

Anna WANIEK<sup>1</sup>, Michał BODZEK<sup>2</sup>, Krystyna KONIECZNY<sup>2</sup>, Krystyna LUKS-BETLEJ<sup>1</sup>

## EFEKTYWNOŚĆ UZDATNIANIA WÓD NATURALNYCH PRZY UŻYCIU CIŚNIENIOWYCH TECHNIK MEMBRANOWYCH

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono wyniki badania efektywności uzdatniania wody powierzchniowej oraz usuwania chloroformu przy zastosowaniu procesu odwróconej osmozy, nanofiltracji i ultrafiltracji. Przeprowadzono modelowanie wydajności wymienionych procesów filtracji przy wykorzystaniu modelu matematycznego opartego na zmianach czasowych oporów transportu masy oraz modelu filtracji w warunkach stałego ciśnienia (model J. Hermii), umożliwiającego określenie najbardziej prawdopodobnego mechanizmu blokowania porów membrany.

## EFFICIENCY OF NATURAL WATER TREATMENT USING PRESSURE-DRIVEN MEMBRANE PROCESSES

**Summary.** The paper presents results of the effectiveness of surface water treatment and the removal of chloroform with the application of reverse osmosis, nanofiltration and ultrafiltration. Modelling the flux of using mathematical model based on time changes of mass transport resistance and filtration model in constant pressure conditions (J. Hermia's model), allowing to determine the most probable mechanism of membrane pores blocking, were considered.

### 1. Wprowadzenie

Ze względu na zmieniające się koncepcje uzdatniania wód do celów konsumpcyjnych, oraz wzrastające wymagania odnośnie do jakości wody do picia, technologie membranowe są obecnie brane pod uwagę jako procesy alternatywne w uzdatnianiu wody.

---

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

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

Coraz częściej w zdegradowanym środowisku wodnym występują liczne mikrozanieczyszczenia, przede wszystkim w wodach powierzchniowych, ale ich obecność stwierdza się coraz częściej również w wodach podziemnych [1, 2].

Trihalometany (THM-y) powstają w wyniku chlorowania wody zawierającej związki organiczne, przede wszystkim humusowe i fulwowe [3-5]. Trihalometany posiadają właściwości mutagenne i kancerogenne [6]. Sumaryczna zawartość THM-ów w wodzie pitnej w Polsce może wynosić nie więcej niż  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , a chloroformu  $30 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  [7]. Stężenie to jest także dopuszczalną wartością dla chloroformu zalecaną przez WHO [7].

Usuwanie THM-ów obecnych w wodzie metodami tradycyjnymi jest trudne. Interesującą propozycją usuwania THM-ów i ich prekursorów z wody są techniki membranowe [8, 9].

Celem przeprowadzonych badań było:

- określenie efektywności uzdatniania wody powierzchniowej oraz usuwania chloroformu z wody przy zastosowaniu odwróconej osmozy (RO), nanofiltracji (NF) i ultrafiltracji (UF).
- modelowanie wydajności wymienionych procesów filtracji przy wykorzystaniu [10]:
  - modelu opartego na opisie czasowych zmian oporów transportu masy,
  - modelu filtracji w warunkach stałego ciśnienia (model J. Hermii), umożliwiającego określenie najbardziej prawdopodobnego mechanizmu blokowania porów membrany.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Aparatura do filtracji membranowej oraz membrany

Schemat instalacji pilotowej do badań procesu filtracji membranowej w skali laboratoryjnej przedstawiono w [11]. Zasadniczym elementem instalacji jest membranowy moduł produkcji amerykańskiej firmy OSMONICS Inc. typu SEPA CF-HP w wersji wysokociśnieniowej, przystosowany do prowadzenia procesu RO, NF i UF. W module stosuje się membrany w formie arkusza prostokątnego o wymiarze  $190 \times 140$  mm. Do procesu uzdatniania wód: powierzchniowej oraz wodociągowej zastosowano polimerowe membrany płaskie produkcji firmy Osmonics do: RO, NF i UF. Charakterystykę membran podaną przez producenta przedstawiono w [11].

### 2.2. Metodyka badań

Do badań wykorzystano wodę wodociągową z Zabrze-Rokitnicy oraz wodę powierzchniową z ujęcia Kozłowa Góra po ozonowaniu wstępnym (woda badana). Przy wyborze wody

kierowano się ochroną membran przed uszkodzeniem podczas pracy. Parametry wody surowej przed procesem wstępnego ozonowania, szczególnie mętność, barwa oraz sucha pozostałość, znacznie przekraczały wartości dopuszczalne dla wody do picia.

