

Marek GRZYTA¹, Krzysztof KARAKULSKI¹, Maria TOMASZEWSKA¹,
Antoni MORAWSKI¹

OCZYSZCZANIE WODY W MEMBRANOWYCH UKŁADACH ZINTEGROWANYCH

Streszczenie. Do oczyszczania wody zastosowano proces ultrafiltracji, nanofiltracji, odwróconej osmozy i destylacji membranowej. Przedstawiono możliwości łączenia tych procesów i wynikające z tego korzyści.

WATER PURIFICATION WITH THE APPLICATION OF INTEGRATED MEMBRANE SYSTEM

Summary. The application of ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis and membrane distillation for water purification has been investigated. The advantages resulting from the integration of these processes were presented.

1. Wprowadzenie

Ciągła degradacja zasobów wody powoduje konieczność ulepszenia metod uzdatniania wody przed jej zastosowaniem do celów przemysłowych lub komunalnych. Jedną z najnowszych tendencji jest wykorzystywanie do tego celu technik membranowych, takich jak ultrafiltracja (UF), nanofiltracja (NF) i odwrócona osmoza (RO) [1]. Przykładem takiego rozwiązania jest zastosowanie nanofiltracji (NF) w technologii uzdatniania wody rzecznej dla Paryża [2]. Różnorodność składników zanieczyszczających wodę wymaga stosowania złożonych układów oczyszczania, które muszą sprostać rosnącym wymaganiom jakościowym. Łączenie różnych procesów membranowych pozwala wykorzystać zalety poszczególnych technik i w efekcie uzyskać permeat pozbawiony zanieczyszczeń.

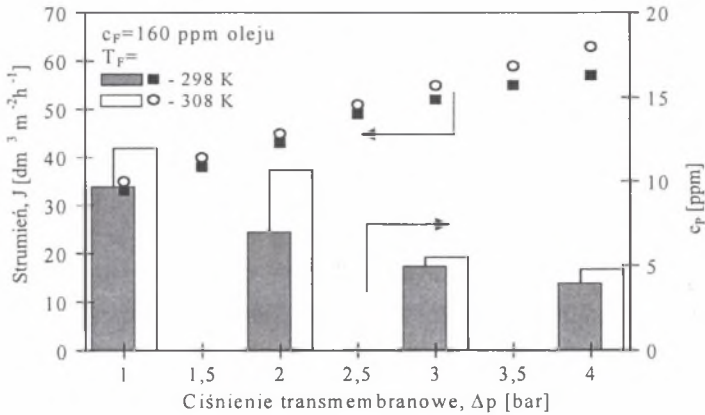
¹ Politechnika Szczecińska, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, e-mail: margryta@mailbox.szczecin.pl

2. Metodyka pomiarów

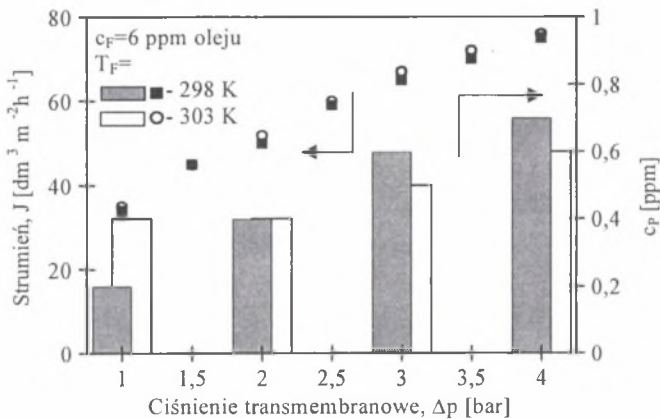
Do oczyszczania wody zastosowano procesy UF, NF, RO oraz MD (destylacja membranowa), stosowane pojedynczo lub w układach zintegrowanych. Procesy ciśnieniowe prowadzono w instalacjach pilotowych z modulem rurowym B1 (firmy PCI) z wkładem membranowym FP100 (UF) lub AFC30 (NF) oraz modulem spiralnym BW3040 (FilmTec) dla procesu RO. Badania MD prowadzono w instalacji z modulem wyposażonym w polipropylenowe membrany kapilarne o średnicy wewnętrznej 1,8 mm i średnim rozmiarze porów 0,2 μm oraz porowatości 73% (Accurel PP S6/2, ENKA AG). Miernik 6P Ultrameter (Myron L Company) zastosowano do pomiarów przewodnictwa właściwego wody oraz stężenia substancji rozpuszczonych (TDS). Zawartość kationów określano metodą ICP używając spektrometru Jobin Yvon Ultrace 238 JY. Stężenie substancji ropopochodnych określano metodą IR stosując CCl_4 jako ekstatant. Do badania zawartości węgla organicznego (TOC) zastosowano aparat Analizer multi N/C (Analytic Jena). Aparat ten wykorzystano również do pomiarów zawartości węgla nieorganicznego (IC) w badanych roztworach.

