

Michał BODZEK^{1,2}
Krystyna KONIECZNY¹

¹Institut Inżynierii Wody i Ścieków
Politechnika Śląska

²Institut Podstaw Inżynierii Środowiska
Polska Akademia Nauk

ZASTOSOWANIE TECHNIK MEMBRANOWYCH W USUWANIU ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH ZE ŚRODOWISKA WODNEGO – STAN WIEDZY

APPLICATION OF MEMBRANE TECHNIQUES IN THE REMOVAL OF
ORGANIC IMPURITIES FROM WATER ENVIRONMENT – STATE OF
THE ART

Drinking water containing biologically active substances, i.e. Viruses, bacteria and protozoa, as well as other microorganisms, is a significant health threat. This also applies to the treated and the raw wastewaters discharged into the receiver. Ultrafiltration and microfiltration can help and improve the process of water disinfecting using traditional methods, because membrane is a barrier for microorganisms. Viruses can be retain by ultrafiltration membranes, whereas bacteria and protozoa using ultrafiltration and microfiltration membranes.

For the removal of natural organic matter it is possible successfully to use either direct nanofiltration or integrated systems combining ultrafiltration or microfiltration with coagulation, adsorption on activated carbon, and even with oxidation. Natural organic matter and some other anthropogenic organic pollutants can be precursors of disinfection by-products, and that is why NOM removal from water is very important.

Nanofiltration and to some extend reverse osmosis are the methods for the removal of the micro-pollutants from water and wastewaters, among them the most important are disinfection by-products, pharmaceutical active compounds (PHACs) and endocrine disrupting compounds which have high biological activity. In the first case, volatile trihalomethanes (THM), and non-volatile compounds, mainly halogenacetic acids, are formed. To this last group of compounds, special attention in natural waters is paid onto polycyclic aromatic hydrocarbons and surface-active substances, chlorinated pesticides, phthalates, alkylphenols, polychlorinated biphenyls, hormones, synthetic pharmaceuticals and other chemicals and substances produced by man and put into the environment.

Application of microfiltration and ultrafiltration in micro-pollutants removal is possible in integrated systems: with coagulation and adsorption processes, through polymer complexation and surfactant bounding. Also membrane bioreactors are usefull in the removal of organic pollutants. The problem in operation of low-pressure-driven membrane processes is membrane fouling, causing of continuous decrease of membrane flux and permeate quality in time.

1. Wprowadzenie

Rosnące uprzemysłowienie powoduje, iż do wód naturalnych przedostaje się, coraz więcej zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych wraz ze ściekami bytowo-gospodarczymi i przemysłowymi, ze spływami powierzchniowymi z obszarów użytkowanych rolniczo oraz z wodami opadowymi. Do zanieczyszczeń i domieszek organicznych występujących w wodach naturalnych należą głównie substancje rozproszone i mikroorganizmy oraz związki organiczne, w tym naturalne substancje organiczne (NOM), modulatory hormonalne (*Endocrine Disrupting Compounds (EDC)*) oraz pozostałości farmaceutyków [1]. Zanieczyszczenia i domieszki organiczne są mieszaniną substancji rozpuszczonych, których większość ma charakter toksyczny i niekorzystnie wpływa zarówno na organizmy żywe występujące w wodzie, jak i na późniejsze procesy uzdatniania wody do celów bytowo-gospodarczych oraz jej ostateczną jakość.

Większość mikro-zanieczyszczeń organicznych jest słabo usuwalna w konwencjonalnych procesach oczyszczania wody lub wymaga, stosowania rozbudowanych układów technologicznych. W związku z tym, coraz większym zainteresowaniem cieszą się ciśnieniowe procesy membranowe.

2. Substancje rozproszone i mikroorganizmy

Mętność wody spowodowana jest obecnością w niej cząstek zawieszonych, które rozpraszają i absorbują promieniowanie świetlne. Mogą one mieć różną wielkość, od cząstek koloidalnych do grubych zawiesin, mogą mieć charakter mineralny, chociaż często w przypadku zanieczyszczenia wód powierzchniowych ściekami lub na skutek porywania osadów dennych, mogą dominować substancje organiczne.

Najczęściej stosowanym procesem membranowym do obniżania mętności wody jest mikrofiltracja (MF) i ultrafiltracja (UF) [2], której zastosowanie pozwala na uzyskanie wody o mętności poniżej 1 NTU. Literatura poświęca niewiele miejsca temu zagadnieniu, mimo że jak pokazuje praktyka, uzyskanie takiej mętności lub nawet niższej (0,1-0,4 NTU) jest możliwe z wody o mętności 100 NTU i większej [2]. Panuje obiegowa opinia, że UF/MF stosuje się do klarowania wody [1]. UF na membranach „Aquasource” (Francja) pozwala na uzyskanie wody do picia o mętności 0,03-0,04 NTU z wód o różnej mętności wynoszącej od 0,1 do 11,5-24,8 NTU [3]. Na przykład instalacje pilotowe wyposażone w te moduły kapilarne z membranami o różnej wielkości porów po dwóch latach eksploatacji, charakteryzowały całkowitym usunięciem mętności i mikroorganizmów (mętność permeatu wahała się w granicach <0,3-0,07 FNU, a wody surowej często aż 15 FNU) [4]. Do określania mętności stosuje się też określanie ilości cząstek stałych. Badania wykazały ich eliminację z 2500/ml-12000/ml w wodzie surowej do poniżej 10/ml w permeacie [1,3]. Wynika z tego, że kapilarne membrany MF i UF są bardzo skuteczne w usuwaniu mętności, przy czym typowa mętność filtratu nie przekracza 0,1 NTU, a taki wynik spełnia wymagania wody do picia w prawie polskim, który wynosi 1 NTU [5]. W publikacji [6] zestawiono wyniki szeregu badań filtracji membranowej przeprowadzonych w USA w latach 1989 a 2001, z których wynika, że MF i UF powoduje maksymalne usunięcie mętności niezależnie od mętności wody surowej oraz rodzaju membrany, jej producenta i wstępnej koagulacji. Średnia wartość mętności filtratu wynosiła 0,097 NTU przy odchyleniu standardowym 0,06 dla 72 pomiarów [6]. Czasami, gdy mętność wody spowodowana jest obecnością frakcji o rozdrobnieniu koloidalnym, filtracja membranowa poprzedzona jest etapem koagulacji, pozwalającym na wytworzenie większych kłaczków [2].

Odwrócona osmoza i nanofiltracja również eliminują tego rodzaju zanieczyszczenia i domieszki organiczne. Na przykład typowe membrany do NF usuwają w ponad 90% barwę i całkowitą mętność [3]. Jednak procesy NF/RO nie są odpowiednie do usuwania mętności ze względu na *fouling* i dlatego mętność powinna zostać usunięta z wody przed wprowadzeniem na instalacje do RO/NF. W tabeli 1 zestawiono procentowe usunięcie mętności i NOM przez różne techniki membranowe [1].

Tab. 1. Usuwanie mętności i NOM za pomocą technik membranowych

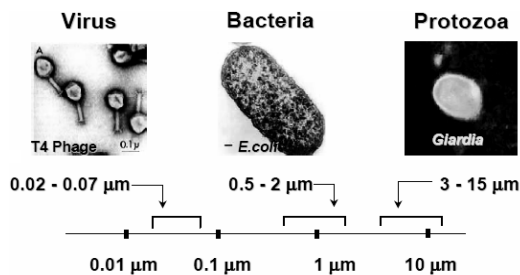
Tab. 1. Removal of turbidity and NOM using membrane techniques

Proces	Ciśnienie, kPa	Usunięcie mętności, %	Usunięcie NOM, %	Straty wody, %
Mikrofiltracja	<100	>97	<2	5-10
Ultrafiltracja	<100	>99	<10	10-15
Nanofiltracja	<500	>99	>90	15-30

Woda do picia zawierająca substancje biologicznie aktywne, tj. **wirusy, bakterie i pierwotniaki**, a także inne mikroorganizmy (grzyby, glony, ślimaki, robaki i skorupiaci), stanowi istotne zagrożenie zdrowotne [1,2,3,7]. Dotyczy to również ścieków oczyszczonych jak i nieoczyszczonych odprowadzanych do odbiorników wodnych. W polskich przepisach prawnych jakości wody do picia normowane są *Escherichia coli* i *Enterokoki*, które nie mogą w niej występować, a w wymaganiach dodatkowych bakterie grupy coli, ogólna liczba mikroorganizmów oraz *Clostridium perfringens* [5]. Skażenie wody może nastąpić u jej źródła, w miejscu czerpania lub produkcji wody, a także bezpośrednio w sieci wodociągowej. Do dezynfekcji wody stosuje się wiele metod, z których każda ma pewne wady i niedogodności. Mimo, że filtry piaskowe usuwają 99-99,9% bakteriofagów, to komercyjne urządzenia uzdatniania wody oparte na UV i ozonowaniu nie gwarantują unieszkodliwiania wszystkich mikroorganizmów chorobotwórczych. Chlorowanie prowadzi do powstawania trihalometanów i jest nieskuteczne w stosunku do mikroorganizmów związanych z zawiesiną, a ponadto niektóre mikroorganizmy jak np. *Cryptosporidium* są odporne na jego działanie [7].

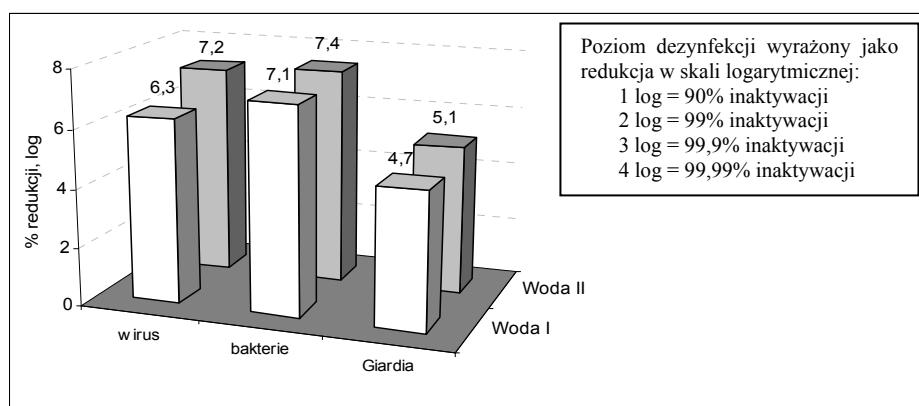
UF i MF mogą wspomóc i polepszyć proces dezynfekcji wodą metodami tradycyjnymi, ponieważ membrana stanowi barierę dla wirusów, bakterii i pierwotniaków. Wielkość wirusów waha się w granicach 20-80 nm, podczas gdy membrany UF mają wielkość porów około 10-100 nm, a więc teoretycznie możliwe jest ich całkowite zatrzymanie.

Natomiast bakterie (0,5 - 10 μm) oraz pierwotniaki (3-15 μm) są większe i całkowite ich usunięcie jest praktycznie możliwe przy użyciu membran UF oraz MF [1,3], ponieważ dla membran dostępnych komercyjnie, wielkość porów jest z reguły mniejsza od 0,3 μm (rys.1) [1,3,7]. Porównanie, więc wielkości porów membran UF/MF i wielkości mikroorganizmów, wskazuje, że proces UF gwarantuje teoretycznie właściwą dezynfekcję wody. Na rys.2 przedstawiono stopnie usunięcia wirusów, bakterii i pierwotniaków dla membran UF [1,7,8]. Dla wszystkich mikroorganizmów uzyskano usunięcie wyższe niż 4 log, tzn. 99,99% redukcji zawartości.



Rys. 1. Porównanie wielkości mikroorganizmów i wielkości porów membran UF i MF

Fig. 1. Comparison of microorganisms size and pore size of UF and MF membranes



Rys. 2. Usunięcie mikroorganizmów metodą UF

Fig. 2. Removal of microorganisms with UF method

Ze względu na obecność w wodzie do picia, niektóre pierwotniaki jelitowe (*Giardia* i *Cryptosporidium parvum*) są odpowiedzialne za choroby zakaźne. Efektywność usuwania oocyst *Cryptosporidium* na filtrach piaskowych pospiesznych jest oceniana na poziomie 2-3 log, co nie gwarantuje ich całkowitego usunięcia [6,7,8]. Jeżeli zatem, surowa woda jest zanieczyszczona oocystami *Cryptosporidium* na poziomie >3 oocyst, proces filtracji konwencjonalnej powinien zostać zastąpiony procesem alternatywnym, który zapewniłby ich wystarczającą redukcję. Membrany MF o wielkości porów 0,2 μm wydają się być stosowną barierą dla *Cryptosporidium* i *Giardia* i innych pierwotniaków o wielkości w zakresie 3–14 μm. W większości przypadków usunięcie *Cryptosporidium* i *Giardia* jest większe niż 4,5 log dla membran MF/UF i wystarczające do uzyskania ustalonych w przepisach limitów (tabela 2), co zostało potwierdzone w instalacjach pilotowych i stacjach uzdatniania wody pracujących na pełną skalę [8].

Tab. 2. Wyniki usuwania oocyt *Cryptosporidium* i cyst *Giardia* metodami MF i UF (badania prowadzone w USA)Tab. 2. Removal of *Cryptosporidium* oocyt and *Giardia* cyst using MF and UF (investigations carried out in USA)

Woda	Membrana (moduł)	cysty <i>Giardia</i>		oocyt <i>Cryptosporidium</i>	
		Srednia w wodzie surowej, jtk/100ml	Usunięcie, log	Srednia w wodzie surowej, jtk /100ml	Usunięcie, log
Zbiornik wysokogórski	MF Microza	$11,8 \times 10^6$	>5,8	$1,01 \times 10^8$	>6,8
	UF Aquasource	$10,4 \times 10^6$	>5,5	$8,2 \times 10^7$	>6,5
	UF Ultrabar	$13,8 \times 10^6$	>4,9	$9,9 \times 10^7$	>5,8
	UF Zee-Weed	$8,6 \times 10^6$	>5,3	$1,1 \times 10^7$	6,4
Laboratoryjna-czysta	Trzy MF	$5,4 \times 10^4$ - $1,5 \times 10^5$	4,6-5,2	$2,6 \times 10^4$ - $8,2 \times 10^4$	4,2-4,9
	Trzy UF	$5,4 \times 10^4$ - $1,5 \times 10^5$	>4,7->5,2		>4,4->4,9
Jez. Elzman Sekwana	Trzy MF	$2,8 \times 10^4$ - $1,3 \times 10^5$	>6,4->7,0	$1,1 \times 10^4$ - $7,4 \times 10^4$	>6,0->6,9
	Trzy UF	$2,6 \times 10^4$ - $1,0 \times 10^5$	>6,4->7,0	$2,4 \times 10^4$ - $9,1 \times 10^4$	>6,3->7,0
Rzeka Guyardotte	MF Memcor	$1,0 \times 10^7$	>7,0	NR	NR
Rzeka Kolorado	MF Memcor	$2,8 \times 10^4$	>4,4	NR	NR
Woda powierzchniowa w Wielkiej Brytanii	MF Fibrotex	NR	NR	1000	2-3

jtk - ilość mikroorganizmów tworzących kolonie, NR – nie oznaczano

W tabeli 3 przedstawiono wyniki usuwania bakterii grupy coli, fekalnych bakterii coli i *Pseudomonas* przez membrany UF i MF [6]. Stopnie usunięcia wynosiły od ponad 0,7 do 9,8 log, przy czym niskie wartości były związane z niewielkim ich stężeniem w wodzie surowej odpowiadającym limitowi detekcji.

