

Marek Mielczarek, Tomasz Winnicki

Nowoczesne techniki interwencyjnego oczyszczania wód

W latach dziewięćdziesiątych odpowiedzialność technologów wody powinna być szczególnie wysoka. Muszą oni gwarantować wysoką jakość wody pomimo silnego skażenia środowiska. Z jednej strony – źródła wody są coraz bardziej zanieczyszczone, z drugiej – wzrastają wymagania co do jej jakości. To, co oferuje tradycyjna technologia oczyszczania wody, okazuje się coraz częściej niewystarczające dla sprostania wymogom jakościowym. W tej sytuacji należy stosować takie technologie, które umożliwiłyby, przy dużej niestabilności parametrów wód (zwłaszcza powierzchniowych), wysoką efektywność oczyszczania.

Przyjmuje się, że około 40 % substancji organicznych w wodach powierzchniowych określanych wartością OWO ma masę cząsteczkową większą od 5.000 daltonów, zaś 30 % masę mniejszą od 1.500 daltonów. Stąd też do usuwania tych zanieczyszczeń zalecany jest wybór technik oczyszczania spoza obszaru operacji klasycznych. Są to techniki przeważnie natury fizykochemicznej, rzadziej biotechnologicznej. Wśród nich najdynamiczniej rozwijają się separacyjne techniki membranowe, które poza technologią wody i ścieków znalazły liczne atrakcyjne zastosowania, z których poważna część ma znaczenie strategiczne dla rozwoju techniki w ogóle.

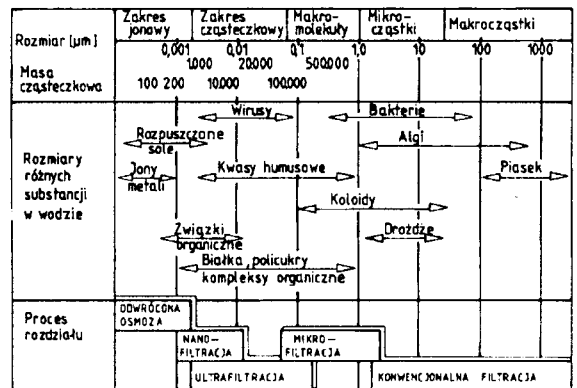
Techniki membranowe, oferując ekonomiczny i bezpieczny dla środowiska sposób prowadzenia wielu procesów jednostkowych, wpłynęły istotnie na zmianę wielu technologii. Sytuacja ta sprzyja szybkiemu rozwojowi technologii membranowych poprzez różnicowanie sił napędowych procesu, preparatykę materiału membranowego, jak też postęp w konstrukcji urządzeń.

Do innej kategorii operacji, wykorzystywanych w procesach oczyszczania, zaliczyć można techniki lityczne, fizykochemiczne i biochemiczne. Przemysłowe zastosowanie znajdują procesy rozkładu zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych w wyniku intensywnego fotochemicznego utleniania, biodegradacji czy też hydrolizy enzymatycznej. Generalną zaletą tych wszystkich procesów, oprócz ich wysokiej efektywności, jest niestosowanie dodatkowych substancji chemicznych (utleniaczy, koagulantów, flokulantów, pomocy filtracyjnych itp.) Hybrydowe połączenie technik membranowych, litycznych, biotechnologicznych – może dać w praktyce nieograniczone, bezpieczne ekologicznie (human friendly technology) możliwości gwarantowania wodzie pitnej oraz przemysłowej odpowiednio wysokich walorów jakościowych.

Separacja membranowa

Ciśnieniowe procesy membranowe stanowią dziś największy potencjał przemysłowy wśród zastosowań operacji membrano-

wych, choć historycznie znacznie wcześniej do techniki weszły procesy elektromembranowe. Zdecydowała o tym znacznie mniejsza złożoność materiału membranowego, większa łatwość operowania ciśnieniem niż prądem jako siłą napędową, a przede wszystkim niższy koszt wypadkowy procesów ciśnieniowych, tak inwestycyjny, jak też eksploatacyjny. Klasyfikację ciśnieniowych procesów membranowych przyjęto przeprowadzać umownie w oparciu o masę molową i rozmiar rozdzielanych cząstek. Na rysunku 1 zestawiono dodatkowo procesy separacyjne z rodzajami usuwanych z wody substancji.



