2
	10	69,1	55,5	78,5	82,3	67,7	82,7
	50	81,0	68,5	96,5	98,9	81,7	98,5
	100	68,7	79,1	94,5	99,3	70,5	94,6
CHBr_2Cl	2,5	57,1	56,2	91,4	91,3	58,3	88,8
	5,0	64,7	55,0	90,0	91,1	57,8	91,2
	10	55,6	74,8	90,5	93,9	38,1	95,0
CHBr_3	2,5	60,9	48,3	94,9	60,0	35,5	91,2
	5,0	77,8	51,7	91,7	59,4	16,3	95,0
	10	80,4	70,3	91,4	85,4	31,2	94,2
CCl_4	2,5	68,3	70,9	93,7	76,0	41,2	92,5
	5,0	79,4	81,2	91,1	95,3	52,0	98,0
	10	79,4	65,6	87,1	98,0	69,3	98,5
	20	81,0	77,7	94,3	98,6	89,4	91,1
CH_3CCl_3	100	72,4	66,7	72,9	99,4	77,6	97,0
	200	60,0	77,3	81,9	99,4	77,2	98,3
	400	71,4	68,3	72,8	99,8	81,5	83,2
Strumień permeatu	[$\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$]	3,27-4,82 $\cdot 10^{-6}$	7,26-7,86 $\cdot 10^{-6}$	3,41-3,67 $\cdot 10^{-6}$	1,32-1,39 $\cdot 10^{-6}$	15,0-24,8 $\cdot 10^{-6}$	0,22-0,50 $\cdot 10^{-6}$

Zaobserwowano, że stopień usunięcia THM-ów i halogenowych pochodnych węglowodórów był uzależniony od osiąganych na danej membranie strumieni permeatu, tzn. im wyższy strumień permeatu, tym niższy współczynnik retencji. Najwyższe objętościowe strumienie permeatu uzyskano dla membrany UF-PVC10, natomiast najniższe dla UF-PSF17.

Stwierdzono wyraźną zależność współczynnika retencji od masy cząsteczkowej chlorowcopochodnej:



Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej chlorowcopochodnej na ogół malał współczynnik retencji.

Stopień usunięcia chloroformu wahał się od 53,7-99,3%, bromodichlorometanu 45,3-99,3%, dibromochlorometanu 55-95% i tribromometanu 16,3-95%. Dla pozostałych związków stopnie usunięcia kształtowały się podobnie jak dla THM-ów i wynosiły 41,2-98,6% usunięcia dla czterochlorku węgla i 60-99,8% usunięcia dla trichloroetanu. Użyte współczynniki retencji poszczególnych związków zmieniały się w zależności od rodzaju związku i jego stężenia. Na ogół parametr ten wzrastał ze stężeniem, chociaż w niektórych wypadkach obserwowano odstępstwa od tej reguły spowodowane niskim stężeniem zanieczyszczenia w wodzie.

Na wielkość współczynnika retencji mają wpływ właściwości badanych membran, tj. wielkość porów i materiał, z jakiego została wykonana membrana. Membrana wykonana z polimeru hydrofobowego-polichlorku winylu (UF-PVC10), polisulfonu (UF-HP09, UF-PSF17) uległa znacznie szybciej zjawisku foulingu i polaryzacji stężeniowej, w porównaniu z membranami hydrofilowymi z: poliamidu (NF-MQ16) oraz celulozy (RO-SS10, NF-SF10).

Zwracając szczególną uwagę wysokie stopnie usunięcia THM-ów oraz pozostałych związków uzyskane dla membran ultrafiltracyjnych, wynoszą one 55,0-99,8% dla UF-HP09 oraz 62,5-99,3% dla UF-PSF17. THM-y są małowcząsteczkowymi związkami organicznymi o wielkości mniejszej niż pory membran UF. Jednakże badania udowodniły, że membrany UF mogą je usunąć z wody w wyniku procesu odgazowania w powiązaniu z procesem filtracji fazy gazowej przez mikroporowatą powierzchnię membrany. Lotne związki organiczne rozpuszczone w wodzie przepływają przez membranę w przeciwnym kierunku do fazy gazowej, powodując ich uwalnianie z roztworu. Najniższymi współczynnikami retencji charakteryzowała się membrana ultrafiltracyjna UF-PVC10, dla której uzyskano największe strumienie permeatu, a współczynniki retencji znajdowały się w zakresie 16,3-89,4%.

Jeśli chodzi o membrany do odwróconej osmozy i nanofiltracji, najwyższe współczynniki retencji uzyskano dla membrany NF-MQ16, znajdowały się one w zakresie 57-96,5%. Natomiast współczynniki retencji uzyskane dla pozostałych membran znajdowały się w zakresie: RO-SS10 45,3-81,1% i NF-SF10 48,3-79,1% i były zbliżone.

