

Małgorzata Kabsch-Korbutowicz, Katarzyna Majewska-Nowak

Usuwanie mikrozanieczyszczeń organicznych z wody w procesie ultrafiltracji

Rosnące uprzemysłowienie powoduje, iż do środowiska przedostaje się coraz więcej mikrozanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych. Chemiczne substancje organiczne zanieczyszczające wody powierzchniowe i podziemne dostają się do nich wraz:

- ze ściekami bytowo-gospodarczymi i przemysłowymi,
- ze spływami powierzchniowymi z obszarów użytkowanych rolniczo,
- z wodami opadowymi.

Zanieczyszczenia organiczne, będące mieszaniną substancji rozpuszczonych i nierozpuszczonych, ulegają częściowo rozkładowi biochemicznemu pod wpływem mikroorganizmów i czynników środowiskowych, zaś ich część, jako substancje nierozkładalne, pozostaje w środowisku. Większość tych substancji 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.

Do mikrozanieczyszczeń organicznych występujących w wodach naturalnych należą głównie wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy, substancje powierzchniowo czynne, chlorowane związki organiczne, estry, alkohole, glikole, aminy alifatyczne i aromatyczne oraz fenole [1,2].

Stwierdzono też, że obecność w wodzie substancji humusowych może powodować zmianę właściwości chemicznych mikrozanieczyszczeń wody oraz przyczyniać 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 [3]. Substancje humusowe mogą m.in. zwiększać rozpuszczalność w wodzie związków niepolarnych, powodować hydrolizę niektórych pestycydów, fotosensybilizować degradację substancji organicznych oraz ograniczać bioprzyswajalność WWA przez organizmy wodne [4]. Szybkość degradacji chemicznej, fotolizy, przechodzenie w stan lotny lub do osadów oraz pobieranie ich przez organizmy żywe w istotny sposób zależy od tego, czy mikrozanieczyszczenia organiczne występują w stanie wolnym, czy też są zasorbowane na innych substancjach.

Większość mikrozanieczyszczeń organicznych jest słabo usuwalna w konwencjonalnych procesach oczyszczania wody lub wymaga, w celu ich usunięcia, stosowania bardzo rozbudowanych układów technologicznych.

W związku z tym coraz większym zainteresowaniem cieszą się ciśnieniowe procesy membranowe, które pozwalają rozwiązać następujące zadania [5]:

- mikrofiltracja: klarowanie wody,
- ultrafiltracja: klarowanie wody i dezynfekcja,
- nanofiltracja: usuwanie koloidów, małocząsteczkowych związków organicznych oraz jonów dwuwartościowych (zmiękczenie),
- odwrócona osmoza: odsalanie wody i usuwanie małocząsteczkowych związków organicznych.

Techniki membranowe mogą pomóc w rozwiązaniu problemów występujących w konwencjonalnych technikach uzdatniania wody, gdyż:

- pozwalają na usunięcie szerokiej gamy zanieczyszczeń,
- proces oczyszczania wody prowadzony jest bez dodatku innych reagentów, których część pozostając w wodzie powoduje jej wtórne zanieczyszczenie,
- jakość uzdatnionej wody nie zależy od jakości wody surowej,
- strumień odpadowy (retentat) zawiera jedynie naturalne zanieczyszczenia usunięte z wody, a zatem jego zagospodarowanie nie nastęrcza większych kłopotów.

Celem niniejszej pracy było określenie możliwości usuwania z wody wybranych zanieczyszczeń organicznych w procesie ultrafiltracji z użyciem membran z modyfikowanego polisulfonu. Badania zmierzały do oceny wpływu właściwości membrany, stężenia substancji organicznych oraz obecności substancji humusowych na efektywność separacji oraz intensywność blokowania membran.

