

**Mariola RAJCA, Michał BODZEK,
Krystyna KONIECZNY**

*Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
Politechnika Śląska
Gliwice*

OCZYSZCZANIE WODY W PROCESIE HYBRYDOWYM KOAGULACJA – FILTRACJA MEMBRANOWA

TREATMENT OF WATER IN THE HYBRID PROCESS COAGULATION – MEMBRANE FILTRATION

The paper presents the results of water treatment investigations conducted by UF/MF process and hybrid coagulation-UF/MF. The investigations were carried out using three laboratory systems differing in membrane configuration, membrane material and mode of feed flow over the membrane surface. Ceramic, capillary and sheet membranes were tested. Four coagulants were used during coagulation i.e. ferric chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ferric sulphate ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), aluminium sulphate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) and aqueous solution of polyaluminium chloride and ferric sulphate (PAX-25). The hybrid water treatment process was carried out in coagulation-sedimentation-MF/UF and coagulation in-line (without sedimentation) – MF/UF systems. An improvement in water quality and reduction in fouling intensity in the hybrid processes compared to direct UF/MF has been found. The mechanism of fouling basing on Hermias's model has been determined. It has been observed that during the first minutes of filtration membrane blocking occurs according to the mixed mechanism, then it stabilizes and is followed by cake filtration. Preliminary coagulation before UF/MF extends the transition of the pore blocking mechanism to cake filtration, which reduces membrane-washing frequency.

1. Wprowadzenie

Zmniejszające się zasoby wody pitnej, a także ciągle pogarszanie się jakości dostępnych zasobów wodnych oraz rosnące wymagania stawiane wodzie przeznaczonej do spożycia szczególnie w krajach bogatych, to główne problemy związane z przyszłością zaopatrzenia w wodę na świecie [1]. Sprostanie wymaganiom określonym w Dyrektywie 98/83/EC [2] dotyczącym jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, niejednokrotnie wiąże się z potrzebą modernizacji istniejących układów technologicznych uzdatniania wody. Wprowadzane są zatem coraz nowsze procesy jednostkowe, które pozwalają na usunięcie szerokiego spektrum zanieczyszczeń.

Atrakcyjnymi procesami i coraz częściej stosowanymi w produkcji wody do picia są niskociśnieniowe techniki membranowe: mikrofiltracja i ultrafiltracja. Procesy te znalazły praktyczne zastosowanie w uzdatnianiu wód naturalnych, ponieważ są skuteczną barierą dla drobnych zawiesin, koloidów, wirusów, bakterii i innych mikroorganizmów, stanowiąc obecnie efektywną, alternatywną propozycję w stosunku do metod konwencjonalnych. Jednym z głównych ograniczeń powszechnego zastosowania niskociśnieniowych procesów membranowych jest, oprócz niewystarczającej skuteczności separacji małocząsteczkowych domieszek i zanieczyszczeń, obserwowany spadek wydajności hydraulicznej membran. Powodem tego zjawiska jest blokowanie membran (*fouling*), wynikające z akumulacji naturalnych substancji organicznych (NOM), zawartych w wodzie oczyszczanej, na powierzchni i w porach membran [3,4].

Właściwym sposobem zmniejszenia zjawiska blokowania membran oraz wydłużenia czasu eksploatacji modułów membranowych, również poprawy końcowej jakości wody uzdatnionej jest wstępne oczyszczanie wody surowej przed wprowadzeniem na membranę. Skutecznym systemem procesowym, zwanym często układem zintegrowanym (hybrydowym), w uzdatnianiu wód naturalnych jest koagulacja - UF/MF, którego efektywność zależy jednak od rodzaju związków obecnych w wodzie wywołujących *fouling* oraz ich wzajemnego oddziaływania z membraną [4-7]. Dodatek koagulantu przed MF lub UF, może zwiększyć stopień usunięcia naturalnej substancji organicznej i w ten sposób przyczynić się do polepszenia wydajności membran. W trakcie wstępnej koagulacji, rozpuszczone i koloidalne cząsteczki związków organicznych ulegają kompleksowaniu, agregacji lub sorpcji tworząc kłaczkowate skupiska o odpowiednich rozmiarach, które są zatrzymywane podczas sedymentacji lub na powierzchni membrany. Ponadto placek filtracyjny utworzony z kłacek po koagulacji, charakteryzuje się dużą porowatością, co w efekcie obniża jego oporność [4]. Podstawowymi mechanizmami, zwiększającymi strumień permeatu, dzięki zastosowaniu koagulacji to przede wszystkim zmniejszenie penetracji substancji wywołującej *fouling* do wnętrza membrany, kondycjonowanie warstwy substancji odłożonej na powierzchni membrany, a także polepszenie warunków transportu cząstek od powierzchni membrany [8,9].

Układy hybrydowe oparte o proces koagulacji oraz UF/MF mogą być prowadzone w trzech rozwiązaniach systemowych [8,10]: koagulacja wody w oddzielnym zbiorniku z szybkim i wolnym mieszaniem, sedymentacja i UF/MF; koagulacja *in-line* (dodanie koagulantu bezpośrednio do rurociągu przed filtracją membranową, z pominięciem sedymentacji) a następnie UF/MF; koagulacja w reaktorze z membraną zanurzoną, etap separacji ma wówczas miejsce w tym samym zbiorniku, co proces koagulacji.

Celem pracy było kompleksowe badanie efektywności procesu oczyszczania wody w procesie UF/MF prowadzonym samodzielnie oraz w systemie hybrydowym koagulacja-UF/MF. Badania miały na celu wykazanie zasadności zastosowania wstępnego oczyszczania wody przed filtracją membranową, aby poprawić jakość wody oczyszczonej, zwłaszcza w odniesieniu do usunięcia naturalnych substancji organicznych, jak również zminimalizowania spadku wydajności zastosowanych membran. Określono również mechanizm powlekania/blokowania (*fouling*) membran podczas oczyszczania wody zawierającej naturalne substancje organiczne (NOM).

