

Krystyna KONIECZNY

Instytut Inżynierii Wody i Ścieków  
Politechnika Śląska

## PROCESY MEMBRANOWE W UZDATNIANIU WODY DO PICIA – PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ W POLSCE

### MEMBRANE PROCESSES USED IN DRINKING WATER TREATMENT – EXAMPLES OF APPLICATION IN POLAND

*Water treatment technology for drinking purpose is subjected to modifications of the exploiting systems driving at increase of the purification effects. Effectiveness of the membrane processes allows believing that they supplement or replace the conventional treatment techniques. Water coming out from various sources does not influence for membrane characteristics, but compared to underground water, surface water needs more advanced pretreatment. Recently in the country were commissioned three water treatment plants using these techniques (microfiltration/ultrafiltration), namely: drinking water plant in Sucha Beskidzka and Jarosław as well as coal-mine water treatment plant in Coal Mine “Piaś”. Another examples of reverse osmosis (nanofiltration) application in the country for the production of drinking water are demineralization installation in Power Plant “Rydułtowy” and water treatment plant in Coal Mine “Pokój”.*

## 1. Wprowadzenie

Mając na uwadze, że jedynie około 0,01 % ogólnych zasobów wodnych Ziemi należy do zasobów wody słodkiej – a więc zasobów odnawialnych i dostępnych do użytkowania, a zużycie w XX wieku wzrosło 20 razy w miastach, 25 razy na potrzeby przemysłu a dla celów rolniczych 5 krotnie, można jednoznacznie określić graniczną wielkość posiadanych zasobów wodnych. Jest to 1000 m<sup>3</sup> wody przypadająca na 1 mieszkańca na rok. Oznacza to, że niezaspokojenie tego poziomu potrzeb ogranicza rozwój danego obszaru (kraju). Coraz powszechniej sięga się do alternatywnych źródeł wody np. przez ujmowanie i uzdatnianie wody morskiej, odzysk wody ze ścieków. Należy podkreślić, iż niedobór zasobów wody dyspozycyjnej skutkuje nadmierną eksploatacją wód podziemnych, co prowadzi do obniżenia poziomu tych wód na wszystkich kontynentach, a nawet mających znamiona katastrof między innymi w Indiach, Meksyku, Chinach [12].

Wymienione fakty, podkreślają jak strategiczną rolę odgrywa woda w życiu człowieka. Ocenia się, że w XXI wieku niedobór zasobów wody dyspozycyjnej może się okazać

najbardziej niedocenianym globalnym problemem ekologicznym, co może też doprowadzić do napięć geopolitycznych w świecie.

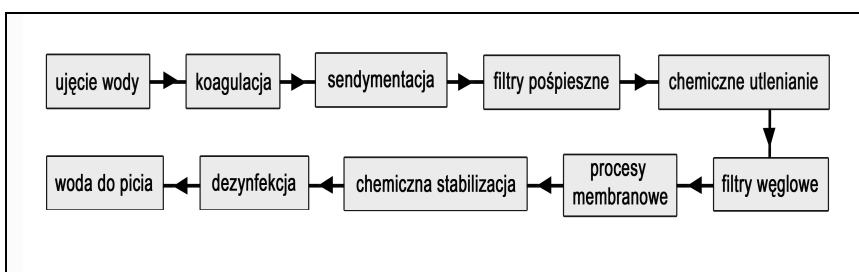
Rozpatrując rolę wody w życiu człowieka, spełniającej standardy jakościowe, a w szczególności bezpiecznej zdrowotnie, należy spowodować szereg usprawnień i modernizacji w istniejących stacjach uzdatniania wody, również w Polsce.

Systemy uzdatniania wody powinny spełniać więc wiele oczekiwań, zarówno wpływając na poziom zdrowia publicznego jak i w odniesieniu do warunków ekonomicznych danego regionu oraz istniejących zagrożeń ekologicznych.

Całkowity cel technologii uzdatniania wody, to transformacja jakości wody ujmowanej w jakościowo bezpieczną wodę do picia, który można podzielić na szereg celów cząstkowych, realizowanych i połączonych szeregowo (czasami równolegle) wg poprawnej technologii uzdatniania wody dostosowanej w każdym przypadku do danego źródła poboru tej wody dla celów pitnych [1].

W ramach technologii standardowych w zależności od jakości powierzchniowych źródeł wody, stosowane są również zróżnicowane wielostopniowe układy wstępnego oczyszczania przed całą dalszą technologią uzdatniania i w konsekwencji niestety, najczęściej nie są skuteczną barierą dla zawartych w wodzie zanieczyszczeń.

Proponowany schemat działań dla ujęć wody powierzchniowej o niskiej jakości przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Proponowana technologia uzdatniania wody powierzchniowej niskiej jakości

Fig. 1. Proposed surface water treatment technology of low quality

Konieczność udoskonalania istniejących technik uzdatniania wody oraz wprowadzania nowych wyniknęła, z trzech zasadniczych przyczyn [3,4,7]:

- stopniowego pogarszania się jakości zasobów wodnych, spowodowanych wzrastającą ilością zanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska,
- rosnącego zapotrzebowania na wodę wysokiej jakości,
- coraz bardziej restrykcyjnych uregulowań prawnych dotyczących jakości wody do picia oraz wód zużytych odprowadzanych do środowiska naturalnego.

Sprostanie w/w wymaganiom staje się często bardzo kłopotliwe w wielu zakładach uzdatniania wody do picia eksploatujących tradycyjne systemy technologiczne. Istnieje, więc potrzeba modernizacji istniejących układów oczyszczania wody, polegających na ich rozbudowie o nowe wysokoefektywne procesy, które nie powodują powstawania wtórnych zanieczyszczeń [3,4,7]. Ponadto, niedogodności związane z tradycyjnym

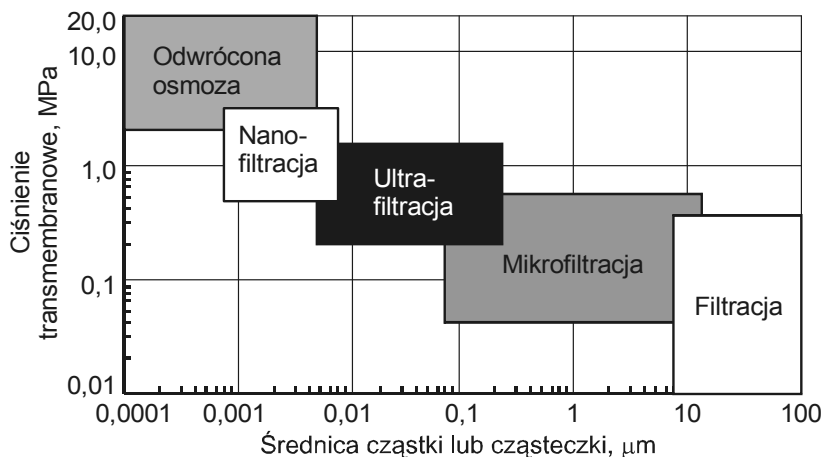
oczyszczaniem wód naturalnych oraz zmieniające się podejście, co do koncepcji uzdatniania wód dla celów konsumpcyjnych, wymuszają stosowanie nowych technik separacji, do których należą metody membranowe mające wiele zalet i są obecnie brane pod uwagę jako procesy alternatywne w stosunku do sposobów konwencjonalnych [3,4,7]. Dlatego coraz więcej Zakładów Uzdatniania Wody (ZUW) w Polsce wprowadza procesy membranowe w systemy produkcji wody do picia. Mogą one pomóc w rozwiązywaniu problemów występujących w konwencjonalnych technikach uzdatniania wody [2,4,8], jako proces uzupełniający bądź zastępujący technologię konwencjonalną produkującą wodę do celów pitnych, której parametry spełniają wymagania zawarte w Normach [11], ponieważ: przy odpowiednim dobraniu rodzaju membrany (wielkość porów lub „cut off”) będzie ona efektywnie separowała zanieczyszczenia, usuwała twardość i zasolenie bez konieczności dodawania reagentów, a jakość uzdatnionej wody nie będzie zależna od jakości wody surowej.

Ponadto membrany półprzepuszczalne są barierą dla wirusów bakterii i innych mikroorganizmów a strumień odpadowy z separacji (retentat) będzie zawierał jedynie naturalne zanieczyszczenia usunięte z wody, a nie produkty uboczne reakcji chemicznych czy innych substancji wprowadzonych w trakcie uzdatniania. W uzdatnianiu wody do picia i do celów gospodarczych stosuje się przede wszystkim techniki membranowe, których siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany [3,4,7].

Wykorzystanie nowoczesnych technologii, w tym technik membranowych, otwiera szerokie możliwości wykorzystania wód trudnych do uzdatniania, a także do recykulacji ścieków, wód odpadowych, zamykania układów wodnych, zagospodarowania wód kopalnianych do celów pitnych i co za tym idzie, istotnej poprawy stanu wód w środowisku naturalnym.

Procesy membranowe, których siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany (mikrofiltracja, ultrafiltracja, nanofiltracja i odwrócona osmoza) stosuje się przede wszystkim do zateżnienia i/lub oczyszczenia rozcieńczonych roztworów wodnych. Pod wpływem przyłożonego ciśnienia, rozpuszczalniki (woda) oraz rozpuszczone substancje małocząsteczkowe przechodzą przez membranę, natomiast inne cząsteczki o większej masie cząsteczkowej oraz koloidy i drobne zawiesiny są przez nią zatrzymywane. W zależności od tego czy mamy do czynienia z mikrofiltracją, ultrafiltracją, nanofiltracją czy odwróconą osmozą, zatrzymywane są związki o coraz to mniejszych masach cząsteczkowych, ale stosuje się coraz to wyższe ciśnienia transmembranowe. W praktyce nie występuje wyraźna granica różnicująca omawiane procesy (rys.2) [2,3,5], zwłaszcza, że można preparować membrany z tego samego surowca dla wszystkich wyżej wymienionych technik. Dlatego ciśnieniowe techniki membranowe znalazły zastosowanie w inżynierii środowiska do usuwania zanieczyszczeń i domieszek, głównie ze środowiska wodnego.

W tabeli 1 [2,3,5] przedstawiono porównawczą charakterystykę ciśnieniowych procesów membranowych, biorąc pod uwagę wielkość i rodzaj zatrzymywanych cząstek, charakter stosowanych membran, mechanizm separacji oraz warunki eksploatacji.



Rys. 2. Wielkość zatrzymywanych cząsteczek w procesach mikrofiltracji, ultrafiltracji, nanofiltracji oraz odwróconej osmozy

Fig. 2. Size of retained molecules in microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis.