W pierwszym etapie badań nową membranę kondycjonowano przez 6 godzin filtrując wodę dejonizowaną. Następnie przepuszczono wodę badaną po dodaniu chloroformu o stężeniu nominalnym wynoszącym  $124 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Po 6 godzinach filtracji badanej wody przez membranę przepuszczano ponownie wodę dejonizowaną. W trakcie filtracji membranowej permeat odprowadzono z układu. Powyższy cykl filtracji traktowano jako jedną serię. Każda z membran została poddana filtracji w trzech seriach. Proces filtracji membranowej prowadzono pod ciśnieniem 2,0 MPa dla membrany do RO i NF, natomiast 0,3 MPa dla UF. Prędkość przepływu nad powierzchnią membrany wynosiła 0,75 m/s, a temperatura  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  dla wszystkich procesów.

Sprawdzenie efektywności procesu opierało się na pomiarach objętości strumienia permeatu w czasie oraz określeniu stopnia usunięcia chloroformu z badanej wody. Dodatkowo przeprowadzono analizę organoleptyczną, fizykochemiczną oraz bakteriologiczną badanej wody przed i po procesie filtracji membranowej. Analizy zostały wykonane w laboratorium na Stacji Uzdatniania Wody w Kozłowej Górze. Do oznaczania zawartości chloroformu zastosowano chromatograf gazowy typu A-14 (Shimadzu) wyposażony w detektor ECD ( $^{63}\text{Ni}$ ) oraz kolumnę kapilarną HP-1 (Hewlett Packard)  $25 \text{ m} \times 0.2 \text{ mm} \times 0.33 \mu\text{m}$  [6]. Do wyodrębnienia chloroformu z wody zastosowano metodę bezpośredniej ekstrakcji rozpuszczalnikiem nie mieszającym się z wodą – izooktanem [12].

### 3. Wyniki i ich omówienie

#### 3.1. Efektywność filtracji membranowej

W tabeli 1 przedstawiono parametry wody powierzchniowej ze stacji uzdatniania w Kozłowej Górze przed i po procesie filtracji membranowej oraz wartości współczynników retencji poszczególnych wskaźników.

Wskaźniki organoleptyczne wód po procesach filtracji membranowej mają wartości niższe od wartości dopuszczalnych dla wód pitnych [7]. Najwyższy stopień usunięcia wykazała membrana do RO ( $R=100\%$ ), natomiast membrana UF-HP 09 usunęła barwę w 33,4%, a mętność w 96%. Wartość odczynu wód przed i po procesach filtracji była w miarę stabilna. Proces RO, w porównaniu z NF i UF, charakteryzował się również najwyższymi wartościami współczynników retencji zanieczyszczeń chemicznych.

Tabela 1

## Efektywność uzdatniania wody metodą RO, NF i UF

Parametr	RO-SS 10			NF-MQ 16			UF-HP 09		
	nada- wa	perme- at	R* [%]	nada- wa	perme- at	R* [%]	nada- wa	perme- at	R* [%]
Parametry organoleptyczne									
Barwa [mgPt/dm <sup>3</sup> ]	19,0	0	100	17,0	4,0	76,5	18,0	12,0	33,4
Mętność [NTU]	4,0	0	100	3,5	0,0	100	5,0	0,2	96,0
pH	7,53	7,45	-	7,68	7,80	-	7,58	7,28	-
Zapach ciepło/zimno	0/0	0/0	-	0/0	0/0	-	0/0	0/0	-
Parametry fizykochemiczne									
Utlenialność [mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	8,0	2,6	67,5	7,6	3,4	55,3	8,2	6,0	26,9
Zasadowość [mgCaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup> ]	2,2	0,5	77,3	2,2	1,2	45,5	2,2	1,6	27,3
Twardość [mgCaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup> ]	171,0	1,0	99,5	168,0	2,8	98,4	170,0	148	13,0
Sucha pozostałość: - ogólna [mg/dm <sup>3</sup> ]	254,5	52,5	79,4	286,2	183,0	36,1	276,0	251,0	9,1
- części stałe [mg/dm <sup>3</sup> ]	202,5	33,0	83,7	218,0	147,0	32,6	158,0	147,0	10,5
- części lotne [mg/dm <sup>3</sup> ]	52,0	19,0	63,5	68,2	36,0	47,3	117,5	109,0	7,3
Żelazo [mgFe/dm <sup>3</sup> ]	0,173	0,002	98,8	0,183	0,01	95,0	0,188	0,062	67,0
Mangan [mgMn/dm <sup>3</sup> ]	0,130	0,0	100	0,14	0,02	85,8	0,15	0,13	13,4
Chlorki [mg/dm <sup>3</sup> ]	18,0	8,0	65,5	18,0	16,0	22,2	18,0	17,0	5,6
Amoniak [mgNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	0,57	0,33	42,2	0,54	0,41	24,1	0,61	0,56	8,2
Parametry bakteriologiczne									
Indeks coli [1/100 cm <sup>3</sup> ]	240	0	100	240	0	100	240	2	98,0
Liczba bakterii mezofil- nych w 1 cm <sup>3</sup> :									
37°C/24 godz.	27	5	87,5	35	7	80,0	40	18	50,0
22°C/24 godz.	1280	20	98,5	1530	35	97,8	1415	83	94,2