Tabela 4 pokazuje natomiast wyniki badań usuwania wirusów przez membrany UF i MF przeprowadzonych w USA [6]. W przeważającej ilości przypadków była to bakteriofaga MS-2. Ogólnie membrany UF usuwały ten wirus w ilości większej niż 3 log, natomiast MF poniżej 2,5 log. Uwzględniając wielkość wirusa MS-2 ($0,024 \mu\text{m}$) i wielkości porów membran MF ($0,1$ - $0,2 \mu\text{m}$), stosunkowo wysoki stopień usunięcia należy tłumaczyć adsorpcją na powierzchni membran, placka filtracyjnego i substancji organicznych naturalnie występujących w wodach.

Tab. 3. Wyniki usuwania bakterii w procesach MF i UF (badania prowadzone w USA)

Tab. 3. Removal of bacteria using MF and UF processes (investigations carried out in USA)

Rodzaj bakterii	Woda	Membrana (moduł)	Zawartość w wodzie surowej jtk/100 ml	Stożek usunięcia, log
Bakterie grupy coli	Sekwana	UF Aquasource	$1800-1,0 \times 10^5$	>4,3
<i>E.coli</i>	Laboratoryjna-czysta	Trzy MF Trzy UF	$6,6 \times 10^7$ $6,6 \times 10^7-9,6 \times 10^8$	>7,8 5,6->9,0
<i>Pseudomonas Aeruginosa</i>	Laboratoryjna-czysta	Trzy MF Trzy UF	$1,5 \times 10^8-5,3 \times 10^8$	>8,2 >8,2->8,7
Bakterie grupy coli	Jeziro Elsmann Zbiornik Bull Run	Dwie MF Dwie UF	11-972 6-160	>0,7->3,0 >0,7->2,2
Bakterie grupy coli	Rzeka Guyardotte	MF Memcor	$2,8 \times 10^6$	>0,1
Bakterie grupy coli <i>E.coli</i>	Rzeka Kolorado	MF Memcor	(14-240)60 $9,8 \times 10^7-2,7 \times 10^8$	>1,7 >6,0->6,4

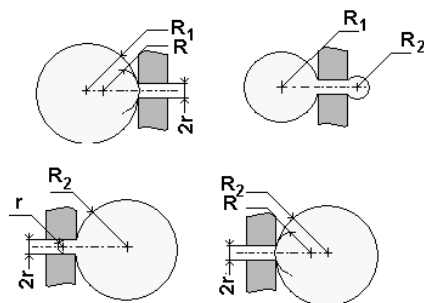
jtk - ilość mikroorganizmów tworzących kolonie

Tab. 4. Wyniki usuwania wirusa MS-2 w procesach MF i UF (badania prowadzone w USA)

Tab. 4. Removal of MS-2 virus using MF and UF processes (investigations carried out in USA)

Woda	Membrana (moduł)	Średnia w wodzie surowej, jtk /100ml	Usunięcie, log
Akwedukt San Diego, USA	Trzy UF	$8 \times 10^7-6 \times 10^9$	4,0-5,6
	Hydranautics UF	$2,8 \times 10^9-1,7 \times 10^{10}$	3,9-4,7
	Hydranautics UF	$4,9 \times 10^9-1,1 \times 10^{10}$	3,4-4,3
	Ionics UF	$7,4 \times 10^8-2,8 \times 10^9$	4,0-5,7
	Ionics UF	$3,5 \times 10^9-6,0 \times 10^9$	3,9-4,3
	UF Zee-Weed 500 UF Zee-Weed 500	$3,5 \times 10^{10}-5,9 \times 10^{10}$ $2,4 \times 10^{10}-4,6 \times 10^{10}$	>5,5-5,8 1,7-2,1
Jeziro Yssel	X-Flow UF	18000	4,9
	MF	$1,0-1,1 \times 10^5$	0,7-2,3
	UF	$2,2-2,5 \times 10^4$	>5,4
Laboratoryjna-czysta	Trzy MF	140-745	>1,5
	Trzy UF	NR	1,5->7,0
	Koch-Lab 5UF	$2,4 \times 10^3-1,4 \times 10^4$	2,0-6,3
Zbiornik Bull Run Jeziro Elsmann	Trzy MF	10^5-10^{12}	0,5-2,0
	Trzy UF		3->7
Rzeka Kolorado	MF Memcor	$1,3 \times 10^9$	1,7
		$3,0 \times 10^{10}$	2,0
		$1,6 \times 10^{10}$	2,9

Praktyka wykazała, że membrany do UF są zdolne do eliminowania bakterii i wirusów w stopniu nie zawsze całkowitym. Wynika to przede wszystkim z niedoskonałości membran i modułów membranowych oraz wtórnego rozwoju bakterii w wodzie po przejściu przez membranę. W membranach komercyjnych występują nieciągłości w warstwie naskórkowej, przez które mogą przechodzić mikroorganizmy, a konstrukcja modułów wymagających uszczelnienia strumienia nadawy od strumienia permeatu nie zawsze jest właściwa. Ponadto stwierdzono, że komórki mikroorganizmów mogą penetrować przez pory membrany o średnicach znacznie mniejszych niż wymiary samych komórek, dzięki ciśnieniowej deformacji z odfiltrowaniem płynu wewnątrzkomórkowego, natomiast tonus błony komórkowej pozostaje na niezmiennym poziomie (rys.3) [9].



Rys.3. Odkształcenie *Cryptosporidium parvum* w procesie mikrofiltracji

Fig. 3. Deformation of *Cryptosporidium parvum* in the microfiltration process

Wykazano ponadto, że kształt może być jednym z kluczowych czynników określających efektywność filtracji membranowej bakterii. Na przykład bakterie lub wirusy o smukłym, wydłużonym kształcie ulegają retencji na membranie w większym stopniu niż bakterie o innych bardziej zwartych kształtach [7].

3. Usuwanie substancji organicznych

Wysokociśnieniowe procesy membranowe, a zwłaszcza nanofiltracja i odwrócona osmoza, stanowią skuteczną metodę usuwania rozpuszczalnych w wodzie związków organicznych (DOC). Naturalne substancje organiczne (NOM), w tym prekursorzy ubocznych produktów dezynfekcji (UPD), oraz antropogeniczne mikro-zanieczyszczenia organiczne są typowymi przykładami tego rodzaju związków. Do tej ostatniej grupy związków, występujących w wodach i ściekach, należy zliczyć wtórne produkty dezynfekcji i utleniania chemicznego, stosowane w uzdatnianiu wody do picia, związki o potwierdzonej estrogenicznej aktywności biologicznej (EDC - *Endocrine Disrupting Compounds*) oraz mikro-zanieczyszczenia organiczne aktywne farmaceutycznie PhACs (*Pharmaceutical Active Compounds*) [1]. Do usuwania NOM oraz mikro-zanieczyszczeń organicznych można też zastosować niskociśnieniowe techniki membranowe w systemach zintegrowanych z klasycznymi procesami jednostkowymi stosowanymi w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków.

3.1. Naturalne substancje organiczne (NOM)

Substancje humusowe, naturalnie występujące w ekosystemach wodnych, są mieszaniną wielu związków o zróżnicowanej budowie chemicznej i właściwościach. W skład NOM wchodzi: rozpuszczalne w wodzie kwasy fulwowe ($MW \leq 2000$ Da), bardziej hydrofobowe kwasy humusowe (huminowe) ($MW \leq 2000-5000$ Da) oraz huminy o charakterze bitumicznym, które są nierozpuszczalne w wodzie [1,2]. W wodach substancje humusowe występują głównie jako związki rozpuszczone, koloidy i domieszki nierozpuszczone, przy czym zawartość danej formy uzależniona jest od pH. Rozpuszczona frakcja NOM stanowi ok. 80-90% całkowitej ilości NOM w wodach naturalnych. Substancje humusowe powodują silne zabarwienie wody od brązowego do czarnego, nie stanowią jednak bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia człowieka. Jednakże ze względu na fakt, że są prekursorami UPD oraz dzięki kompleksowaniu metali ciężkich i adsorbowaniu toksycznych substancji organicznych, muszą być usuwane w trakcie produkcji wody przeznaczonej do spożycia [1,2].

Usuwanie NOM jest jedną z najważniejszych operacji w technologii oczyszczania wody. Chlorowanie prowadzone regularnie w uzdatnianiu wody powoduje tworzenie się związków halogenoorganicznych (AOX), w tym trihalometanów (THM), kwasów halogenoocetowych (HAA), halogenoaldehydów i halogenoketonów, halogenoacetonitryli, amin i innych UPD. Poprzez wprowadzenie ciśnieniowych technik membranowych do uzdatniania wody można usuwać NOM i kontrolować powstawanie ubocznych produktów dezynfekcji obejmujących część NOM, co w konsekwencji zmniejsza zapotrzebowanie na chlor do dezynfekcji i redukuje biologiczną aktywność wody w systemie jej dystrybucji [3,8,10]. Ze względu na bardzo szeroki zakres wielkości cząstek tworzących NOM (od ok. 1 nm do ok. 0,45 μm), skuteczność usuwania zależy znacząco od właściwości użytych membran [2]. Tabela 5 podaje sumarycznie porównawczą ocenę NF, UF, i MF do kontroli zawartości NOM w wodach naturalnych [1].

Tab. 5. Ocena porównawcza usuwania NOM z wód powierzchniowych metodami MF, UF i NF

Tab. 5. Comparison analysis of NOM removal from surface water using MF, UF and NF

Parametry	MF	UF	NF
Usunięcie NOM	<10%	0±30%	>80%
Usunięcie zawiesin, koloidów	20±40%	70±90%	>95%
Usunięcie DBP	nie	50% THM; 32% HAA	>80%
Wymagania odnośnie czyszczenia	Wymagane przemywanie wsteczne	Wymagane cykliczne czyszczenie	Wymagane cykliczne czyszczenie
Problemy eksploatacyjne	Umiarkowany <i>fouling</i>	<i>Fouling</i>	<i>Fouling</i> , zatykanie
Wstępne przygotowanie chemiczne	Stosuje się dodawanie koagulantu in-line	Stosuje się dodawanie koagulantu in-line	Na ogół nie stosuje koagulacji/adsorpcji

3.1.1. Zastosowanie RO i NF

Poprzez wprowadzenie nanofiltracji lub odwróconej osmozy do uzdatniania wody, można bezpośrednio kontrolować powstawanie UPD, ponieważ membrany półprzepuszczalne zatrzymują NOM, w tym prekursorzy UPD. Zastosowanie procesu NF lub RO gwarantuje całkowite usunięcie NOM z wody, jednak często ze względu na wysoką zawartość koloidów i zawiesin w wodach powierzchniowych jest to bardzo utrudnione. Wówczas alternatywą jest połączenie NF z niskociśnieniowymi technikami membranowymi. W tabeli 6 podano wyniki badań usuwania prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji [8].

Tab. 6. Usuwanie NOM metodą nanofiltracji (membrany NF-50 i NF-70 firmy Filmtec)

Tab. 6. Removal of NOM using nanofiltration (NF-50 i NF-70 by Filmtec membranes)

Rodzaj wody	Wstępne oczyszczenie	Woda surowa	Woda oczyszczona	Usunięcie, %
		Zawartość NOM, µg/l		
Gruntowa	Antyskalant, Filtracja wstępna	961	28-32	97
		961	31-39	96-97
Powierzchniowa	Filtracja wstępna	157-182	55-84	49-70
Gruntowa	Filtracja wstępna	259	39	85
Gruntowa	Filtracja wstępna	120	6	95
Powierzchniowa	Filtracja wstępna	40-460	NA	30-90

Szczególne znaczenie w usuwaniu NOM i prekursorów UPD mają membrany nanofiltracyjne, które stanowią skuteczną barierę dla związków organicznych, jeżeli ich masa cząsteczkowa (średnica cząsteczki) przewyższa średnice porów membrany (graniczna rozdzielczość - „cut-off”). Membrany do NF są w stanie zatrzymać 90% prekursorów UPD z wód naturalnych, ponieważ charakteryzują się graniczną rozdzielczością na poziomie 200-500 Da (np. NF-50 i NF-70 firmy Filmtec), mimo, że NOM zawiera związki o szerokiej dystrybucji mas cząsteczkowych [1,8,10,11]. Permeat jest wówczas wysokiej jakości wodą do picia, o niskiej zawartości UPD i niewielkim ryzyku wtórnego rozwoju bakterii, przy chlorowaniu przed dystrybucją do sieci. W badaniach technologicznych procesu NF chodzi, zatem o znalezienie takich membran, które usuwałyby NOM oraz prekursorzy UPD z wód naturalnych w możliwie największym stopniu [12,13]. Wysokie stopnie usunięcia prekursorów UPD uzyskuje się zarówno dla wód podziemnych jak i powierzchniowych. Jednakże, ze względu na większy *fouling* wody powierzchniowe są trudniejsze do oczyszczania metodami membranowymi niż podziemne o wysokiej zawartości substancji organicznej. W konsekwencji wymagane jest bardziej zaawansowane wstępne oczyszczenie by utrzymać odpowiednią wydajność membran.

Długoterminowe badania zawartości prekursorów UPD w stacjach uzdatniania Flagler Beach, Floryda (USA) (woda gruntowa) i Punta Gorda, Floryda (USA) (woda powierzchniowa) pozwoliły na porównanie efektywności oczyszczania wód gruntowych i powierzchniowych metodami RO i NF [8]. Mimo, że osiągnano zadawalający poziom usunięcia prekursorów THM, często strumień permeatu był zbyt niski dla wód powierzchniowych i układy wymagały odpowiedniej regeneracji.

Badania pilotowe oczyszczania wody z rzeki Floryda za pomocą NF wykazały 95% redukcję zawartości prekursorów THM [14], natomiast wody podziemne, o wysokiej barwie z tego regionu, mogły być oczyszczane za pomocą membran UF. Stwierdzono również, że membrany RO (100 Da) nie były znacząco bardziej efektywne w usuwaniu prekursorów THM (98%) niż nanofiltracyjne o granicznej rozdzielczości 400 Da (96%) [14].