Tab. 1. Porównawcza charakterystyka ciśnieniowych procesów membranowych (M - masa molowa)

Tab. 2. Comparative characteristics of pressure-driven membrane processes (M-molecular weight)

Mikrofiltracja	Ultrafiltracja	Nanofiltracja	Odwrócona osmoza
Separacja cząstek (np. bakterie wirusy)	Separacja substancji wielkocząsteczkowych i koloidalnych, (np. białek)	Separacja jonów wielowartościowych oraz związków organicznych o $M > 300$	Separacja substancji małocząsteczkowych (np. sole)
Ciśnienie osmotyczne - można pominąć	Ciśnienie osmotyczne - można pominąć	Ciśnienie osmotyczne - odgrywa rolę	Wysokie ciśnienie osmotyczne 0,5-2,5 MPa
Niskie ciśnienie transmembranowe (<0,2 MPa)	Niskie ciśnienie transmembranowe (0,1-1,0 MPa)	Ciśnienie transmembranowe 0,5-2,0 MPa	Wysokie ciśnienie transmembranowe (1,0-6,0 MPa)
Symetryczna struktura membran	Asymetryczna struktura membran	Asymetryczna struktura membran	Asymetryczna struktura membran
Grubość warstwy separującej 10-150 $\mu\text{m}$ .	Grubość warstwy separującej (naskórkowej) 0,1-1,0 $\mu\text{m}$ .	Grubość warstwy separującej (naskórkowej) 0,1-1,0 $\mu\text{m}$ .	Grubość warstwy separującej (naskórkowej) 0,1-1,0 $\mu\text{m}$ .
Mechanizm separacji - sitowy	Mechanizm separacji - sitowy	Mechanizm separacji oparty na rozpuszczaniu i dyfuzji	Mechanizm separacji oparty na rozpuszczaniu i dyfuzji

## 2. Zastosowanie mikrofiltracji i ultrafiltracji w pracujących stacjach uzdatniania wody

Z uwagi na coraz bardziej restrykcyjne regulacje prawne odnośnie jakości wody, niskociśnieniowe techniki membranowe są uważane jako bardzo atrakcyjne procesy w produkcji wody do picia. W 2000 roku ponad 2 miliony m<sup>3</sup>/d wody do picia było produkowanych z wykorzystaniem mikrofiltracji i ultrafiltracji [6], a obecnie ilość ta jest znacznie większa. Zatem zastosowanie UF i MF jako procesów jednostkowych lub skojarzonych w uzdatnianiu wody do picia i na potrzeby gospodarze ciągle wzrasta.

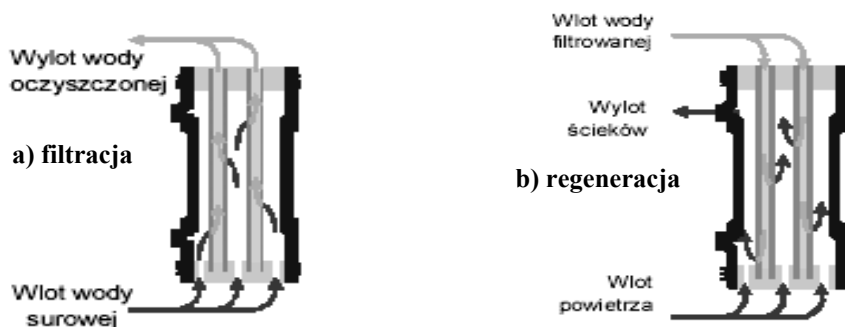
Przykładem sukcesu ultrafiltracji w uzdatnianiu wody do picia jest wprowadzone do produkcji i eksploatacji UF modułów kapilarnych z estrów celulozy znanych pod nazwą technologii „Aquasource”. Do roku 2000 w świecie wdrożono ponad 100 instalacji UF o wydajnościach od 200 do 55000 m<sup>3</sup>/d. Obecnie doświadczenia eksploatacyjne technologii „Aquasource” szacuje się już na prawie 20. lat, a instalacje pracujące na pełną skalę przemysłową są rozpowszechnione na całym świecie. Na początku lat 90. technologia ta, w zastosowaniu do uzdatniania wody, była bardziej kosztowna w porównaniu do procesów konwencjonalnych dla instalacji o wydajności ponad 20000 m<sup>3</sup>/d [6]. Jednakże obecnie konstruuje się instalacje o wydajnościach powyżej 100000 m<sup>3</sup>/d po kosztach porównywalnych z innymi technikami separacji. Koszty inwestycyjne technologii UF znacznie obniżyły się w ciągu ostatnich 10. lat. Dla projektów realizowanych w 1994 roku, koszty inwestycyjne były 2,5- krotnie niższe w porównaniu do roku 1989, dzięki standaryzacji systemów membranowych i niższym kosztom produkcji modułów oraz większemu zapotrzebowaniu na urządzenia, a tym samym wyższą produkcją. Jako przyczyny sukcesu UF „Aquasource” wymienia się również mniejsze zapotrzebowanie na chemikalia oraz lepszą jakość produkowanej wody w odniesieniu do obowiązujących standardów [6].

W praktyce uzdatniania wody zaczęto stosować też mikrofiltrację. Obecnie na rynku wiele firm oferuje technologię MF, między innymi firma Zenon i Pall, której instalacje zostały zaprojektowane dla różnych zakładów uzdatniania i oczyszczania wody na terenie Polski. Znaczną zaletą MF jest niewrażliwość na zmiany wody zasilającej. Wobec stałej konieczności uzupełniania strat wody w procesach technologicznych i zamykania obiegów wodnych w zakładach przemysłowych, przy braku pewności, co do utrzymania się w przyszłości obecnych cen wody wodociągowej, celowym staje się potrzeba wykorzystania w tym celu innych źródeł wody. Mowa tu o ściekach oczyszczonych z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych, które mogłyby być wykorzystane jako woda surowa w uzdatnianiu dla obiegów chłodzących, ciepłowniczych i kotłowych [3]. Rozważa się do tego celu również ścieki przemysłowe, odsoliny z obiegów chłodzącego oraz zanieczyszczone wody powierzchniowe.

Moduły MF firmy Pall pracują w układzie przepływu od zewnątrz do środka kapilary, przy czym membrany są umieszczone równolegle do przepływu, a przez membranę przechodzi jedynie oczyszczona woda (permeat). Zanieczyszczenia stałe osiadające na membranę są usuwane przez periodyczne przemywanie wsteczne, przedmuchiwanie powietrzem i czyszczenie chemiczne. Membranowy system filtracyjny Pall Aria<sup>TM</sup> ma, zatem cztery podstawowe tryby pracy: filtracja, regeneracja, czyszczenie chemiczne oraz test szczelności (integralności). Podczas cyklu filtracji oczyszczona woda wypływa z górnej części modułu i gromadzona jest w zbiorniku wody uzdatnionej (rys.3a) [9]. Zależnie od potrzeb część permeatu jest zawracana do osobnego zbiornika i wykorzystywana w fazach mycia wstecznego i przedmuchiwania powietrzem. W module stosuje

się nadciśnienie po stronie wody surowej, której strumień jest regulowany tak, aby zapewnić stałą wydajność. W trakcie filtracji powierzchnie włókien membranowych zanieczyszczają się, a więc konieczna jest regeneracja membran, która odbywa się metodą przemywania wstecznego złożonego z dwóch faz. W pierwszej, następującym typowe przemywanie wsteczne przeciwpłądowe permeatem z równoczesnym delikatnym przetłaczaniem powietrza przez kapilary, co powoduje uwalnianie się cząstek przylegających do ich powierzchni. Po 30-60 sekundowym włączeniu powietrza następuje odcięcie dopływu i moduły są spłukiwane przez ok. 20 sekund wodą zasilającą (rys. 3b). Stosowane jest również okresowe czyszczenie (codziennie lub, co dwa dni) polegające na 30 minutowej recyrkulacji ciepłego (30°C) roztworu chlorków lub kwasu z po stronie zasilania membrany. Na końcu okresu regeneracji, przeprowadzane jest mycie wsteczne w celu usunięcia pozostałości cieczy czyszczącej wraz z zanieczyszczeniami. Niezbędne jest również okresowe bardziej dokładne czyszczenie układu roztworem chemikaliów, które cyrkulują aż do wymaganego zregenerowania membran w modułach. Ostatnim z wymienianych podstawowych trybów pracy systemu membranowego Pall jest test integralności. Pozwala on na wykrycie najmniejszych uszkodzeń i nieszczelności w modułach a zarazem szybko ich wymianę.

Zastosowany przez firmę Pall rodzaj membrany umożliwia pracę przy wysokich stężeniach chloru, co pozwala na zminimalizowanie szybkości foulingu mikrobiologicznego i w konsekwencji wydłuża czas pracy pomiędzy kolejnymi operacjami czyszczenia chemicznego. Ponadto możliwa jest praca przy maksymalnych wartościach mętności wody surowej bez stosowania koagulacji i flokulacji. Membrany stanowią również skuteczną barierę dla mikroorganizmów (np. Cyst Guardia, Cryptosporidia, Bakterie Coli itp.). Charakterystykę pracujących modułów MF firmy Pall przedstawia tabela 2 [9].



Rys 3. Tryby pracy modułów MF Microza Pall

Fig 3. Exploitation modes of Microza MF modules made of Pall

Tab. 2. Charakterystyka modułu membranowego PALL MicrozaR

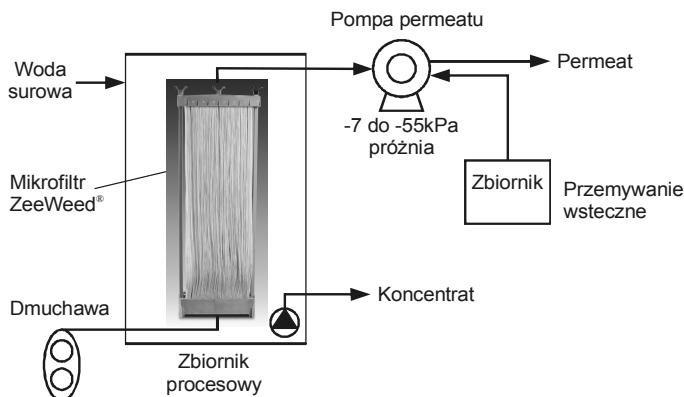
Tab. 2. Characteristics of membrane module PALL MicrozaR ....

	UNA-620A	USV-6203
Średnica wewnętrzna kapilary	0,7 mm	0,7 mm
Średnica zewnętrzna kapilary	1,4 mm	1,4 mm
Długość modułu	2160 mm	2160 mm
Średnica modułu	165 mm	165 mm
Powierzchnia membrany	50 m <sup>2</sup>	50 m <sup>2</sup>
Maksymalne ciśnienie transmembranowe	0,3 MPa	0,3 MPa
Maksymalna temperatura pracy	313 K	313 K
Zakres pH	1-10	1-10
Materiał membrany	PVDF	PVDF
Średnica porów membrany	0,1 μm	0,1 μm absolutny

PVDF – poli(difluorek winylidenu)

Istotą mikrofiltracji firmy Zenon (obecnie GE Water&Process Technologies) jest również filtrowanie wody z zewnątrz do wewnątrz membrany w formie kapilary, ale moduły są zanurzone całkowicie w wodzie surowej (rys.4) [3]. Wielkość porów membran MF tej firmy waha się w granicach od 0,085 do 0,200 μm. Gwarantuje to całkowite usunięcie z wody cząstek zawieszonych o wymiarze 0,2 μm, w tym również pasożytów Giardia i Cryptosporidium i ich form przetrwalnikowych. Membrany pracują na niskim podciśnieniu, co umożliwia przepływ wody przez ścianki włókien do ich wnętrza, a następnie do zbiornika wody oczyszczonej. Do modułu membranowego wprowadzone jest powietrze, którego pęcherzyki unoszą się wzdłuż włókien wytwarzając turbulencje i oczyszczając w sposób ciągły powierzchnię membran, co przyczynia się do ograniczenia zjawiska „foulingu”. Przepływ powietrza ma także pozytywny efekt uboczny, powodując utlenianie Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> i niektórych związków organicznych, przyczyniając się dodatkowo do podniesienia jakości permeatu. Fakt swobodnego zanurzenia membran w filtrowanym medium w warunkach przepływu burzliwego wywołanego napowietrzaniem sprawia, że nawet przy bardzo wysokich zawartościach zawiesin także inkrustujących lub trudno opadalnych, membrany nie ulegają nieodwracalnemu zanieczyszczeniu. Membrany zastosowane przez firmę Zenon charakteryzują się wysoką odpornością na wolny chlor i inne czynniki utleniające, co umożliwia filtrację wody o dużej zawartości chloru.