3. Omówienie wyników

Proces UF pozwala usunąć z wody szereg substancji (np. ropopochodnych) trudnych do usunięcia metodami tradycyjnymi [1]. Na rys.1 przedstawiono proces UF wody zawierającej 160 ppm oleju (c_F). Dla różnicy ciśnień przez membranę (Δp) powyżej 2,5 bara wskutek kompresji porów i zwiększającej się polaryzacji stężeniowej zanika liniowy wzrost strumienia w funkcji Δp . Dlatego też przy ultrafiltracji wody zaolejonej nie zaleca się stosować ciśnienia powyżej 3 bar. Przepuszczalność wody i oleju przez membranę rosła wraz z temperaturą filtrowanej wody (T_F), co wynika ze zmniejszania się ich lepkości. W każdym z badanych przypadków zawartość oleju w permeacie (c_P) nie przekraczała jednak 15 ppm, co jest zgodne z charakterystyką producenta użytych membran. Dodanie drugiego stopnia UF pozwala zwiększyć stopień oczyszczenia. Proces UF wody zawierającej niewielkie ilości oleju przedstawiono na rys.2. Jednak, odwrotnie niż poprzednio, wraz ze wzrostem Δp rosło również stężenie oleju w permeacie. Wynikało to z faktu, że permeat UF zawiera małą ilość oleju, ale zdyspergowanego na krople o średnicy zbliżonej do średnicy porów użytych membran.

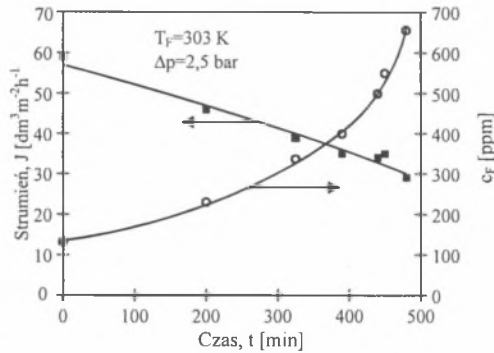


Rys. 1. Proces UF wody zaolejonej. Moduł B1-FP100
Fig. 1. UF process of water emulsion. Module B1-FP100



Rys. 2. Proces UF wody zaolejonej. Moduł B1-FP100
Fig. 2. UF process of water emulsion. Module B1-FP100

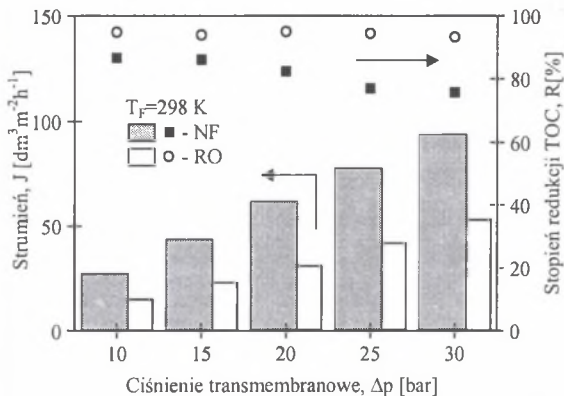
W trakcie trwania procesu UF wskutek postępującego zanieczyszczenia powierzchni membran obserwowany jest znaczny spadek strumienia permeatu, co wymusza stosowanie okresowego płukania modułu [1]. Zmiany wydajności w czasie dla badanego przypadku przedstawione na rys.3 nie wykazują jednak aż tak znacznych spadków strumienia. Obserwowany spadek wydajności wynikał w dużym stopniu ze znacznego wzrostu stężenia oleju w nadawie, której objętość wskutek wydzielania czystej wody zmalała z 400 dm^3 do 40 dm^3 .