Część doświadczalna

Materiały i aparatura

Do badań użyto membrany ultrafiltracyjne z sulfonowanego polisulfonu (SPSF), wytworzone w Instytucie Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej. Membrany formowano metodą inwersji fazowej:

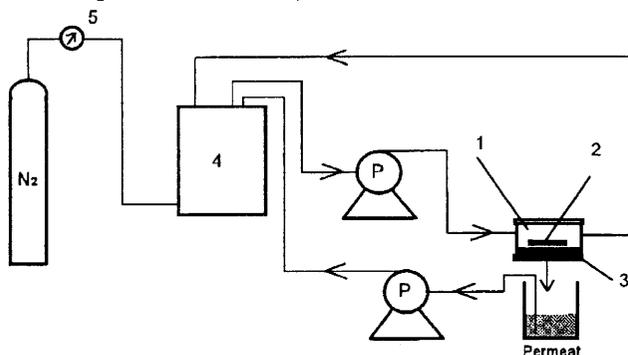
- bezpośrednio z 20% roztworu SPSF w DMF (membrany SPS 20),
- przez współwylewanie 20% roztworu, będącego mieszaniną roztworu PSF i SPSF w stosunku 1:1 (membrany SPSB/50).

Szczegółową charakterystykę membran wytwarzanych z modyfikowanego polisulfonu oraz ich właściwości separacyjne i transportowe w stosunku do roztworów substancji humusowych przedstawiono w pracy [6] oraz w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka membran

Symbol membrany	Porowatość %	Pojemność jonowymienna mmol/g	Średni promień porów skórki membrany nm
SPS 20	85	0,96	14
SPSB/50	82	0,52	13

Badania określające właściwości separacyjne i transportowe membran prowadzono z wykorzystaniem instalacji, której schemat przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat instalacji do testowania membran (1 – moduł UF, 2 – mieszadło, 3 – membrana, 4 – zbiornik ciśnieniowy, 5 – manostat)

Średnica testowanej membrany wynosiła 50 mm. Całkowita pojemność komory filtracyjnej wynosiła 1 dm³. W celu utrzymania stałego stężenia substancji w roztworze zasilającym stosowano recyrkulację permeatu do komory.

Roztwory i analityka

W badaniach wykorzystano modelowe roztwory przygotowane na wodzie destylowanej, do której dodano odpowiednio fenol (POCH), antracen (Supelco), atrazynę (Aldrich) oraz kwasy humusowe (Aldrich).

Stężenie fenolu w próbkach oznaczono metodą kolorymetryczną z 4-aminoantypiryną (PN-72/C-04602), mierząc absorbancję odpowiadającą długości fali 500 nm. Stężenie antracenu oznaczono chromatograficznie. Antracen ekstrahowano cykloheksanem, następnie rozpuszczalnik oddestylowano i próbkę wysuszone. Tak przygotowaną próbkę rozpuszczono w metanolu i następnie oznaczono zawartość antracenu przy wykorzystaniu chromatografii cieczowej (HPLC z pompą HPP 5001), mierząc intensywność sygnału przy długości fali 254 nm. Sprawność procesu ekstrakcji wynosiła około 57%.

Stężenie obecnego w roztworze herbicydu – atrazyny – oznaczono wykorzystując metodę ekstrakcji ciecz-ciało stałe (*solid-phase extraction* – SPE) przy zastosowaniu kolumnienek z fazą stałą SOPHEX i wypełnieniem c₁₈ (DHN). Kolumnienki przed użyciem były przepłukane porcjami metanolu (cz.d.a.) oraz wodą redestylowaną. Następnie 0,5 dm³ analizowanej próbki przepuszczono przez kolumnienkę, stosując natężenie przepływu 8+10 cm³/min, wymuszone podciśnieniem 0,08 MPa. Następnie kolumnienki suszono przez 30 min strumieniem powietrza. Zasorbowane substancje były eluowane 1 cm³ metanolu (cz.d.a.).

Stężenie atrazyny określono przy użyciu chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem masowym (GCMS QP2000, Shimadzu) z kolumną kapilarną PTE5 (Supelco) o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,25 mm. Objętość próbki wstrzykiwanej do komory iniekcyjnej o temperaturze 150 °C wynosiła 1 μl.

Analizę prowadzono metodą *splitless* w następującym programie temperaturowym: 35°/2'/25°/1'/205°/10°/250°/2'. Ze względu na to, iż pikiem bazowym atrazyny był pik o m/z=200, zatem przyjęto, iż miarą stężenia herbicydu jest pole powierzchni piku chromatograficznego dla m/z=200.