Firma Zenon proponuje zasadniczo dwa rodzaje modułów membranowych ZW-1000 i ZW-500 różniących się wielkością porów membrany. Moduły ZW-1000 posiadają nominalną średnicę porów 0,02 μm i są stosowane głównie w uzdatnianiu wody, natomiast moduły ZW-500 charakteryzują się wierszą średnicą porów (0,03-0,04 μm) i są wykorzystywane w oczyszczaniu ścieków i bioreaktorach membranowych. Membrany stosowane w modułach są wykonane z poli(difluorku winylidenu) (PVDF) charakteryzującego się odpornością chemiczną i biologiczną.



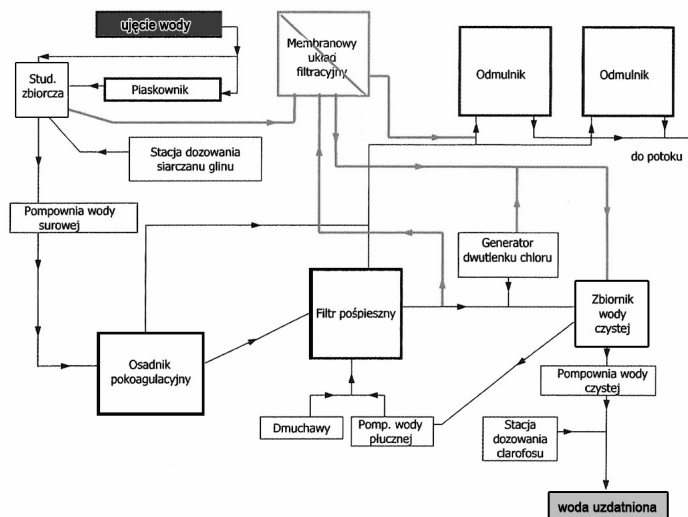
Rys 4. Schemat procesu ultrafiltracji wody w technologii ZeeWeed®

Fig 4. Process diagram of water ultrafiltration according to ZeeWeed® technology

## 2.1. Stacja uzdatniania wody do picia w Suchej Beskidzkiej

W stacji uzdatniania w Suchej Beskidzkiej do oczyszczania wody wykorzystano mikrofiltrację firmy Pall. W trakcie uzdatniania woda z rzeki Stryszawka przechodzi kolejno przez odстойniki i piaskownik do studni zbiorczej, gdzie dozowany jest siarczan glinu. Następnie woda jest pompowana do trzech zbiorników pokoagulacyjnych, w których następuje wytrącanie osadów pierwotnych oraz koagulacyjnych. Stąd woda sływa do poszczególnych komór filtra piaskowego, a następnie do zbiornika wody czystej o pojemności 300 m<sup>3</sup>. Do strumienia wody oczyszczonej dozowany jest dwutlenek chloru jako dezynfektant (rys.5) [13]. W 2005 r. wykryto w wodzie uzdatnionej obecność bakterii Clostridium, utrzymująca w sposób ciągły się z powodu braku kanalizacji sanitarnej na terenie innych gmin znajdujących się w zlewni rzeki Stryszawski. W tej sytuacji została wdrożona technologia membranowa typu Pall Aria z typoszeregu AP.





Rys 5. Schemat systemu przygotowania (technologiczny uzdatniania) wody do picia w Suchej Beskidzkiej firmy PALL Aria™

Fig. 5 Drinking water treatment system In Sucha Beskidzka (PALL Aria Co.)

Zastosowanie takiego rozwiązania było szczególnie istotne w przypadku pobierania wody z rzeki Stryszawka, właśnie ze względu na występujące w niej mikroorganizmy chorobotwórcze, odporne na proces klasycznego chlorowania. Stacja uzdatniania wody do picia w Suchej Beskidzkiej jest jednym z pierwszych wdrożonym i działającym od stycznia 2006 r. obiektom, w którym produkowana jest woda do picia z wody powierzchniowej dla 10000 mieszkańców z wykorzystaniem techniki filtracji membranowej za pomocą modułów Pall Microza [9,13]. Zainstalowany system membranowy przygotowuje wodę do picia o jakości spełniającej wszystkie wymagania stawiane przez obowiązujące Rozporządzeniu Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 29.03.2007 r. „w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi” [11].

Filtracyjny system membranowy PALL Aria™ składa się z 40 membranowych modułów filtracyjnych (typu USV-6203) w jednym bloku wraz z niezbędnymi: pompami, zbiornikami, rurociągami, zaworami i innymi oprzyrządowaniami oraz układem sterowania. Uzdatnia wodę, przy odzysku filtratu do 99%, w zależności od właściwości wody zasilającej, z wydajnością 130 m<sup>3</sup>/h, tj. 1135680 m<sup>3</sup>/rok.

Roczna eksploatacja urządzenia potwierdziła założenie produkcji wysokiej jakości wody do picia o mętności znacznie poniżej 0,1 NTU oraz pozbawionej jakichkolwiek zanieczyszczeń mikrobiologicznych [13]. W okresie tym temperatura wody surowej i jej mętność zmieniały się znacznie, a przy obfitych i niespodziewanych opadach atmosferycznych mętność wody surowej przekraczała chwilami 800 NTU. Tak zróżnicowane warunki pracy urządzenia membranowego nie powodowały zakłóceń jego eksploatacji, ani trwałego uszkodzenia oraz nie miały wpływu na jakość wody uzdatnionej. Modernizacja technologii uzdatniania wody ograniczyła znacznie ilość dozowanego dwutlenku chloru do poziomu 0,1-0,15 mg/l, czyli w

ilości mającej jedynie zabezpieczenie wody przed skażeniem wtórnym w sieci. W tabeli 3 podano analizę fizykochemiczną i mikrobiologiczną wody uzdatnionej uzyskanej na instalacji w Suchej Beskidzkiej. Ważnym czynnikiem są także koszty eksploatacyjne urządzenia, które przekładają się bezpośrednio na cenę wody. Są one rekompensowane przez znaczne zmniejszenie zużycia dwutlenku chloru i koagulan-tu oraz obniżenie kosztów związanych z pracą filtrów piaskowych.

Tab. 3. *Fizykochemiczne i mikrobiologiczne parametry wody pitnej uzyskanej w Suchej Beskidzkiej i wartości normatywne wg Rozporządzenia Ministra Zdrowia z 29 marca 2007r.*

Tab. 3. *Physical chemical and microbiological properties of the drinking water produced in Sucha Beskidzka water treatment plant (compared with standard requirements).*

Rodzaj oznaczenia	Wynik	Norma
Mętność, NTU	0,08	1
Barwa, mg Pt/l	5	15
Zapach	akcepto- walny	akceptowalny
Odczyn, pH	7,5	6,5-9,5
Zasadowość, mval/l	2,0	-
Przewodność właściwa, $\mu\text{S}/\text{cm}$	250	2500
Amoniak, mg/l	<0,02	0,5
Azotany, mg/l	3,2	50
Twardość ogólna, mg/l	96	60-500
Chlorki, mg/l	6,0	250
Glin, mg/l	0,041	0,2
Mangan, mg/l	<0,007	0,05
Żelazo, mg/l	<0,02	0,2
Bakterie grupy Coli w 100 ml wody	0	0/100 ml
Bakterie grupy Coli typ kałowy /100 ml wody	0	0/100 ml
Paciorkowce kałowe w 100 ml wody	0	0/100 ml
Clostridia redukujące siarczyny w 100 ml wody	0	0/100 ml
Liczba bakterii tworzących kolonie w 37° po24 h w 1 ml	0	20/1 ml
Liczba bakterii tworzących kolonie w 22° po72 h w 1 ml	2	100/1 ml

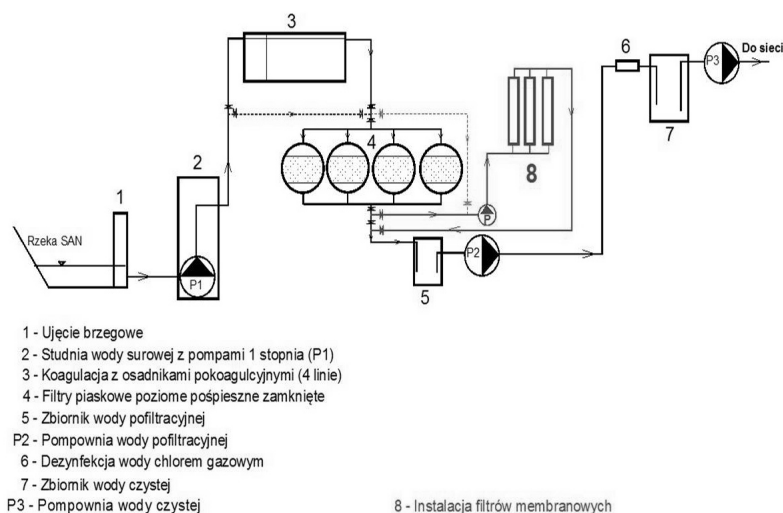
## 2.2. Stacja uzdatniania wody do picia w Jarosławiu

Kolejnym obiektem uzdatniającym wodę do picia, wykorzystującym moduły membranowe PALL Microza<sup>®</sup> - to Zakład Uzdatniania Wody (ZUW) w Jarosławiu. Przyczyną modernizacji istniejącego sposobu produkcji wody do picia była potrzeba wyeliminowania z wody kierowanej do użytkownika bakterii z grupy Clostridium. Potwierdzona ich obecność na przestrzeni lat 2007 – 2008, wymusiła potrzebę modernizacji. Analiza techniczno ekonomiczna, przeprowadzona w 2007 roku przez ZUW, mająca na celu wskazać najkorzystniejsze rozwiązanie z proponowanych trzech (lampy UV, ozonowanie i filtry węglowe, technologie membranowe) wskazała na trzecią propozycję [10].

Ujęcie wody na rzece San cechuje zmienność składu, tak więc skuteczne, zgodnie z przepisami, uzdatnianie wody nie może być spełnione w przypadku wyższej mętności (powyżej 0,5 NTU), praca lamp UV – jest w takich przypadkach nie skuteczna. Drugie rozważane rozwiązanie przez stosowanie ozonowania wraz z

węglem aktywnym też wyeliminowano, gdyż nie przemawiały za tym względy ekonomiczne (inwestycja została oszacowana na kwotę 17 mln złotych) oraz wystąpiłaby potrzeba budowy kilku nowych obiektów i znaczna rozbudowa sieci technologicznych, te elementy przyczyniły się do wyboru rozwiązania trzeciego – technologii membranowej.