2. Metodyka badań

2.1. Przedmiot badań

Badania oczyszczania wody prowadzono dla:

1. wody modelowej przygotowanej przez rozpuszczenie w wodzie wzorcowego kwasu humusowego firmy Sigma-Aldrich, w ilości około 7 i 10 mg całkowitego węgla organicznego (TOC) w 1 litrze wody,
2. wody powierzchniowej z rzeki Czarna Przemsza pochodzącej z ujęcia zlokalizowanego w km 40+030 (16+180) na terenie miasta Będzin. Na tym odcinku rzeki parametry wody mieszczą się w 5 klasie czystości wód (utlenialność ok. 18 mg/l).

W procesie koagulacji jako koagulantów użyto (w postaci roztworów 2%): chlorek żelaza ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), siarczan żelaza ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), siarczan glinu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) oraz PAX-25/ALF (roztwór chlorku poliglinu i chlorku żelazawego). Parametry procesu koagulacji, tzn. dawkę reagenta i odczyn środowiska wodnego określono testem naczyniowym. W procesie koagulacji *in-line* zastosowano również niższe dawki koagulantów (75% i 50% wyznaczonej dawki).

W badaniach zastosowano następujące membrany i moduły membranowe:

- ceramiczne 7 i 19-kanalikowe francuskiej firmy Orelis, o powierzchni filtracyjnej 0,037 i 0,06 m²,
- zasilane do wewnątrz kapilary z polipropylenu (PP-mikrofiltracyjna) i polieterosulfonu (PES-ultrafiltracyjna) firmy Euro-Sep z Warszawy, o powierzchni filtracyjnej 0,48 i 0,556 m²,
- zasilane od zewnątrz kapilary z PVDF (ZeeWeed 10) firmy Zenon Systems Sp z o.o. w Tychach, o powierzchni filtracyjnej 0,93 m²,
- płaskie ultrafiltracyjne z celulozy (FM UC030) firmy Nadir, o powierzchni filtracyjnej 0,0385 m²

Filtrację membranową prowadzono stosując laboratoryjne zastawy badawcze, w których zainstalowano odpowiednie moduły membranowe. Parametry procesowe filtracji membranowej były stałe i wynosiły:

- dla membran ceramicznych: ciśnienie $p = 0,1$ MPa, przepływ closs-flow $U = 4$ m/s, temperatura $T = 293 \pm 2\text{K}$,
- dla modułu PP i PES: ciśnienie $p = 0,1$ MPa, przepływ closs-flow $U = 1,73$ m/s, temperatura $T = 293 \pm 2\text{K}$,
- dla modułu ZeeWeed 10: stała wydajność $5,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$, odpowiadająca ciśnieniu $p = 0,2$ MPa, temperatura $T = 293 \pm 2\text{K}$,
- dla membran płaskich: ciśnienie $p = 0,1$ i $0,05$ MPa, przepływ dead-end.

2.2. Przebieg badań

Prace badawcze obejmowały kondycjonowanie membran nowych w pięciogodzinnej filtracji wody dejonizowanej, w celu uzyskania stałej wartości strumienia wody dejonizowanej oraz oczyszczanie wody w procesie bezpośredniej UF/MF i układzie hybrydowym, prowadzonym z koagulacją klasyczną oraz z koagulacją *in-line*. Pierwszy sposób procesu koagulacji prowadzony był w oddzielnym zbiorniku, do którego dozowano odpowiednią dawkę koagulantu, po czym następowało szybkie, wolne mieszanie i

proces sedymentacji, a następnie ciecz nadosadową (strumień 1) podawano na membranę. Koagulacja *in-line* polegała na dozowaniu koagulantu bezpośrednio do węzła recykulacyjnego układu membranowego, gdzie następowało mieszanie, a na membranę podawano wodę wraz z kłaczkami koagulacyjnymi (strumień 2).

Filtrację membranową prowadzono w układzie otwartym, bez zawracania permeatu do zbiornika nadawy. Aby zachować odpowiednie parametry procesu, regularnie uzupełniano zbiornik nadawy wodą po sedymentacji dla koagulacji klasycznej (strumień 1) oraz wodą surową i odpowiednią dawką koagulantu (strumień 2) w przypadku koagulacji *in-line*. Po każdym procesie filtracji, membrany myto na przemian 1% roztworem HCl i NaOH, w celu przywrócenia pierwotnej wydajności.

Badania filtracji membranowej na wodzie powierzchniowej prowadzono na terenie Elektrowni „Łagisza” w Będzinie na Wydziale Wodno – Chemicznym, a woda do celów badawczych pobierana była ze zbiornika wyrównawczego znajdującego się na terenie elektrowni. Filtrację membranową wody modelowej prowadzono w skali laboratoryjnej na terenie Politechniki Śląskiej w Gliwicach na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki.

Efektywność procesów określono mierząc wydajność membran w czasie, za wyjątkiem membrany ZeeWeed 10, która pracowała ze stałą wydajnością ($5,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), jak również skuteczność filtracji wykonując analizy fizykochemiczne w wodzie surowej i uśrednionym permeacie, które obejmowały: przewodność, absorbancję UV_{254} , mętność, zawartość węgla organicznego (TOC), utlenialność, ChZT oraz resztkową zawartość żelaza i glinu w wodzie oczyszczonej.

3. Wyniki badań i ich omówienie

3.1. Efektywność usuwania zanieczyszczeń

Woda modelowa

W tabeli 1 i 2 przedstawiono wyniki skuteczności usunięcia zanieczyszczeń dla membran ceramicznych, trzech koagulantów oraz procesu jednostkowego UF/MF i hybrydowego: koagulacja – sedymentacja - UF/MF (tab. 2), koagulacja *in-line* - UF/MF (tab. 1).