Rys. 1. Klasyfikacja ciśnieniowych procesów membranowych

Odwrócona osmoza (RO) zwana jest też czasem w nieprofesjonalnych tłumaczeniach odwrótną osmozą. Zachodzi tu rozdział na poziomie wielkości cząstek, stąd odwróconą osmozę zalicza się do tzw. sit molekularnych. Mniejsze cząsteczki wody przechodzą przez pory membrany, a większe cząsteczki soli są zatrzymywane przez membranę. Nanofiltracja (NF) zwana jest również niskociśnieniową odwróconą osmozą. Jej selektywność jest przesunięta w kierunku wyższych mas cząsteczkowych, tzn. większych substancji mineralnych oraz związków organicznych. Stosowane ciśnienia robocze w tym procesie nie przekraczają z reguły 700 kPa. Ultrafiltracja (UF) i mikrofiltracja (MF) należą, tak jak odwrócona osmoza i nanofiltracja, do technik rozdzielenia sitowego, ale realizowane są na wyższym poziomie rozmiarów rozdzielanych składników. Selektywność procesu UF częściowo pokrywa się z selektywnością procesu NF. Zasadniczą różnicą w stosunku do RO jest brak efektu ciśnienia osmotycznego, redukującego siłę napędową procesu. Ten korzystny element pozwala na stosowanie w ultrafiltracji i mikrofiltracji znacznie niższych ciśnień roboczych (50+ 500 kPa).

Porównując membranowe techniki ciśnieniowe należy jeszcze zwrócić uwagę na wewnętrzną budowę membran. Ich selektywność zależy od precyzji preparacji i osiągnięcia optymalnej poro-

watości dla danego zakresu separacji. Trudność tego zadania rośnie od MF poprzez UF do RO. W tym samym kierunku rosną opory filtracji (niezależnie od ciśnienia osmotycznego), a więc ciśnienia robocze i związane z nimi nakłady energetyczne. Maleje zaś, co jest oczywiste, prędkość filtracji i wydajność liczona na powierzchnię użytkową membrany.

Mikrofiltrację, ultrafiltrację, nanofiltrację i odwróconą osmozę, jako osobne procesy, można między sobą łączyć, uzyskując efekt rozdzielania roztworu na strumieniu o różnym stopniu dyspersji. Proces separacji membranowej realizowany jest w module membranowym, który jest najmniejszą integralną częścią instalacji. W instalacjach membranowych nie występuje zasadniczo problem przenoszenia skali, ponieważ wydajność instalacji zależy wprost od ilości modułów wchodzących w jej skład. W instalacjach budowanych z modułów są one montowane równolegle, celem zwielokrotnienia wydajności jednostkowej oraz szeregowo, w celu pogłębienia efektu oczyszczania.

Procesy elektromembranowe opierają się na zupełnie innych właściwościach rozdzielanych cząstek, muszą zatem korzystać z zupełnie odmiennych cech materiału membranowego, niż opisane w procesach ciśnieniowych. Cząstki jonowe różnych znaków bardzo często nie różnią się wielkością, więc nie mogą być rozdzielone według mechanizmu sitowego. Aby membrana selektywnie rozróżniała ładunek jonów, sama musi być wyposażona w jonowe fragmenty budowy, tzw. grupy jonocenne, przeważnie identyczne z grupami jonocennymi znanych powszechnie wymienniczy jonowych.