Technologia membranowa zapewnia skuteczność oczyszczania wody i uzyskania parametrów wymaganych przez Rozporządzenie Ministra Zdrowia [6] a otrzymywany parametr mętności na poziomie 0,1 NTU, przy wymaganym 1 NTU, znacznie przewyższa wymagania określone Rozporządzeniem. Ponadto technologie membranowe skutecznie oczyszczają wodę z bakterii, a ten cel był pierwszorzędny w planowanej modernizacji ZUW w Jarosławiu. Kolejnym elementem bardzo istotnym była analiza ekonomiczna, łączny koszt inwestycji z robotami adaptacyjnymi oszacowano w roku 2007 na kwotę 5,7 mln złotych netto, ponadto nie występowała potrzeba budowy nowych obiektów (wykorzystano puste przestrzenie nad filtrami piaskowymi). Schemat uproszczony układu (systemu) uzdatniania wody w ZUW Jarosław przedstawiono na rys. 6 [10].

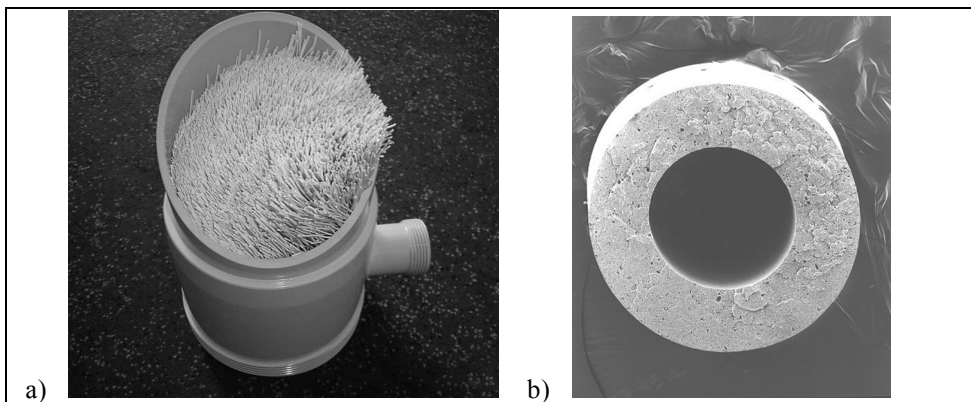


Rys 6. Schemat uproszczony układu po modernizacji ZUW Jarosław z wykorzystaniem technik membranowych

Fig 6. Simplified schema of system after ZUW Jarosław modernisation with application of membrane technique

Zastosowano w modułach membrany mikrofiltracyjne typu hollow fiber firmy PALL Microza<sup>®</sup>, wykorzystując polimer membranotwórczy poli(difluorku winylidenu) (PVDF), cechujące się dużą wytrzymałością mechaniczną a zarazem elastycznością, oraz stabilnością chemiczną i termiczną. W każdym module upakowanych jest około 6000 sztuk kapilar w kolistej rurze o długości 2250 mm i średnicy 160 mm. W

instalacji zamontowano 120 sztuk takich modułów, co zapewnia wytworzenie (wydajność) wody o bardzo dobrych parametrach i bezpiecznej w spożyciu, dla całej aglomeracji miasta Jarosław. Na rys. 7 przedstawiono przekrój modułu PALL Microza<sup>®</sup> a na kolejnym rys.8 instalację membranową w ZUW Jarosław oddaną do użytkowania 15 października 2009r.[10]



Rys 7. a) Przekrój modułu PALL Microza<sup>®</sup>, b) jedno włókno membrany PVDF

Fig 7. a) Cross-section of Microza<sup>®</sup> PALL module, b) one hollow fiber PVDF membrane



Rys 8. Instalacja membranowa w ZUW Jarosław uruchomiona 15.10.2009 r.

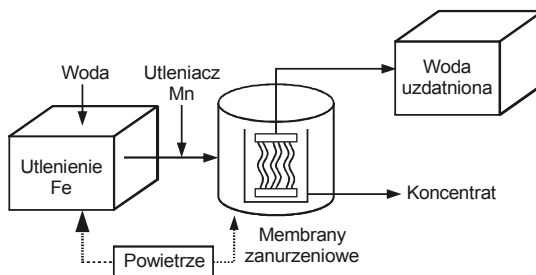
Fig 8. Membrane installation in ZUW Jarosław started 15 October 2009

### 2.3. Instalacje uzdatniania wody do picia w KWK „Piast”

Stacja Uzdatniania Wody Dołowej KWK „Piast”, o wydajności 2600 m<sup>3</sup>/d, wybudowana została w oparciu o mikrofiltrację ZeeWeed w celu oczyszczania wody głębinowej na potrzeby kopalni.

Proces uzdatniania składa się z trzech podstawowych etapów (rys. 9) [14]:

1. filtracja wstępna,
2. utlenianie Fe, Mn w zbiorniku procesowym,
3. mikrofiltracja na membranach ZeeWeed 1000.



Rys. 9. Schemat usuwania żelaza i manganu metodą ZeeWeed®

Fig 9. Schema of iron and manganes removal with ZeeWeed® method

Instalacja mikrofiltracji natomiast składa się z dwóch części [14]:

1. instalacji właściwej, tj. z głównej linii technologicznej w skład, której wchodzi: zbiornik procesowy wstępny z zabudowanym rusztem napowietrzającym, zbiornik procesowy główny, w którym znajdują się 3 kasety z membranami, pompa procesowa oraz pompa próżniowa,
2. instalacji pomocniczej, tj. instalacji sprężonego powietrza technologicznego (niskiego ciśnienia) dla celów napowietrzania zbiornika procesowego MF, instalacji dozowania chemikaliów:  $\text{KMnO}_4$  – utlenianie wody,  $\text{NaOCl}$  – dezynfekcja wody,  $\text{MC1}$  – czyszczenie membran.

W tabeli 4 podano efektywność uzdatniania wody kopalnianej opisaną metodą [3,5].

Tab. 4. Skład wody surowej oraz po uzdatnieniu na SUW KWK „Piast”

Tab. 4. The composition of raw water and after treatment in the water treatment station KWK "Piast"

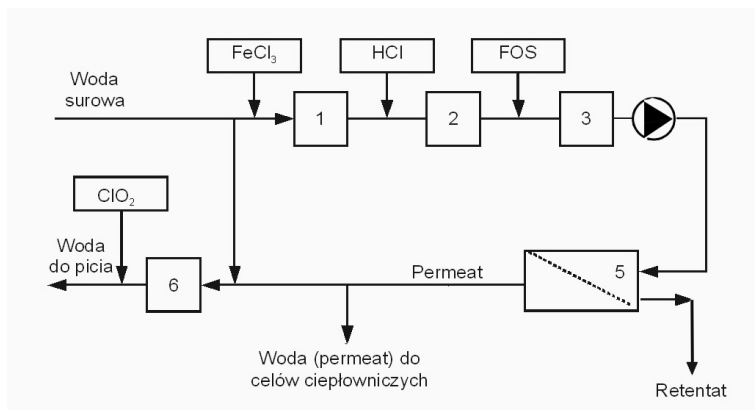
Parametr	Woda surowa	Woda uzdatniona
Mętność, mg/l	5,0-18,0	<0,5
Barwa, mgPt/l	30-70	0
pH	7,4-8,1	8,25
ChZT, mgO <sub>2</sub> /l	1,8-3,4	0
Amoniak, mgNH <sub>3</sub> /l	0,18-0,44	<0,05
Azotany, mgNO <sub>3</sub> /l	0,01-0,21	0,12
Chlorki, mgCl/l	56-94	71,62
Siarczany, mgSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /l	59-148	6,80
Żelazo ogólne, mgFe/l	1,2-4,8	0,014
Mangan ogólny, mgMn/l	0,1-0,23	0,01

### 3. Zastosowanie odwróconej osmozy w pracujących instalacjach do uzdatniania wody

Odwróconą osmozę stosuje się do otrzymywania wody do picia i celów przemysłowych przede wszystkim jako metodę odsalania i demineralizacji wód o różnej zawartości soli. Siłą napędową przemysłowego wykorzystania membran było odsalanie wody pochodzącej ze źródeł naturalnych w kierunku otrzymania wody do picia w miejsce energochłonnych metod termicznych. W przypadku demineralizacji odwrócona osmoza wyprała wymianę jonową jako metodę, w której tworzą się bardzo obciążone ścieki o znacznym zasoleniu.

#### 3.1. Stacja uzdatniania „Rydułtowy”

Jednym z przykładów zastosowania odwróconej osmozy do otrzymywania wody do picia w kraju jest stacja odsalania i demineralizacji wody w Elektrociepłowni Rydułtowy. Schemat produkcji wody realizowanej tą technologią przedstawia rys. 10 [7,14].



Rys.10. Schemat produkcji wody: 1 – koagulacja, 2 – filtracja, 3 – filtracja dokładna, 4 – pompa wysokiego ciśnienia, 5 – instalacja RO, 6 – filtry żwirowe, FOS – preparat kompleksujący

Fig.10. Diagram of the water production: 1 – coagulation, 2-filtration, 3 – fine filtration, 4 – high pressure pump, 5 – RO installation 6 –gravel, FOS – complexing agent

Stacja uzdatniania posiada dwie linie technologiczne. Każda z nich może produkować ok. 55 m<sup>3</sup>/h wody do picia oraz 5 m<sup>3</sup>/h permeatu służącego do przygotowania wody do celów ciepłowniczych [7]. Woda surowa pozyskiwana z kopalni nie spełnia wymagań, jakie stawiane są wodzie zasilającej instalację RO. Powinna ona posiadać następujące parametry:

- |   |                                  |
|---|----------------------------------|
| - ciśnienie min. 0,35 MPa,                      | - brak wolnego chloru            |
| - temperatura 288-293 K,                        | - zawartość manganu < 0,05 mg/l, |
| - wskaźnik SDI max. 3,                          | - zawartość glinu < 0,1 mg/l,    |
| - zawartość soli rozpuszczonych max. 1800 mg/l, | - zawartość żelaza < 0,2 mg/l.   |

Ponadto, należy uwzględnić zawartość takich składników jak: wapń, magnez, sód, potas, stront, bar, siarczany, fluorki, wodorowęglany, węglany, azotany oraz krzemionka, by zapobiec wytrącaniu się kamienia membranowego oraz obniżeniu wskaźnika SDI. Jako wstępne przygotowanie wody zastosowano: koagulację, flokulację, korektę odczynu, filtrację, dozowanie preparatu fosforanowego i filtrację dokładną. Jednostka odwróconej osmozy jest instalacją dwustopniową [7], przy czym w drugim stopniu odsalaniu poddawany jest retentat ze stopnia pierwszego, a woda uzdatniona jest mieszaniną permeatu z obu stopni odsalania. W instalacji RO zastosowano kompozytowe membrany poliamidowe, produkcji firmy Hydronautics [7]. Parametry pracy instalacji RO są następujące [7]:

- |  |  |
|--|--|
| - wydajność instalacji - 40 m <sup>3</sup> /h permeatu | - przewodność permeatu - 60-80 μS/cm               |
| - stopień odzysku - 72,7%                              | - przepływ wody zasilającej - 55 m <sup>3</sup> /h |
| - przewodność wody zasilającej – ok.2400 μS/cm         | - pH wody – 7,0-7,2                                |

- temperatura wody - 290,5 – 292,5 K
- ciśnienie robocze – 0,89 – 1,15 MPa
- przepływ koncentratu – 15 m<sup>3</sup>/h

Parametry wody zasilającej systemu RO po wstępnym przygotowaniu, permeatu oraz wody pitnej przedstawione są w tabeli 5 [3,7].