Tab. 1. Współczynniki retencji związków organicznych w procesie koagulacji i bezpośredniej UF/MF oraz hybrydowym koagulacja in-line- UF/MF

Tab. 1. Retention coefficients of organics in direct coagulation and UF/MF processes and in the hybrid coagulation in-line – UF/MF

Parametr	Współczynnik retencji, %										
	Koagulacja			Koagulacja <i>in-line</i>						MF	UF
				MF- 0,1 µm			UF-15 kDa				
	1 ⁾	2 ⁾	3 ⁾	1 ⁾	2 ⁾	3 ⁾	1 ⁾	2 ⁾	3 ⁾		
TOC ^{a)}	38,7	51,4	46,2	62,3	58,7	67,4	56,9	41,8	69,9	77,0	38,3
Absorbancja	66,0	71,9	65,8	87,0	83,4	87,9	91,1	87,9	94,2	77,1	80,1
Mętność	77,8	79,3	77,4	95,6	95,4	97,5	99,8	98,1	99,6	95,0	99,6

¹⁾ - FeCl₃ (4,1 mgFe/l); ²⁾ - Al₂(SO₄)₃ (4,1 mgAl/l); ³⁾ - PAX-25 (3,6 mgAl/l); ^{a)} utlenialność dla UF

Analizując otrzymane wyniki badań można stwierdzić, że samodzielna koagulacja nie przyniosła zadowalających rezultatów w usuwaniu związków organicznych, natomiast proces bezpośredniej UF/MF charakteryzował się wyższym usunięciem tych zanieczyszczeń. W procesie hybrydowym z koagulacją in-line przed UF/MF zanieczyszczenia organiczne są efektywnie usuwane, przy jednocześnie wysokim objętościowym strumieniu permeatu (rys. 1c). Współczynniki retencji mętności zarówno w procesie bezpośredniej UF/MF jak i hybrydowym były wysokie i przekroczyły wartość 95%.

W przypadku procesu hybrydowego koagulacja-sedymentacja-UF/MF, zanotowano około 90% usunięcie związków organicznych oznaczanych jako TOC (tab. 2) w pierwszym etapie procesu hybrydowego, natomiast w drugim stopniu zwiększyło się do 100%. Podobną zależność zaobserwowano dla absorbancji UV₂₅₄, dla której uzyskano niemal 100% współczynniki retencji w procesie hybrydowym, zaś w procesie koagulacji usunięcie zależało od stężenia zanieczyszczeń w wodzie uzdatnianej i było wyższe dla wyższego stężenia TOC w wodzie modelowej (tab. 2). Usunięcie mętności było również wysokie w porównaniu z procesem hybrydowym koagulacja in-line/UF/MF (powyżej 95%), natomiast w samodzielnej koagulacji nie przekroczyło 70%, przy czym wartość mętności po sedymentacji spadła do wartości normowych, to znaczy poniżej 1 NTU.

Tab. 2. Współczynniki retencji związków organicznych w procesie jednostkowym koagulacji, MF oraz układzie hybrydowym koagulacja-sedymentacja-MF (membrana ceramiczna 0,1µm, koagulant FeCl₃ 4,1mgFe/l)

Tab. 2. Retention coefficients of organics in direct coagulation, MF and hybrid system coagulation-sedimentation-MF (ceramic membrane 0.1 µm, coagulant FeCl₃ 4.1mgFe/l)

Parametr	Koagulacja		koagulacja-sedymentacja-MF		Mikrofiltracja	
	7mgTOC/l	10mgTOC/l	7mgTOC/l	10mgTOC/l	7 mgTOC/l	10mgTOC/l
Mętność	59,8	67,1	97,2	94,9	100	99,0
Absorbancja	78,7	94,4	99,2	99,3	99,4	97,7
TOC	66,8	89,7	100	100	100	100

Podobne zależności zaobserwowano dla membran kapilarnych i procesu hybrydowego koagulacja-sedymentacja-UF/MF, dla którego uzyskano bardzo wysokie współczynniki retencji związków organicznych (niemal 100%), natomiast samodzielna koagulacja usuwała te związki średnio o 10% mniej (tabela 3).

Tab. 3. Współczynniki retencji związków organicznych w procesie jednostkowym koagulacji, UF/MF oraz układzie hybrydowym koagulacja-sedymentacja-UF/MF (membrany kapilarne PES i PP)

Tab.3. Retention coefficients of organics in direct coagulation, UF/MF and hybrid system coagulation-sedimentation-UF/MF (capillary membranes PES and PP)

Membrana	Parametr	Stężenie TOC w wodzie mg/l	Współczynnik retencji, %						
			Woda modelowa po koagulacji			Permeat po procesie koagulacja -UF/MF			Permeat po UF/MF
			1 ¹⁾	2 ²⁾	3 ³⁾	1 ¹⁾	2 ²⁾	3 ³⁾	-
Ultrafiltracyjna PES	TOC	7	90,0	86,4	84,0	100	100	100	95,0
		10	81,9	94,4	92,3	100	100	100	94,2
	Absorbancja UV ₂₅₄	7	80,5	92,0	83,8	96,9	95,1	98,9	86,2
		10	98,4	81,7	92,1	99,2	89,0	96,7	95,0
	Mętność NTU	7	54,8	63,6	35,2	91,5	93,9	85,8	90,5
		10	57,7	57,5	91,3	98,3	98,4	97,8	85,1
Mikrofiltracyjna PP	TOC	7	85,9	85,5	95,3	100	100	100	100
		10	95,0	94,6	94,6	100	100	100	89,3
	Absorbancja UV ₂₅₄	7	87,9	79,8	86,9	100	100	100	100
		10	96,7	84,6	85,9	97,7	100	100	82,4
	Mętność NTU	7	29,6	37,0	52,5	73,7	79,9	67,6	89,8
		10	73,5	75,0	69,8	100	89,4	88,6	99,6

¹⁾1 - koagulacja FeCl₃ (4,1 mgFe/l); ²⁾2 - koagulacja Al₂(SO₄)₃ (4,1 mgAl/l); ³⁾3 - koagulacja ALF (3,6 mgAl/l)

Współczynniki retencji poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń w procesie z koagulacją *in-line* na ogół rosły wraz ze wzrostem dawki koagulantu, jednak wzrost ten był niewielki (tab. 4). Można zatem stwierdzić, że w przypadku koagulacji *in-line* właściwe jest stosowanie dawek niższych od wyznaczonych metodą testu naczyniowego.