Tego typu membrany, zwane jonoselektywnymi (permaselektywnymi), zostały spreparowane i dzięki nim możliwa stała się m.in. elektrodializa. Transport jonów w tym procesie napędzany jest różnicą potencjałów w polu prądu stałego, panującą pomiędzy katodą a anodą, umieszczonymi w skrajnych przedziałach pakietu membran składającego się z dziesiątków lub setek par membran obu znaków, tworzących przedziały elektrodializera. Elektrodializa stosowana jest głównie do odsalania i neutralizacji roztworów.

Intensywne fotochemiczne utlenianie

Metoda ta należy do najnowszych technik predysponowanych, ze względu na swoje walory, do bardzo szerokiego stosowania w technologiach uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. Jest to proces typowo bezodpadowy i nie wymagający wprowadzania do układu substancji chemicznych, które mogą spowodować dodatkową mineralizację oczyszczanego medium oraz stwarzać niebezpieczeństwo formowania się toksycznych substancji.

Proces utleniania promieniowaniem UV występuje naturalnie w środowisku. Słońce jest emitorem szerokiego zakresu promieniowania elektromagnetycznego, zawierającego również ultrafioletowe światło (UV-C), które normalnie jest blokowane przez warstwę ozonową atmosfery. Właśnie ten zakres promieniowania (UV-C od 200 do 280 nm) jest silnie reaktywny w stosunku do wielu zanieczyszczeń organicznych, pojawiających się w wodach powierzchniowych i gruntowych. Ekspozycja oczyszczanego medium na promieniowanie UV powoduje destrukcję związków organicznych bezpośrednio – poprzez przerwanie ich wiązań cząsteczkowych (fotoliza) i/lub pośrednio – poprzez formowanie w środowisku wodnym silnego utleniacza – rodnika hydroksylowego. Ten ostatni proces bywa często intensyfikowany dozowaniem nadtlenku wodoru lub ozonu. Względny potencjał oksydacyjny rodnika hydroksylowego jest przeszło dwukrotnie

wyższy od chloru i znacznie wyższy od innych stosowanych utleniaczy (tab.1).

Tabela 1. Względny potencjał oksydacyjny

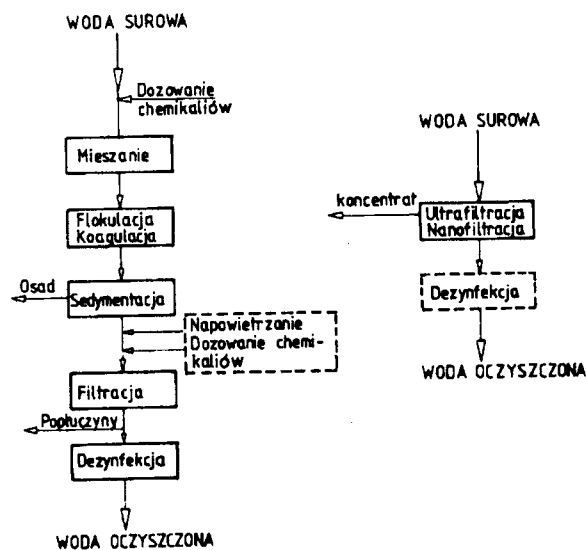
Utleniacz	Potencjał oksydacyjny
Fluor	2,32
Rodnik hydroksylowy	2,06
Ozon	1,52
Nadtlenek wodoru	1,31
Nadmanganian potasu	1,24
Chlor	1,00

W większości przypadków produktami reakcji fotolizy i utleniania są dwutlenek węgla i woda. Stopień przereagowania oczywiście zależy od absorpcji promieniowania UV przez związek organiczny oraz od dawki H_2O_2 lub O_3 . Technika ta pozwala również na degradację niektórych związków nieorganicznych, m.in. azotanów i azotynów. Mechanizm fotolizy (rozkład w komórce bakterii tyminy do dimerów, blokujących rekombinację DNA) jest ostatnio wykorzystywany do dezynfekcji wody [1].