Amy et al. [15] przeprowadzili badania laboratoryjne, pilotowe oraz na pełną skalę procesu NF w celu oczyszczania wody z rzeki Colorado (USA). Zaobserwowano 65-70% redukcję prekursorów THM. Stosunkowo niskie obniżenie było związane z niewielką masą cząsteczkową prekursorów (tj. znaczna ich ilość charakteryzowała się masą cząsteczkową <500 Da). Z kolei Conlon et al. [16] dla dwóch instalacji NF, uzyskali redukcję prekursorów THM wynoszącą odpowiednio 91% i 99% oraz redukcję prekursorów chlorowcopochodnych węglowodorów - 97 i $>99\%$, przy odzysku wody 75%. Tan i Amy [17] porównali ozonowanie i NF do usuwania barwy i redukcji zawartości prekursorów UPD. Stwierdzili, że membrany są znacznie bardziej efektywne w tym zakresie. Laine et al. [18] oraz Jacangelo et al. [19] zaproponowali zastosowanie UF/MF jako wstępne przygotowanie wody przed NF. Stwierdzili, że membrany MF o wysokiej granicznej rozdzielczości (np. 100 tys. Da) są efektywne jedynie dla drobnych cząstek zawieszin w zakresie 0.05-2 mm, natomiast membrany UF o niższym „cut-off” (np. 10 tys. – 50 tys. Da) mogą powodować usunięcie pewnej grupy prekursorów UPD.

3.1.2. Zastosowanie UF i MF

Do oczyszczania wód zawierających znaczne ilości NOM, oprócz procesów NF i RO, stosuje się z powodzeniem niskociśnieniową filtrację membranową [11]. Membrany UF i MF zatrzymują substancje koloidalne oraz jonowe i niejonowe związki organiczne o wielkości odpowiadającej przepuszczalności granicznej membrany UF lub MF. Bezpośrednia UF/MF może, więc być wykorzystana do usuwania z wód naturalnych niektórych frakcji NOM i prekursorów UPD o większych masach cząsteczkowych, natomiast związki organiczne średnio- i małowcząsteczkowe - w układach zintegrowanych (tabela 7) [11]. Do usuwania substancji humusowych z wody można, zatem stosować, albo bezpośrednią UF, ale z modułami zawierającymi membrany zwarte (np. ok. 1000 Da), albo systemy hybrydowe stanowiące połączenie UF lub MF z koagulacją, adsorpcją na węglu aktywnym, a nawet utlenieniem (ozonowanie, fotokataliza) [1,11].

Tab. 7. Charakterystyka procesów usuwania NOM z wykorzystaniem UF/MF

Tab. 7. Characteristic of NOM removal processes using UF/MF

Proces	Bezpośrednia UF/MF	Proces UF/MF-PAC
Średnica porów membrany, nm	1-5	10-100
Ciśnienie trans membranowe, MPa	0,2-0,8	0,1-0,4
Strumień permeatu, l/m ² h	15-25	50-200
Rodzaj modułu/membrany	Spiralny	Kapilarny /polisulfon
Usuwanie NOM	Częściowe (10-20%)	60-80%
Usuwanie cząstek i bakterii	Tak	Tak
Usuwanie wirusów	Tak	Częściowo

Najczęściej stosuje się połączenie UF/MF z koagulacją lub adsorpcją na węglu aktywnym. Wyniki efektywności układów hybrydowych wykorzystujących koagulację i MF/UF oraz bezpośrednią filtrację membranową wskazują, że współczynniki retencji DOC, prekursorów THM, HAA i innych AOX dla bezpośredniej UF/MF [6] wynoszą na ogół poniżej 20%. W przypadku koagulantów glinowych i soli żelaza (III) usunięcie kształtuje się na poziomie pomiędzy 12 i 83% dla DOC, 30 i 88% dla prekursorów THM, 39 i 92% dla prekursorów HAA oraz 20 i 85% dla prekursorów AOX [6]. Współczynniki retencji są funkcją dawki koagulantu, jego rodzaju, pH, temperatury oraz czasu i szybkości mieszania. Zanieczyszczenia organiczne tworząc kłaczkę koagulacyjną, ulegają adsorpcji, a te z kolei są zatrzymywane przez membrany MF lub UF. W badaniach przeprowadzonych w Politechnice Śląskiej [20] dla procesu zintegrowanego koagulacja-sedymentacja-UF/MF (membrany ceramiczne i polimerowe kapilarne), zanotowano około 90%-we usunięcie związków organicznych (DOC i UV₂₅₄) (tabela 8) w pierwszym etapie procesu oczyszczania, natomiast w drugim zwiększyło się ono niemal do 100%. W procesie bezpośredniej koagulacji usunięcie zależało od stężenia zanieczyszczeń w wodzie surowej i było wyższe dla wyższego stężenia DOC. [20].

Tab. 8. Współczynniki retencji związków organicznych w procesie koagulacji, UF/MF oraz układzie hybrydowym koagulacja-sedymentacja-UF/MF (stężenie TOC 7-10 mg/l)

Tab. 8. Retention coefficients of organic compounds in coagulation and UF/MF processes, as well as in hybrid system coagulation-sedimentation-UF/MF (TOC concentration 7-10 mg/l)

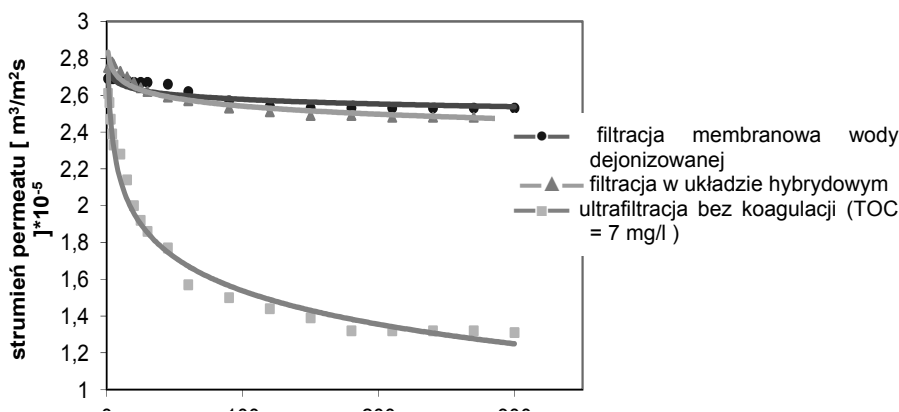
Parametr	Współczynnik retencji, %						
	Koagulacja			Koagulacja - UF/MF			UF/MF
	1 ⁾	2 ⁾	3 ⁾	1 ⁾	2 ⁾	3 ⁾	-
Membrana z polieterosulfonu (UF)							
DOC	81,9-90,0	86,4-94,4	84,0-92,3	100	100	100	94,2-95,0
UV ₂₅₄	80,5-98,4	81,7-92,0	83,8-92,1	96,9-99,2	89,0-95,1	96,7-98,9	86,2-95,0
Mętność	54,8-57,7	57,5-63,6	35,2-91,3	91,5-98,3	93,9-98,4	85,8-97,8	85,1-90,5
Membrana z polipropylenu (MF)							
DOC	85,9-95,0	85,5-94,6	94,6-95,3	100	100	100	89,3-100
UV ₂₅₄	87,9-96,7	79,8-84,6	85,9-86,9	97,7-100	100	100	82,4-100
Mętność	29,6-73,5	37,0-75,0	52,-69,8	73,7-100	79,9-89,4	67,6-88,6	89,8-99,6
Membrana ceramiczna							
DOC	59,8-67,1	-	-	97,2-94,9	-	-	99,0-100
UV ₂₅₄	78,7-94,4	-	-	99,2-99,3	-	-	97,7-99,4
Mętność	66,8-89,7	-	-	100	-	-	100

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)

Koagulacja poprzedzająca filtrację membranową zwiększa usunięcie substancji organicznej między innymi, dzięki zwiększonemu czasowi retencji kłaczków w systemie reakcyjnym[6].

Badania dowiodły [20,21] że zastosowanie koagulacji przed filtracją membranową sprawia, iż objętościowy strumień permeatu w niewielkim stopniu zmienia się w czasie, tym samym redukując, w porównaniu do bezpośredniej UF, intensywność *foulingu* wywołanego NOM (rys.4), dzięki usunięciu części związków organicznych. Świadczą o tym wartości przepuszczalności względnej (strumień permeatu odniesiony do przepuszczalności wody dejonizowanej), które w procesie bezpośredniej UF/MF są najniższe i wynoszą poniżej 0,6, zarówno dla membran ceramicznych jak i kapilarnych [20,21]. W przypadku procesów hybrydowych współczynniki przepuszczalności względnej są znacznie wyższe i zależą od sposobu prowadzenia koagulacji w układzie zintegrowanym. Procesy prowadzone z koagulacją i sedymentacją wykazują wartości przepuszczalności względnej zbliżone do jedności, natomiast w przypadku procesów hybrydowych prowadzonych z koagulacją „*in-line*” współczynniki wynoszą 0,83-0,89 dla membran ceramicznych oraz 0,74-0,78 dla membran kapilarnych. 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 placek filtracyjny charakteryzuje się znacznie większą porowatością i mniejszymi oporami hydraulicznymi w porównaniu do bezpośredniej filtracji membranowej oraz jest mniej podatny na łączenie się z powierzchnią membrany, co ogranicza jej zanieczyszczenie, zwłaszcza wewnątrz porów. Taki sposób prowadzenia procesu może przedłużyć żywotność membran, a także zmniejszyć częstotliwość i długość przemywania wstecznego oraz zmniejszyć konieczność czyszczenia chemicznego.



Rys.4. Porównanie zależności strumieni permeatów od czasu w procesie jednostkowym i hybrydowym koagulacja-ultrafiltracja.

Fig. 4. Comparison of the dependences of permeate flux on time in the UF and hybrid coagulation-ultrafiltration processes

Do usuwania DOC i prekursorów UPD mogą być stosowane układy hybrydowe adsorpcja-MF/UF, przy zastosowaniu sproszkowanego węgla aktywnego (PAC). Stopień usunięcia jest uzależniony od stężenia DOC i jego zdolności adsorpcyjnej, dawki adsorbentu, pH, temperatury oraz czasu kontaktu. Dla bezpośredniej UF/MF usuwanie DOC, prekursorów związków halogenoorganicznych (AOX), w tym prekursorów THM i kwasów halogenoocetowych (HAA) wynosi generalnie poniżej 20%. Natomiast w układzie z węglem aktywnym zwiększa się do wartości pomiędzy 7 i 82% dla DOC, 20 i 85% dla prekursorów AOX, w tym 0 i 97% dla prekursorów THM i 26 i 81% dla prekursorów HAA [6]. Systemy hybrydowe są efektywne z uwagi na wydłużony czas kontaktu i większe stężenie adsorbentu w systemie membranowym. W tabeli 9 przedstawiono porównawczo efektywność oczyszczania wody naturalnej dla membran kapilarnych polimerowych oraz membran ceramicznych w różnych systemach technologicznych [22]. Otrzymane wyniki wskazują, iż proces hybrydowy okazał się efektywniejszy w porównaniu z bezpośrednią UF/MF w usuwaniu takich wskaźników jak: ChZT, absorbancja, DOC.

Tab. 9. *Efektywność usuwania NOM w procesie UF/MF oraz hybrydowym adsorpcja PAC-UF/MF*

Tab. 9. *Efficiency of NOM removal using UF/MF and hybrid process PAC adsorption—UF/MF*

Wskaźnik obciążenia wody	Membrany kapilarne		Membrany kapilarne+PAC 100 mg/l		MF- ceramiczne		MF ceramiczne + PAC 100mg/l	
	PP	PES	PP	PES	a	b	a	b
	Współczynnik retencji [%]							
ChZT	54,6	66,5	77,8	88,9	57.1	11.5	66.6	62.5
Absorbancja, 254 nm	69,1	81,8	97,9	92,7	85.2	61.8	90.8	93.6
Mętność	98,7	96,5	96,4	94,2	99.5	99.1	98.3	98.2
DOC	60,6	77,3	81,9	91,9	65.0	82.8	97.2	99.0

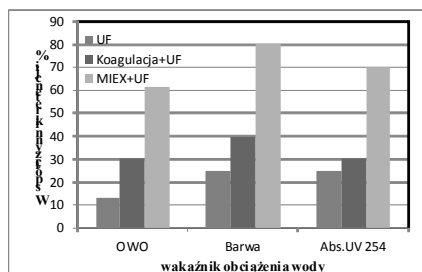
PP – membrana z polipropylenu (MF), PES – membrana z polieterosulfonu (UF);

a) membrana 7-kanalikowa, b) membrana 19-kanalikowa

Ostatnio proponuje się też zintegrowany proces wymiana jonowa i niskociśnieniowa filtracja membranowa do usuwania NOM, szczególnie z wykorzystaniem żywicy MIEX[®]DOC [2]. Skuteczność usuwania NOM z wody w procesie wymiany jonowej wynosi 30-90% [2] i zależy od właściwości wody i sposobu prowadzenia procesu. Zastosowanie żywicy MIEX[®]DOC przed niskociśnieniową filtracją membranową pozwala na wydłużenie cykli filtracji i uzyskanie wody lepszych parametrach niż w przypadku bezpośredniej filtracji membranowej. Stwierdzono jednak, że drobne cząstki żywicy w wodzie mogą powodować blokowanie membran. Dlatego bardziej przydatnym jest rozwiązanie procesu zintegrowanego, tzn. prowadzenie wymiany jonowej jako wstępnego przygotowania wody przez MF/UF [2]. Ciekawe badania porównawcze przeprowadziła Kabsch-Korbutowicz et al. [2,23], w których wykazała wyższość systemu wymiana jonowa –UF nad systemem koagulacja –UF (rys.5) [23].

3.1.3. Fouling membran wywołany NOM

Problemem filtracji membranowej wód powierzchniowych i podziemnych jest spadek strumienia permeatu spowodowany *foulingiem* membrany, zwłaszcza membran MF/UF [23]. Wykazano, że NOM jest główną substancją wywołującą *fouling* wód naturalnych, przede wszystkim frakcja hydrofobowa [1,2]. Objawem tego zjawiska jest tworzenie się brązowego żelu na powierzchni membrany, który może spowodować spadek wydajności nawet o 75% w ciągu 2000 h eksploatacji [1]. W celu określenia roli naturalnych substancji organicznych i ich właściwości pod kątem *foulingu* membran przeprowadzonych zostało wiele badań [25]. Jednakże, ich wyniki są często ze sobą sprzeczne. Związane może to być z ilością czynników wpływających na zjawisko *foulingu*. *Fouling* zależy bowiem zarówno od właściwości filtrowanej wody jak również stosowanej membrany. Właściwości adsorpcyjne związane z hydrofobowością membrany, rozmiary porów, graniczna masa molowa, ładunek powierzchniowy, wydajność czy też chropowatość powierzchni mają znaczący wpływ na *fouling*. W przypadku właściwości wody duże znaczenia odgrywa siła jonowa, w szczególności kationy wapnia, które wpływają na rozpuszczalność substancji organicznych oraz na rozkład mas cząsteczkowych NOM, rodzaj substancji organicznych oraz odczyn wody.



Rys. 5. Porównanie efektywności zintegrowanych procesów membranowych w uzdatnianiu wody [23].