Tab. 4. Współczynniki retencji związków organicznych w procesie bezpośredniej MF i hybrydowym (ciśnienie 0,05 MPa, membrana PP11-kanalowa, koagulanty: FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)

Tab. 4. Retention coefficients of organics in direct MF and hybrid process (pressure 0.05 MPa, PP membrane 11 channels, coagulants: FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)

Parametr	Współczynniki retencji, %						
	Dawka, mgFe/l			Dawka, mgAl/l			MF
	4,1	3,1	2,05	4,1	3,1	2,05	
TOC	69,8	65,1	66,1	62,6	64,9	63,3	59,1
Utlonialność	73,8	73,3	66,7	60,9	60,4	60,0	56,2
Mętność	94,1	93,6	93,0	96,4	94,2	93,3	92,5

W przypadku modułu membranowego z membraną zanurzoną (tab. 5) i oczyszczania wody modelowej skutecznym procesem hybrydowym był proces koagulacja/sedymentacja/UF, dla którego uzyskano najniższe obciążenie wody oczyszczonej związkami organicznymi oznaczanymi jako absorbanca UV_{254} . W przypadku utlenialności, skuteczniejszym wydaje się proces z koagulacją *in-line*, zwłaszcza dla koagulantu siarczany glinu. Zastosowanie wstępnej koagulacji nie wpływa na obniżenie mętności uzdatnianej wody w porównaniu z bezpośrednim procesem filtracji membranowej.

Tabela 5. Współczynniki retencji związków organicznych w procesie bezpośredniej UF i hybrydowym dla modułu z membraną zanurzoną ZeeWeed 10, oraz koagulantów: FeCl_3 (4,1mgFe/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (4,0mgFe/l), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (4,1mg/l), PAX-25 (3,6mg/l)

Table 5. Retention coefficients of organics in direct UF and hybrid process for immersed module ZeeWeed 10 and coagulants: FeCl_3 (4.1mgFe/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (4.0mgFe/l), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (4.1mg/l), PAX-25 (3.6mg/l)

Parametr	UF	Współczynnik retencji, %							
		$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$		FeCl_3		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$		PAX-25	
		k/s/UF ^{*)}	in-line	k/s/UF ^{*)}	in-line	k/s/UF ^{*)}	in-line	k/s/UF ^{*)}	in-line
Mętność NTU	98,3	97,3	97,8	98,4	97,9	98,4	97,8	98,4	98,4
Utlonialność KMnO_4	42,9	50,6	49,7	47,0	56,6	47,6	52,1	59,3	51,4
Absorbanca UV_{254}	75,1	91,6	69,5	85,4	66,5	64,4	71,1	71,6	64,0

k/s/UF^{*)} koagulacja/sedymentacja/ultrafiltracja

Porównując dwa sposoby prowadzenia koagulacji, można stwierdzić, że obydwa dają podobne i zadowalające rezultaty, jednak z punktu widzenia systemu technologicznego oraz możliwości stosowania niższych dawek koagulantów, koagulacja *in-line*/UF wydaje się być lepszym rozwiązaniem technologicznym uzdatniania wody (tab. 5). We wszystkich przypadkach, niezależnie od zastosowanego koagulantu, w wodzie oczyszczonej po procesie hybrydowym, stwierdzono śladowe ilości jonu żelaza i glinu (poniżej normy dla wody do picia wynoszącej 0,2 mg/l).

W tabeli 6 przedstawiono wyniki badań usuwania związków organicznych dla membrany płaskiej UF w układzie z przepływem *dead-end*.

Tab. 6. Porównanie współczynników retencji zanieczyszczeń podczas oczyszczania wody metodą UF i membran płaskich (FM UC030) w procesie jednostkowym i hybrydowym (koagulant $Al_2(SO_4)_3$)

Tab. 6. Comparison of retention coefficients of pollutants during water treatment using UF flat membranes (FM UC030) in direct process and hybrid process (coagulant $Al_2(SO_4)_3$)

Proces	Współczynniki retencji, %					
	TOC		UV ₂₅₄		Mętność	
Ciśnienie, MPa	0,05	0,1	0,05	0,1	0,05	0,1
Proces jednostkowy UF	64,3	63,1	18,0	17,0	99,2	94,2
<i>in-line</i> (4,1 mgAl/l)/UF	72,7	70,8	42,3	41,8	99,2	96,8
<i>in-line</i> (2,05 mgAl/l)/UF	79,5	68,1	51,5	30,4	99,8	97,7
koagulacja/sedymentacja	64,8		18,6		48,8	
koag./sedymentacja/UF	84,2	79,4	66,5	54,6	99,4	91,4

Dla wszystkich procesów uzyskano usunięcie mętności powyżej 90%, za wyjątkiem samodzielnej koagulacji (49%). Procesy jednostkowe (koagulacja, UF) w znacznie mniejszym stopniu usuwały zanieczyszczenia organiczne z wody, nawet o 38% w przypadku UV₂₅₄ (0,1 MPa) i 49% (0,05 MPa). Otrzymane współczynniki retencji były wyższe dla procesów prowadzonych pod ciśnieniem 0,05 MPa niż 0,1 MPa.

Woda powierzchniowa

W tabeli 7 przedstawiono wyniki badań skuteczności usuwania zanieczyszczeń podczas oczyszczania wody powierzchniowej w procesie jednostkowym i układzie hybrydowym koagulacja/sedymentacja/UF z wykorzystaniem modułu z membraną zanurzoną ZeeWeed 10 firmy Zenon, natomiast w tabeli 8 zamieszczono przykładowo wyniki dla kapilarnej membrany UF (PES) w procesie hybrydowym koagulacja *in-line*-UF i procesie bezpośredniej UF.