R\* – współczynnik retencji

Membrana RO-SS 10 całkowicie usunęła mangan (R=100%), twardość w 99,5%, a żelazo w 98,8%. W wysokim stopniu zostały również usunięte pozostałe związki. Sucha pozostałość wody poddanej filtracji została obniżona w stopniu zależnym od zawartości membran. Usunięcie zanieczyszczeń w procesie NF przyjmuje wartości pośrednie pomiędzy procesami RO i UF. W procesie NF najskuteczniej zostały usunięte następujące zanieczyszczenia: twardość (R=98,4%), żelazo (R=95%) oraz mangan (R=85,8%). Natomiast w najmniejszym stopniu usunięto chlorki (R=22,2%) i amoniak (R=24,1%). Analiza fizykochemiczna wody po procesie UF wykazała, iż zostały przekroczone wartości dwóch parametrów: zawartości manganu i amoniaku. Stopnie usunięcia tych zanieczyszczeń wynoszą odpowiednio 13,4% i 8,2%. Pozostałe wskaźniki nie przewyższają wartości normowych, ale współczynniki reten-

cji, w porównaniu z procesem RO, są stosunkowo niskie. Jest to związane z innymi właściwościami separacyjnymi membrany UF-HP 09.

Badane membrany charakteryzowały się również wysoką efektywnością dezynfekcji, szczególnie w przypadku bakterii *E. coli* oraz bakterii mezofilowych. Współczynniki retencji bakterii *E. coli* dla membran RO-SS 10 oraz NF-MQ 16 wynosiły 100%, natomiast bakterii mezofilowych powyżej 80% (bakterie hodowane w temp. 37°C) i powyżej 97% (bakterie hodowane w temp. 22°C). W przypadku membrany UF-HP 09 w permeacie pozostały bakterie *E. coli* w ilości 2/100 cm<sup>3</sup>, a stopień usunięcia bakterii mezofilowych był również mniejszy w porównaniu z membraną RO-SS 10 i NF-MQ 16 i wynosił 50% dla bakterii hodowanych w temp. 37°C i 94,2% dla bakterii hodowanych w temp. 22°C.

Najlepsze wyniki uzdatniania wody, biorąc pod uwagę wskaźniki fizykochemiczne, organoleptyczne i bakteriologiczne, uzyskano w procesie RO. Fakt ten związany jest z właściwościami membrany RO-SS 10, która charakteryzuje się największą zwartością i najmniejszą średnicą porów.

Przeprowadzone badania nad eliminacją chloroformu przez membrany RO-SS 10, NF-MQ 16 i UF-HP 09 wykazały, iż związek ten najskuteczniej był usuwany w procesie UF (współczynnik retencji 93,0% dla wody naturalnej i 95,7% dla wody wodociągowej). Wartości współczynników retencji chloroformu dla pozostałych membran są następujące:

- membrana RO-SS 10 - R = 81,1% (woda naturalna); R = 89,3% (woda wodociągowa);
- membrana NF-Q 16 - R = 75,0% (woda naturalna); R = 70,4% (woda wodociągowa).