Fig. 5. Comparison of the effectiveness of integrated membrane processes for water treatment [23]

Wpływ hydrofobowości/hydrofilowości substancji organicznych na *fouling* jest dyskusyjny, a zwłaszcza jego charakter (odwracalny/nieodwracalny). Jedni autorzy obarczają frakcję hydrofilową za *fouling*, inni [25] frakcję hydrofobową. Dla niskociśnieniowych procesów membranowych im mniejszy rozmiar cząstek filtrowanej frakcji tym większy *fouling*. Zidentyfikowano 4 kategorie NOM, które powodują intensywny *fouling*: białka, aminocukry, polisacharydy oraz związki poli(hydroksy-aromatyczne) [25], przy czym różne substancje mogą posiadać różny wpływ. Wśród różnych składników NOM, frakcja humusowa wywołuje większy *fouling* niż inne składniki, ze względu na wysoką zdolność adsorpcyjną na powierzchni membrany. Materiał humusowy również składa się z komponentów o różnych własnościach fizycznych i chemicznych, więc NOM obecny w wodzie różni się absorbancją UV, hydrofo-

bowością, masą cząsteczkową itp. Różna może być, zatem tendencja wody do powlekania membran UF. Stwierdzono [26], że NOM pochodzące z gleby wywołuje znacznie większy *fouling* i opór filtracji w porównaniu do NOM pochodzących z wody. Intensywność *foulingu* będzie również zależna od stężenia NOM.

Wyższy opór hydrauliczny obserwowano przy zwiększonym stężeniu NOM. Cząstki koloidów i zawiesin obecne w wodach naturalnych mogą ogrywać rolę adsorbentu NOM, konkurując z membraną w sorpcji NOM i tym samym redukując adsorpcję NOM na powierzchni i w porach membrany. Oprócz spadku wydajności, *fouling* wywołuje również trwałą zmianę własności separacyjnych membran, a placek filtracyjny nawet po oczyszczeniu chemicznym pozostaje na jej powierzchni zmieniając jej ładunek i hydrofobowość. Wykazano [8,24], że membrany z ujemnie naładowaną powierzchnią charakteryzują się większą retencją NOM niż wynikałoby to z nominalnej granicznej masy molowej membran. Można to wytłumaczyć faktem, że aromatyczne kwasy humusowe i fulwowe posiadają znaczną gęstość ładunku ujemnego i zwarty kształt cząsteczki, co przeszkadza w transporcie przez ujemnie naładowane pory membrany. Natomiast frakcje NOM pozbawione ładunku ujemnego, włączając w to związki obojętne i zasadowe, powodują większy *fouling* na powierzchni membrany.

Ważnym parametrem w retencji i *foulingu* NOM jest odczyn wody, ponieważ pH wpływa zarówno na ładunek powierzchni membrany cząstek zawieszonych jak i na strukturę i rozpuszczalność substancji humusowych [1,2,25]. Przy niższych wartościach pH powierzchnia membrany zawierająca grupy aminowe jest na ogół naładowana dodatnio, natomiast w warunkach pH od obojętne do wysokiego, membrana z grupami karboksylowymi jest naładowana ujemnie. Jeżeli brak jest grup jonowych w strukturze membrany, może ona uzyskać ładunek dzięki adsorpcji jonów obecnych w roztworze. Kwasy humusowe i fulwowe stanowiące anionowe polielektrolity, które zawierają zarówno struktury aromatyczne jak i alifatyczne, głównie karboksylowe i fenolowe grupy funkcyjne, są naładowane ujemnie w warunkach pH panujących w wodach naturalnych. W związku z tym bardziej intensywny *fouling* występuje przy niskim pH (4-5), ze względu na oddziaływanie elektrostatyczne membrana - kwasy humusowe. Rozpatrując wpływ pH należy zwrócić uwagę na rodzaj membrany. Dla pH 7 obserwuje się łagodny *fouling* membran o wąskim rozkładzie wielkości porów i małym kącie zwilżania. Ujemnie naładowane grupy funkcyjne substancji organicznych zapobiegają adsorpcji NOM na ujemnie naładowanej powierzchni membrany, ale z drugiej strony powodują adsorpcję na dodatnio naładowanych powierzchniach [25].

Intensywność *foulingu* powodowanego przez NOM uzależniona jest również od siły jonowej wody, w szczególności obecności i stężenia kationów dwu- i trójwartościowych [25], takich jak jony wapnia, magnezu, glinu, żelaza. Kationy te mogą wiązać się z kwasowymi grupami funkcyjnymi NOM (głównie karboksylowymi) tworząc specyficzne kompleksy [25]. Stabilność tych kompleksów zależy od wartościowości metalu. Bardziej trwałe kompleksy tworzą z metalami trójwartościowymi (np. Al^{3+}) w porównaniu do metali dwuwartościowych (np. Ca^{2+}). Trwałość kompleksów, jakie tworzą substancje humusowe jest jednak niewielka, mniejsza niż kompleksów z EDTA (kwas wersenowy), w związku z czym jony wydzielane są często z powrotem do wody.

Ważnym problemem eksploatacji procesów membranowych wód naturalnych jest, więc konieczność zapobiegania lub ograniczenia *foulingu* [3,24]. Określenie zatem składu NOM jako substancji wywołującej *fouling* jest konieczne w celu prawidłowego wyboru technologii membranowej w usuwaniu NOM i zdefiniowaniu właściwych parametrów operacyjnych procesu. Na ogół wykonuje się frakcjonowanie NOM na

frakcję zawierające koloidy ($>0,22 \mu\text{m}$) rozpuszczoną substancję organiczną ($<0,22 \mu\text{m}$), a tę ostatnią na frakcje: hydrofobową (HPO), hydrofilową (HPI) oraz transfilową (TPI) (rys.6) [26]. Charakterystykę fizykochemiczną obejmującą współczynniki retencji TOC, absorbancji UV 254 nm oraz mętności wód oraz poszczególnych frakcji przedstawiono w tabeli 10 [27]. Zwracając uwagę różnice w poszczególnych parametrach dla frakcji hydrofilowej i hydrofobowej, tzn. frakcja hydrofobowa jest usuwana intensywniej niż hydrofilowa. Frakcja hydrofobowa NOM spowodowała również największy spadek strumienia permeatu, w porównaniu do frakcji hydrofilowej (tabela 11). Świadczy to o tym, że frakcja hydrofobowa ma największy wpływ na zjawisko foulingu membran.

Tab. 10. Współczynniki retencji poszczególnych frakcji NOM dla membrany UF z polieterosulfonu (HPO- frakcja hydrofobowa, HPI-frakcja hydrofilowa, TPI-frakcja pośrednia)

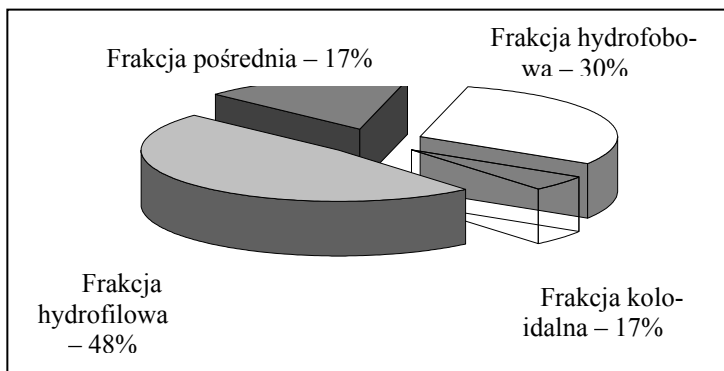
Tab. 10. Retention coefficients of particularly NOM fractions for UF polyetersulfone membrane (HPO-hydrophilic fraction, HPI-hydrophobic fraction, TPI- intermediate fraction)

membrana	nadawa	współczynnik retencji R %		
		R _{DOC}	R _{UVA254}	R _{mętność}
z polieterosulfonu	Woda surowa	37,9	39,5	96,5
	HPO	23,3	35,7	100
	HPI	12,8	17,7	100
	Σ HPO +HPI +TPI	25,8	30,4	100

Tab. 11. Porównanie spadku względnego strumienia permeatu membran UF

Tab. 11. The comparison of the relative flux decrease for UF membranes

Próba	Spadek strumienia względnego [%]	
	Membrana 10 kDa	Membrana 30 kDa
Frakcja rozpuszczona	19,6	36,0
Frakcja hydrofobowa	25,6	52,1
Frakcja pośrednia	24,5	44,4
Frakcja hydrofilowa	17,8	27,8



Rys. 6. Przykładowy udział frakcji NOM w wodzie naturalnej

Fig. 6. An example share of NOM fractions in natural water

Również badania rozkładu mas cząsteczkowych NOM w wodach naturalnych zawierających NOM wykazały, iż w największym stopniu są stały zatrzymywane cząsteczki o rozmiarach >10 kDa w procesach zintegrowanych/hybrydowych (tabela 12) [28,29]. Można sądzić, że te cząsteczki są odpowiedzialne za zjawisko blokowania membran, osadzając się na powierzchni i/lub w porach.

Tab. 12. Procentowy udział wielkości cząsteczek we frakcji rozpuszczonej, cieczy nadosadowej oraz w permeacie po procesie z koagulacją/sedymentacją/UF i koagulacją in-line/UF

Tab. 12. Percentage share of the particle size in a dissolved fraction, the supernatant liquid and permeate after coagulation/sedimentation/UF and coagulation in-line/UF processes

Pozorna masa cząsteczkowa [Da]	udziały procentowe [%]			
	NOM w wodzie surowej	NOM w cieczy nadosadowej po koagulacji	NOM w permeacie po koagulacji in-line	NOM w permeacie po koagulacji on-line
>10000	38,70	13,69	8,87	8,92
10000-5000	22,99	24,15	24,31	23,96
5000-1000	25,20	39,46	42,68	42,14
<1000	13,12	22,70	24,14	24,98

3.2. Mikro-zanieczyszczenia organiczne

Do mikro-zanieczyszczeń organicznych występujących w wodach zlicza się [1]:

- Wtórne produkty dezynfekcji wód i utleniania chemicznego substancji zawartych w wodach i ściekach.
- Związki o estrogenicznej aktywności biologicznej (EDCs).
- Mikro-zanieczyszczenia organiczne aktywne farmaceutycznie (PhACs).

Należy podkreślić, że część zarówno wtórnych produktów dezynfekcji jak i pozostałości po farmaceutykach w środowisku wodnym może wykazywać właściwości związków o estrogenicznej aktywności biologicznej.

Wymienione wyżej mikro-zanieczyszczenia posiadają silne właściwości rakotwórcze i mutagenne [1]. Obecność w wodzie NOM, a szczególnie substancji humusowych może zmieniać właściwości chemiczne mikro-zanieczyszczeń i przyczynić się do ich migracji na znaczne odległości. Wykazano, że substancje humusowe mają zdolność wiązania hydrofobowych domieszek wód poprzez wiązania kowalencyjne, wiązania wodorowe lub siły van der Waalsa [30]. Mogą również zwiększać rozpuszczalność w wodzie związków niepolarnych, powodować hydrolizę niektórych pestycydów, powodować foto-degradację substancji organicznych i ograniczać bioprzyswajalność przez organizmy wodne [30]. Właściwości te w istotny sposób zależą od tego, czy mikro-zanieczyszczenia organiczne występują w stanie wolnym, czy też są zaadsorbowane na innych substancjach.

Usuwanie mikro-zanieczyszczeń w procesach uzdatniania wody i oczyszczaniu ścieków odbywa się metodą sorpcji na węglu aktywnym lub z wykorzystaniem metod zaawansowanego utleniania AOPs (*ang.* Advanced Oxidation Processes). Ostatnio coraz częściej stosuje się ciśnieniowe techniki membranowe jako procesy samodzielne, jak również w układach hybrydowych z koagulacją, sorpcją na węglu aktywnym lub w bioreaktorach membranowych [1].

3.2.1. Uboczne produkty dezynfekcji i utlenienia

Uboczne produkty dezynfekcji (UPD) i utlenienia stanowią grupę niepożądanych substancji, tworzących się na skutek reakcji środków dezynfekcyjnych i innych silnie działających utleniaczy z domieszkami i zanieczyszczeniami wody. W tabeli 13 przedstawiono szereg UPD, przy czym najważniejsze są trihalometany (THM) i kwasy halogenoocetowe (HHA) [31].

Tab. 13. *Organiczne uboczne produkty dezynfekcji wody i utlenienia zanieczyszczeń i domieszek obecnych w wodach naturalnych*

Tab. 13. *Organic by-products of disinfection and oxidation of contaminants and additives present in natural waters*

Środek dezynfekcyjny	Organiczne produkty uboczne
Chlor	Trihalometany, kwasy halogenooctowe, halogenoacetonitryle, halogenoaldehydy, halogenopikryny, halogenoketony, nitrozo-dimetyloamina, 3-chloro-4-(dichlorometylo)-5-hydroksy-2(5H)-furanon (MX)
Ditlenek chloru	Aldehydy, kwasy karboksylowe
Ozon	Aldehydy, kwasy karboksylowe, aldo- i ketokwasy

Tylko dla części ubocznych produktów dezynfekcji istnieją dzisiaj regulacje prawne, dotyczące ich zawartości w wodzie wodociągowej [5]. Są to:

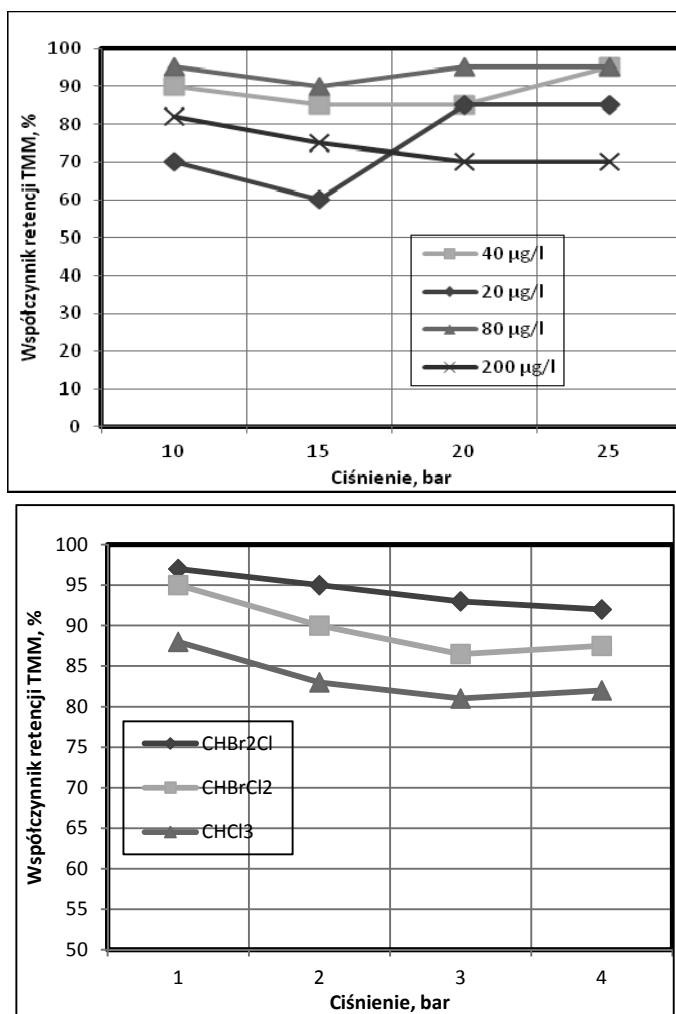
- 1,2-dichloroetan – 3,0 µg/l i Σ trichloroetenu i tetrachloroetenu – 10 µg/l
- Σ THM – 100 µg/l (Σ THM – Wartość oznacza sumę stężeń: trichlorometanu, dichlorobromometanu, dibromochlorometanu, tribromometanu)
- trichlorometan (chloroform) – 0,030 mg/l i tetrachlorometan – 0,002 mg/l
- chloraminy – 0,5 mg/l
- Σ trichlorobenzenów – 0,020 mg/l i 2,4,6– trichlorofenol – 0,200 mg/l.