Tab. 7. Porównanie współczynników retencji zanieczyszczeń podczas oczyszczania wody metodą UF (ZeeWeed 10) i w układzie koagulacja/sedymentacja/UF oraz z użyciem koagulantu $Fe_2(SO_4)_3$ (10,0 mgFe/l) i $FeCl_3$ (6,0 mgFe/l)

Tab. 7. Comparison of retention coefficients of pollutants during water treatment using UF (ZeeWeed 10) and coagulation/sedimentation/UF method and coagulants $Fe_2(SO_4)_3$ (10.0 mgFe/l) i $FeCl_3$ (6.0 mgFe/l)

Parametr	Współczynnik retencji, %		
	UF	$FeCl_3$	$Fe_2(SO_4)_3$
Mętność	72,1	91,4	90,9
Utlenialność (KMnO ₄)	34,2	42,2	49,8
ChZT	12,3	11,2	21,7
Absorbancja UV ₂₅₄	34,3	74,8	69,0

Proces uzdatniania przy użyciu modułu ZeeWeed 10 jest skuteczny zwłaszcza w przypadku usuwania substancji powodującej mętność, co ma duże znaczenie w przypadku wody przeznaczonej do spożycia. Proces ultrafiltracji wspomagany dodatkowo koagulacją powoduje zwiększenie współczynnika retencji, zwłaszcza w odniesieniu do substancji organicznych oznaczanych jako absorbancja UV₂₅₄ oraz utlenialność (KMnO₄). W przypadku związków organicznych oznaczanych jako ChZT skuteczniejszym jest koagulant $Fe_2(SO_4)_3$. Zawartość żelaza ogólnego w permeacie

jest koagulant $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Zawartość żelaza ogólnego w permeacie zawierała się w zakresie 0,12-0,17 mg/l w zależności od rodzaju koagulantu, a więc poniżej normy dla wody do picia.

Tab. 8. Porównanie współczynników retencji zanieczyszczeń podczas oczyszczania wody metodą UF (PES) i w układzie koagulacja in-line/UF oraz z użyciem koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (2,9 mgAl/l), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (3,0 mgFe/l) i FeCl_3 (2,4 mgFe/l)

Tab. 8. Comparison of retention coefficients of pollutants during water treatment using UF (PES) and coagulation in-line/UF system and coagulants $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (2.9 mgAl/l), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (3.0 mgFe/l) i FeCl_3 (2.4 mgFe/l)

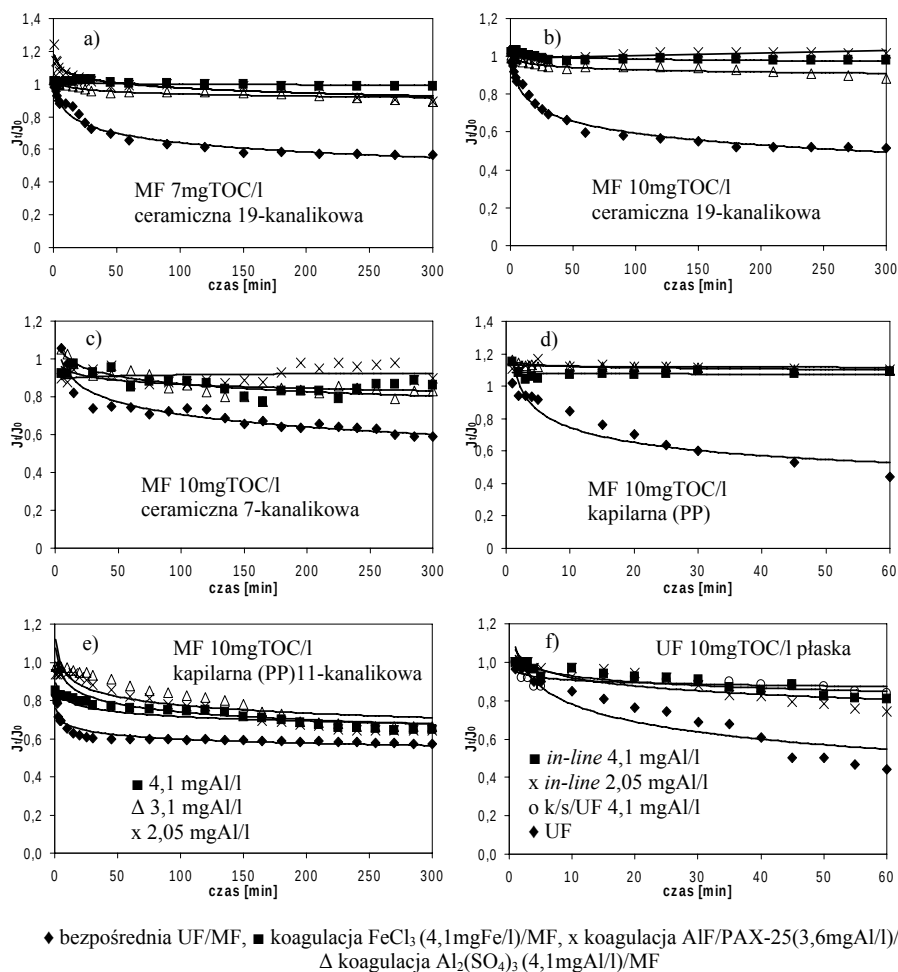
Parametr	Współczynnik retencji, %			
	UF	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	FeCl_3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
Mętność	80,0	89,5	88,3	100
Utlenialność (KMnO_4)	32,4	44,6	35,8	54,3
ChZT	43,1	41,5	50,4	57,8
TOC	55,1	59,1	44,2	57,9
Absorbancja UV_{254}	33,7	56,1	48,1	61,5

Wyniki badań sugerują, że w porównaniu z procesem jednostkowym, we wszystkich przypadkach prowadzenia procesu hybrydowego nastąpił znaczny wzrost usunięcia substancji organicznych, oznaczanych jako UV_{254} oraz substancji powodujących mętność. W przypadku utlenialności, ChZT i TOC najwyższy stopień zatrzymania substancji organicznych stwierdzono dla koagulantu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

3.2. Wydajność procesów

Wydajność membran określono za pomocą przepuszczalności względnej, która jest wyznacznikiem intensywności blokowania (*foulingu*) membran i definiowana jako stosunek strumienia wody badanej po czasie t do strumienia wody dejonizowanej (J_t/J_0).