Tab. 5. Skład wody surowej oraz z poszczególnych stopni uzdatniania w kopalni „Rydułtowy” (maksymalna zawartość składników)

Tab. 5. Composition of raw water and coming from individual treatment stages in "Rydułtowy" mine (maximum content components)

Parametr	Woda surowa	Woda po RO	Woda do picia <sup>1)</sup>	Norma <sup>2)</sup>
Odczyn pH	7-7,2	6,3	7,5	6,5-9,5
Przewodność, $\mu\text{S/cm}$	2200-2600	87	979	2500
Sód, mg/l	354-551	14,47	178,2	200
Magnez, mg/l	32,91-38,5	0,04	11,11	30-125
Wapń, mg/l	58,54-99,8	0,1	24,79	-
Żelazo ogólne, mg/l	0,011-0,034	-	0,022	0,2
Mangan, mg/l	<005	-	<0,01	0,05
Kwaśne węglany, mg/l	610-841,9	24,4	-	-
Chlorki, mg/l	152-154,2	13,83	60,27	250
Siarczany, mg/l	460-535	<10	171,0	250

<sup>1)</sup> po zmieszaniu z wodą surową, <sup>2)</sup> Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. „w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi”.

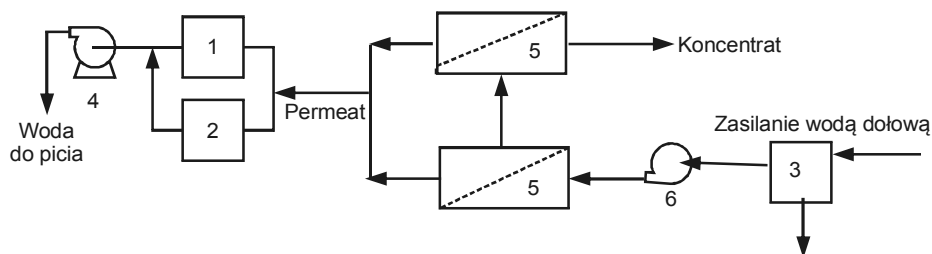
Woda do picia produkowana jest przez mieszanie wody surowej z permeatem otrzymanym w instalacji RO (rys.10). Stosunek wody surowej do permeatu został ustalony doświadczalnie i jest aktualizowany bieżącymi analizami. Woda po zmieszaniu kierowana jest do zbiorników retencyjnych wody do picia, skąd pompowana jest do sieci po wcześniejszej filtracji na ciśnieniowych filtrach zwirowych oraz dezynfekcji dwutlenkiem chloru, którego stężenie powinno wynosić 0,4-0,6 mg/l.

Woda zasilająca obieg ciepłowniczy odpowiada wymogom jakości wody do napełnień i uzupełnień obiegu ciepłowniczego. Cena wody wyprodukowanej w instalacji RO jest niższa niż cena, jaką oferuje rejonowe przedsiębiorstwo wodociągowe, wobec czego stanowi atrakcyjną ofertę dla odbiorców [5].

### 3.2. Stacja uzdatniania KWK „Pokój”

W KWK „Pokój” w Rudzie Śląskiej wybudowana została Stacja Uzdatniania Wody, której schemat przedstawiono na rys.11 [3,5,8]. Woda kopalniana jest pobierana w ilości około 1600-1700 m<sup>3</sup>/d ze zbiornika wody surowej o pojemności 1000 m<sup>3</sup>. Woda ta przekracza wymagane parametry określone w przepisach dla wody do picia w zakresie: mineralizacji ok. 4,5-krotnie, zawartości siarczanów ok.10-krotnie oraz twardości ogólnej ok. 5-krotnie (tabela 6) [3].





Rys. 11. Schemat Stacji Uzdatniania Wód Dołowych: 1,2 - zbiorniki wody do picia, 3 - zbiornik wody surowej, 4 - pompa wody do picia, 5 - stacja RO, 6 - pompa wysokociśnieniowa

Fig 11. Diagram of mine water treatment plant: 1,2 - drinking water tank, 3 - raw water tank, 4 - drinking water pump, 5 - RO system, 6 - high pressure pump

Koncepcja uzdatniania opiera się na założeniu, że po usunięciu nadmiernej ilości jonów siarczanowych, wapniowych i magnezowych metodą membranową, można uzyskać około 800 m<sup>3</sup>/d wody do picia i tyle samo koncentratu (50% odzysk wody), który byłby utylizowany w mieszaniu z odpadami z elektrowni [8]. Optymalizacja procesu membranowego dla stacji uzdatniania wody wykazała, że w celu uzyskania założonej wydajności wody, niskich kosztów jej pozyskania oraz niskich kosztów inwestycyjnych najkorzystniejsze jest zastosowanie dwustopniowego układu membranowego (membrany Hydronautics) oraz mieszanie wody po odwróconej osmozie z przefiltrowaną wodą surową w ilości 8-10% (rys. 11) [8]. W sekcji wstępnego przygotowania wody, przed instalacją RO, następuje kolejno: dozowanie koagulantu, korekta pH wody kwasem solnym, filtracja na dwuwarstwowych filtrach piaskowo-antracytowych, dozowanie substancji zapobiegającej wytrącaniu się osadów soli siarczanowych oraz filtracja dokładna na filtrach o nominalnej wielkości otworów – 25 µm i 5 µm. Procesy te powinny zapewnić współczynnik zanieczyszczenia wody (Silt Density Index - SDI) poniżej wartości 4. W sekcji membranowej przefiltrowana woda podawana jest na dwustopniowy układ membranowy pompami ciśnieniowymi (1,5 MPa), skąd po przejściu przez membrany permeat (woda uzdatniona) przechodzi do sekcji przygotowania do dystrybucji. W sekcji tej następuje dekarbonizacja, a następnie mieszanie wody uzdatnionej w procesie membranowym z przefiltrowaną wodą surową, dezynfekcja podchlorynem sodowym oraz korekta pH wodorotlenkiem sodu. Po przeprowadzeniu procesów uzdatniania woda charakteryzuje się parametrami zestawionymi w tabeli 6 [3,8].

Tab. 6. Skład wody surowej oraz z poszczególnych stopni uzdatniania w kopalni KWK „Pokój” (maksymalna zawartość składników)

Tab. 6. Composition of raw water and coming from individual treatment stages in KWK “Pokój” (maximum content components)

Parametr	Woda surowa	Woda po RO	Woda do picia <sup>1)</sup>	Norma <sup>2)</sup>
Barwa, mgPt/l	10 – 80	-	-	15
Mętność, NTU	5 – 10	-	-	1
Odczyn pH	7,65	5,95	-	6,5 – 9,5
Twardość, mgCaCO <sub>3</sub> /l	2565	8,35	7,25	60-500
Przewodność, $\mu$ S/cm	3550	59	185,5	2500
Sód, mgNa/l	32,19	6,6	480	200
Magnez, mgMg/l	320,8	0,89	18,46	30-125
Wapń, mgCa/l	499,0	1,88	21,75	-
Żelazo ogólne, mgFe/l	0,2	0,015	38,48	0,2
Mangan, mgMn/l	0,60	<0,01	0,039	0,05
Kwaśne węglany, mgHCO <sub>3</sub> /l	478,9	17,1	<0,01	-
Chlorki, mgCl/l	60,62	8,86	85,4	250
Siarczany, mgSO <sub>4</sub> /l	2070	<10	17,73	250
Substancje rozpuszczalne, mg/l	3590	32,0	127,0	-

<sup>1)</sup> po zmieszaniu z wodą surową, <sup>2)</sup> Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. „w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi”.

Po zrealizowaniu inwestycji wyeliminowany został zrzut do rzeki Czarniawki ładunku ok. 3,52 t/d (około 24%) jonów chlorkowych i siarczanowych, który ulokowany został w mieszaninie podsadzkowej wraz z koncentratem ze stacji uzdatniania w wyrobiskach kopalnianych [7,8].

## 4. Podsumowanie

Zmiany zachodzące obecnie w oczyszczaniu wód sygnalizują przyszłe tendencje w technologii wody i ścieków. Do najważniejszych należy zaliczyć wdrażanie metod membranowych do uzdatnia wód przeznaczonych do zaopatrzenia ludności jak i do celów przemysłowych. Skuteczność procesów membranowych pozwala sądzić, że będą one uzupełniały bądź zastępowały obecnie stosowane techniki. Bariera w ich wykorzystaniu są obecnie koszty. Ciśnieniowe techniki membranowe mogą być stosowane do oczyszczania wód podziemnych i powierzchniowych, jak również otwierają szerokie możliwości wykorzystania wód trudnych do uzdatniania i wód odpadowych, a także do recyrkulacji ścieków, zamykania układów wodnych i zagospodarowania wód kopalnianych. Wymienione procesy membranowe będą w przyszłości stanowiły samodzielne systemy oczyszczania, bądź istotne uzupełnienie klasycznych układów uzdatniania. Procesy membranowe mogą stanowić także układy doczyszczające wodę u użytkownika z uwagi na ciągle rosnący czas przepływu wody w sieci rozdzielczej.

Przedstawione przykłady SUW w których wprowadzono techniki membranowe, zarówno RO jak i UF/MF, jako proces uzupełniający bądź zastępujący technologię konwencjonalną produkują wodę do celów pitnych, której parametry spełniają wymagania zawarte w Normach [11].

## Bibliografia

- [1] Bodzek M., Konieczny K., *Polish J. Environ. Studies*, 2007, 16 (2A), 154-159.
- [2] Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K., *Techniki membranowe w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
- [3] Bodzek M., Konieczny K., *Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody*, Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz, 2005.
- [4] Howell J.A., *Desalination* 2004, 162, 1-11.
- [5] Konieczny K., Analiza niezawodności działania stacji uzdatniania wody (SUW) wykorzystujących techniki membranowe, *Przegląd chemiczny*, 2008, 87/5, 2-5.
- [6] Laine J.-M., Vial D., Moulart P., Status after 10 years of operation – overview of UF technology today, *Desalination*, 2000, 131, 17-25. Materiały Firmowe PALL Corporation, System Obróbki Wody PALL Aria AP-6 projekt wersja 01. „Sucha Beskidzka”, 2006, 1-18.
- [7] Magdziorz A., Seweryński J., Wykorzystanie technologii membranowych w uzdatnianiu i odsalaniu wód kopalnianych, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria: Inżynieria Środowiska*, 2002, 46, 261-273.
- [8] Magdziorz A., Seweryński, The use of membrane technique in mineralised water treatment for drinking and domestic purposes at „Pokój” coal mine district under liquidation, w: “Using membranes to assist of cleaner processes”, (A.Noworyta, A.Trusek-Hołowna Eds.), Wydawnictwo Argi, Wrocław 2001, 69-75.
- [9] Materiały Firmowe PALL Corporation, System Obróbki Wody PALL Aria AP-6 projekt wersja 01. „Sucha Beskidzka”, 2006, 1-18.
- [10] Materiały Firmowe PALL Corporation, System Obróbki Wody PALL Aria AP-6 projekt. „Jarosław”, 2009.
- [11] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. „w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi” (Dz.U. z dn.6 kwietnia 2007 nr.61 poz.417).
- [12] Sozański M.M., Jeż-Walkowiak J., Dymaczewski Z., Zarządzanie rozwojem technologii zakładów uzdatniania wody, *Technologia wody*, 2009, 1, 32-55.
- [13] Szczęch K., Modernizacja SUW Sucha Beskidzka – układ filtrów membran nowych, *Ochrona Środowiska BMP*, 2006, nr 4, 24-28.
- [14] Szolc A., Systemy membranowe w uzdatnianiu wód naturalnych, Praca końcowa na studiach podyplomowych „Techniki ochrony środowiska wobec dyrektyw Unii Europejskiej”, Politechnika Śląska, Gliwice 2005.
- [15] *Water Treatment Membrane Processes*, (Mallavialle J., Odendaal P.E., Wiesner M.R., Eds.) McGraw-Hill, New York-San Francisco-Washington, D.C. 1996.