Do usuwania trihalometanów, kwasów halogenooctowych i innych halogenopochodnych węglowodorów z wód najczęściej stosuje się odwróconą osmozę i nanofiltrację. Wyniki usuwania trihalometanów pokazuje tabela 14 [1,22] i rys.7 [32].

Tab. 14. *Współczynniki retencji trihalometanów w procesie RO i NF*

Tab. 14. *Retention coefficients of trihalomethanes in RO and NF processes*

Membrany Osmonics	Stężenie w wodzie surowej, [µg/l]	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	CHBr ₃
NF MQ16	10-100	83-87	88,5-96,5	90,5	92
RO SS10	10-100	67-81	45-81	57-65	61-80



Rys.7. Wpływ ciśnienia, stężenia i rodzaju THM na współczynniki retencji trihalometanów w procesie NF

Fig. 7. Dependence of pressure, concentration and type of THM on retention coefficients of trihalomethanes in the NF process

Przeprowadzone badania efektywności usuwania THM metodą nanofiltracji (NF) z zastosowaniem membran NF200 i DS5 [32] wskazują, że ze wzrostem ciśnienia rośnie wydajność membran, ale nie wywiera to znacznego wpływu na retencję THM. Stężenie THM wywołuje niewielką zmianę zarówno wydajności, jednak obserwuje się nieznaczny spadek retencji. Wyższa efektywność usuwania dibromochlorometanu jest związana z większą masą atomową bromu i tym samym większym wymiarem cząsteczki. Zaobserwowano, że stopień usunięcia jest uzależniony od osiągniętych na danej membranie wydaj-

ności, tzn. im wyższy strumień permeatu, tym niższy współczynnik retencji. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej chlorowcopochodnej na ogół zwiększa się współczynnik retencji zgodnie z szeregiem: $\text{CHCl}_3 < \text{CHBrCl}_2 < \text{CHBr}_2\text{Cl}$ [22,32].

Badania efektywności usuwania pięciu **kwasów halogenooctowych** (HHA) (kwas chloro-, dichloro- i trichlorooctowy; kwas bromo- i dibromooctowy) metodą nanofiltracji wykazały wyższą efektywność w usuwaniu wszystkich 5. kwasów dla zwartych ujemnie naładowanych membran w porównaniu do membran otwartych o ujemnym i obojętnym ładunku powierzchni [33]. Przyczyną są większe siły odpychające (wykluczenie Donanna) i efekt sitowy. Bardzo wysoką efektywność usuwania wynoszącą 90%–100% można uzyskać nawet przy niskim ciśnieniu. Ze wzrostem stężenia kwasów uzyskuje się spadek stopnia usunięcia, dzięki większej intensywności polaryzacji stężeniowej, która jest siłą napędową dyfuzji anionów HAA przez membranę. Prowadzone są również badania nad usuwaniem HHA z wody w bioreaktorze z immobilizowanymi enzymatycznymi membranami ultra filtracyjnymi [34,35]. W procesie immobilizacji stosowano enzymy izolowane ze szczepów bakterii pochodzących z osadu czynnego. Próby wykazały po ośmiogodzinnej degradacji 37% usunięcie kwasu monochlorooctowego, 35% monobromooctowego i 48,4% kwasu dichlorooctowego [35].

3.2.2. Związki o estrogenicznej aktywności biologicznej

W ostatnim okresie zwraca się szczególną uwagę na występujące w wodach naturalnych i ściekach (nawet oczyszczonych biologicznie) mikro-zanieczyszczenia organiczne o potwierdzonej estrogenicznej aktywności biologicznej EDCs (*Endocrine Disrupting Compounds*) [36]. Stanowią one klasę substancji definiowanych nie przez chemiczną naturę, ale przez ich efekt biologiczny, bowiem mogą zakłócać normalne funkcjonowanie gruczołów dokrewnych, stanowiąc zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi i zwierząt. Zachowują się podobnie do naturalnych (17- β -estradiol, estriol, estron) i syntetycznych estrogenów (etinylestradiol, dietylostilbestrol), a w organizmie mogą: naśladować estrogeny endogenne (wytwarzane wewnątrz organizmu), antagonizować działania estrogenów, zaburzać syntezę receptorów estrogenów i metabolizm hormonów endogennych [37]. Do grupy tych związków należą naturalne mikro-zanieczyszczenia, do których można zaliczyć: hormony endogenne oraz związki produkowane przez grzyby tzw. mykoestrogeny i rośliny (fitoestrogeny), oraz szeroką gamę antropogenicznych mikro-zanieczyszczeń, a mianowicie: środki farmaceutyczne lub terapeutyczne, w tym hormony syntetyczne, oraz chemikalia przemysłowe, w tym [1,36,37,38]:

- wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne,
- detergenty,
- środki ochrony roślin (pestycydy, herbicydy, insektycydy),
- ftalany,
- halogenowe związki organiczne, w tym dioksyny, furany, polichlorowane bifenyle,
- związki fenolowe (alkilolfenole, bisfenole).

Poważnym źródłem EDCs dla człowieka jest zarówno żywność jak i woda do picia, do których zanieczyszczenia te niesione są przez chemikalia wraz z opadami, odciekami ze składowisk odpadów i ściekami przemysłowymi.

Usuwanie mikro-zanieczyszczeń organicznych w procesach uzdatniania wody odbywa się tradycyjnie metodą sorpcji na węglu aktywnym lub metod zaawansowanego utleniania AOPs. Metoda pierwsza staje się mniej efektywna w przypadku obecności NOM, ponieważ w tych warunkach występuje konkurencja pomiędzy różnymi adsor-

bowanymi cząsteczkami różniącymi się poziomem stężeń wynoszącym kilka rzędów. W przypadku natomiast AOPs pojawia się niebezpieczeństwo tworzenia produktów ubocznych o niewiadomej aktywności biologicznej. Oprócz wymienionych wyżej metod usuwania ECDs z wód naturalnych i ze ścieków, proponowane są metody membranowe.

Fitoestrogeny występują w roślinach, a w praktyce stosowane są do celów terapeutycznych i kosmetycznych. Jako najważniejsze wymienia się takie związki jak: genisteina, daidzeina, formononetyna, biochanina A, glicyteina, pueraryna, kumestrol i ekwol jako metabolit daidzeiny. Ich struktura chemiczna jest zbliżona do 17- β -estradiolu i dlatego wykazują one aktywność estrogeną. Związki te dostają się do zbiorników wodnych w wyniku rozkładu roślin i ze ściekami. Prowadzone są badania nad usuwaniem fitoestrogenów w procesach uzdatniania wody, w tym w procesach membranowych. Usunięcie biochaniny A, daidzeiny, genisteiny i kumestrolu w procesie RO wynosiło odpowiednio 97, 69, 92 i 86%, a w procesie NF – 86, 68, 71 i 72% [39]. W czasie filtracji w obecności substancji organicznej (NOM) i nieorganicznej (sole wapnia i sodu oraz wodorowęglany), względna przepuszczalność membran była mniejsza od jedności, co potwierdza występowanie zjawiska *foulingu* lub skalingu.

Myko-estrogeny są naturalnymi związkami organicznymi skażającymi rośliny zbożowe, które wraz z opadami mogą przedostawać się do wód podziemnych i powierzchniowych. Charakteryzują się toksycznością oraz wykazują również aktywność estrogeną. Obecność myko-estrogenów w środowisku wodnym, stwarza konieczność ich usuwania w procesach oczyszczania wody. W pracy [40] badano efektywność usuwania wybranych myko-estrogenów z wody w procesach koagulacji, sorpcji na węglu aktywnym i nanofiltracji. Przebadano cztery związki z grupy myko-estrogenów, a mianowicie: zearalenon (ZON), α -zearalenol i β -zearalenol (β -Zal) oraz zearalanon (ZAN). Stwierdzono, że proces koagulacji umożliwia usunięcie myko-estrogenów w 34%, sorpcja z użyciem pylistego węgla aktywnego >80%, natomiast nanofiltracja od 70 do 88%, w zależności od rodzaju badanego związku. Zastosowanie nanofiltracji w układach zintegrowanych po procesie sorpcji lub koagulacji zwiększa efektywność usuwania mykoestrogenów.

Suma **wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych** (WWA), tj. benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(g,h,i)perylen, indeno(1,2,3-cd)piren, nie powinna przekraczać w wodzie do picia wartości 0,1 mg/l, a samego benzo(a)pirenu - 0,01 mg/l [5]. Przeprowadzono badania usuwania pięciu WWA: fluoranten - (Flu), benzo(b)fluoranten - (B(b)flu), benzo(k) fluoranten - (B(k)flu), benzo(a)piren - (B(a)p), benzo(g,h,i)perylen - (B(ghi)per) w procesach odwróconej osmozy i nanofiltracji. W tabeli 15 zestawiono współczynniki retencji otrzymane dla, różniących się masą cząsteczkową.

Tab. 15. Porównanie współczynników retencji WWA w procesie RO i NF

Tab. 15. Comparison of retention coefficients of PAHs in RO and NF processes

Masa cząsteczkowa (m/z)	Stężenia ng/l	Współczynnik retencji R [%]			
		RO-SS10	NF-SF10	NF-MQ16	UF HP-09
202 Flu	50	39,6	45,9	89,9	66–88,6
252 B(b)flu	60	64,4	97,8	85,9	
252 B(a)p	50	62,8	96,4	99,2	
278 B(g,h,i)per	70	96,8	91,1	93,3	

W tabeli 18 zestawiono współczynniki retencji otrzymane dla, różniących się masą cząsteczkową, WWA podczas filtracji wody o zbliżonych stężeniach. Membrana nanofiltracyjna NF-MQ16 najskuteczniej usuwała wymienione węglowodory od 85,9% do ponad 99% niezależnie od masy molowej związku [41].

Dla pozostałych membran współczynnik retencji wzrastał wraz z masą cząsteczkową. Użyte w badaniach membrany UF usuwały ksenobiotyki na wysokim poziomie, pomimo że masy cząsteczkowe tych związków są mniejsze, niż graniczna rozdzielczość („cut-off”) i promień porów membran ultrafiltracyjnych [1,42]. Prawdopodobną przyczyną tego zjawiska to adsorpcja WWA na powierzchni membrany UF [1].

Specyficznym składnikiem zanieczyszczeń antropogenicznych wód są **związki powierzchniowo czynne** (SPC), w szczególności środki piorące, środki kompleksujące, bielące, inhibitory, stabilizatory, wybielacze optyczne. Wpływają one niekorzystnie na sprawność oczyszczalni ścieków działając toksycznie na biocenozę osadu czynnego, powodując jego flotację, pienienie wody, obniżają zdolność do samooczyszczania, zwiększają rozpuszczalność wielu niebezpiecznych substancji itp. Przydatność metod konwencjonalnych (koagulacja, wypienianie, sorpcja, wymiana jonowa, utlenianie) jest mocno ograniczona z uwagi na różnorodną strukturę chemiczną SPC i zmiany stężenia. Ciśnieniowe techniki membranowe stanowią alternatywę usuwania SPC z wody, przy czym o skuteczności i rodzaju procesu decyduje stężenie SPC [1]. Dla stężeń mniejszych od cmc wskazane jest zastosowanie NF, ewentualnie RO. Na przykład membrana NF Desal 5K usuwa SPC przy stężeniu <cmc w 90-96%, natomiast przy >cmc w 92-99%. Natomiast dla stężeń powyżej krytycznego stężenia micelnego (cmc) proponuje się proces ultrafiltracji. Wyniki badań potwierdzają przydatność membran ultrafiltracyjnych do tego celu, mimo niższych mas cząsteczkowych niż graniczna rozdzielczość membrany. Pozwalają one na sformułowanie następujących uogólnień [43,44]:

- współczynniki retencji wahają się w granicach od 30 do >90% w zależności od rodzaju materiału membrano twórczego i rozdzielczości granicznej membrany,
- istotnym parametrem decydującym o skuteczności metody jest stężenie SPC, przy czym obserwuje się początkowo obniżanie współczynnika retencji ze wzrostem stężenia, a następnie powyżej krytycznego stężenia micelizacji – ponowny jego wzrost,
- obecność polielektrolitów w roztworze wykazuje własności kompleksujące w stosunku do anionowego SPC, co polepsza własności separacyjne membran, ale równocześnie zmniejsza ich wydajność.

Proponowane są również hybrydowe metody usuwania anionowych SPC z wody integrujące UF i wymianę jonową z wykorzystaniem magnetycznej żywicy jonowymiennej MIEX® [45] i innych żywic o charakterze anionowym [46]. Zastosowanie żywicy w ilości 20 cm³/l roztworu dla czasu kontaktu 20 min., pozwoliło uzyskać ponad 95% usunięcie dla membran z polieterosulfonu o różnej zwartości [45].

Środki ochrony roślin (pestycydy, herbicydy, insektycydy), należące do ksenoestrogenów, dostają się do wód powierzchniowych przede wszystkim wraz z wodami spływów powierzchniowych. Normy jakości wody do picia przewidują 0,1 i 0,5 µg/l dla poszczególnych związków i sumy [5]. Są to związki o małych masach cząsteczkowych i stąd ich skuteczną eliminację z wody (ponad 90%) uzyskuje się w przypadku zastosowania membran nanofiltracyjnych. Dobry efekt usuwania środków ochrony roślin można zaobserwować także w przypadku zastosowania zintegrowanych procesów membranowych, w których niskociśnieniowe procesy (MF lub UF) poprzedzone są adsorpcją na pylistym lub granulowanym węglu aktywnym [8].

Od początku lat 90. w wielu krajach Europy, w tym w Polsce, prowadzone są badania nad usuwaniem **pestycydów** z wód naturalnych za pomocą nanofiltracji [1,8,22], co doprowadziło do uruchomienia kilku instalacji pracujących na skalę pilotową i przemysłową.