Korektę pH roztworów wykonano dawkując 0,1 n HCl lub 0,1 n NaOH.

Określenie właściwości separacyjnych membran

Właściwości separacyjne membran określono mierząc stężenie mikrozanieczyszczeń organicznych w permeacie. Proces ultrafiltracji prowadzono przy ciśnieniu 0,05 MPa przez 2 godziny. Po tym czasie mierzono strumień objętościowy permeatu oraz pobierano próbki, w których oznaczono stężenie substancji organicznych.

Właściwości separacyjne membran analizowano poprzez wyznaczenie współczynnika retencji, obliczonego z zależności:

$$R = (c_o - c_p)/c_o \quad (1)$$

gdzie:

R – współczynnik retencji, %

c_o – stężenie substancji w roztworze zasilającym, g/m³

c_p – stężenie substancji w permeacie, g/m³

Podatności membran na blokowanie określono poprzez wyznaczenie względnej przepuszczalności membran:

$$\alpha = J_{nr}/J \quad (2)$$

gdzie:

α – względna przepuszczalność membran

J_{nr} – strumień objętościowy permeatu, m³/m²d

J – strumień objętościowy wody dla nowej membrany, m³/m²d

Strumień objętościowy permeatu wyznaczono ze wzoru:

$$J = V/tA \quad (3)$$

gdzie:

J – strumień objętościowy permeatu, m³/m²d

V – objętość próbki permeatu, m³, zebrana w czasie t, d

A – czynna powierzchnia membrany, m²

Wyniki badań

Usuwanie fenolu

Badania mające na celu określenie skuteczności usuwania fenolu w procesie ultrafiltracji, z zastosowaniem membran wytwarzanych z SPSF, przeprowadzono dla roztworów zawierających fenol w ilościach: 0,05, 0,1 i 0,5 g/m³. Uzyskane wartości współczynnika retencji fenolu (R_f) i względnej przepuszczalności testowanych membran przedstawiono w tabeli 2.

Zaobserwowano, że stopień usuwania fenolu dla obu typów testowanych membran był niewielki. Stwierdzono, że wzrost stężenia fenolu w nadawie powodował, w badanym zakresie

Tabela 2. Właściwości separacyjne oraz podatność na blokowanie membran w stosunku do roztworów zawierających fenol (pH=7)