Rys. 3. Wpływ czasu procesu na wydajność procesu UF. Moduł B1-FP100

Fig. 3. Variation of UF process efficiency as a function of elapsed time. Module B1

Pomimo zastosowania dwukrotnej ultrafiltracji nie udało się całkowicie usunąć oleju z wody, co wynika z wartości cut-off użytych membran (100 kDa). Możliwość taką daje zastosowanie jako drugiego stopnia oczyszczania procesu NF lub RO. Dodatkowo procesy te pozwalają w części lub w całości usunąć z wody składniki jonowe [1]. W procesie UF stopień odsolenia jest nieznaczny i w prezentowanych badaniach wynosił 5–7%. Ponadto w wodzie oprócz zanieczyszczeń olejowych mogą być obecne inne związki organiczne, których proces UF może nie oddzielać [3]. W permeacie po ultrafiltracji wody zawierającej 500 ppm oleju badania TOC wykazały zawartość węgla organicznego w ilości 13 mg dm⁻³. Ponowna ultrafiltracja tego permeatu pozwoliła zredukować zawartość TOC jedynie o około 30%. Lepsze wyniki uzyskano oczyszczając permeat UF w procesach NF i RO, co przedstawiono na rys. 4.

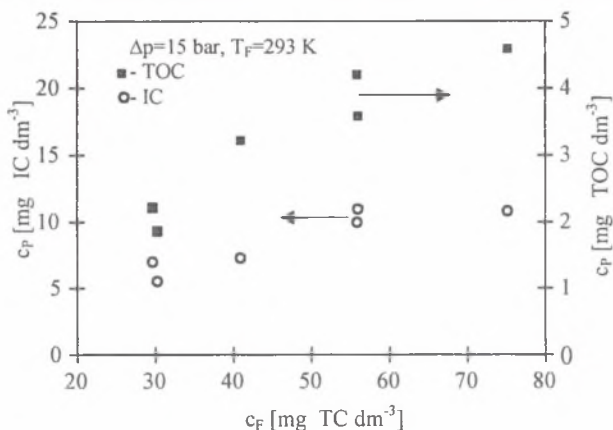


Rys. 4. Oczyszczanie permeatu UF (13 mg TOC dm⁻³) w procesie NF i RO

Fig. 4. Treatment of UF permeate (13 mg TOC dm⁻³) by NF and RO processes

W permeacie po dwukrotnym przejściu wody przez RO uzyskano $0,24 \text{ mg C (TOC) dm}^{-3}$, czyli ponad 98% redukcję substancji organicznych zawartych w permeacie UF. Praktycznie całkowite usunięcie związków organicznych z permeatu UF można uzyskać oczyszczając go w procesie MD [3].

Wiele procesów technologicznych wymaga zastosowania wody zdejonizowanej. Do wytwarzania takiej wody można użyć RO [1]. Wysoka wartość indeksu SDI często uniemożliwia bezpośrednie podanie oczyszczanej wody do instalacji. W tym przypadku do wstępnego przygotowania wody można zastosować proces UF, który pozwala zmniejszyć wartość SDI do wymaganego poziomu (<5 dla modułów spiralnych) [4]. Jeszcze lepszy efekt daje zastosowanie NF, która dodatkowo realizuje zmiękczenie wody, a to pozwala ograniczyć zjawisko scalingu w instalacji RO [1]. Na rys.5 przedstawiono proces NF wody wodociągowej (SDI=10; $8,47 \text{ mg TOC dm}^{-3}$; $23,17 \text{ mg IC dm}^{-3}$; 420 ppm TDS) z zastosowaniem około 75% stopnia odzysku. Strumień permeatu był praktycznie stały i wynosił $43 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Przedstawiona na rys.5 zawartość całkowita węgla (TC) jest sumą węgla organicznego (TOC) i węgla nieorganicznego (IC) - związanego głównie z wodorowęglanami wapnia i magnezu.

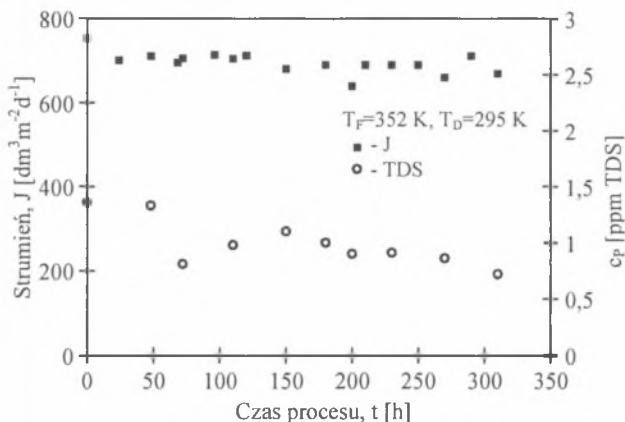


Rys. 5. Zmiękczenie wody wodociągowej w procesie NF
Fig. 5. Softening of tap water by NF process

Oczyszczana woda wodociągowa zawierała 56 ppm jonów Ca i 16,5 ppm jonów Mg. W procesie NF, przy rosnącym stężeniu zateżonej nadawy, uzyskano redukcję zawartości jonów Ca do 18,1–33,1 ppm oraz jonów Mg do 5,8–9,8 ppm. Wartość TDS permeatu wynosiła 144–286 ppm.