4. Wnioski

Zastosowane membrany do RO, NF i UF usuwały THM-y i inne pochodne węglowodórów w zależności od masy cząsteczkowej i stężenia.

Obserwowano spadek objętościowego strumienia permeatu podczas filtracji roztworów chlorowcopochodnych, przy czym był on większy niż w przypadku wody dejonizowanej.

Nie stwierdzono wyraźnej zależności stopnia usunięcia THM-ów i innych chlorowcopochodnych od rodzaju zastosowanego procesu membranowego, co mogło być spowodowane różnym mechanizmem transportu - dyfuzyjnym lub sitowym.

Najlepsze wyniki usunięcia badanych związków otrzymano dla membrany UF- PSF17.

Przeprowadzone badania wykazały możliwość zastosowania ciśnieniowych procesów membranowych do usuwania THM-ów i innych halogenowych pochodnych węglowodorów.

Literatura

1. Gierak A., Charmas B., Leboda R.: Oznaczanie trihalometanów w wodzie. *Ochrona Środowiska* 1993, t.51, nr 4, s.23-29.
2. Szotek A., Bodzek D., Bodzek M.: Eliminacja chlorowcopochodnych węglowodorów z wód naturalnych przy wykorzystaniu procesów membranowych. *Materiały III Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska”*, 1995, t.3, s.63-76.
3. Bodzek D., Szotek A., Bodzek M., Zmarły J.: Próby zastosowania technik membranowych do usuwania trichlorowcometanów z wód. *Materiały II Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska”*, 1997, t.2, s.181-191.
4. Dojlido J.D.: *Chemia wód powierzchniowych*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białyсток 1995.
5. Dojlido J.R., Zbieć E.: Uboczne produkty dezynfekcji wody. *Ochrona Środowiska*, 1999, t.74 nr 3, s.37-44.
6. Luks-Betlej K., Bodzek D.: Occurrence of trihalomethanes, particularly those containing bromide in Polish drinking waters. *Polish J. Environ. Studies*, 2001, w druku
7. Wolborska A.: Trójhalometany w wodzie – rozwiązanie problemu?. *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej*, 1996, t.7, nr 32, s.397-410.
8. Watson B.M., Hornburg C.D.: Low-energy membrane nanofiltration for removal of colour, organics and hardness from drinking water supplies. *Desalination*, 1989, t.72, s.11-22.
9. Roman M.: Jakość wody do picia w przepisach Unii Europejskiej i w przepisach polskich. *Monografie PZITS, Seria: Wodociągi i Kanalizacja nr 9*, Wyd.: Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Warszawa 2001.
10. *Wytyczne WHO dotyczące jakości wody do picia*, Wyd.: Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Warszawa 1998.
11. Taylor J.S., Thompson D.M., Carswell J.K.: Applying membrane processes to groundwater sources for trihalometane precursor control. *Journal AWWA*, 1987, t.79, nr8, s.72-80.
12. Norma Polska PN-81/C-04549.01.

Abstract

During water chlorination the trihalomethanes (THMs) are creating, first of all chloroform. If bromine ion is present in water also bromodichloromethane (CHCl_2Br), dibromochloromethane (CHClBr_2) and bromoform (CHBr_3) can be formed.

Paper presents the results of THMs removal and other halogen derivatives of hydrocarbons using pressure-driven membrane techniques such as reverse osmosis (RO), nanofiltration (NF) and ultrafiltration (UF).

Membranes were tested with deionized water and also with NaCl and MgSO_4 solutions. In the second stage of experiments, the water containing THMs was passed through all investigated membranes. The concentration of THMs in raw water and permeate was measured using gas chromatography method with electron capture detector.

Permeate flux (J_w) increases with pressure and J_w are changed during the time (Fig.3). Retention coefficients of NaCl and MgSO_4 were the following:

- RO membrane: NaCl - 87.25% and MgSO_4 - 97.9%,
- NF membranes: NaCl - 73.0% and 32.8% and MgSO_4 - 93.0% and 75.4%.

Table 3 presents the results of the elimination of THMs as well as CCl_4 and CH_2Cl_2 from water. It was stated that removal degree does not depend clearly on type of membrane process. This is due to different mechanisms of molecule transport (diffuse and sieve). The best results were obtained for UF- PSF17 membrane.

The carried out investigation studies on the elimination of halogen derivatives of hydrocarbon from natural water demonstrated the possibility to apply membrane techniques for the removal of these pollutants from waters.