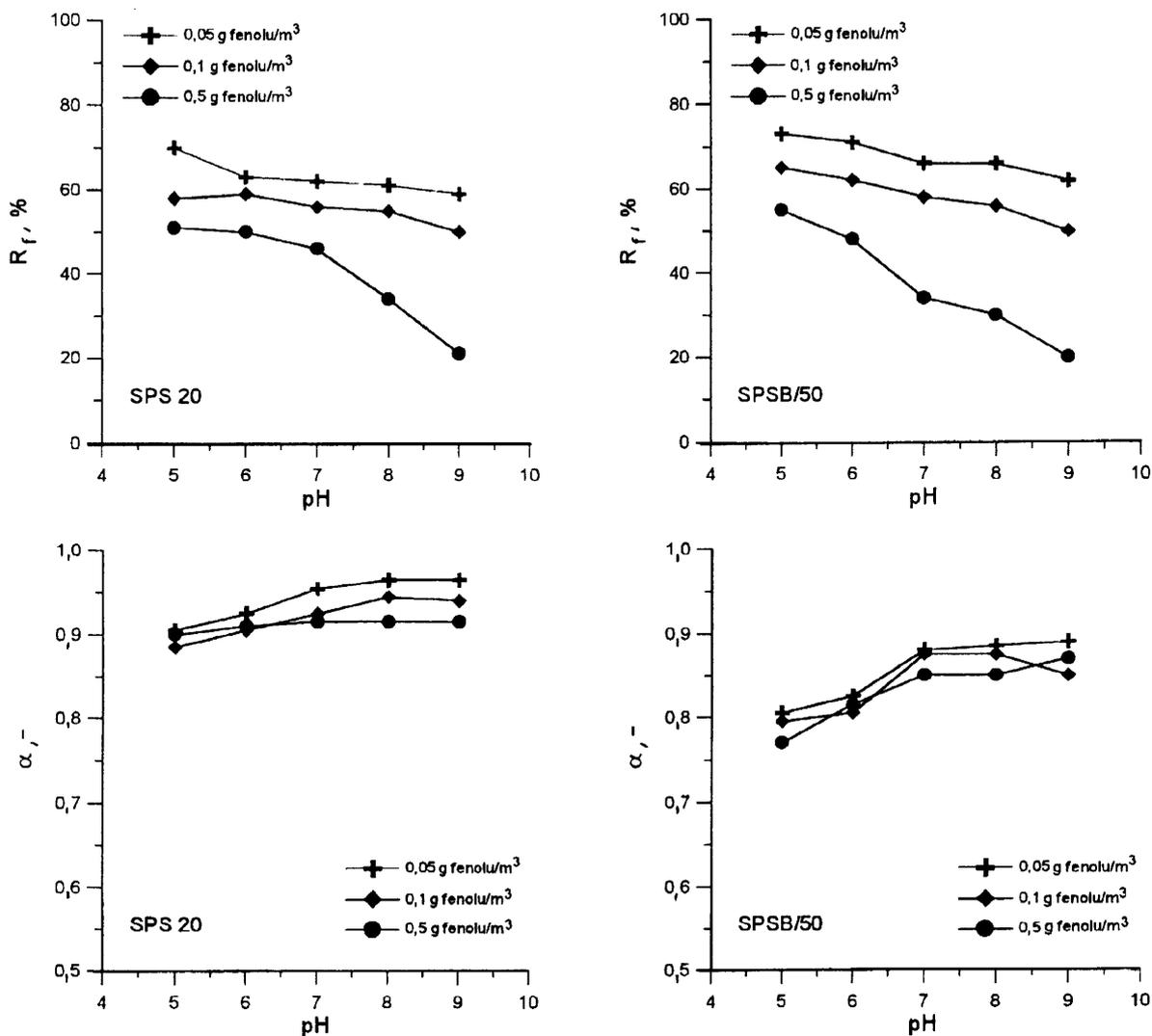
Stężenie fenolu g/m ³	SPS 20		SPSB/50	
	R _f , %	α	R _f , %	α
0,05	4,2	1,0	5,1	1,0
0,1	7,1	1,0	7,9	0,98
0,5	10,7	0,98	11,3	0,91

stężeń, zwiększenie skuteczności usuwania tego związku. Jednocześnie dla obydwu typów membran obserwowano spadek przepuszczalności membran wraz ze wzrostem stężenia fenolu w nadawie. Było to prawdopodobnie rezultatem oddziaływań hydrofobowych cząsteczek fenolu z materiałem membrany. Wzrost stężenia fenolu w nadawie powodował jego zwiększoną sorpcję na powierzchni i w porach membrany. Zastosowanie silniej hydrofobowej membrany typu SPSB/50 pozwoliło na obniżenie stężenia fenolu w permeacie o 11%, przy istotnym spadku przepuszczalności membran. Cząsteczki fenolu zostały trwale związane z materiałem membrany, powodując jej nieodwracalne blokowanie. Podjęte próby oczyszczenia membrany (poprzez płukanie układu przy zwiększonej turbulencji) nie pozwoliły na przywrócenie jej pierwotnej przepuszczalności.

Dla oceny wpływu obecności substancji humusowych oraz pH roztworu na skuteczność ultrafiltracyjnej separacji fenolu z roztworów wodnych przeprowadzono badania, w których do roztworu zawierającego kwasy humusowe w ilości 20 g/m^3 dodano fenol w ilościach odpowiednio $0,05$, $0,1$ i $0,5 \text{ g/m}^3$. Odczyn roztworów korygowano w zakresie pH od 5 do 9. Stopień usunięcia fenolu z roztworów oraz względną przepuszczalność membran typu SPS 20 i SPSB/50 przedstawiono na rysunku 2.