Zastosowanie nowoczesnych technik w uzdatnianiu wody

Obecnie stosowanie separacji membranowej do produkcji wody ze źródeł powierzchniowych staje się często koniecznością, choć ma jeszcze wielu oponentów. Praktycznie nie ma alternatywy, gdy stężenie substancji organicznych (OWO) w wodzie jest bardzo wysokie. W tej sytuacji również inne wskaźniki, takie jak barwa, mętność, utlenialność oraz potencjał tworzenia THM-ów (PTTHM) osiągają ponadnormatywne wartości, bardzo trudne do obniżenia w klasycznych technologiach.

W układzie klasycznym oczyszczanie takich wód wymaga bardzo rozbudowanej technologii: stosowania dużych dawek koagulantów, flokulantów, utleniaczy, wielostopniowej filtracji na złożach katalitycznych i sorpcyjnych [2]. Rozwiązaniem tych problemów technologicznych może być separacja membranowa, która staje się konkurencyjna nie tylko pod względem procesowym, jakości uzyskiwanego produktu, ale również ekonomicznym, czyniąc proces uzdatniania wody praktycznie jednostopniowym (rys. 2).



Rys.2. Porównanie klasycznego układu uzdatniania wody z układem membranowym

Problemem jest tylko optymalny dobór typu membrany i modułu membranowego, co należy rozstrzygnąć na podstawie analizy fizyczno-chemicznej ujmowanej wody. Gdy głównym zanieczyszczeniem wody będzie mętność, może się okazać wystarczający proces mikrofiltracji; w pozostałych przypadkach zalecana jest ultrafiltracja bądź nanofiltracja. Zastosowanie odwróconej osmozy ogranicza się do wód silnie zmineralizowanych i o bardzo wysokim stężeniu związków organicznych (OWO).

Tabela 2. Efekty oczyszczania wody w procesach MF i UF

Parametr	OWO gC/m ³	Absorbancja w UV 254 nm	Mętność NTU
Woda surowa	6,14	1,621	4,90
<i>Permeat</i>			
Nuclepore (0,45 µm)	5,04	1,086	0,48
Millipore (0,22 µm)	4,52	0,922	0,12
XM-100 (100.000 D)	3,53	0,710	0,05
YM-100 (100.000 D)	3,55	0,821	0,05
PM-30 (30.000 D)	3,24	0,730	0,05
YM-5 (5.000 D)	3,60	0,725	0,05

W tabeli 2 przedstawiono porównanie efektów oczyszczania wody jeziornej na membranach mikrofiltracyjnych (Nuclepore-0,45 µm, Millipore-0,22 µm) i ultrafiltracyjnych (Amicon: XM – hydrofobowy kopolimer akrylowy, PM – hydrofobowy polisulfon, YM – regenerowana celuloza) [3]. Z danych tych wynika, iż następuje praktycznie całkowite sklarowanie wody, znaczne usunięcie substancji organicznych (ponad 40 %) i zmniejszenie potencjału tworzenia THM-ów (ok. 60 % obniżenia absorbancji). Dodatkową zaletą jest czystość mikrobiologiczna produktu.

Tabela 3. Efekty oczyszczania wody na modułach membranowych

Parametr	Barwa gPt/m ³	OWO gC/m ³	Subst. rozp. g/m ³	Mętność NTU	Obniżenie PTTHM %
Woda surowa	94	29,0	255	0,45	–
<i>Permeat</i>					
G-10 (2.500 D)	5	2,6	178	0,20	87
G-20 (3.500 D)	23	10,0	229	0,26	70
G-50 (15.000 D)	16	8,4	206	0,23	88