Na rysunku 1 przedstawiono porównanie względnej przepuszczalności dla wody modelowej i różnych membran w procesie bezpośredniej filtracji membranowej i układów hybrydowych prowadzonych ze wstępną koagulacją/sedymentacją oraz koagulacją *in-line*.



Rys. 1. Porównanie zmian przepuszczalności względnej od czasu w procesie bezpośredniej UF/MF oraz układu hybrydowego koagulacja-UF/MF a,b,d) koagulacja/sedymentacja/MF, c,e) koagulacja in-line/MF, f) koagulacja/sedymentacja/UF oraz koagulacja in-line/UF (przepływ dead-end)

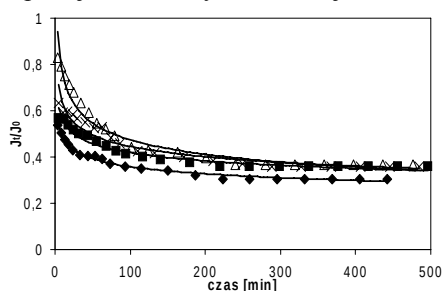
Fig. 1. Comparison of relative permeability changes on time for direct UF/MF and hybrid system coagulation-UF/MF a,b,d) coagulation/sedimentation/MF, c,e) coagulation in-line/MF, f) coagulation/sedimentation/UF and coagulation in-line/UF (flow dead-end)

Badania dowiodły, że zastosowanie koagulacji przed filtracją membranową sprawia, iż objętościowy strumień permeatu w niewielkim stopniu zmienia się w czasie, zwłaszcza dla procesów prowadzonych z koagulacją/sedymentacją. Nie dochodzi zatem, do intensywnego blokowania membran, dzięki usunięciu części związków organicznych, jakie ma miejsce w bezpośredniej filtracji membranowej. Świadczą o tym obliczone wartości przepuszczalności względnej, które w procesie bezpośredniej UF/MF były najniższe i wynosiły poniżej wartości 0,6, zarówno dla membran ceramicznych jak i kapilarnych (rys. 1). W przypadku procesów hybrydowych współczynniki przepuszczalności względnej były znacznie wyższe w porówna-

niu z procesem jednostkowym i zależały od sposobu prowadzenia wstępnej koagulacji przed filtracją membranową. Procesy prowadzone z koagulacją/sedymentacją powodowały, że membrany pracowały z wysoką wydajnością, natomiast obliczone wartości przepuszczalności względnej były zbliżone do 1. W przypadku procesów hybrydowych prowadzonych z koagulacją *in-line* obliczone współczynniki były niższe i wynosiły 0,83-0,89 dla membrany ceramicznej MF (rys.1c) oraz 0,74-0,78 dla membrany kapilarnej MF (rys. 1e). Przepuszczalność względna membran w niewielkim stopniu zależy od zawartości związków organicznych (TOC) w wodzie oraz rodzaju zastosowanego koagulantu (rys. 1a,b).

Określono również wpływ dawki koagulantu oraz ciśnienia transmembranowego na intensywność *foulingu* membran. W tym przypadku stosowano różne dawki koagulantów, a mianowicie wyznaczoną metodą testu naczyniowego i dawki niższe (75% i 50% dawki wyznaczonej) oraz różne ciśnienia transmembranowe 0,1 i 0,05 MPa. Badania prowadzono na kapilarnej membranie MF z polipropylenu, stosując chlorek żelaza i siarczan glinu jako koagulanty. Na rys. 1e przedstawiono zależność zmian przepuszczalności względnej od czasu przykładowo dla siarczanu glinu i ciśnienia 0,1 MPa (badania prowadzono również dla ciśnienia 0,05 MPa). Uzyskane wyniki wykazały, że współczynniki przepuszczalności względnej zależą od dawki koagulantu, jak również ciśnienia transmembranowego. Dla niższego ciśnienia uzyskano wyższą wartość współczynników (0,80-0,85). Wyniki badań potwierdziły również możliwość zastosowania niższej dawki koagulantu w procesie hybrydowym z koagulacją *in-line*, niż podczas prowadzenia koagulacji z sedymentacją. Przykładowo dla siarczanu glinu i najniższej dawki koagulantu współczynnik przepuszczalności względnej był o 20% wyższy niż dla bezpośredniej filtracji. Podobną zależność zaobserwowano również dla membrany UF z celulozy w przepływie *dead-end* (rys.1f).

W przypadku filtracji naturalnej wody powierzchniowej (rys. 2) zaobserwowano niższe współczynniki przepuszczalności względnej membran (0,3 dla bezpośredniej MF i 0,36 dla procesu hybrydowego) niż podczas filtracji wody modelowej, przy czym procesy prowadzone z koagulacją, również polepszały objętościowy strumień permeatu, choć nie w tak wysokim stopniu jak dla wody modelowej.