**Marcela KRENKOVA, Ekaterina VASYUKOVA, Elena MEJÍA LIKOSOVA,  
Wolfgang UHL**

*Chair of Water Supply Engineering,  
Institute of Urban Water Management,  
Technische Universität Dresden*

## **DRINKING WATER TREATMENT BY CHITOSAN AND DISINFECTION BY-PRODUCTS FORMATION POTENTIAL**

**WPŁYW WYKORZYSTANIA CHITOSANU W PROCESIE  
UZDATNIANIA WODY NA POTRZEBY KONSUMPCYJNE NA  
POTENCJAŁ TWORZENIA SIĘ UBOCZNYCH PRODUKTÓW  
DEZYNFEKCJI**

*Chitosan, a natural biopolymer, has recently been introduced to drinking water treatment as a promising, environmentally friendly alternative to mineral and synthetic coagulants. The polymer has been shown to be an excellent remover of turbidity and quite efficient in removing high molecular weight natural organic matter (NOM), significantly reducing colour and UV absorbance in organic-rich surface waters. At the same time, low- and medium-molecular weight organics are removed less efficiently. The present study explores the molecular weight distribution and chemical composition of disinfection by-products (DBP) precursors due to possible increase of total organic carbon (TOC) in drinking water by adding chitosan, and reveals their relationship with DBP formation potential (DBPFP). 3.5 mg/L of chitosan and pH 5 were found to be optimal conditions for coagulation of organic-rich and low-turbid surface water. About 20 % of total organic carbon (TOC) and ~70 % of colour removal was achieved. In order to find out which molecular weight fraction of NOM is available to react with chlorine to form DBP, various molecular weight fractions for the raw water using LC-OCD analysis were determined. There is evidence that humics are the main fraction which may possess the highest potency for trihalomethanes (THM) formation. To evaluate the THM formation potential of water treated by chitosan, chlorination experiments were performed. In a range of 0.1-0.3 mg/L of residual free chlorine (after 30 min of reaction), THM concentrations were lower than the maximum admissible limit of the German drinking water regulation. These results suggest the possibility of using chitosan as a primary coagulant, since it can be a safe method to obtain water with a THM concentration that complies with the German drinking water legislation. Nevertheless, residual dissolved OM which remains high may increase the bacterial regrowth potential in the distribution system. Consequently, in order to improve the low molecular weight organics removal, further investigations, e. g. coagulation/flocculation process using a combination of chitosan with ferric salt were evaluated.*

## 1. Introduction

The efficient removal of natural organic matter (NOM) in drinking water treatment is usually related to the removal of colour, taste, odour, and bacterial regrowth potential in water distribution systems. However, the formation of known and unknown disinfection by-products (DBP), which result from the reaction between residual NOM and disinfectants (particularly, chlorine and its compounds), had increase public concern for human health, given their carcinogenic potential [1]. Therefore, organic matter being a precursor for these reactions needs to be removed to a certain extent during water treatment.

Chitosan, the second most abundant natural biopolymer after cellulose, has recently been introduced as a promising, environmentally friendly alternative to mineral and synthetic coagulants [2-7]. The polymer extracted from shellfish sources is a non-toxic biodegradable coagulant, soluble in acidic conditions (below pH ~6), which allows reducing sludge production by typically 30-50 % of what can be expected in case of traditional metal-based coagulants [8]. Furthermore, the sludge formed after treatment with natural biopolymers is non-toxic and biodegradable [9]. As it has been shown in numerous previous studies on Norwegian humic-rich and low-turbid surface waters, chitosan is an excellent remover of turbidity and quite efficient in removing the high molecular weight NOM, significantly reducing colour and UV absorbance in organic-rich surface waters. At the same time, low- and medium-molecular weight organics is removed less efficiently [2, 3, 5, 10]. However, problems such as its economic efficiency, the possible influence that residual chitosan has on human health (e. g. allergies), and the DBPs formation potential during drinking water production have been discussed.

Therefore, the aims of the present study are to (i) evaluate the efficiency of chitosan in organic matter removal, (ii) investigate the molecular weight distribution and chemical composition of DBP precursors due to possible increase of total organic carbon (TOC) in drinking water by adding chitosan and (iii) study their relationship with disinfection by-products formation potential (DBPFP).

## 2. Materials and methods

### 2.1. Chitosan and raw water characteristics

The polymer used in this work was low molecular weight (LMW) chitosan obtained from Sigma Aldrich with a degree of deacetylation of 0.75-0.85 and MW in the range from 50 to 190 kDa based on viscosity. For the preparation of a stock solution, 1 g of chitosan powder was dissolved in 2 L of 0.5 M HCl, stirred at 30 rpm during two days and followed by 30 min of ultrasound. Most common solvent for chitosan is acetic acid. However, in this study hydrochloric acid was chosen in order to avoid introducing additional organic matter to the solution.

Raw water samples were taken from Galgenteich reservoir in Altenberg (near Dresden, Germany). In Table 1, average values and ranges of the main parameters of raw water samples are given. Samples were taken from September till December 2009-2010.

## 2.2. Experimental set-up and analyses

Common jar test procedure applied for traditional coagulants (i. e. ferric and aluminium salts) used in the laboratory at TU Dresden comprises rapid stirring phase during 30 s at velocity >1000 rpm, followed by a slow stirring phase (SS) during 20 min at  $G = 40/s$  and completed by sedimentation during 20 min. However, as shown in previous studies [4, 6, 7], these conditions needed to be adjusted for coagulation with chitosan, since mechanisms of colloidal destabilization by metal salts and biopolymers differ. New jar test conditions in this study were defined based on preliminary tests with artificial water containing clay particles ( $T = 40$  NTU). The efficiency of the new jar test parameters was evaluated based on turbidity removal after coagulation with chitosan. To obtain the best possible removal, the slow stirring phase was extended until to 30 min in order to provide sufficient time for flocks formation, and sedimentation time until 60 min in order to let them settle. These changes led to an increase of turbidity removal by 41 % and 44 % in acidic and neutral conditions, respectively (pH 4 and 7). The adjusted procedure was used in all the experiments performed with raw water that followed.

The jar test comprised several steps. The raw water was divided into several beakers containing 1800 mL of sample each. pH adjustment of the raw water was performed with 1 M NaOH and 1 M HCl for alkaline and acidic conditions, respectively. Different volumes of chitosan stock solution were subsequently added to the beakers. During the addition of coagulant, the sample was kept stirred for 30 seconds at 3600 rpm using Ultra-Turrax high-performance disperser. Afterwards, 30 min of SS using a stirring device equipped with rectangular paddles was performed at speed  $G = 40/s$ . Finally, after 60 min of sedimentation, samples were collected from the depth of 4 cm below the water line. The same procedure was applied during the experiments with a combination of chitosan and iron chloride in order to find out whether this combination can improve the coagulation efficiency, in particular, total and dissolved organic carbon removal.

Efficiency of OM removal by chitosan was evaluated by turbidity,  $UVA_{254}$ , colour measured as  $UV-VisA_{436}$ , TOC and DOC measurements. Absorbance measurements were performed using a UV-Vis spectrophotometer Genesys 10 UV (Thermo Spectronic, USA). TOC and DOC were measured by LiquiTOC II analyzer (Elementar, Germany). Excluding turbidity and TOC, all mentioned parameters were examined in filtered water, using a porous polycarbonate membrane with a porous diameter of 0.45  $\mu m$ . Turbidity was measured using the TURB 430 IR (WTW, Germany) turbidimeter.

Tab. 1. Characteristics of surface raw water from reservoir Altenberg (Germany)

Parameter	Average value	Range
pH	5.9	5.6 – 6.6
Turbidity (NTU)	1.8	1.0 – 3.0
$UVA_{254\text{ nm}}$ (1/m)	35.3	34.3 – 37.0
$VisA_{436\text{ nm}}$ (1/m)	2.7	2.5 – 2.9
TOC (mg/L)	7.1	6.6 – 7.8
DOC (mg/L)	6.7	6.3 – 7.1

Characterisation and quantification of DOC, defined as the sum of hydrophobic organic carbon (HOC) and chromatographable DOC (CDOC), was performed using Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection (LC-OCD) analyser Model 8 (TOC Labor Dr. Huber, Germany). The following five fractions of the CDOC were quantified in raw and treated water: biopolymers (BP), humic substances (HS), building blocks (BB), LMW acids (LMWA) and LMW neutrals (LMWN). The results were illustrated on a chromatogram where signal response of each fraction at different retention time was shown. Treatment efficiency in % for each fraction was calculated.

In order to determine THM formation potential of water treated by chitosan, chlorination experiments were performed. For this, filtered samples of treated water were spiked with hypochlorite bleach solution and incubated during 2 days at 15°C. pH of treated water was not adjusted after the jar test and, therefore, remained low (5.5). Chlorine demand, i. e. minimal chlorine dosage required for the used raw water, was found with the help of orientation (OD) and examined (ED) dosages. The OD was calculated from the Eq. 1, and ED as multiples 0.5, 1, 1.5, 2 and 3 of the orientation dose:

$$OD = 0.2 + 0.1UVA_{254} \quad (1)$$

Chlorine stock solution was prepared by diluting 1 mL of commercial solution of sodium hypochlorite (14 % of active chlorine, GPR RECTAPUR) in 2 L of MilliQ water. 30 minutes after the addition of examined chlorine dosages to the water samples, concentrations of residual free chlorine were measured using DPD (N, N-diethyl-p-phenylene diamine) colorimetric method.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Evaluation of coagulation efficiency with chitosan

The efficiency of chitosan coagulation was evaluated by the removal efficiency of different parameters. Fig. 1a shows the efficiency of colour removal in the pH range from 3.5 to 7 after coagulation with different polymer dosages (1, 3, 3.5 and 4 mg/L). Addition of 4 mg/L of chitosan resulted in the best achieved colour removal (~75 %) in a pH range from 4 to 7.