Teoretycznie membrana do RO, która posiada strukturę bardziej zwartą i większe zdolności separacyjne w porównaniu z pozostałymi membranami, powinna lepiej usuwać chloroform. Jednak na tym etapie badań trudno jest określić jednoznacznie, dlaczego proces UF jest skuteczniejszy. Prawdopodobnie jest to związane ze wzajemnym oddziaływaniem pomiędzy membraną UF-HP 09 a usuwanym związkiem. Do procesu UF wykorzystano membranę wykonaną z polimeru hydrofobowego (polisulfon), natomiast membrany RO-SS 10 i NF-MQ 16 zostały wykonane z materiałów hydrofilowych (celuloza, poliamid). Membrany hydrofobowe są bardziej podatne na efekt foulingu, co ujawnia się niestabilnością objętościowego strumienia permeatu i znacznym spadkiem wydajności procesu filtracji. W przypadku procesów RO i NF efekt foulingu ma mniejsze znaczenie. Powstający na powierzchni membrany placek filtracyjny, podczas procesu UF, wspomaga dodatkowo proces usuwania chloroformu. Tak wysoki stopień eliminacji zanieczyszczenia za pomocą filtracji przez membranę UF-HP 09 może również być związany z parametrami procesu, tj. z ciśnieniem, wydajnością filtracji, które w porównaniu z RO i NF znacznie się różnią.

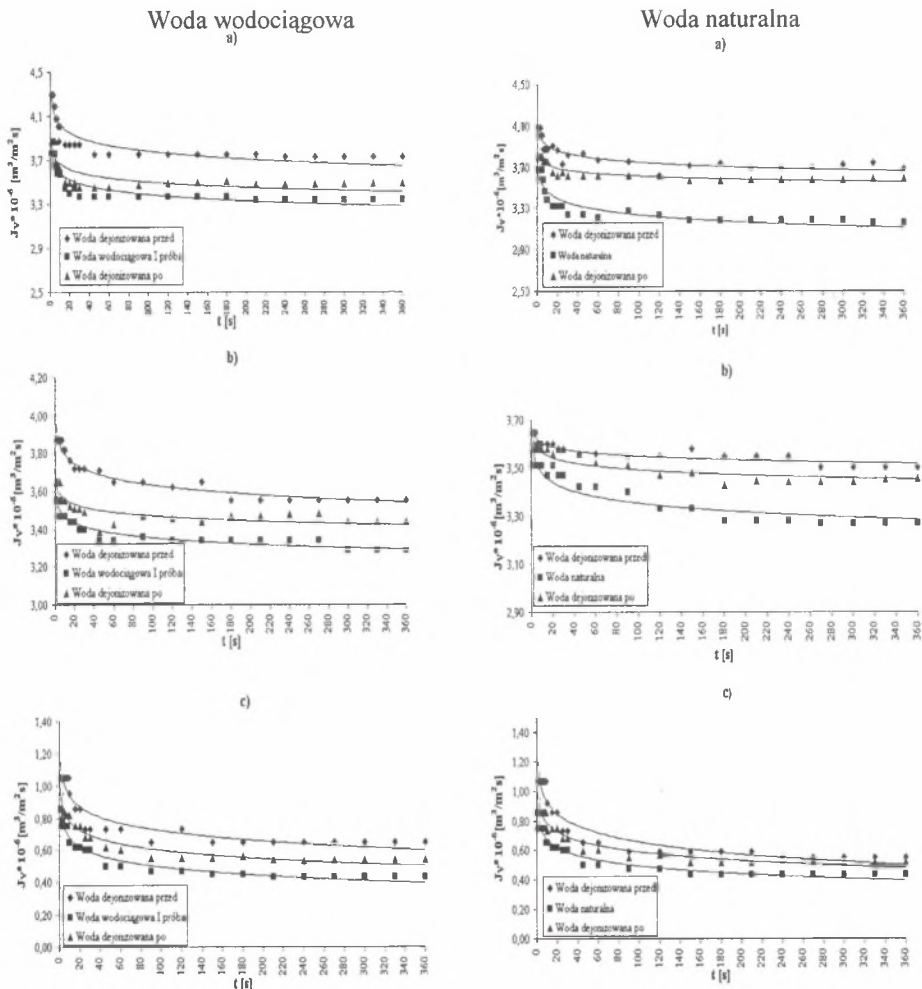
### 3.2. Wydajność filtracji membranowej wód

W celu określenia wydajności membrany wyznaczono (rys.1):

- zależność objętościowego strumienia permeatu dla wody dejonizowanej ( $J_w$ ) od czasu dla membrany nowej - nieeksploatowanej,
- zależność objętościowego strumienia permeatu dla wody badanej ( $J_v$ ) od czasu,
- zależność objętościowego strumienia permeatu dla wody dejonizowanej ( $J_w^*$ ) od czasu, po 18 godzinach eksploatacji membrany.