◆ bezpośrednia MF, ■ koagulacja FeCl_3/MF , x koagulacja $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{MF}$, Δ koagulacja $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{MF}$

Rys. 2. Porównanie zmian przepuszczalności względnej od czasu w procesie bezpośredniej MF oraz układu hybrydowego koagulacja/sedymentacja/MF dla wody powierzchniowej i membrany (PP) kapilarnej (dawki koagulantów: FeCl_3 – 2,4 mgFe/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 2,2 mgFe/l, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – 2,9 mgAl/l)

Fig. 2. Comparison of relative permeability changes on time during direct MF and hybrid system coagulation/sedimentation/MF for surface water and capillary membrane (PP) (coagulants doses: FeCl_3 – 2.4 mgFe/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 2.2 mgFe/l, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – 2.9 mgAl/l)

Uzyskane wyniki badań świadczą o tym, że *fouling* membran wywołany jest przez materię organiczną, adsorbowaną na powierzchni i w porach membran. Należy przypuszczać, że na intensywność *foulingu* miał wpływ charakter substancji organicznych i jego powinowactwo do materiału membrany. Substancje humusowe, zmniejszają bowiem pozorny potencjał elektrokinetyczny w pobliżu powierzchni membrany, zwiększając hydrofilowość jej powierzchni. Wstępne oczyszczanie wody w procesie koagulacji zwiększa wartości strumienia permeatu, poprzez zmniejszenie penetracji substancji wywołującej *fouling* do wnętrza membrany, jak również przez polepszenie warunków transportu cząstek. W procesie hybrydowym utworzony płacek filtracyjny charakteryzuje się znacznie większą porowatością i mniejszymi oporami hydraulicznymi w porównaniu do bezpośredniej filtracji membranowej oraz charakteryzuje się mniejszym powinowactwem do powierzchni membrany, co ogranicza jej zanieczyszczenie, zwłaszcza wewnątrz porów. Taki sposób uzdatniania wody może przedłużyć żywotność membran, a także zmniejszyć częstotliwość i długość przemycania wstecznego oraz zmniejszyć konieczność czyszczenia chemicznego.

3.3. Określenie mechanizmu *foulingu* podczas usuwania NOM z wody

Mechanizm procesu filtracji membranowej określano w oparciu o model Hermii, który wiąże szybkość blokowania membrany (d^2t/dV^2) z oporem chwilowym (dt/dV) i opisany jest równaniem [11, 12]:

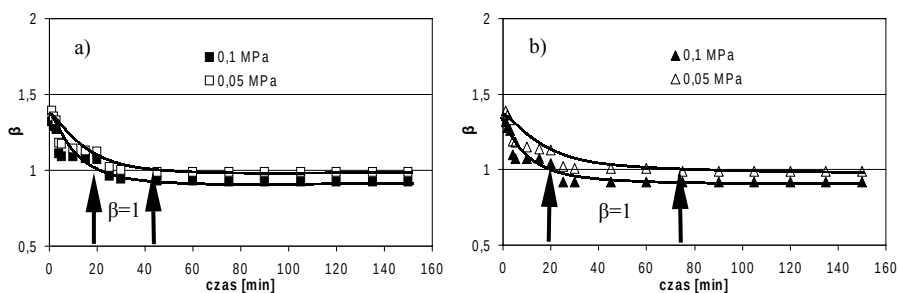
$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^\beta \quad (1)$$

gdzie: V - sumaryczna objętość permeatu (l), t - czas filtracji (s), k - stała ($s^{1-\beta} l^{\beta-2}$), β - wykładnik potęgowy. Model opisany równaniem (1) w zależności od wartości wykładnika β , może być użyty do identyfikowania specyficznych mechanizmów blokowania membrany w trakcie filtracji pod stałym ciśnieniem. Parametr β przyjmuje cztery wartości: $\beta=2$ (kompletne blokowanie), $\beta=1,5$ (standardowe blokowanie), $\beta=1$ (przejściowe blokowanie) i $\beta=0$ (mechanizm filtracji płackowej) i może być użyty do monitorowania oceny zaawansowania przejścia z mechanizmu blokowania do filtracji płackowej [8, 9, 11, 12].

Logarytmowanie równania (1), pozwala wyznaczyć parametr β , który jest współczynnikiem kierunkowym równania (2):

$$\log \left(\frac{d^2t}{dV^2} \right) = \log k + \beta \cdot \log \left(\frac{dt}{dV} \right) \quad (2)$$

Badania i obliczenia wykonano dla wody modelowej (zawierającej ok. 10 mg/l TOC) i procesu bezpośredniej mikrofiltracji oraz układu hybrydowego koagulacja *in-line*-MF. Doświadczenie wykonano na kapilarnej membranie mikrofiltracyjnej z polipropylenu (11-kanalikowej), natomiast w procesie koagulacji zastosowano koagulanty chlorek żelaza(III) – $FeCl_3$ i siarczan glinu – $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ [9]. Na rysunku 3 przedstawiono zmiany parametru β podczas procesu filtracji membranowej przykładowo dla siarczanu glinu. Podobne zależności otrzymano dla chlorku żelaza(III).



Rys.3. Zależność współczynnika β od czasu dla (a) bezpośredniej MF, (b) koagulacja ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, dawka 4,1 mgAl/l)-MF (membrana PP kapilarna)

Fig. 3. Dependence of coefficients β on time for (a) direct MF, (b) coagulation ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, dose 4.1 mgAl/l)-MF (capillary PP membrane)