The same trend was observed for  $UVA_{254}$  (not shown) and a similar – for turbidity (Fig. 1b). In comparison with the data reported by Rizzo et al. [7], LMW chitosan applied in this study demonstrated better  $UVA_{254}$  reduction. The author investigated efficiency of a coagulant „Chitoclear“ and reached maximum 33 % of  $UVA_{254}$  reduction at pH 5-6 (from the initial value of 9.1 /m), while the LMW chitosan was able to decrease the parameter by up to 46 % at pH 5 (from the initial 35.9 /m). This confirms, as mentioned in some previous studies [6, 12], that the final coagulation efficiencies of chitosans depend on their properties, as well as on raw water characteristics.

Turbidity removal was satisfactory using coagulant concentrations of 3.5 and 4 mg/L (max 76 % of removal with 4 mg/L at pH 6), given that the final turbidity was always below 1 NTU (as required by the German drinking water regulation) (Fig. 1b). Coagulation did not occur with 1 mg/L of chitosan. Instead, the residual turbidity increased due



to addition of the polymer. Rizzo et al. [7] reported an average of 70 % turbidity removal with 1 mg/L of chitosan at pH 5 and 6, which is considerably higher than the efficiency obtained in the present study with 1 mg/L of chitosan in the whole pH range (0-20 %). Better turbidity removal can be explained by different initial properties of raw water: initial turbidity of 3.3 NTU in Rizzo et al. against 1.8 NTU in this study. Indeed, Divakaran et al. [4] has shown, that the higher the initial turbidity is, the better is its removal.

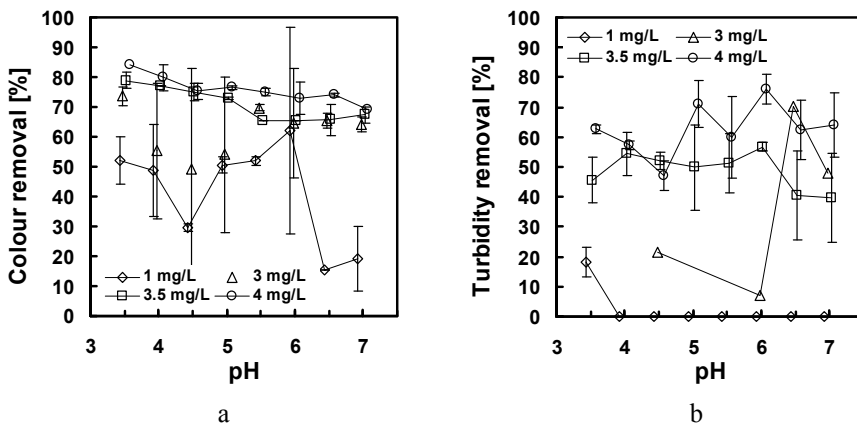


Fig. 1 Colour and turbidity removal after coagulation with four different chitosan dosages, at pH 3.5 to 7. Coagulation did not occur with 1 mg/L of the polymer (the removed part is due to filtration). The highest applied concentration of chitosan (4 mg/L) led to a removal close to 80 % of colour in the whole studied pH range. Maximum turbidity removal of 50 % was reached with the same polymer dosage at pH 6. Standard deviation was calculated from two repeated experiments.

Total and dissolved organic carbon (Fig. 2) are removed in around 20 % in the whole studied pH range, i. e. to a lesser extent compared to UVA<sub>254</sub>, colour and turbidity. The highest TOC removal (22 %) was reached at pH 5 with chitosan concentration 3.5 mg/L from the initial TOC concentration 7.4 mg/L, whereas DOC was removed the best at pH 4.5 (24 %) with the same polymer dosage (concentration decreased from 6.7 to 5.2 mg/L). The highest reported TOC removal by chitosan (40 % from the initial 5.5 mg/L) was given by Saltnes et al. [5], which can be explained by the subsequent direct filtration in clay aggregate filters which the author applied. Eikebrokk and Saltnes [3] reached 35 % of TOC removal from the initial 5 mg/L. This difference can be explained by a different degree of deacetylation of the applied polymer, as it is known that the higher the degree of deacetylation is the more deacetylated units are available to carry positive charge and ease the coagulation process. However, in comparison with "Chitoclear" [7], LMW chitosan from this study proved better TOC removal.

Therefore, optimal treatment conditions for Altenberg raw water by LMW chitosan were fixed as 3.5 mg/L of chitosan at pH 5. Under these conditions, no significant differences in the removal efficiency of the different parameters were observed at pH 3.5 to 7, and a compromise between the best TOC and DOC removal. This is in agreement with results reported by Saltnes et al. [5], who studied chitosan coagulation in the pH range 4.7-6.2. The only significant difference was seen in colour removal, where the

efficiency of 3.5 mg/L dropped down from 79 to 66 % between pH 3.5 and 5.5. Furthermore, Vogelsang et al. [10] reported the highest coagulation efficiency at pH 5 for UVA<sub>254</sub> and colour. The author showed in a pH range from 3 to 6, that the lower the pH, the lower is the optimal dosage of needed coagulant. Nevertheless, in drinking water treatment an acceptable removal of all parameters must be reached within a feasible pH range. Therefore, most of the presented studies were performed at pH 5 to 6.5 [3, 7].

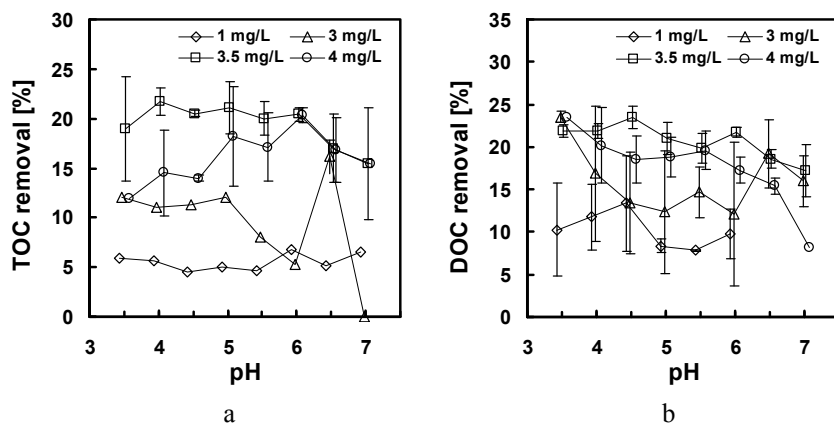


Fig. 2 TOC and DOC removal after coagulation with four different chitosan dosages at pH 3.5 to 7. TOC and DOC removal higher than 15 % observed at a coagulant dosage of 3.5 mg/L in the whole pH range (max of 22 % of TOC and 24 % of DOC and removal at pH 5 and 4.5, respectively). Standard deviation was calculated from two repeated experiments.

### 3.2. Evaluation of dissolved organic fractions removal

In order to evaluate the removal efficiency of various DOC fractions from water after coagulation with chitosan, LC-OCD analysis was performed. Figure 3 shows a chromatogram where signal responses of each of the five DOC fractions are plotted as a function of their retention times with concentrations given above the peaks.

In the considered natural water, HS constitute 59 % of DOC. After coagulation, the percentage of removal of each CDOD fraction was 60 % for biopolymers (BP), 17 % for humic substances (HS), 21 % for building blocks (BB), 26 % for LMW acids and 10 % for LMW neutrals. This indicates better removal efficiency of high molecular weight compounds, i. e. biopolymers and, to a lesser extent, humic substances. However, remaining concentrations of these fractions may represent a risk of DBPs formation after chlorination. To investigate this potential, chlorination experiments were performed.

### 3.3. Evaluation of coagulation efficiency with a combination of chitosan and ferric salt

Given the low total and dissolved OC removal after treatment with chitosan, compared to removal reached by the commonly used metal-base coagulants, further coagulation experiments were performed using different concentrations of both, chitosan and ferric salt coagulants. To begin with, Altenberg raw water with a fixed pH of 5 was treated with different chitosan concentrations (5, 7.5, 10 and 12 mg/L of chitosan). Preliminary results showed a slight improvement of DOC removal by adding 7.5 mg/L chitosan at mentioned pH.

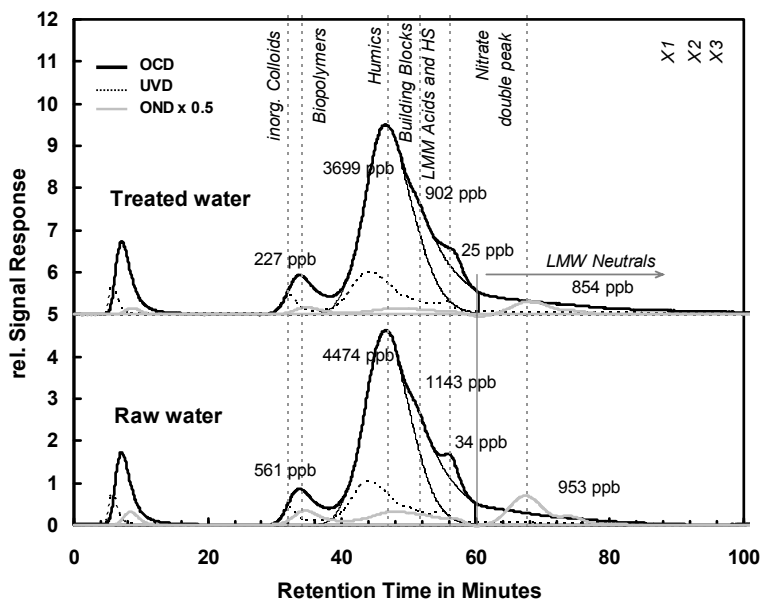


Fig. 3 Chromatographic DOC fractions removal after coagulation measured by LC-OCD. Concentration of each fraction is given above the corresponding peak.

However, the addition of 7.5 mg/L of chitosan significantly increased the water's TOC and DOC concentrations. Furthermore, the addition of a higher dosage of ferric salt (12 mg/L) considerably reduced the colour and turbidity removal. In order to avoid an increase of the TOC and DOC concentrations, the same procedure was performed by adding just 1 mg/L of chitosan. A removal of DOC by 31.6 % was seen by adding 1 mg/L of chitosan and 10 mg/L of ferric salt at pH 5 (Fig. 4).

To conclude, Altenberg raw water was treated at pH 5 with 10 mg/L of ferric salt and different chitosan concentrations (1, 2, 3 and 7.5 mg/L). As seen in Fig. 5, this assessment confirmed the best DOC and TOC percentage of removal reached with a combination of 1 mg/L chitosan and 10 mg/L ferric salt at pH 5.

### 3.4. Chlorination of water and THM formation potential

Chlorination experiments were conducted in order to evaluate the THM formation potential (THM FP) of water treated with chitosan and subsequently disinfected using chlorine ( $\text{Cl}_2$ ). Figure 6 shows a plot of chlorine demand (minimal required chlorine dosage) versus residual free chlorine after 30 min of incubation. The German drinking water regulation [11] requires maintaining the level of residual free chlorine after 30 min of reaction in a range from 0.1 to 0.3 mg/L. The zoomed filed of Fig. 6 demonstrates that this requirement is fulfilled when the applied chlorine dosage ranges from 1.2 till 2 mg/L. Within these concentrations, chlorination should provide both water free of microorganisms and the sum of THM concentrations detected in treated water < 0.05 mg/L [11].