Obecność w separowanym roztworze substancji humusowych powodowała wzrost skuteczności usuwania fenolu w procesie ultrafiltracji. W badanym zakresie pH roztworów wraz z jego wzrostem obserwowano spadek wartości współczynnika retencji fenolu, np. dla membrany SPS 20, przy początkowym stężeniu fenolu w nadawie $0,5 \text{ g/m}^3$ i $\text{pH}=5$, współczynnik retencji fenolu wynosił $50,9\%$, podczas gdy przy $\text{pH}=9$ $R_f=21,8\%$. Przy niskim stężeniu fenolu w nadawie obserwowano też wpływ właściwości membrany na skuteczność usuwania fenolu. Bardziej zwarta membrana SPSB/50 pozwalała na zatrzymywanie większej ilości mikrozanieczyszczeń organicznych związanych przez substancje humusowe.

Uzyskane rezultaty można tłumaczyć intensywną sorpcją fenolu na substancjach humusowych poprzez tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy grupami $-\text{OH}$ fenolu a grupami $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$ i $-\text{NH}_2$ humusów. Jednocześnie, przy niskich odczynach roztworu, substancje humusowe mają silniejsze właściwości hydrofobowe, co powoduje, że sorpcja fenoli jest bardzo intensywna, a zasorbowane na makrocząsteczkach organicznych cząsteczki fenolu są skutecznie zatrzymywane przez membrany. Przy pH około 9 część grup $-\text{OH}$ fenoli jest zdysocjowana, co przy równoczesnej dysocjacji grup funkcyjnych substancji humusowych powoduje występowanie zjawiska odpychania międzycząsteczkowego



Rys. 2. Wpływ pH roztworu i stężenia fenolu na właściwości separacyjne oraz podatność na blokowanie membran ultrafiltracyjnych ($p=0,05 \text{ MPa}$, stężenie kwasów humusowych 20 g/m^3)

między materią organiczną a cząsteczką fenolu. Powstanie otoczki hydratacyjnej wokół częściowo zdysocjowanej cząsteczki fenolowej ułatwia jej transport przez membranę. Efektem tego zjawiska był obserwowany spadek wartości współczynnika retencji fenolu. Jednocześnie występujące zjawisko odpychania elektrostatycznego pomiędzy zdysocjowanymi cząsteczkami organicznymi a membraną powodowało zmniejszenie intensywności blokowania membran.

Usuwanie antracenu

W celu określenia możliwości usuwania antracenu w procesie ultrafiltracji roztworów wodnych przygotowano roztwory modelowe dodając do wody destylowanej o pH=7 roztwór antracenu w etanolu w ilości pozwalającej na uzyskanie stężeń 10, 30 i 60 mg/m³. Tak przygotowane roztwory poddawano dwugodzinnej ultrafiltracji przy ciśnieniu 0,05 MPa, a następnie w permeacie oznaczono stężenie antracenu. Uzyskane wartości współczynnika retencji antracenu (R_a) i względnej przepuszczalności (α) zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Właściwości separacyjne oraz podatność na blokowanie membran w stosunku do roztworów zawierających antracen (pH=7)

Stężenie antracenu mg/m ³	SPS 20		SPSB/50	
	R_a , %	α	R_a , %	α
10	40,8	1,0	56,4	1,0
30	42,6	1,0	57,2	0,97
60	43,9	0,98	68,7	0,96

Stwierdzono, że w badanym zakresie stężeń możliwe było ponad 40% usunięcie antracenu z roztworów wodnych. Wzrost stężenia antracenu z 10 do 60 mg/m³ powodował nieznaczny wzrost stopnia jego usunięcia, przy niewielkim spadku przepuszczalności membran. Uzyskane rezultaty badań potwierdziły tezę o tendencji hydrofobowych cząsteczek antracenu do sorbowania się na innych hydrofobowych materiałach, którymi w badanym układzie był polimer membrany. Stąd też na bardziej hydrofobowej membranie SPSB/50 zasorbowano się więcej cząsteczek WWA, czego konsekwencją był spadek jej przepuszczalności. Wzrost współczynnika retencji antracenu wraz ze wzrostem stężenia tego związku w nadawie mógł wynikać z faktu, iż na skutek wzrostu stężenia tego związku w retentacie przekroczona została granica rozpuszczalności (75 mg/m³) i związek ten wytrącał się z roztworu.