Współczynnik β w początkowej fazie filtracji membranowej maleje do wartości poniżej 1, a następnie przyjmuje wartość stałą, zarówno dla bezpośredniej MF jak i procesu prowadzonego ze wstępną koagulacją. Wynika z tego, że nastąpiła zmiana mechanizmu filtracji z przejściowego blokowania porów membrany na filtrację plackową. Odróżnienie pomiędzy rodzajem mechanizmu blokowania, tj. kompletnym, standardowym i przejściowym nie jest możliwe, ze względu na szybką zmianę współczynnika β w pierwszych minutach filtracji membranowej. Należy, zatem przypuszczać, że proces blokowania zachodzi według mechanizmu mieszanego, tzn. część cząstek powoduje blokowanie porów membrany, a pozostałe osadzają się na jej powierzchni. Zakładając, że faza blokowania kończy się, gdy $\beta=1$ można ustalić czas trwania fazy blokowania membrany. Dla procesu hybrydowego prowadzonego pod ciśnieniem 0,05 MPa, okazał się on dłuższy (np. o ok. 30 minut - rys.3) niż dla bezpośredniej MF. Wykresy zależności β w funkcji czasu pokazują również, że czas potrzebny do zakończenia fazy blokowania membrany maleje ze wzrostem ciśnienia transmembranowego. Na przykład dla bezpośredniej MF prowadzonej pod ciśnieniem 0,1 MPa blokowanie to wydaje się być zakończone po czasie poniżej 20 minut, podczas gdy dla ciśnienia 0,05 MPa jest ponad dwukrotnie dłuższy (rys.3a). Podobną zależność zaobserwowano dla układu hybrydowego, gdzie blokowanie porów membrany wydaje się zakończone po 20 minutach przy ciśnieniu 0,1 MPa, natomiast pod ciśnieniem 0,05 MPa dopiero po około 75 minutach (rys. 3b). Może to być związane z hipotezą tzw. „strumienia krytycznego” (ang.: „critical flux”), który zakłada, że istnieje strumień permeatu, poniżej którego jego spadek w czasie jest niewielki, czyli praktycznie nie występuje zjawisko *foulingu*, natomiast powyżej tej wartości obserwuje się blokowanie porów membrany. Wartość „strumienia krytycznego” zależy od wielkości cząstek zawartych w oczyszczanej wodzie i od ich wzajemnego oddziaływania między sobą, co w rezultacie wpływa na proces transportu masy podczas filtracji membranowej [8]. Można przypuszczać, że przy wyższym ciśnieniu transmembranowym (0,1 MPa), nastąpiło przekroczenie strumienia krytycznego, wskutek czego obserwuje się większy *fouling* membrany.

Analiza mechanizmu *foulingu* oparta o model Hermii, pozwala stwierdzić, że proces blokowania membrany (kompletne, standardowe i przejściowe) zachodzi według mechanizmu mieszanego w pierwszych minutach filtracji, a dominującym mechanizmem blokowania porów membrany jest filtracja plackowa. Czas potrzebny do ustalenia się tego mechanizmu jest krótszy dla bezpośredniej MF niż dla procesu

hybrydowego i zależy od ciśnienia transmembranowego, przy czym procesy prowadzone pod niższym ciśnieniem wydłużają czas blokowania porów membrany.

4. Wnioski

- W celu uzyskania stałej i wysokiej wydajności membran, a także przedłużenia ich żywotności (zapobieganie zjawisku *foulingu*), powinno się stosować filtrację w układzie hybrydowym. Zastosowanie wstępnej koagulacji przed UF/MF może mieć szczególne znaczenie przy wyższej zawartości związków organicznych w wodzie. Zawartość substancji organicznych i mętność podczas oczyszczania w układzie hybrydowym zostają zredukowane do ilości normowych wody do picia.
- Efektywność procesu filtracji membranowej zależy od rodzaju zastosowanego modułu membranowego i ciśnienia transmembranowego.
- Istotne znaczenie ma również sposób prowadzenia koagulacji oraz rodzaj i dawka koagulantu w procesie koagulacji. Porównując efektywność sposobu koagulacji w procesie hybrydowym lepszym rozwiązaniem wydaje się być koagulacja *in-line*, z uwagi na niewiele gorsze wyniki wydajności i jakości permeatu oraz możliwość zastosowania niższych dawek koagulantu.
- Mechanizm zjawiska *foulingu* ma charakter mieszany, tzn. w pierwszych minutach filtracji ma miejsce blokowanie membran (kompletne, standardowe, przejściowe), a dominującym mechanizmem jest filtracja plackowa.
- Wykazano, że procesy hybrydowe prowadzone pod niższym ciśnieniem transmembranowym znacznie wydłużają fazę blokowania membran.

Bibliografia

- [1] Bodzek M., Konieczny K., Techniki membranowe w inżynierii środowiska. *Wodociągi-Kanalizacja*, 2007, 3(37) 15-19
- [2] Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the European Communities L330/32*, 1998, 5 (12) 32-54
- [3] Kabsch-Korbutowicz M., Ciśnieniowe procesy separacji membranowej, *Wodociągi-Kanalizacja*, 2007, 5 (39) 40-44
- [4] Choi, K.Y. and Dempsey, B.A. In-line coagulation with low-pressure membrane filtration, *Water Research*, 2004, 38, 4271-4281
- [5] Chen Y., Dong B.Z., Gao N.Y., Fan J.C., "Effect of coagulation pretreatment on fouling of an ultrafiltration membrane", *Desalination*, 2007, 204, 181-188
- [6] Mo L., Huang X., Fouling characteristics and cleaning strategies in a coagulation-microfiltration combination process for water purification, *Desalination*, 2003, 159, 1-9
- [7] Kabsch-Korbutowicz M., Application of ultrafiltration integrated with coagulation for improved NOM removal, *Desalination*, 2005, 174, 13-22.

- [8] Bodzek M., Konieczny K., Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody, *Oficyna Wydawnicza Projprzem-Eko*, Bydgoszcz 2005
- [9] Rajca M., Bodzek M., Konieczny K., Badanie „foulingu” membran podczas oczyszczania wody metodą niskociśnieniowej filtracji membranowej, *Instal*, 2007, 4, 62-66
- [10] Konieczny K., Bodzek M., Keller K., Rajca M., Układ hybrydowy koagulacja „In-line” – UF/MF w usuwaniu zanieczyszczeń z wód naturalnych, *Materiały VII Międzynarodowej Konferencji: „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”*, Zakopane, t. 1, 2006, 245-259
- [11] Hermia J. Constant pressure blocking filtration laws - application to power-law non-newtonian fluids, *Trans IChemE.*, 1982, 60, 183-187
- [12] Kennedy M., Zhizhong L., Febrina E., Van Hoof S., Schippers J., Affects of coagulation on filtration mechanisms in dead-end ultrafiltration, *Proceedings of “Membranes in Drinking and Industrial Water Production MDIW 2002”*, Mulheim an der Ruhr, Germany, 2002, 37a, 185-192