W tabeli 3 podano wyniki usuwania zanieczyszczeń przy zastosowaniu komercyjnie dostępnych spiralnych modułów membranowych [4]. W warunkach testu poziom PTTHM zmieniał się od 1.900 do 6.200. Praktycznie przy pomocy tej techniki istnieje możliwość obniżenia OWO o 93 %, zawartości koloidów o powyżej 99 % (w tym żelaza i krzemionki) oraz osiągnięcia mętności poniżej 0,2 NTU. Bardzo dobre efekty oczyszczania wody (praktycznie całkowite usunięcie jonów glinu i żelaza oraz bakterii) uzyskuje się w instalacji do UF pracującej w stacji uzdatniania wody w Amoncourt (Francja) o wydajności 10 m³/h [5]. Poza tym stwierdzono średnio 38 % obniżenia OWO i 48 % PTTHM. Podobne wyniki osiąga się na stacji w Douchy o wydajności 50 m³/h [6]. Koszty eksploatacyjne takiej instalacji są na poziomie 1,6 kWh/m³ uzdatnionej wody; obsługa wymaga około 100 roboczogodzin rocznie, a średnie zużycie środka regenerującego wynosi 70 g/m² membrany, przy częstotliwości regeneracji raz na 200+600 m³ wyprodukowanej wody z 1 m² membrany.

Bardzo dobre efekty uzyskuje się poprzez skojarzenie procesu membranowego z sorpcją na pylistym węglu aktywnym, podawanym bezpośrednio do strumienia uzdatnianej wody [7]. Przy dawce węgla 15 g/m³ uzyskano prawie 10-krotne obniżenie zawartości trichlorofenolu (c₀=450 mg/m³), zaś przy dawce 100

g/m³ następowało ponad 3-krotne zmniejszenie poziomu OWO (c₀=2,8 g/m³).

Szczególnie interwencyjny charakter ma technika fotochemicznego utleniania, stosowana do degradacji toksycznych związków, które mogą pojawiać się w źródłach wody. Metoda fotolizy, wspomagana intensywnym utlenianiem, ma szeroki zakres zastosowań:

- chlorowane węglowodory, jak tetra- i trichloroetylen są mineralizowane do dwutlenku węgla i chlorków; proces ten może być monitorowany przez detekcję rozpuszczalników organicznych i poziomu TOX,

- wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są mineralizowane do CO₂,

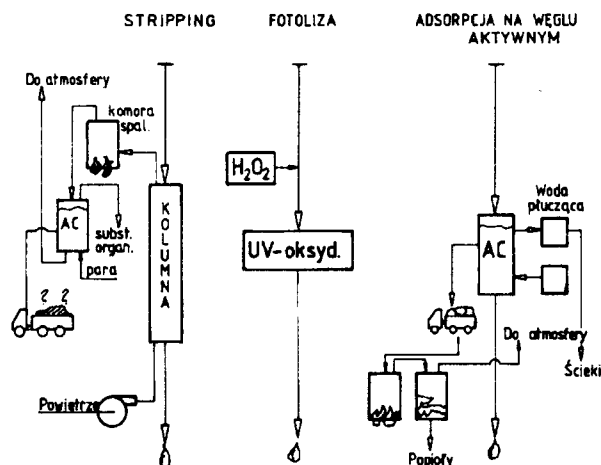
- wolne cyjanki są transformowane do cyjanianów; transformacja może być prowadzona do elementarnego azotu,

- kompleksy cyjanokowe przekształcane są do wolnych cyjanoków, które następnie utleniane zostają do azotu,

- ChZT można obniżać kojarząc proces UV z utlenianiem przy pomocy H₂O₂ lub ozonu,

- barwa, która świadczy o dużej zawartości związków organicznych, jest również bardzo łatwo usuwana.

Głównym walorem tej metody jest jej bezodpadowy charakter, czym konkuruje z alternatywnymi technologiami, takimi jak adsorpcja na węglu aktywnym i stripping (rys.3).



Rys.3. Porównanie różnych metod usuwania związków organicznych z wody

Podsumowanie

Sprawne wydzielenie szkodliwych składników zawartych w ujmowanych wodach jest warunkiem zagwarantowania wodzie uzdatnionej odpowiednich parametrów jakościowych. Realizacja tego przedsięwzięcia możliwa jest poprzez zastosowanie w technologiach uzdatniania wody procesów separacji membranowej i fotolizy z intensywnym utlenianiem. Jednym z największych walorów tych technik jest zagwarantowanie praktycznie stałych parametrów produktu przy zmieniających się parametrach wody surowej, co jest szczególnie ważne przy ujmowaniu wód powierzchniowych.