Zaobserwowano, że w przypadku każdej membrany wartość objętościowego strumienia permeatu uzyskana dla wody badanej była niższa niż dla wody dejonizowanej. Jest to spowodowane obecnością licznych mikrozanieczyszczeń i bakterii, które mogą wywoływać zatykanie porów membran („fouling”). Dla membran RO-SS10 i NF-MQ16 strumień permeatu był stabilny, a spadek wydajności był niewielki. Można z tego wnioskować, że zjawisko „foulingu” było niewielkie. W przypadku membrany UF-HP09 strumień permeatu nie był już tak stabilny, a spadek wydajności był dużo większy, co wskazywało na większy efekt foulingu. Po 18 godz. eksploatacji strumień wody dejonizowanej ponownie wzrósł, jednakże membrana nie osiągnęła już poprzedniej wydajności. Ponieważ wartości strumienia wody dejonizowanej wzrosły w stosunku do wartości strumienia wody badanej, nastąpiła więc częściowa regeneracja membrany spowodowana wypłukiwaniem zanieczyszczeń przez burzliwy przepływ wody dejonizowanej nad powierzchnią membrany. W każdym przypadku na początku filtracji spadek objętościowego strumienia permeatu jest gwałtowny, a następnie stabilizuje się na pewnym poziomie. Jest to spowodowane osiadczeniem cząstek na powierzchni membrany („fouling” membrany).

Dla membrany RO-SS 10 oraz NF-MQ 16 strumienie wody naturalnej mają zbliżone wartości: dla RO wartość objętościowego strumienia jest równa  $3,16 \cdot 10^{-6}$  [ $m^3/m^2s$ ], natomiast dla NF –  $3,27 \cdot 10^{-6}$  [ $m^3/m^2s$ ]. W przypadku UF wartość strumienia permeatu jest znacznie mniejsza: wynosi ok.  $0,43 \cdot 10^{-6}$  [ $m^3/m^2s$ ] (wartości po 6 godz. filtracji). Mniejsza wydajność membrany UF-HP 09 jest związana z mniejszą wartością ciśnienia transmembranowego (0,3 MPa) oraz dużą zwartością membrany UF w porównaniu do innych membran UF.



Rys. 1. Zależność objętościowego strumienia wody od czasu (logarytmiczna linia trendu): a) RO-SS10, b) NF-MQ16, c) UF-HP09

Fig.1. Dependence of volume permeate flux on time (fitting to logarithmic curve): a) RO-SS10, b) NF-MQ16, c) UF-HP09

## 4. Modelowanie procesów membranowych

### 4.1. Model oporów hydraulicznych procesu filtracji membranowej

Model opiera się na równaniu opisującym zależność strumienia permeatu od ciśnienia, uwzględniającym opór hydrauliczny stawiany przepływającej cieczy przez membranę:

$$J_v = \frac{\Delta P}{\eta \cdot (R_m + R_{fo} + R_{fn})} \quad (1)$$

gdzie:  $R_m$  – opór membrany,  $R_{fo}$  – opór związany z „foulingiem” odwracalnym,  $R_{fn}$  – opór związany z „foulingiem” nieodwracalnym,  $\Delta P$  – ciśnienie transmembranowe,  $\eta$  - lepkość cieczy.

Opór membrany ( $R_m$ ) oblicza się z zależności objętościowego strumienia wody dejonizowanej od czasu dla membrany nowej. Z takiej samej zależności, ale uzyskanej dla wody badanej (wodociągowej lub naturalnej), wyznacza się opór całkowity ( $R_m + R_{fo} + R_{fn}$ ). Wykorzystując zależność  $J_v = f(t)$  dla wody dejonizowanej (wykonanej po badaniach na wodzie naturalnej) i naturalnej wyznacza się sumę oporów membrany ( $R_m$ ) i „foulingu” nieodwracalnego ( $R_{fn}$ ). Z różnicy oporu całkowitego, oporu membrany oraz sumy oporów membrany i „foulingu” nieodwracalnego otrzymuje się wartości oporu odwracalnego ( $R_{fo}$ ) oraz oporu nieodwracalnego ( $R_{fn}$ ). Obliczone w ten sposób zależności zmian oporów membrany i „foulingu” nieodwracalnego posłużyły do obliczeń strumienia permeatu wynikającego z modelu.

W celu określenia zależności zmian oporu odwracalnego przyjęto założenie, że jest on proporcjonalny do ilości substancji odłożonej na membranie [10]:

$$\frac{d}{dt}(R_\infty - R) + \frac{1}{t_{Ro}}(R_\infty - R) = 0 \quad (2)$$

Całkując równanie (2) otrzymujemy:

$$R_{fo} = R_\infty \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{t_{Ro}}\right) \right] \quad (3)$$

gdzie:  $R_{fo}$  - opór „foulingu” odwracalnego po czasie  $t$ ; można przyjąć, że  $R_{fo} = 0$  w  $t=0$ ,  $R_\infty$  - opór „foulingu” odwracalnego po nieskończeniu długim okresie czasu,  $t_{Ro}$  - współczynnik równania.