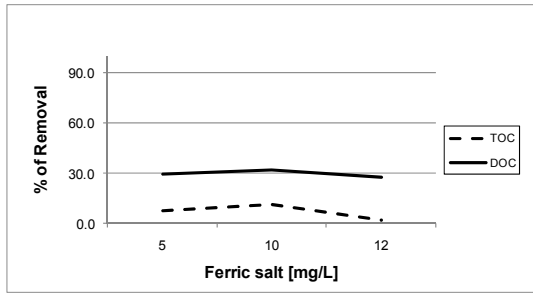


Fig. 4 Altenberg raw water DOC and TOC removal at pH 5 with 1 mg/L of chitosan and different ferric salt concentrations.

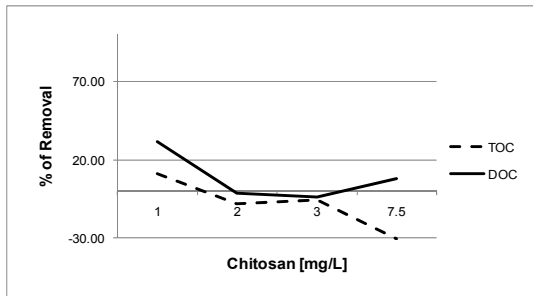


Fig 5 Altenber raw water DOC and TOC removal at pH 5 with 10 mg/L of ferric salt and different chitosan concentrations.

Figure 7a shows a chlorination curve where three compounds (total, bound and free) of residual chlorine are plotted versus the applied chlorine dosage. Free chlorine is depleted at dosages 1.7, 2 and 3 mg/L of  $\text{Cl}_2$  and at the highest dose (6 mg/L) becomes a predominant form. The depletion of free chlorine at lower dosages is caused by preferential formation of several combined (bound) chlorine residuals. As the DPD method cannot distinguish inorganic combined chlorine residuals from organic ones, the curve shows an analogy to breakpoint chlorination curve. Even though there is no significant ammonia nitrogen present in treated water, a drop of combined chlorine residuals appears. It is expected that organic nitrogen of chitosan molecules, whose fraction remains in treated water, is available to form organic chloramines and the disinfection efficiency can be subsequently

overestimated. At dosages 1.7 and 2 mg/L the bound chlorine concentration increases with addition of chlorine, as organic monochloramines are formed predominantly. At dosage 3 mg/L, a drop in bound chlorine residuals might be due to formation of organic di- and, to a lesser extent, trichloramines. The amount of formed bound chlorine species increased slightly after an increase of chlorine dosage (6 mg/L). Given that the experiments were performed in duplicate, the high error in Fig. 7a can be a result of a higher dilution coefficient with increasing chlorine dosage in the samples.

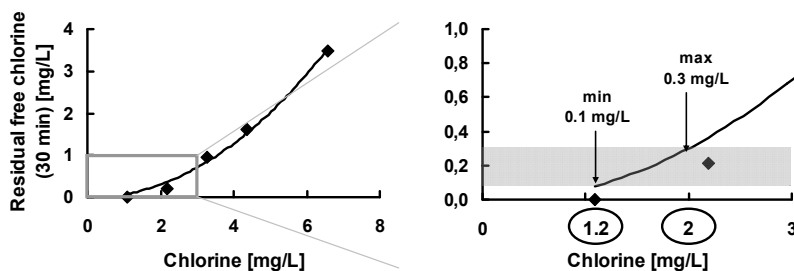


Fig. 6 Concentration of residual free chlorine measured in chlorinated samples after 30 min of reaction versus added chlorine dosage. The zoomed field in the right shows how the minimal and maximal chlorine dosages corresponding to concentration of residual free chlorine in a range from 0.1 to 0.3 mg/L were determined.

Concentrations of both applied and, as a consequence, residual chlorine have a major influence on THM formation. Fig. 7b demonstrates a common trend of THM formation in raw and treated water. In chlorinated raw water, THM concentration starts exceeding its maximum admissible level (0.5 mg/L, see [11]) already with a lower chlorine concentration (<1 mg/L). But at applied chlorine concentrations <2 mg/L (maximum allowed concentration for disinfection in Germany, see section 2.2) THM formation in chlorinated treated water complies with the German drinking water regulations. In other words, depletion of residual free chlorine at dosages 1.7 and 2 mg/L in chlorinated treated water stops THM formation. However, limited THM formation occurs. In particular, about 17 % of bound chlorine is in the form of THMs. In general, with the increasing chlorine dosage, more trihalogenated than mono- and dihalogenated species are formed [13]. Higher formation of THMs in this experiment is observed at dosages of 3 and 6 mg/L (about 75 % of bound chlorine forms THMs). Here, the amount of free chlorine is sufficient not only for oxidation, but also for formation of chlorinated by-products.

Nevertheless, at applied concentrations of  $\text{Cl}_2$  < 2 mg/L (maximum allowed concentration for disinfection in Germany, see section 2.2) formation of THMs in treated water is lower than 0.5 mg/L, which is below the limit set by national regulations [11]. The final THM FP corresponds to the total concentration of THM precursors and is defined as slowly reacting THM precursors. For the treated water used in this study, the final THMFP corresponded to 0.74, 0.72, 1.86 and 3.23 % (w/w) of DOC at dosages 1.7, 2, 3 and 6 mg/L of  $\text{Cl}_2$ , respectively.

From these results, it can be concluded that with addition of organic matter in water by introducing chitosan, the total THM concentration in chlorinated water treated by chitosan is to a certain extent lower than in chlorinated raw water which suggests chitosan as a suitable coagulant for drinking water treatment.

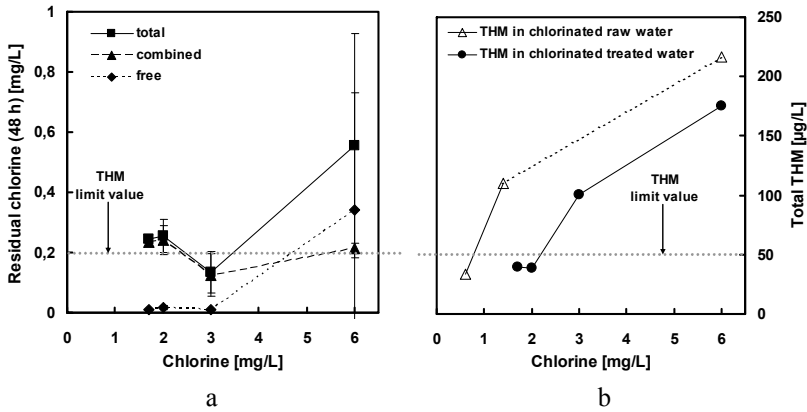


Fig. 7 Concentrations of residual chlorine (a) and THMs in raw and treated water after chlorination of water treated by chitosan (initial pH 5.5,  $T = 0.6$ ) measured after 48 h of incubation versus applied chlorine dosage. Standard deviation was calculated from two repeated experiments. Maximum THM limit value of 0.5 mg/L is shown with a horizontal dotted line on both graphs.

## 4. Conclusions

From this study, it can be concluded that:

- In order to provide optimal time for flocculation with chitosan, the slow stirring and sedimentation phases of the jar test must be prolonged to 30 and 60 min, respectively.
- By addition of just chitosan, optimal removal conditions for Altenberg raw water were found at pH 5 and chitosan concentration of 3.5 mg/L. The treatment efficiency remained relatively stable in a wide pH range (4-7) at all tested polymer dosages.
- Chitosan was found to be relatively inefficient in organic matter removal compared to traditional metal-based coagulants. Both DOC and TOC concentrations were reduced only by 20 % after treatment (reduced from 6.8 to 5.4 mg/L of DOC). According to the results given by the LC-OCD analysis, after coagulation with chitosan only 17% of the HS fraction was removed, compared to a 61 % for BP, 21 % for BB, 26 % for LMW acids and 10 % for LMW neutrals. Therefore, as HS represent the biggest fraction of CDOD in raw water, the main part of DBP's precursors still remained in treated water. Nevertheless, an acceptable DOC removal (31.6%) was reached when using a combination of 1 mg/L of chitosan and 10 mg/L of ferric salt at pH 5. Further LC-OCD analyses are necessary in order to evaluate the DOC fractions distribution in water treated with a combination of chitosan and ferric salt.
- According to the results of chlorination experiments, in a range of 0.1-0.3 mg/L of residual chlorine (after 30 min of reaction) THM concentrations were below the limit of German drinking water regulation (0.05 mg/L). These results suggest the possibility of using chitosan as a primary coagulant, being a safe method to obtain water with an acceptable amount of THMs produced after chlorination. Still, attention should be paid to the final DOC concentration in treated water, which may increase the bacterial regrowth potential in the distribution systems.

## References

- [1] Nikolaou, A.D., Kostopoulou, M.N. and Lekkas, T.D. Organic by-products of drinking water chlorination. *Global Nest: the Int. J.*, 1999, 1 (3) 143-156
- [2] Eikebrokk, B. Coagulation-direct filtration of soft, low alkalinity humic waters. *Wat. Sci. Tech.*, 1999, 40 (9) 55-62
- [3] Eikebrokk, B. and Saltnes, T. NOM removal from drinking water by chitosan coagulation and filtration through lightweight expanded clay aggregate filters. *Journal of Water Supply: Research and Technology*, 2002, 51 (6) 323-332
- [4] Divakaran, R., Pillai, V.N.S. Flocculation of kaolinite suspensions in water by chitosan. *Water Res.*, 2001, 35 (16) 3904-3908
- [5] Saltnes, T., Eikebrokk, B. and Ødegaard, H. Coagulation optimisation for NOM removal by direct filtration in clay aggregate filters. *Journal of water supply: Research and Technology*, 2002, 51 (2) 125-134
- [6] Roussy, J., Van Vooren, M. and Guibal, E. Influence of chitosan characteristics on coagulation and flocculation of organic suspensions. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 98 (5) 2070-2079
- [7] Rizzo, L., Gennaro, A., Gallo, M. and Belgiorno, V. Coagulation/chlorination of surface water: A comparison between chitosan and metal salts. *Separation and Purification Technology*, 2008, 62, 79-85
- [8] Vogelsang C. Chitosan in drinking water treatment. *Abstract and poster presentation at 2<sup>nd</sup> WeKnow Conference. Bratislava, Slovak Republic, 13-15 June 2005*
- [9] Özacar, M. and Sengil, A. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 229, 85-96
- [10] Vogelsang C., Andersen D.O., Hey A., Håkonsen T., Jantsch T.G., Müller E.D., Pedersen M.A. and Vårum K.M. Removal of humic substances by chitosan. *Water Sci. Technol.*, 2004, 4(5-6) 121-129
- [11] Trinkwasserverordnung 2001 – TrinkwV 2001: Regulation on the quality of water intended for human consumption. *Bundesgesetzblatt I*, S. 959, 21.05.2001
- [12] Renault, F., Sancey, F.B., Badot, P.-M. and Crini, G. Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach. *European Polymer Journal*, 2009, 45, 1337-1348
- [13] Singer, P.C. Control of disinfection by-products in drinking water. *Journal of Environmental Engineering*, 1994, 120 (4) 727-744

*Acknowledgements:* Marcela Krenkova thanks for a scholarship from Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) which made this research at TU Dresden possible.