W tabeli 16 przedstawiono prezentowane w literaturze wyniki usunięcia wybranych pestycydów z wód metodami RO i NF [1,8,22]. Pestycydy o masie cząsteczkowej większej od 190 Da są zanieczyszczeniami, które mogą być usuwane przez membrany NF poniżej poziomu wykrywalności. Ogólny współczynnik retencji (R) wynosi 50-100% w zależności od masy cząsteczkowej i maleje wraz ze wzrostem stężenia pestycydów w wodzie [1,22]. Wyższą retencję pestycydów obserwuje się na ogół dla membran wykonanych z poliamidu, w porównaniu do membran celulozowych [8]. Usunięcie pestycydów zależy również od obecności w filtrowanej wodzie związków organicznych jak i nieorganicznych. Obecnie, uważa się, że tworzenie kompleksów pomiędzy substancją organiczną, zwłaszcza kwasami humusowymi, a cząsteczkami pestycydów przyczynia się do zwiększenia retencji tych związków [22,47]. Z kolei obecność substancji nieorganicznej w wodzie, obniża ujemny potencjał zeta membrany jak i usunięcie omawianych związków [48], natomiast wzrost siły jonowej roztworu wywołuje spadek efektywności ich usuwania [22], na skutek rozbicia kompleksów pestycydów z kwasami humusowymi i tym samym uwolnienie mikro-zanieczyszczenia.

Tab. 16. *Usuwanie pestycydów w procesach RO i NF (dane opublikowane w latach 1967-2001)*

Tab. 16. *Removal of pesticides in RO and NF processes (literature data published in 1967-2001)*

Proces membranowy (membrana)	Związek	Retencja (%)
RO - Celulozowa	DDT	99,9
RO - Celulozowa	DDT	99,9
RO - TFC (aromatyczny poliamid)	DDT	99,5
NF (NF – 270, PVD1, PZ, SU – 610)	symazyna atrazyna diuron i inne	66 – 94 79 – 99 45 – 92 38 – 100
NF (CA – 50, BQ – 01, Desal 5 – DK, NTC – 20, NTC – 60, PVD – 1, NTR – 7250)	symazyna atrazyna diuron i inne	0 – 80 5 – 90 5 – 90 5 – 96
RO i NF (badano 20 typów membran)	symazyna atrazyna diuron i inne	14 – 95 41 – 99 15 – 83 0 – 99
NF (SF – 10, ST – 10)	atrazyna	25 – 67

We Francji w pobliżu Paryża pracuje instalacja pilotowa o wydajności 2800 m³/d w oparciu o membrany firmy Filmtec (NF-70 i NF-200B), które charakteryzują się wysokim stopniem usuwania pestycydów (atrazyny i symazyny) wynoszącym odpowiednio 90% i 85% (stężenie w wodzie uzdatnionej spada z 1-2 µg/l do 0,1 µg/l) [3]. W trakcie badań stwierdza się wzrost współczynnika retencji pestycydów ze wzrostem zawartości węgla organicznego w wodzie surowej.

Prowadzone są badania nad zastosowaniem niskociśnieniowego procesu ultrafiltracji do separacji atrazyny z roztworów wodnych [49,50]. Efektywność procesu zależy od materiału membranotwórczego i zawartości membrany. Najlepsze własności separacyjne wykazują membrany o *cut-off* około 1-2 kDa (współczynnik retencji ok. 60%) [50]. Podwyższenie efektywności do 85-95% można uzyskać prowadząc UF w obecności NOM i/lub kationowych polielektrolitów [49]. Do usuwania pestycydów stosuje się często układy hybrydowe łączące koagulację, adsorpcję na węglu aktywnym i nanofiltrację [51]. Na przykład w usuwaniu izoproturonu z grupy herbicydów uzyskano w procesie sorpcji usunięcie pestycydu w zakresie 98 – 99%, a włączenie w schemat technologiczny procesu nanofiltracji zabezpiecza przed przedostawaniem się pestycydu do wody uzdatnionej, nawet w przypadku wyczerpania złoża kolumny sorpcyjnej.

Obecność **ftalanów** w środowisku związana jest przede wszystkim z masową produkcją tworzyw sztucznych, głównie PCV, gdzie stosuje się je jako plastyfikatory oraz z powszechnym użytkowaniem tworzyw. Z uwagi na szkodliwe oddziaływanie tych związków na organizmy żywe ich stężenia w różnych elementach środowiska a w szczególności w wodach do picia powinny być kontrolowane. W wodzie do picia normowany jest ftalan di-n-butylu na poziomie do 20 µg/l [5]. Zaskakująco wysoką retencję ftalanów obserwowano zarówno w procesie RO, NF jak i UF [52]. Nie zaobserwowano różnic w uzyskanych współczynnikach retencji tych estrogenów dla stężenia 40 µg/l w wodzie dla procesów RO, NF i UF. Osiągnięte współczynniki retencji dla ftalanu dietylu, di-n-butylu i di-2-etyloheksylu były bardzo wysokie i mieściły się w zakresie 89,7% (UF) do 99,9% (RO i NF). Rezultaty usuwania ftalanów o różnej masie molowej w zakresie 222 – 391 g/mol wykazały, iż wielkość cząsteczek tych związków nie miała wpływu na uzyskany efekt usunięcia.

Do usuwania z wód **ksenoestrogenów fenolowych** (oktylofenolu, nonylofenolu, bisfenolu A i bisfenolu F) proponuje się nanofiltrację. Współczynnik retencji jak i stopień adsorpcji ksenoestrogenów jest wyraźnie uzależniony od rodzaju usuwanego związku (tabela 17) jak i rodzaju membrany [39]. Wysoka retencja dla oktylofenolu i nonylofenolu w zakresie 61 – 73% obserwowana była w przypadku membrany SF – 10 i DS – 5 – DK, a dla bisfenolu A z wykorzystaniem membran DS – 5 – DK (69%) i MQ – 16 (75%) [39].

Tab. 17. Porównanie współczynników retencji i stopnia adsorpcji ksenoestrogenów fenolowych oraz względnego objętościowego strumienia permeatu badanych membran NF (Osmonics)

Tab. 17. Comparison of retention coefficients and adsorption degree of phenolic xenoestrogens and relative permeate flux for investigated membranes (Osmonics)

Związek	Membrana nanofiltracyjna			
	SF – 10	DS – 5 – DK	MQ – 16	DS – 51 – HL
	Współczynnik retencji / adsorpcja, [%]			
4 – tert – oktylofenol	71,8 / 52,2	72,7 / 51,4	47,0 / 17,9	48,0 / 19,5
4 – nonylofenol	60,5 / 68,0	70,3 / 68,0	50,0 / 52,5	43,5 / 57,3
bisfenol A	45,8 / 52,5	68,8 / 69,3	75,0 / 75,0	60,7 / 33,4
Bisfenol F	-	75-78	-	-
Względny objętościowy strumień permeatu, α	0,92	0,99	0,99	0,98

W trakcie filtracji membranowej wód zawierających mieszaninę ksenoestrogenów nie obserwowano zmiany objętościowego strumienia permeatu (J_v), a względny objętościowy strumień permeatu (α) był bliski 1. Wraz ze wzrostem stężenia badanych ksenoestrogenów w filtrowanej wodzie, obserwuje się obniżanie stopnia ich usunięcia jako wynik postępującego nasycenia powierzchni membrany tymi związkami. Separacji nanofiltracyjnej towarzyszy bowiem zjawisko adsorpcji, które w znacznym stopniu oddziałuje na ich eliminację i jest bezpośrednio skorelowana z ich retencją. Może to utrudniać separację i powodować uwalnianie zaadsorbowanych mikrozanieczyszczeń organicznych w przebiegu procesu NF. Wykazano również wyraźny wpływ obecności i stężenia NOM oraz obecności soli nieorganicznych jak również substancji wywołujących polaryzację stężeniową na retencję tych estrogenów. W przypadku membran UF, dla stężenia związków w wodzie dejonizowanej $40 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, usunięcie bisfenolu F, bisfenolu A, 4 – tert – oktylofenolu i 4 – nonylofenolu dla membrany DS–GM wynosiło odpowiednio 19, 67, 28 i 52%, natomiast dla bardziej zwartej membrany DS–GE odpowiednio 72, 56, 88 i 100% [39]. W czasie filtracji w obecności substancji wielkocząsteczkowych względna przepuszczalność membran (α) była znacznie mniejsza od jedności, co potwierdza występowanie zjawiska *foulingu*.

Do środowiska naturalnego trafia również duża ilość toksycznych **chlorowcopochodnych węglowodorów aromatycznych**, do których zalicza się: **chlorobenzeny i polichlorowane bifenyle – PCB, chlorofenole i dioksyny** (polichloropochodne dibenzo-p-dioksyny i di benzofuranu) oraz omówione wcześniej pestycydy [53]. Związki te są nierozpuszczalne w wodzie, charakteryzują się dużą termiczną, chemiczną i biochemiczną stabilnością oraz są szkodliwe dla człowieka, ponieważ odkładają się w tkance tłuszczowej, uszkadzają wątrobę i nerki oraz zakłócają pracę układu enzymatycznego człowieka. PCB, chlorofenole jak i chlorobenzeny stosowane są w różnych gałęziach przemysłu i przedostają się do środowiska wraz ze ściekami z przemysłu chemicznego, z produkcji tworzyw sztucznych i barwników, z zakładów przeróbki ropy naftowej, zakładów produkujących środki ochrony roślin i z prze-

mysłu. Do skutecznych metod usuwania związków chloro organicznych ze ścieków przemysłowych należą termo-katalityczne utlenianie, desorpcja powietrzem, gazem obojętnym lub parą wodną (nazywana też strippingiem), ekstrakcja rozpuszczalnikami oraz adsorpcja na węglu aktywnym lub żywicach syntetycznych [54]. Ze ścieków można je usuwać z zastosowaniem procesu konwencjonalnego osadu czynnego, jednakże obecność zawiesiny w odcieku znacznie ogranicza stopień usunięcia. Dlatego lepszym rozwiązaniem są bioreaktory membranowe, w których w miejsce osadników wtórnych stosuje się moduły do mikro- lub ultrafiltracji [55]. Zapewnia to całkowite usunięcie zawiesiny i przedłużone czasy retencji w bioreaktorze, co przyczynia się do wysokiego usunięcia chlorowcopochodnych węglowodorów aromatycznych ze ścieków. I tak dla chloro-dibenzeno-p-dioksyn usunięcie wynosiło 61-99%, a dla chloro-dibenzeno-p-furanów 91,5-99,5%, w zależności od rodzaju dioksyny i stężenia biomasy w bioreaktorze [55].

W przypadku wód naturalnych, w których stężenie chlorowcopochodnych węglowodorów aromatycznych jest niskie do usuwania można zastosować adsorpcję na węglu aktywnym lub innych sorbentach oraz fotochemiczne utlenienie za pomocą TiO_2 . W tym ostatnim przypadku do separacji fotokatalizatora często stosuje się filtrację membranową. Ponadto do usuwania tej grupy związków proponuje się NF i RO, dzięki czemu można uzyskać nawet >99,5% usunięcia. Proponuje się również perwaporację hydrofobową (membrany z polidimetylosiloksanu).

Stwierdzono wysoki stopień usunięcia, który rośnie ze wzrostem prężności par związku, natomiast nie zależy od jego masy cząsteczkowej. Badaniem objęto zarówno PCB jak i polichlorowane dioksyny [56].

W ciągu ostatnich lat wykrywanie, eliminacja oraz badanie losu **naturalnych i syntetycznych hormonów płciowych (estrogenów)** w poszczególnych elementach środowiska, a w szczególności w ekosystemach wodnych jest traktowane jako jedno z priorytetowych zadań z zakresu chemii środowiska. Estrogeny naturalne (17β -estradiol, estron i estriol) są obecne w środowisku, w wyniku ich naturalnego wydalania przez zwierzęta i ludzi. Obecnie obserwowany wzrost stężeń środowiskowych ich syntetycznych odpowiedników (α -ethinylestradiol, mestranol i diethylstilbestrol) powodowany jest zrzucaniem do środowiska dużych ilości przeterminowanych środków farmaceutycznych zarówno z gospodarstw domowych, jak i ze ściekami i odpadami szpitalnymi oraz z zakładów farmaceutycznych. Coraz częściej więc w wodach powierzchniowych stwierdza się ich występowanie, co wpływa na gospodarkę hormonalną organizmów żywych. Eliminacja tej grupy mikro-zanieczyszczeń ze strumieni wodnych możliwa jest przy użyciu procesów membranowych [57]. Ze względu na stosunkowo niskie masy cząsteczkowe tych związków wymagane jest użycie zwartych membran (RO lub NF), a o efekcie separacji decydują m.in. właściwości poszczególnych hormonów (np. ich hydrofobowość i masa cząsteczkowa). Membrana do odwróconej osmozy usunęła całkowicie poszczególne hormony ze strumienia wodnego, natomiast w przypadku nanofiltracji i ultrafiltracji, uzyskane wartości retencji były niższe [57]. W przypadku estrogenów naturalnych nie obserwowano wpływu stężenia mikro-zanieczyszczenia (10-1000 ng/l) na efektywność separacji, natomiast w przypadku estrogenów syntetycznych wraz ze wzrostem stężenia następował wzrost tego parametru. W procesach NF i UF retencja hormonów jest wyraźnie uzależniona od hydrofobowości tych związków. Hormony naturalne tj. estron, estriol i estradiol usuwane są z mniejszym skutkiem od ich syntetycznych odpowiedników – etynyloestradiolu i mestranolu (tabela 18) [57]. Stwierdzono również, że alternatywa w stosunku do bezpośrednich metod eliminacji

hormonów, jest proces hybrydowy tj. koagulacja – NF. Usunięcie hormonów w procesie koagulacji wynosiło zaledwie 16 – 40%, a zastosowanie procesu koagulacja - NF umożliwia zwiększenie tej efektywności do 94% i 95% dla EE2 i E3, 97% dla E1 i E2 oraz 100% DES i MeEE2 (tabela 19) [57].

Tab. 18. Retencja hormonów w ciśnieniowych procesach membranowych

Tab. 18. Retention of hormones using pressure-driven membrane processes

Proces (membrana - Osmon- ics)	Estrogeny hormonalne (stężenie 1µg/l)					
	Naturalne			Syntetyczne		
	estron E1	17β- estradiol E2	estriol E3	mestranol MeEE2	17α- etynyloestradiol EE2	dietylostilbestrol DES
	Współczynnik retencji, %					
UF (DSGM)	36,8	35,3	28,1	68,5	55,3	70,1
NF (DS-5-DK)	63,0	76,7	71,1	100	90,4	86,1
RO (DS-3-SE)	100	100	100	100	100	100

Do usuwania estrogenów ze ścieków proponuje się również bioreaktory membranowe (MBR). Badano efektywność eksploatacji instalacji pilotowych MBR (moduły z membraną z polidifluorowinilidenu - PVDF o wielkości porów 0,1 i 0,2 µm), porównując otrzymane wyniki do konwencjonalnej instalacji pracującej na pełną skalę [58]. Monitorowano możliwość usuwania wybranych leków z grupy estrogennych steroidów (estradiol, estron, i etynyloestradiol). Ponad 90% naturalnych steroidów (estron i estradiol) i około 80% syntetycznych leków (etynyloestradiol) było usuwanych w oczyszczalni konwencjonalnej. W przypadku MBR estradiol i estron były usuwane w 99%, a etynyloestradiol w 95%.