Ze względu na silne właściwości hydrofobowe i znaczną podatność WWA na sorpcję na innych związkach występujących w wodzie podjęto próbę określenia wpływu obecności substancji humusowych na zmianę skuteczności usuwania antracenu z roztworów w procesie ultrafiltracji. Ultrafiltracji poddano roztwory zawierające antracen w ilościach 30 i 60 mg/m³, przy czym ich pH wynosiło 5,5, 7 i 9. Stężenie substancji humusowych wynosiło 20 g/m³. Uzyskane wartości współczynnika retencji antracenu (R_a) oraz względnej przepuszczalności membran (α) zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Właściwości separacyjne oraz podatność na blokowanie membran w stosunku do roztworów zawierających antracen i substancje humusowe (p=0,05 MPa)

Parametr	Stężenie antracenu mg/m ³	SPS 20			SPSB/50		
		pH					
		5,5	7,0	9,0	5,5	7,0	9,0
R_a , %	30	98,5	99,0	100	98,0	100	100
	60	97,0	98,5	100	97,0	100	100
α	30	0,83	0,89	0,93	0,76	0,79	0,80
	60	0,81	0,87	0,92	0,71	0,75	0,76

Analiza uzyskanych wyników badań pozwala stwierdzić, że obecność w oczyszczanym roztworze substancji humusowych pozwala, przy pH roztworu równym 7 i 9, na niemal całkowite usunięcie antracenu z roztworu. Przy pH=5,5 retencja antracenu była nieznacznie mniejsza. Jednocześnie stwierdzono, że efektywność usunięcia antracenu była zbliżona dla obu typów testowanych membran. Obserwowany wzrost retencji cząsteczek WWA wraz ze wzrostem pH należy tłumaczyć otwieraniem się struktury cząsteczek substancji humusowych na skutek dysocjacji ich grup funkcyjnych. Efektem tego był ułatwiony dostęp cząsteczek WWA do sorbentu, którym w tym układzie były cząsteczki kwasów humusowych. Dodatkowo, po przekroczeniu granicy rozpuszczalności, możliwe było wytrącenie się kompleksów antracenu i substancji humusowych na powierzchni membran.

Stwierdzono także, że obecność w oczyszczanym roztworze substancji humusowych powodowała większy spadek przepuszczalności membran, niż to obserwowano dla czystych roztworów antracenu. Porównując uzyskane wyniki badań z omawianymi w pracy [6] stwierdzono, że w przypadku stężenia początkowego antracenu wynoszącego 30 mg/m³ wartości były zbliżone do wartości uzyskanych w przypadku ultrafiltracji roztworów substancji humusowych nie zawierających innych domieszek.

Wzrost stężenia antracenu do 60 mg/m³ spowodował spadek przepuszczalności membran – szczególnie intensywny w przypadku ultrafiltracji przez membrany typu SPSB/50, dla których wartość zmalała o 5,5% w stosunku do wartości uzyskanej dla roztworów kwasów humusowych. Membrany te, będąc silnie hydrofobowe i posiadając bardziej zwartą strukturę, były bardziej podatne na blokowanie. Na skutek występowania zjawiska polaryzacji stężeniowej i wzrostu stężenia antracenu przy powierzchni membrany, możliwe było wytrącenie się antracenu z roztworu, intensyfikujące blokowanie membrany.

Usuwanie atrazyny

Coraz powszechniejsze stosowanie pestycydów do ochrony upraw rolnych powoduje, że w ujmowanych wodach często stwierdza się wysokie stężenia tych związków oraz produktów ich rozpadu. Ze względu na wysoką toksyczność środków ochrony roślin istnieje konieczność ich usuwania z wody przeznaczanej do celów bytowo-gospodarczych.

W przeprowadzonych badaniach podjęto próbę oceny podatności ultrafiltracji membranowej do usuwania atrazyny z roztworów wodnych. Atrazyna (2-chloro-4-etyloamino-6-izopropylamino-s-triazyna) jest szeroko stosowana jako selektywny herbicyd w uprawach kukurydzy, prosa, trzciny cukrowej oraz jako nieselektywny herbicyd do zwalczania roślin wzdłuż torów kolejowych. Pod koniec lat 80. całkowita ilość atrazyny stosowana w Stanach Zjednoczonych wynosiła 2,5·10⁷ kg/a, co stanowiło 16% całkowitej ilości użytych herbicydów [7].