Równanie zawiera dwie stałe:  $R_\infty$  i  $t_{Ro}$ , które można wyznaczyć na podstawie danych eksperymentalnych. Stałą  $R_\infty$  wyznacza się bezpośrednio z danych doświadczalnych, natomiast stałą  $t_{Ro}$  określamy za pomocą równania (3), które po logarytmowaniu jest równaniem linii prostej przechodzącej przez początek układu współrzędnych. Z nachylenia tej prostej można wyznaczyć współczynnik  $t_{Ro}$ . Tabela 2 przedstawia obliczone wartości stałych równania (3).

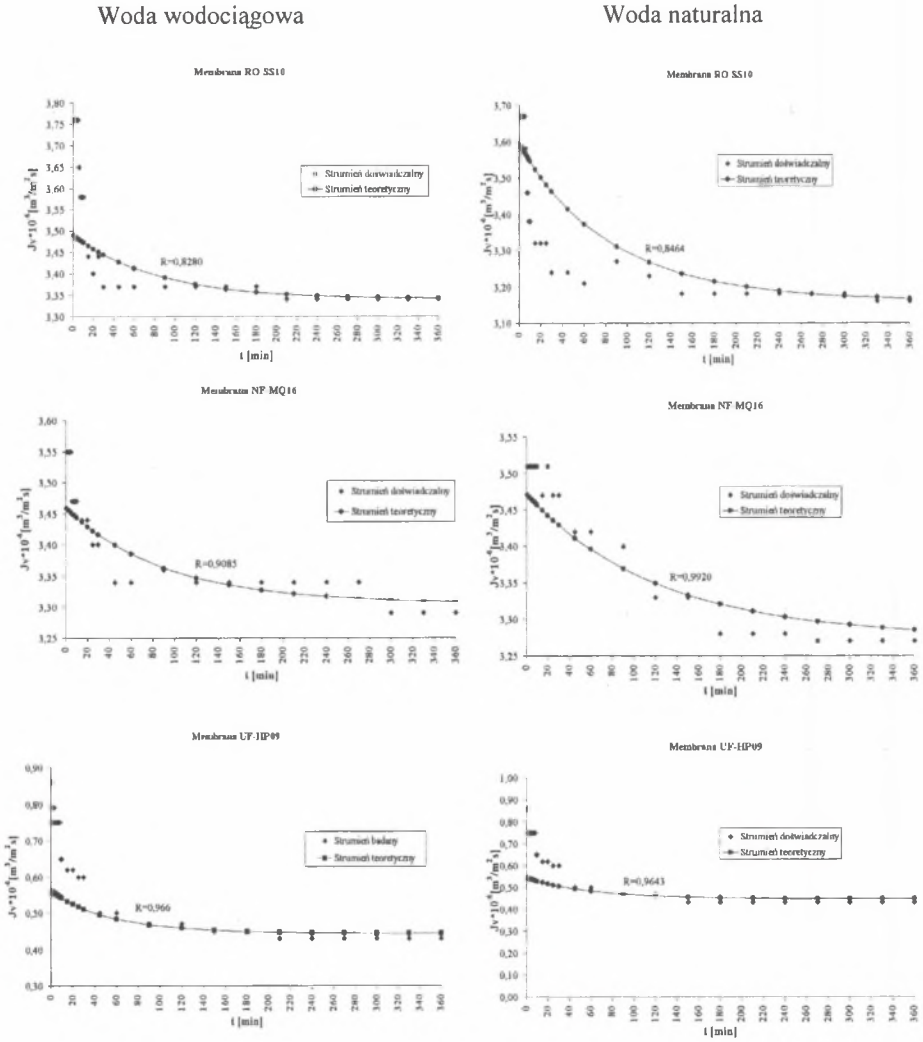
Tabela 2

Wartości stałych  $R_\infty$  i  $t_{Ro}$ 

Rodzaj membrany	Opór $R_\infty \cdot 10^{-12} [m^{-1}]$		Wartość $t_{Ro} [min^{-1}]$	
	Woda naturalna	Woda wodociąg.	Woda naturalna	Woda wodociąg.
RO-SS 10	0,112	0,040	90,1	101
NF-MQ 16	0,051	0,042	114,9	116
UF-HP 09	1,210	1,43	43,4	62,5



W celu weryfikacji proponowanego modelu obliczono objętościowy strumień permeatu opisany równaniem (1) podstawiając wartości oporu membrany i oporu „foulingu” nieodwracalnego wyznaczone z doświadczenia oraz wartość oporu odwracalnego obliczoną z równania modelowego (3) (rys.2).