Tab. 19. Eliminacja hormonów w różnych procesach uzdatniania wody

Tab. 19. Elimination of hormones in various water treatment processes

Hormon	Koagulacja		Sorpccja		Nanofiltracja	Proces hybrydowy Koagulacja-NF
	PIX-113	PAX-18	PW A	GWA		
	Stopień eliminacji, %					
Estron	73,6	79,1	99,9	99,9	63,0	97,2
Estradiol	70,6	70,2	99,9	śląd	76,7	97,2
Estriol	59,5	68,8	99,9	99,9	71,1	95,4
Etinyloestradiol	67,7	84,3	99,9	99,9	90,4	93,5
Mestranol	59,9	84,2	99,9	99,9	99,9	99,9
Dietylstilbestrol	78,2	91,5	99,9	99,9	86,1	99,9

PWA- sproszkowany węgiel aktywny, GWA – granulowany węgiel aktywny

3.2.3. Związki aktywne farmaceutycznie

Głównym źródłem zanieczyszczeń środowiska wodnego farmaceutykami są gospodarstwa domowe i szpitale oraz jednostki diagnostyczne, zakłady farmaceutyczne, a także farmy zwierząt hodowlanych. Leki zażywane przez chorych, nie ulegają całkowicie metabolizmowi w ich organizmach i wraz z moczem lub kałem trafiają do systemu kanalizacji, a stamtąd do oczyszczalni ścieków. Leki zostały wykryte w ściekach, wodach powierzchniowych i gruntowych oraz wodzie do picia [59]. Obecność farmaceutyków lub ich metabolitów, które są również biologicznie czynne, powoduje powstanie mutacji genetycznych prowadzących do rozwoju kultur bakteryjnych lekoopornych [59]. Pozostałości po lekach zawarte w wodzie do picia, ponownie trafić mogą do organizmu człowieka i uodpornić go na ich działanie. Ze względu na wszechobecność farmaceutyków w naturalnym środowisku coraz więcej państw wprowadza rutynowy monitoring w celu określenia ich stężenia oraz miejsc ich najintensywniejszego występowania, a Europejska Dyrektywa 200/60/CE zwraca uwagę na konieczność zwiększenia redukcji zanieczyszczeń w oczyszczanych ściekach. Stężenia farmaceutyków w Polsce klasyfikowały się na poziomie kilku $\mu\text{g/l}$ [59]. Przeprowadzone badania porównawcze efektywności usuwania leków w oczyszczalniach ścieków, wykazały, że biologiczne metody nie zawsze są wystarczające [59]. Do technik usuwania leków, podczas produkcji wody do picia, zalicza się filtrację powolną na filtrach piaskowych, ozonowanie, metody zaawansowanego utleniania, filtrację na granulowanym węglu aktywnym oraz filtrację membranową z zastosowaniem nanofiltracji (NF) lub odwróconej osmozy (RO) [59]. Ponadto w oczyszczaniu ścieków, obserwuje się rosnące zapotrzebowanie na bioreaktory membranowe. W tabeli 20 zestawiono niektóre grupy leków i przykłady jakie można znaleźć w wodzie i ściekach [60].

Tab. 20. Przykłady grup leków i poszczególnych farmaceutyków w wodach naturalnych i ściekach

Tab. 20. Examples of medicine groups and particular drugs in waters and wastewaters

Grupy leków	Przykładowe substancje
Antybiotyki	Sulfametoksazol, penicylina, erytromycyna
Niesteroidowe leki przeciwzapalne	Diklofenak, ibuprofen, naproksen, ketoprofen
Regulatory tłuszczu	Bezafibrat, gemfibrozil, kwas kłofibrowy
Estrogeny	Estron, 17b-estradiol, 17a-etynyloestradiol
Leki przeciwdrgawkowe	Karbamazepina, primidon, metoprolol, fenobarbital
Beta-blokery	Metoprolol, propranolol
Środki cieniujące	Lopromid, lopamidol, diatrizoat
Leki uspakajające	Diazepam
Leki przeciwbólowe	Acetaminofen
Leki przeciwdepresyjne	Fluoksetyna, Risperidon
Leki przeciwhistaminowe	Loratadyna, Cymetydyna

Pierwsze wyniki badań komunalnych oczyszczalni ścieków stosujących bioreaktory membranowe (MBR) wyposażone w membrany MF lub UF wskazują, że usunięcie śladowych zanieczyszczeń organicznych jest porównywalne do otrzymywanych w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków [61]. Wyniki te potwierdzają fakt, że membrany MF i UF są zbyt otwarte do usuwania mikrozanieczyszczeń nierozkładalnych biologicznie. Z drugiej strony, zwiększony wiek osadu i wydłużony czas kontaktu, często osiągnięty w MBR, polepszają degradację biologiczną i usunięcie poszczególnych PhACs i EDCs. Bioreaktory membranowe z modułami zanurzonymi były sprawdzane pod kątem usuwania wybranych farmaceutyków (kwas kłofibrowy, diklofenak, ibuprofen, ketoprofen, kwas mefenamowy i naproksen) [62]. W eksperymentach obserwowano wysokie stopnie usunięcia ketoprofenu i naproksenu w przypadku MBR, czego nie stwierdzano w konwencjonalnym systemie oczyszczania. Podobnie stopnie usunięcia fenazonu, propyfenazonu, i formylaminoantypiriny, były mniejsze w instalacji konwencjonalnej (15%) oraz znacznie wyższe w przypadku MBR (60 - 70%) [58]. Ustalono również, że efektywność usunięcia farmaceutyków z wykorzystaniem MBR zależy od struktury cząsteczki PhAC, jak na przykład ilość pierścieni aromatycznych. Zaobserwowano wyższe usunięcie substancji farmaceutycznych o charakterze kwasowym w warunkach niskiego pH, ze względu na tendencje do adsorpcji na kłaczkach osadu czynnego [58,63].

Wysokociśnieniowe techniki membranowe, tj. nanofiltracja (NF) i odwrócona osmoza (RO), stosowane do oczyszczania ścieków i wód naturalnych, mogą obok innych zanieczyszczeń, zostać wykorzystane do usuwania pozostałości po farmaceutykach i produktów higieny osobistej [60,64]. Stwierdzono, że membrany NF wykazują stosunkowo niską retencję (< 40%), w przypadku PhACs o własnościach polarnych, mniej lotnych i mniejszej hydrofobowości. W przypadku polarnych związków organicznych retencja jest znacząco uzależniona od momentu dipolowego oraz pH [65,66]. Wyniki wykazały, że ujemnie naładowane oraz zjonizowane związki takie jak przeciwbólowy diklofenak mogą być usuwane w >90%, niezależnie od innych ich własności fizykochemicznych, dzięki elektrostatycznemu odpychaniu. Retencja innych leków

zjonizowanych przekracza 95% dla membran NF-90, XLE, i TFC-HR, a dla membrany NF-200 wynosi około 90% [67]. Natomiast retencja związków elektrostatycznie obojętnych zachodzi głównie dzięki efektowi sitowemu i adsorpcji. Na przykład obojętny elektrostatycznie przeciwgorączkowy lek fenacetyna lub lek przeciwzapalny i przeciwreumatyczny ibuprofen wykazują niższą retencję (fenacetyna jedynie >20%), bowiem ulegają znacznej adsorpcji na membranie dzięki stosunkowo wysokiej hydrofobowości [68]. Z drugiej natomiast strony, inny przeciwgorączkowy obojętny lek, primidon, jest zawsze zatrzymywany w ponad 70%, co sugeruje, że na jego wielkość retencji wpływają też inne zjawiska. Ponadto na retencję farmaceutyków w procesie RO ma wpływ materiał membrany [68]. Stwierdzono na przykład, że membrany z poliamidu charakteryzują się lepszą efektywnością (57-91 %) niż z octanu celulozy. Ustalono, że w przypadku membran poliamidowych masa cząsteczkowa związku może być stosowana jako indikator tendencji do retencji (separacja oparta o efekt sitowy), natomiast polarność do przewidywania retencji poszczególnych związków w przypadku membran z octanu celulozy. Retencja farmaceutyków zależy też od stężenia [68]. Eksperymenty przeprowadzone przy stężeniu 100 ng/l dały znacząco niższą retencję (14 - 72% dla NF i 50 - 78% dla RO) w porównaniu do prób wykonanych przy stężeniu większym wynoszącym 100 µg/l (retencja pomiędzy 19 i 93% dla NF oraz 71 i 95% dla RO). Można, zatem stwierdzić, że retencja farmaceutyków przez zwarte membrany NF jest zdominowana przez wykluczanie sferyczne (wielkość), natomiast odpychanie elektrostatyczne i wykluczanie sferyczne rządzą retencją farmaceutyków zjonizowanych w przypadku otwartych membran NF. W USA oceniano konwencjonalne procesy oczyszczania wody do picia, w tym RO, w typowych warunkach ZUW pod kątem usuwania antybiotyków (karbadoks, sulfachlorpiridazyne, sulfadimetoksazol, sulfamerazyne, sulfametazyne, sulfatiazole i trimetoprim) [69]. Wykazały one bardzo wysoką efektywność RO w usuwaniu wszystkich antybiotyków.

Testowano również procesy filtracji membranowej (MF, UF, NF i RO) w kierunku usuwania EDCs, farmaceutyków i produktów higieny osobistej w instalacjach na skalę pilotową i przemysłową [70]. Badano ścieki komunalne surowe, odcieki po pierwszym-, drugim i trzecim stopniu oczyszczania oraz zasolone wody gruntowe, do których wprowadzano określone mikro-zanieczyszczenia. Badania wykazały, że jedynie nieliczne związki tego typu były zatrzymywane przez membrany MF i UF, natomiast NF i RO wykazywały znaczną retencję prawie wszystkich badanych związków. Jednakże, kilka związków, takich jak np. iopromid i pentoksyfilina, było w dalszym ciągu wykrywane w permeatach w ilościach śladowych.

W latach 2001-2004 w Niemczech przeprowadzono obszerne badania pilotowe usuwania PhACs na ruchomej instalacji do oczyszczania wody przeznaczonej do picia oraz ścieków opartej na procesie RO [60]. Tego rodzaju instalacje mobilne mogą być stosowane w przypadku klęsk żywiołowych lub operacji militarnych. Badaniami objęto wodę z kanału Teltow (Berlin) i ścieki oczyszczone z oczyszczalni Ruhleben w Berlinie. Prototypowa trójstopniowa instalacja o wydajności 10 tys. l/h obejmowała: filtrację na filtrach szczelinowych, ultrafiltrację i odwróconą osmozę, przy czym instalacja RO mogła pracować w układzie jedno- lub dwustopniowym. W tabeli 21 pokazano wyniki oczyszczania wody z kanału Teltow, natomiast w tabeli 22 współczynniki retencji z poszczególnych stopni oczyszczania dla ścieków oczyszczonych. Otrzymana woda do picia nie zawierała PhACs (tabela 21), a w permeacie po RO oczyszczonych ścieków nie stwierdzono farmaceutyków powyżej stężenia 10 ng/l ani w systemie 1. stopniowym ani 2. stopniowym (tabela 22).

Tab. 21. Stężenia farmaceutyków w wodzie z kanału Teltow i w permeacie po jednym stopniu RO

Tab. 21. The concentrations of pharmaceuticals in the water of Teltow channel and in the permeate after one step of RO

Związek	Średnie stężenie w wodzie surowej, ng/l	Średnie stężenie w permeacie, ng/l	Współczynnik retencji, %
AMDOPH	290	<1	>99
Kofeina	429	<1	>99
Kwas klofibrowy	155	<1	>99
Diklofenak	330	<1	>99
Ketoprofen	17	<1	>99
Naproksen	38	<1	>99
Propyfenazon	177	<1	>99

AMDOPH – 1-acetylo-1-metylo-2-dietylooksymoyl-2-fenylohydrazyna

Tab. 22. Stężenia i współczynniki retencji (R) farmaceutyków w ściekach oczyszczonych i w permeacie po dwóch stopniach oczyszczania RO

Tab. 22. The concentrations and retention of pharmaceuticals in the purified wastewaters and in the permeate after two steps of RO

Związek	Stężenie w wodzie surowej, ng/l	R po 1.stopniu RO, %	R po 2.stopniu RO, %	Stężenie w permeacie, ng/l
Benzafibrat	257	96,0	>99,9	<5
Carbamazepina	2282	>99,9	>99,9	<1
Kwas klofibrowy	178	>99,4	>99,4	<1
Diklofenak	869	>99,9	>99,9	<1
Kwas fenofibrowy	705	97,0	>99,9	<1
Gemfibrozil	16	>93,3	>99,3	<1
Ibuprofen	87	98,5	>98,9	<1
Indometacyn	46	92,0	>97,8	<1
Ketoprofen	99	>99,0	>99,0	<1
Naproksen	224	98,2	>99,5	<1
Oksazepam	153	>99,3	>99,3	<5
Primidon	734	>99,9	>99,9	<1
Propyfenazon	309	99,3	>99,7	<1

4. Uwagi końcowe

Produkcja wody bezpiecznej pod względem sanitarnym o stałej i wysokiej jakości przy wykorzystaniu technologii membranowej jest dobrą alternatywą dla konwencjonalnych technik dezynfekcji, ponieważ membrany NF, UF i MF stanowią skuteczną barierę dla cyst pierwotniaków chorobotwórczych, bakterii i częściowo wirusów. Pozwala to na zmniejszenie ilości chloru w dezynfekcji wody i jest polecane do utrzymania mikrobiologicznej jakości wody dla obszarów, w których systemy dystrybucji wody charakteryzują się długimi czasami przebywania. Żaden natomiast system filtracji membranowej nie może być rozważany jako absolutna bariera w stosunku do wszystkich mikroorganizmów, ponieważ wirusy mogą przenikać nie tylko przez membrany MF, ale również pory mniejsze, dzięki odkształceniom mechanicznym tego mikroorganizmu. Istnieje szereg różnych metod, które można zastosować do kontroli integralności membran, wśród których można wymienić: monitoring mętności i/lub liczby cząstek, monitoring biologiczny, oznaczanie TOC i/lub przewodnictwa oraz metody bezpośrednie wykrywające zmiany ciśnienia na kapilarach lub samych modułach, jak również badania membran ultradźwiękami lub obserwację zmian ciśnienia gazu przechodzącego przez membranę.

Do usuwania naturalnych substancji organicznych można z powodzeniem zastosować albo bezpośrednio nanofiltrację, albo systemy zintegrowane stanowiące połączenie UF lub MF z koagulacją, adsorpcją na węglu aktywnym, a nawet utlenieniem (ozonowanie, fotokataliza).

W latach 80. wzrosło zainteresowanie nanofiltracją i w pewnym zakresie odwróconą osmozę jako metodami stosowanymi do usuwania prekursorów produktów ubocznych dezynfekcji oraz mikro-zanieczyszczeń z wody i ścieków. W wielu wypadkach osiąga się całkowite usunięcie PhACs i EDCs poniżej poziomu wykrywalności. Retencja PhACs metodą RO lub NF jest uzależniona od fizyko-chemicznych własności poszczególnych cząsteczek (wielkość, polarność, moment dipolowy i ładunek), warunków operacyjnych procesu filtracji membranowej (szczególnie pH wody surowej) i własności samych membran (wielkość porów, hydrofobowość, przepuszczalność i ładunek). Dla membran NF, wykazujących niską retencję jonów, ważne są zarówno efekt sitowy jak i adsorpcja, natomiast wykluczenie oparte na wielkości cząstek i porów dominują w retencji zwartych membran NF lub RO.

