POLITECHNIKA ŚLĄSKA

WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA I ENERGETYKI

Dyscyplina naukowa: Inżyniera Środowiska, Górnictwo i Energetyka

ROZPRAWA DOKTORSKA

Zwiększenie efektywności technologicznej usuwania wybranych mikrozanieczyszczeń z wód

mgr inż. Dominik Mroczko

Promotor

dr hab. inż. Izabela Zimoch, prof. nzw. w Pol. Śl.

Gliwice 2021

STRESZCZENIE

Obecność w wodach mikrozanieczyszczeń stanowi poważne i realne zagrożenia dla zdrowia ludzi, szczególnie w sytuacji globalnego niedoboru odpowiedniej jakości źródeł wody możliwej do wykorzystania w celach gospodarczych. Jako, że ogromna część mikrozanieczyszczeń to ksenobiotyki, jedynymi możliwymi drogami usunięcia ich z ekosystemu wodnego jest identyfikacja, oraz eliminacja lub ograniczenie emisji, a także doraźna skuteczna redukcja w procesach uzdatniania wód i oczyszczania ścieków. Sytuacja od wielu już lat monitorowana jest przez prawodawstwo międzynarodowe, czego jednym z efektów jest uchwalenie tzw. Ramowej Dyrektywy Wodnej.

Doniesienia literatury specjalistycznej sugerują niewystarczającą skuteczność procesów konwencjonalnych technologii uzdatniania wód w kwestii usuwania mikrozanieczyszczeń. Mimo, iż techniki redukcji mikrozanieczyszczeń uległy w ostatnich latach znacznemu postępowi, a uzyskiwane efektywności procesów często umożliwiają na ich całkowitą eliminację, potencjał ten, w kwestiach uzdatniania wód o przeznaczeniu gospodarczym, nie jest jeszcze do końca wykorzystywany. Z uwagi jednak na rosnące normy jakościowe dotyczące wód, stan ten może w najbliższym czasie ulec zmianie.

Celem niniejszej pracy była analiza skuteczności redukcji mikrozanieczyszczeń oraz poprawy parametrów ogólnych wód, z wykorzystaniem wybranych zaawansowanych procesów, uznawanych w kontekście technologii uzdatniania wód przeznaczonych do spożycia za techniki niszowe, a także, kilku technik klasycznych. Badaniom poddane zostały procesy: koagulacji przeprowadzonej z udziałem 3 różnych koagulantów glinowych oraz flokulantów organicznych, ultra- oraz nanofiltracji z wykorzystaniem kilku komercyjnie dostępnych membran, sorpcji na węglu aktywnym oraz wymiany jonowej, a także wybranych zaawansowanych procesów utleniania (AOP) wykorzystujących promieniowanie UV. Badania wstępne prowadzone były w skali laboratoryjnej, a uzyskane w ich wyniku dane posłużyły do projektu i budowy pilotowej, modułowej stacji, umożliwiającej potencjalne prowadzenia długoterminowych prac badawczych na układach technologicznych. Badania efektywności redukcji mikrozanieczyszczeń przeprowadzone zostały również w skali pilotowej.

Obiektami badań były naturalne wody: rzeczna, jeziorna oraz podziemna różniące się charakterystyką, szczególnie w kwestii zawartości naturalnej materii organicznej. Do wód wprowadzone zostały wybrane mikrozanieczyszczenia tj.: 4-nonylofenol, 4-oktylofenol, antracen, alachlor, heptachlor oraz jego epoksyd, a także ftalan bis(2-etyloheksylu).

W wyniku badań laboratoryjnych wykazano, że w procesie koagulacji największą efektywnością neutralizacji zanieczyszczeń koloidalnych oraz redukcji materii organicznej charakteryzował się koagulant PACl. Redukcja mikrozanieczyszczeń mieściła się w granicach 6 – 86% i zależna była od zawartości naturalnej materii organicznej, której większe stężenie

poprawiło wydajność procesu, a także od charakterystyki związków. Zaobserwowano również pewien wzrost skuteczności procesu po dodaniu flokulantu kationowego. Badania koagulacji w skali pilotowej potwierdziły wyniki uzyskane w testach laboratoryjnych. W tym przypadku uzyskano wyniki redukcji w granicach 0 – 90%.

W badaniach laboratoryjnych procesu ultrafiltracji (UF) wytypowano membranę BY, charakteryzującą się wartości granicznej masy cząsteczkowej równą 100 kDa, za optymalnie efektywną pod względem redukcji ogólnej materii organicznej oraz stabilności pracy wyrażanej współczynnikiem względnej przepuszczalności. Membrana o analogicznych właściwościach zaimplementowana została do modułu UF stacji badawczej, dzięki której określono jej wysoką skuteczność redukcji badanych mikrozanieczyszczeń osiągając stopnie redukcji w granicach 63 – 100%.

Proces nanofiltracji charakteryzował się wysoką efektywnością redukcji materii organicznej, a w wyniku badań laboratoryjnych wytypowano membranę NF-90 jako najbardziej efektywną. W testach w skali pilotowej uzyskano 10% retencję mikrozanieczyszczeń.

Analiza procesów sorpcji oraz wymiany jonowej wykazała wyższość procesu wykorzystującego żywicę anionowymienną S5428. W stosunku do sorpcji na węglu aktywnym, wymiana jonowa na anionicie charakteryzowała się większą efektywnością redukcji mikrozanieczyszczeń. Zauważono również że w odróżnieniu od procesu wymiany jonowej, skuteczność technologii opartej na węglu aktywnym w duży stopniu zależna jest od zawartości materii organicznej w oczyszczanej matrycy a także od właściwości redukowanych substancji. W badaniach w skali pilotowej, dzięki wykorzystaniu anionitu, uzyskano 100% redukcję wszystkich badanych mikrozanieczyszczeń.

W badaniach laboratoryjnych fotolitycznych AOP, bazując na redukcji naturalnej materii organicznej oraz wartości absorbancji przy λ = 254 nm (Abs_{254}), wykazano, że spośród układów UV/O_3, UV/TiO_2 oraz UV/H_2O_2, najwyższą efektywnością charakteryzuje się układ wykorzystujący ozon. W badaniach laboratoryjnych całkowitą mineralizację substancji organicznych udało się osiągnąć jedynie w niewielkim stopniu. Jednak na bazie zauważalnej redukcji wartości Abs_{254} zdecydowano się na przeprowadzenie procesu UV/O_3 w skali pilotowej po wprowadzeniu odpowiednich modyfikacji procesu. W skali pilotowej osiągnięto redukcję mikrozanieczyszczeń w granicy 32 – 100%, a skuteczność zależna była od struktury poszczególnych związków. Dodatkowo, dla procesu UV/O_3 przeprowadzono analizę toksyczności próbek przed procesem oraz w trakcie i po zakończeniu eksperymentu. Uzyskano wyniki sugerujące wystąpienie tzw. zjawiska hormezy, polegającego na stymulacji odpowiedzi organizmu wskaźnikowego w wyniku pewnej, zazwyczaj niewielkiej, toksyczności próbki. Osłabienie tego efektu zaobserwowano wraz z postępem procesu utleniania, co może świadczyć o redukcji toksyczności.