Rys. 2. Zależność objętościowego strumienia permeatu doświadczalnego i teoretycznego (obliczone dla modelu „oporowego”) od czasu dla badanych membran i wód Fig.2. Dependence of experimental and theoretical volumetric flux (calculated with reversible resistance model) on time for investigated membranes and waters

Przedstawione przykłady dla wody naturalnej i wodociągowej w przypadku badanych membran potwierdziły dobrą zgodność proponowanego modelu z uzyskanymi wynikami doświadczalnymi, o czym świadczą wysokie współczynniki korelacji:

- RO-SS10            0,82802 (woda wodociągowa),            0,84649 (woda naturalna),
- NF-MQ16           0,90851 (woda wodociągowa),            0,99201 (woda naturalna),
- UF-HP09           0,96674 (woda wodociągowa),            0,96430 (woda naturalna).

#### 4.2. Model Hermii

Model ten opisuje zmianę wydajności procesu za pomocą równania [13]:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left( \frac{dt}{dV} \right)^n \quad (4)$$

gdzie: V - objętość permeatu, t - czas procesu filtracji, n, k - stałe charakterystyczne dla różnych mechanizmów ograniczenia wydajności podczas procesu filtracji w warunkach stałego ciśnienia.

Można go zastosować jako kryterium identyfikowania różnych mechanizmów blokowania porów w membranie w warunkach stałego ciśnienia. Przy założeniu, że parametr n może przyjmować cztery dyskretne wartości: n=2 (kompletne blokowanie porów), n=3/2 (standardowe blokowanie porów), n=1 (przejściowe blokowanie porów) i n=0 (plackowe blokowanie porów), druga stała, k w każdym przypadku ma inny wymiar, żeby fizyczna interpretacja zjawisk przedstawiona w modelu została zachowana.

W oparciu o program komputerowy Micromath Scient rozwiązano równanie (4) i wyznaczono stałą n opisującą mechanizm procesu. W tabeli 3 zebrano, kolejno dla odpowiednich wartości: n = 0; 1; 3/2; 2, współczynniki korelacji (r) świadczące o zgodności modelu z wynikami doświadczalnymi oraz mechanizmie blokowania dla danej membrany.

Tabela 3

Współczynniki korelacji r dopasowania krzywej doświadczalnej i krzywych modelowych w zależności od wartości n dla procesu filtracji wody naturalnej

Typ membrany	Współczynnik korelacji r							
	n=0		n=1		n=3/2		N=2	
RO-SS10	0,9592 <sup>1)</sup>	0,9706 <sup>2)</sup>	0,9598 <sup>1)</sup>	0,9715 <sup>2)</sup>	0,9601 <sup>1)</sup>	0,9720 <sup>2)</sup>	0,9686 <sup>1)</sup>	0,9725 <sup>2)</sup>
NF-MQ16	0,9913	0,9614	0,9916	0,9515	0,9917	0,9615	0,9919	0,9616
UF-HP09	0,9850	0,9850	0,9830	0,9830	0,9814	0,9814	0,9794	0,9850

<sup>1)</sup> woda powierzchniowa; <sup>2)</sup> woda wodociągowa

Najwyższe wartości tego współczynnika świadczą o mechanizmie blokowania membrany i wynoszą:

- membrana RO-SS 10 i NF-MQ 16 dla  $n = 2$ ;
- membrana UF-HP 09 dla  $n = 0$ .

W przypadku membrany do RO i NF uzyskane wartości świadczą o kompletnym blokowaniu porów ( $n=2$ ). Oznacza to, że wszystkie cząstki zawiesiny występujące w filtrowanej wodzie biorą udział w procesie blokowania porów membrany. W przypadku membrany UF-HP09 najwyższe wartości współczynnika korelacji odpowiadały stałej  $n=0$ . Świadczy to o występowaniu „plackowego” mechanizmu blokowania porów w tej membranie, co jest związane z powstającą warstewką substancji zatrzymywanych na powierzchni membrany. Zjawisko to zmniejsza wydajność procesu filtracji membranowej. Ponieważ różnice w wartościach współczynników są nieznaczne, należy przypuszczać, że proces zachodzi wg mieszanego mechanizmu, tzn. część cząstek powoduje kompletne blokowanie się porów, a pozostałe osadzają się na powierzchni membrany.