Połączenie procesu NF z procesem RO pozwoliło uzyskać wodę o przewodnictwie $10\text{--}18 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ i zawartości TDS zmniejszonej do 11,3 ppm. Tak uzyskany permeat oczyszczano następnie w procesie MD. Przebieg procesu w zależności od czasu jego trwania przedstawiono na rys.6. Sprawność oczyszczania w procesie MD jest względnie stała, niezależna od stę-

żenia nadawy. Obserwowany na rysunku niewielki wzrost stopnia zatrzymania (zmniejszanie wartości TDS) wynika z oczyszczania się wody w obiegu destylatu w miarę trwania procesu. Analiza składu jonowego otrzymywanego destylatu wykazała brak jonów Ca oraz niewielką zawartość Na (0,2 ppm), Mg (0,1 ppm) i K (0,05 ppm).



Rys. 6. Oczyszczanie permeatu RO w procesie MD. $T_{F,D}$ - temperatura nadawy i destylatu

Fig. 6. Purification of RO permeate by MD. $T_{F,D}$ - feed and distillate temperature

4. Podsumowanie

Zastosowanie technik membranowych właściwie dobranych dla danego rodzaju zanieczyszczeń wody pozwala skutecznie ją oczyścić. Połączenie procesów membranowych w układy zintegrowane pozwala na zwiększenie efektywności tego oczyszczania.

Literatura

1. Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K., Techniki membranowe w ochronie środowiska, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
2. Ventresque C., Gisclon V., Bablon G., Chagneau G., An outstanding feat of modern technology: the Mery-sur-Oise Nanofiltration Treatment Plant (340,000 m³/d), Proc. Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, 2000 Paryż, t. I, s.1–16.
3. Gryta M., Karakulski K., Morawski A.W., Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD, 2001, Water Research, t. 35, nr 15, s. 3665–3669.

4. van Hoof S., Minnery J.G., Mack B., Dead-end ultrafiltration as pretreatment to seawater reverse osmosis, *Desalination & Water Reuse*, 11 (2001) 44–48.

Abstract

The membrane processes, such as UF, NF, RO and MD - applied in various configurations, were used for water purification. The UF and NF processes were carried out with the use of B1 (PCI) tubular modules equipped with FP100 and AFC30 membranes, respectively. For RO process the module with BW3040 element (FilmTec) and the tubular module of B1 type (AFC99 membrane) were used. These pressure-driven processes were carried out at different transmembrane pressure (1–30 bar). Hydrophobic porous polypropylene (ACCUREL PP, ENKA AG) capillary membranes were used for MD experiments. The diameters of membrane, nominal pore diameter and porosity were $d_{out}/d_{in}=2.6/1.8$ mm, 0.2 μm and 73%, respectively.

The UF process is effective method for removal of oil from various wastewater. The content of oil in the permeate obtained during the treatment of wastewater containing 160 ppm was below 15 ppm – Fig. 1. The application of two-stage UF allowed increasing the degree of oil removal up to a level of 1 ppm – Fig. 2. The recovery exceeding 90% can be achieved during the treatment of such wastewater, however, a slight decrease of the UF efficiency was observed, as a results of both increasing feed concentration and membrane fouling – Fig. 3. Almost complete removal of oil and other organic substances can be reached by the application of integrated membrane system UF-NF/RO – Fig. 4.

Nanofiltration (NF) can be utilised for the separation of the divalent cations (water softening) and organic compounds – Fig. 5. The value of TDS for obtained permeate was in the range of 144–286 ppm. The integration of NF process with reverse osmosis (RO) allowed to produce water with the electrical conductivity within 10–18 $\mu\text{S cm}^{-1}$ and with the TDS contents reduced to 11.3 ppm. Such obtained permeate was further purified in the M process. The course of MD process as a function of the elapsed time was presented in Fig. 6. Analysis of the ion composition of obtained distillate demonstrate the lack of Ca ions and only a minor amount of other ions, respectively Na (0.2 ppm), Mg (0.1 ppm) and K (0.05 ppm).