Wykorzystanie mikrofiltracji i ultrafiltracji w usuwaniu mikro-zanieczyszczeń jest możliwe w systemach zintegrowanych z procesem koagulacji lub adsorpcji. Do usuwania zanieczyszczeń organicznych stosuje się też bioreaktory z membranami UF/MF.

Problemem w eksploatacji technik membranowych jest *fouling* membran, powodujący ciągły spadek wydajności membrany oraz pogarszanie się jakości permeatu. Jako metody zapobiegające *foulingowi* poleca się stosowanie systemów hybrydowych łączących filtrację membranową z koagulacją, adsorpcją na węglu aktywnym, filtracją biologiczną, utlenianiem i wymiana jonową.

Uważa się, że technologie membranowe w zastosowaniach związanych z oczyszczaniem wody i ścieków należą do tzw. najlepszych dostępnych technologii (BAT – best available technology).

Bibliografia

- [1] Bodzek, M. and Konieczny, K. Wykorzystanie technik membranowych w uzdatnianiu wody do picia, cz.II – Usuwanie związków organicznych. *Technologia Wody*, 2010, 2(04) 15-31
- [2] Kabsch-Korbutowicz, M. Zaawansowane metody usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2012, 92
- [3] Water Treatment Membrane Processes, (Mallavialle J., Odendaal P.E. i Wiesner M.R., Eds.), McGraw-Hill, New York-San Francisco-Washington D.C. 1996
- [4] Hagen, K. Removal of particles, bacteria and parasites with ultrafiltration for drinking water treatment. *Desalination*, 1998, 119 85-91
- [5] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. (Dz.U. Nr 61, poz.417) w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, wraz ze zmianami wprowadzonymi rozporządzeniem z dnia 20 kwietnia 2010 r. (Dz.U. Nr 72, poz.466)
- [6] Microfiltration and Ultrafiltration Membranes for Drinking Water. American Water Works Association, AWWA (USA), Denver 2005
- [7] Bodzek, M. Membrany i procesy membranowe w usuwaniu mikroorganizmów ze środowiska wodnego. w: *Microorganisms in the environment and environmental engineering from ecology to technology* (Olańczuk-Neymen K., Mazur-Marzec H., Eds.), *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2010, 64 17-34
- [8] Taylor, J.S. and Wiesner, M., Membranes. w: *Membrane Processes in Water Quality and Treatment* (Letterman R.D., Ed), McGraw Hill, New York 2000
- [9] Sosnowski, T., Suchecka, T. and Piątkiewicz, W. Penetracja komórki przez membranę mikrofiltracyjną. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2004, 22 359-367
- [10] Van der Bruggen, B. and Vandecasteele C. Removal of pollutants from surface water and ground water by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water. *Environmental Pollution*, 2003, 122 435-445
- [11] Thorsen, T. Membrane filtration of humic substances – State of art. *Water Sci.Technol.*, 1999, 40(9) 105-112
- [12] Escobar, I.C., Hong, S. and Randall, A. Removal of assimilable and biodegradable dissolved organic carbon by reverse osmosis and nanofiltration membranes. *J.Membr.Sci.*, 2000, 175 1-17
- [13] Agbekodo, K.M., Legube, B., and Cote, P. Organics in NF permeate. *Journal AWWA*, 1996, 88(5) 67-74
- [14] Siddiqui, M., Amy, G., Ryan, J. and Odem, W. Membranes for the control of natural organic matter from surface water. *Water Research*, 2000, 34 3355-3370
- [15] Amy, G., Alleman, C.B. and Cluff, C.B. Removal of dissolved organic matter by nanofiltration. *Journal of Environmental Engineering*, 1990, 116 200-205
- [16] Conlon W., and McClellan, S.A. Membrane softening comes of age. *Journal AWWA*, 1999, 181 1-47

- [17] Tan, L. and Amy, G. Comparing ozonation and membrane separation for color removal and disinfection by-product control. *Journal AWWA*, 199, 183 5-74
- [18] Laine, J. et al. Ultrafiltration of lake water: effect of pretreatment on the partitioning of organics, THMFP, and flux, *Journal AWWA*, 1990, 82 12-82.
- [19] Jacangelo, J. et al. Assessing hollow-fiber ultrafiltration for particulate removal. *Journal AWWA*, 1989, 81 11-68
- [20] Rajca, M., Bodzek, M. and Konieczny K. Oczyszczanie wody w procesie hybrydowym koagulacja – filtracja membranowa. w: *Materiały VIII Międzynarodowej Konferencji: „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”*, PZITS Oddział Wielkopolski, Poznań-Gniezno, 2008, tom I, 625-639
- [21] Bodzek, M., Konieczny, K. and Rajca, M. Hybrid membrane processes in removal of pollutants from natural water, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2005, 32 143-153
- [22] Bodzek, M. and Konieczny, K. Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody. Oficyna Wydawnicza Projprzem-Eko, Bydgoszcz 2005
- [23] Kabsch-Korbutowicz, M., Biłyk, A. and Mołczan, M. The effect of feed water pretreatment on ultrafiltration membrane performance. *Polish J. Environ. Studies*, 2006, 15 719-725
- [24] Laine, J.-M., Campos, C., Baudin, I. and Janex, M.-L. Understanding membrane fouling: A review of over a decade of research. *Proceedings of "Membranes in Drinking and Industrial Water Production MDIW 2002"*, Mulheim an der Ruhr, Germany, 2002, B.37a 351-36
- [25] Płatkowska-Siwiec, A. Badanie foulingu membran podczas ultrafiltracji wód naturalnych. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Gliwice, 2012
- [26] Young-june Choi, Critical flux, resistance, and removal of contaminants in ultrafiltration (UF) of natural organic materials. A Thesis, The Pennsylvania State University USA, Department of Civil and Environmental Engineering, 2003.
- [27] Bodzek, M., Płatkowska, A., Rajca, M. and Komosiński, K. Fouling of membranes during ultrafiltration of surface water (NOM). *Ecological Chemistry and Engineering A*, 2008, 16 107-119
- [28] Bodzek, M., Rajca, M., Konieczny, K. and Gembołyś, B. Wpływ wielkości cząsteczek NOM na fouling membran ultra filtracyjnych. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2008, 49 207-214
- [29] Rajca, M., Bodzek, M., Gembołyś, B. and Konieczny, K. Wpływ własności hydrofilowo/hydrofobowych NOM na fouling membran w procesie oczyszczania wody metodą ultrafiltracji. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2008, 49 215-222
- [30] Dojlido, J.R. *Chemia wód powierzchniowych.*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995

- [31] Nawrocki, J. Uboczne produkty utlenienia i dezynfekcji wody. *Ochrona Środowiska*, 2005, 27(4) 3-12
- [32] Vedat Uya et al. Removal of trihalomethanes from drinking water by nanofiltration membranes. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152 789-794
- [33] Chalatip, R., Chawalit, R. and Nopawan, R. Removal of haloacetic acids by nanofiltration. *J.Envirn.Sci.*, 2009, 21 96-100
- [34] Kowalska, M. Usuwanie kwasu chlorooctowego z zastosowaniem ultrafiltracyjnych membran enzymatycznych. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2006, 36 357-364
- [35] Kowalska, M. and Bohdziewicz, J., Ultrafiltracyjne membrany enzymatyczne – otrzymywanie i zastosowanie do usuwania kwasu monobromooctowego z wody. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2008, 49 137-144
- [36] Biłyk, A. and Nowak-Piechota, G. Zanieczyszczenie środowiska substancjami powodującymi zakłócenie funkcji endokrynologicznych organizmu. *Ochrona Środowiska*, 2004, 26(3) 29-35
- [37] Wolniak, M. and Murias, M. Ksenoestrogeny: substancje zakłócające funkcjonowanie układu hormonalnego. *Ginekol Pol.* 2008, 79 785-790
- [38] Williams, M., Woods, M., Kumar, A., Guo Ying, G., Shareef, A., Karkkainen, M. and Kookana, R. Endocrine Disrupting Chemicals in the Australian Riverine Environment: A pilot study on estrogenic compounds. Land & Water Australia, 2007
- [39] Bodzek, M. and Dudziak, M., Usuwanie wybranych estrogennych mikro-zanieczyszczeń organicznych ze strumienia wodnego w procesach membranowych”, raport z projektu badawczego realizowanego w latach 2007-2010, nr NN 523 3071 33, Politechnika Śląska, Gliwice
- [40] Dudziak, M. Usuwanie mikoestrogenów w procesie koagulacji, sorpcji i nanofiltracji – procesy pojedyncze i układy zintegrowane. *Nauka Przyr. Technol.*, 2011, 5, 4, #35
- [41] Dudziak, M., Luks-Betlej, K. and Bodzek, M., Usuwanie WWA z wód z wykorzystaniem procesów membranowych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2003, 6(4-4) 299-311
- [42] Dudziak, M., Bodzek, M. and Luks-Betlej, K. Ultrafiltracja w usuwaniu toksycznych mikrozanieczyszczeń organicznych z wód naturalnych. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 2003, 10(S1) 253-259
- [43] Majewska- Nowak, K. Usuwanie barwników organicznych z roztworów wodnych w procesie ultrafiltracji w obecności anionowej substancji powierzchniowo-czynnej. *Ochrona Środowiska*, 2006, 28(3) 15-24
- [44] Kowalska, I. Separacja membranowa jako metoda usuwania surfaktantów z roztworów wodnych. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2008, 49 239-242
- [45] Kowalska, I. Oczyszczanie ścieków zawierających detergenty w zintegrowanym procesie ultrafiltracja-MIEX[®]. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2008, 49 243-246

- [46] Kowalska, I. Usuwanie anionowych substancji powierzchniowo-czynnych z roztworów wodnych w hybrydowym układzie oczyszczania: wymiana jonowa - ultrafiltracja. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2010, 65 271-277
- [47] Zhang, Y., Van der Bruggen, B., Chen, G.X., Braeken, L. and Vandecasteele, C. Removal of pesticides by nanofiltration: effect of the water matrix. *Separation and Purification Technology*, 2004, 38 163-172
- [48] Bellona, Ch., Drewes, J.E., Xu, P. and Amy G. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment – a literature review. *Water Research*, 2004, 38 2795-809
- [49] Majewska-Nowak, K., Kabsch-Korbutowicz, M. and Dodź, M. Herbicide separation by low-pressure membrane process. w: „Using membranes to assist of cleaner processes” (Noworyta A., Trusek-Hołownia A. Eds.), Argi, Wrocław 2001, 153-158
- [50] Majewska-Nowak, K., Kabsch-Korbutowicz, M. and Winnicki, T. Zateżanie wodnych roztworów atrazyny z wykorzystaniem modułów ultrafiltracyjnych. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2004, 22 477-483
- [51] Sarkar, B., Venkateswralu, N., Nageswara, R., Bhattacharjee, Ch. and Kale, V. Treatment of pesticide contaminated surface water for production of potable water by a coagulation – adsorption – nanofiltration approach. *Desalination*, 2007, 212 129 – 140
- [52] Bodzek, M., Dudziak, M., and Luks–Betlej, K. Application of membrane techniques to water purification. Removal of phthalates. *Desalination*, 2004, 162 121 – 128
- [53] Kociołek-Balawejder, E., and Stanisławska, E. *Chemia Środowiska*. Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu, Wrocław 2012
- [54] Żarczyński, A., Stopczyk, A., Zaborowski, M., Gorzka, Z. and Kaźmierczak, M. Usuwanie związków chloro-organicznych ze ścieków przemysłowych ze szczególnym uwzględnieniem metody termo katalitycznego utleniania. *Ochrona Środowiska*, 2010, 32(1) 49-54
- [55] Bolzonella, D., Fatone, F., Pavan, P. and Cecchi, F. Poly-chlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzo-furans and dioxin-like poly-chlorinated biphenyls occurrence and removal in conventional and membrane activated sludge processes. *Bioresource Technology*, 2010, 101 9445-9454
- [56] Yoon, B., Koyanagi, S., Asano, T., Hara, M. and Higuchi, A. Removal of endocrine disruptors from aqueous solutions by pervaporation. *J.Membr.Sci.*, 2002, 198 311-320
- [57] Bodzek, M. and Dudziak, M., Wybrane biomimetyki hormonalne (Hormone Disrupters) w środowisku wodnym oraz próby usuwania ich z wykorzystaniem technik membranowych. Raport z projektu badawczego nr 3 T09D 04027, realizowanego w latach 2004–2006, Politechnika Śląska, Gliwice
- [58] Zuehlke, S., Duennbie,r U., Lesjean, B., Gnirss, R. and Buisson, H., Long-term comparison of trace organics removal performances between conventional and membrane activated sludge processes. *Water Environ. Res.*, 78 (2006) 2480–2486

- [59] Marciocha, D., Usuwanie związków refrakcyjnych z grupy farmaceutyków z roztworów wodnych i uryny z zastosowaniem soli żelaza (II) i innych katalizatorów. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 2009.
- [60] Heberer, T. and Feldmann, D., Removal of Pharmaceutical Residues from Contaminated Raw Water Sources by Membrane Filtration. w: *Pharmaceutical in the Environment*, Springer, Berlin-Heidelberg 2008, 427-453.
- [61] Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N. and Kroiss, H., Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Res.*, 39 (2005) 4797-4807.
- [62] Kimura, K. Hara, H. and Watanabe, Y., Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs). *Desalination*, 178 (2005) 35-140.
- [63] Urase, T., Kagawa, C. and Kikuta, T., Factors affecting removal of pharmaceutical substances and estrogens in membrane separation bioreactors. *Desalination*, 178 (2005) 107-113.
- [64] Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S., Wert E., Yoon J., Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination*, 202, (2007) 16-23.
- [65] Kimura, K., Toshima, S., Amy, G. and Watanabe, Y., Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical (PhACs.) active compounds (PhACs) by RO membranes. *J. Mem. Sci.*, 245 (2004) 71-78.
- [66] Kimura, K., Amy, G., Drewes, J., Heberer, T., Kim, T-U. and Watanabe, Y., Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes. *J. Mem. Sci.*, 227 (2003) 113-121.
- [67] Xu, P., Drewes, J.E., Bellona, C., Amy, G., Kim, T.U., Adam, M. and Heberer, T., Rejection of emerging organic micropollutants in nanofiltration-reverse osmosis membrane applications. *Water Environ Res.*, 77 (2005) 40-48.
- [68] Nghiem, L.D., Schäfer, A.I. and Elimelech, M., Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes, *Environ Sci Technol.* 39 (2005) 7698-7705.
- [69] Adams, Y., Wang, L.K. and Meyer, M., Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J. Environ. Eng.* 128 (2002) 253-260.
- [70] Snyder, S., Adham, S., Redding, A., Cannon, F., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E. and Yoon, Y., Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202 (2007) 156-181.