## 5. Wnioski

1. Przeprowadzone badania wykazały możliwość zastosowania membran RO-SS10, NF-MQ 16 i UF-HP09 do uzdatniania zanieczyszczonej wody powierzchniowej oraz usuwania chloroformu z wody wodociągowej oraz naturalnej. Najwyższe usunięcie tego związku otrzymano w procesie UF.
2. Wydajność procesu zależała od rodzaju zastosowanego procesu filtracji membranowej.
3. Model „oporowy” pozwolił na określenie przyczyny spadku strumienia permeatu w czasie procesu membranowego, który jest związany przede wszystkim z „foulingiem” odwracalnym. Membrana UF-HP 09 (wykonana z polimeru hydrofobowego) w porównaniu z RO-SS 10 i NF-MQ 16 jest bardziej podatna na zjawisko „foulingu”. Porównanie strumieni objętościowych, modelowego i doświadczonego, potwierdziło zgodność obliczeń modelowych z wynikami badań.
4. Model opracowany przez J. Hermię umożliwił określenie mechanizmów blokowania się porów dla każdej z membran. Dla RO i NF występuje kompletne blokowanie porów, natomiast w przypadku UF mechanizm blokowania porów ma charakter „plackowy”. Badania potwierdziły dobrą zgodność wyników doświadczalnych i teoretycznych.

## Literatura

1. Kowal A.L., Świdarska-Bróz M.: *Oczyszczanie wody*. PWN, Warszawa – Wrocław 2000.
2. Świdarska-Bróz M.: *Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1993.
3. Gierak A., Charnas B., Leboda R.: Oznaczanie trihalometanów w wodzie. *Ochrona Środowiska* 1993, t.51, nr 4, s.23-29.
4. Bodzek D., Szotek A., Bodzek M., Zmarzły 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.
5. Dojlido J. D., Zbieć E.: Uboczne produkty dezynfekcji wody. *Ochrona Środowiska*, 1999, t.74, nr 3, 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. 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.
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. Taylor J.S., Thompson D.M., Carswell J.K.: Applying membrane processes to groundwater sources for trihalometane precursor control. *Journal AWWA*, 1987, t.79 nr 8, s. 72-80.
10. Konieczny K.: Ultrafiltracja i mikrofiltracja w uzdatnianiu wód do celów komunalnych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria: Inżynieria Środowiska*, z.42, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2000.
11. Waniek A., Bodzek M., Konieczny K.: Trihalomethanes removal from water using membrane processes. *Polish J. Environ. Studies*, 2001, w druku.
12. Norma Polska PN-81/C-04549.01.
13. Hermia J.: Constant pressure blocking filtration laws - application to power-law non-newtonian fluids. *Trans IChemE.*, 1982, t.60, s.183-187.

## Abstract

The objectives of the paper are to determine the removal effectiveness of chloroform from natural water with the application of reverse osmosis, nanofiltration and ultrafiltration. The best results were obtained for RO membrane. The carried out investigation studies on the elimination of chloroform from natural water demonstrated the possibility to apply mem-

branes RO-SS10, NF-MQ16 and UF-HP09 for the removal of these pollutants from waters. The results of chromatographic analyses showed that the most efficient removal of chloroform was effected in the UF process. The yield of the process depended on the type of applied membrane filtration process (Fig.1).

The results of the carried out investigation studies were applied to model the processes of RO, NF and UF. The calculations were based on the verified model of hydraulic resistance of filtration and on the model elaborated by J.Hermia.

The resistance model consisted in the determination of resistance connected with reversible and irreversible fouling as well as with the resistance of the membrane. The obtained dependencies of volumetric flux and hydraulic resistance on time showed that in the initial phase of filtration the resistance connected with irreversible fouling is formed, and then reversible resistance develops which decides about the process yield. The comparison of volumetric fluxes - the model flux and the experimental one, confirmed good congruence of the model calculations with the results of investigation studies.

The model elaborated by J.Hermia provided the means to define the mechanism of pore blocking for each of the investigated membranes. Basing on the carried out investigation studies and using a computer program, coefficients of the model were calculated which confirmed good congruence of the experimental results with the theoretical ones (Table 3). In reverse osmosis and nanofiltration, complete blocking of pores is taking place whereas in the case of ultrafiltration, a cake blocking mechanism of pores in this membrane is affected.