Prezentowane techniki usuwania szkodliwych substancji organicznych i nieorganicznych charakteryzują się zwartością zabudowy. Pozwala to na montowanie instalacji w ramach standardowych kontenerów (do wydajności 300 m³/h), a co za

tym idzie, na ich łatwe przemieszczanie. Tym samym istnieje możliwość uzupełnienia istniejących instalacji, a nie gwarantujących już dzisiaj wymaganej jakości wody pitnej, o układy separacji membranowej lub operacji fotolizy. W tym zakresie podejmowana jest współpraca z największym w kraju producentem automatycznych kontenerowych stacji uzdatniania wody – NCE SA we Wrocławiu.

Przedstawiony wybór operacji celowo ograniczono do technik, które można nazwać dyspozycyjnymi, a więc proponujących komercyjne standardy modułów membranowych lub całych instalacji, mających również w Polsce zaplecze projektowe i konsultingowe oraz możliwości wytwórcze. W artykule pominięto celowo techniki biodegradacyjne, które aczkolwiek są bardzo obiecujące i stosowane mogą być w konkretnych przypadkach, to wymagają stosunkowo dużych objętości zbiorników i nie kwalifikują się do obszaru technik interwencyjnych. Mając do dyspozycji nowe środki techniczne, do których nie tylko w naszym kraju zaliczają się m.in. separacyjne procesy membranowe, należy z nowej perspektywy spojrzeć na gospodarkę wodno-ściekową i podjąć analizę ekonomiczną tego, co dotąd wydawało się nieopłacalne. Będą temu sprzyjały stale rosnące wymagania normatywne i kary za naruszanie norm środowiskowych.

LITERATURA

1. H. MARTINY et.al.: Use of UV-irradiation for the disinfection of water. Zbl. Bakt. Hyg., B 185, 1988, pp. 350-370.
2. S. PEDERSEN et.al.: performance of a "Loose-RO" membrane for the removal organic compounds from fresh surface water. Proc. AWWA Membrane Processes Conference, Orlando 1991, pp. 603-611.
3. J. M. LAINE et.al.: Effects ultrafiltration membrane composition. Journal AWWA, 1989, No. 11, pp. 61-67.
4. Application Bulletin – G-Series 111: Color-THM Potential Reduction in natural Waters by G-Series Ultrafiltration Elements. Desalination Systems Inc., Escondido 1989.
5. C. CABASSUD et.al.: Ultrafiltration as a non polluting alternative to traditional clarification in water treatment. Proc. Symp. CEE, Bruxelles 1989, pp. 200-213.
6. J. L. BERSILLON et.al.: Ultrafiltration in drinking water treatment long term estimation of operating conditions and water quality for 3 water production plants. Proc. AWWA Membrane Processes Conference, Orlando 1991, pp. 359-370.
7. S. S. ADHAM et.al.: Ultrafiltration of groundwater with powdered activated carbon pretreatment for organic removal. Proc. AWWA Membrane Processes Conference, Orlando 1991, pp. 545-561.

INTERVENING TREATMENT OF CONTAMINATED WATERS

The ever increasing shortage of water for municipal supply and industrial needs is additionally raised by the infiltration of mineral and organic species into groundwater resources. Particular nuisance comes from heavy-metal or petrochemical contamination which makes any water resources unsuitable for drinking purposes or household needs. Another serious nuisance is the infiltration of saline waters produced in the course of mining operations. As a result, contaminated water streams cannot be

used for municipal supply until after application of special reuse technologies. The objective of this paper was to discuss the range of the problem, the most frequent contamination sources, as well as appropriate remedial measures comprising membrane separation or photochemical oxidation processes. A treatment technology for this type of water was proposed.