Separacji poddano roztwory o pH=7, zawierające atrazynę w ilościach 50, 200 i 500 mg/m³. Uzyskane wartości współczynnika retencji atrazyny (R_{at}) i względnej przepuszczalności membran (α) przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Właściwości separacyjne oraz podatność na blokowanie membran w stosunku do roztworów zawierających atrazynę (pH=7)

Stężenie atrazyny mg/m ³	SPS 20		SPSB/50	
	R_{at} , %	α	R_{at} , %	α
50	78,0	1,0	86,0	1,0
200	26,2	1,0	45,1	1,0
500	18,7	1,0	31,2	1,0

Stwierdzono, że testowane membrany pozwoliły na bardzo skuteczne usuwanie atrazyny z roztworu wodnego. Ultrafiltracja przy użyciu membran wytworzonych z sulfonowanego polisulfonu była szczególnie efektywna przy niskich stężeniach atrazyny, a głównie takie obserwuje się w warunkach naturalnych. Użycie membran silniej hydrofobowych typu SPSB/50 pozwoliło na lepsze oczyszczenie roztworu. Wykorzystywane w tych warunkach jest zjawisko oddziaływań hydrofobowych pomiędzy cząsteczką herbicydu a materiałem membrany. Należy przypuszczać, że osiągnięty efekt separacji był rezultatem sorpcji atrazyny zarówno na powierzchni, jak i w porach membrany. Ze względu na dobrą rozpuszczalność atrazyny w wodzie (33 g/m³) nie następowało jej wytrącenie w warstwie polaryzacyjnej oraz w porach membrany, stąd też – w badanym zakresie stężeń – nie zaobserwowano spadku przepuszczalności membran w stosunku do obserwowanej dla wody destylowanej ($\alpha=1$).

Silne właściwości hydrofobowe atrazyny mogą powodować jej sorpcję na innych zanieczyszczeniach organicznych występujących w wodzie, co może mieć wpływ na skuteczność jej usuwania w procesie ultrafiltracji. Dla oceny wpływu obecności naturalnych substancji organicznych na efektywność usuwania atrazyny z roztworów wodnych ultrafiltracji poddano roztwory o pH równym 5,5 i 8, zawierające atrazynę w ilościach 50 i 200 mg/m³. Stężenie substancji humusowych w separowanych roztworach wynosiło 20 g/m³. Uzyskane wartości współczynnika retencji atrazyny (R_{at}) oraz względnej przepuszczalności membran (α) serii SPS 20 i SPSB/50 przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Właściwości separacyjne oraz podatność na blokowanie membran w stosunku do roztworów zawierających atrazynę i substancje humusowe (p=0,05 MPa)

Parametr	Stężenie atrazyny mg/m ³	SPS 20		SPSB/50	
		pH			
		5,5	8,0	5,5	8,0
R_{at} , %	50	88,0	89,7	94,0	95,2
	200	14,4	20,1	23,0	26,3
α	50	0,91	0,93	0,87	0,89
	200	0,90	0,90	0,86	0,87

Zaobserwowano, że dla obydwu typów testowanych membran, przy stężeniu początkowym atrazyny 50 mg/m³, obecność w roztworze substancji humusowych podwyższyła nieznacznie wartość współczynnika retencji atrazyny. Wzrost stężenia herbicydu do 200 mg/m³ spowodował obniżenie skuteczności jego usuwania poniżej skuteczności obserwowanej dla roztworu bez domieszki substancji humusowych. Należy przypuszczać, że przy niskich stężeniach atrazyny występowała jej sorpcja na koloidach humusowych, które

z ponad 90% skutecznością [6] były zatrzymywane przez membrany. Przy stężeniu atrazyny 200 mg/m³, gdy wyczerpane zostają zdolności sorpcyjne substancji humusowych, a jednocześnie występuje zjawisko blokowania powierzchni membran przez koloidy humusowe, obserwować można zjawisko ułatwionego transportu herbicydu do permeatu. Pory membrany ulegają hydrofilizacji, co ułatwia transport wraz z wodą drobnych frakcji substancji humusowych, a wraz z nimi cząstek atrazyny.

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem pH roztworu, podobnie jak to obserwowano podczas separacji antracenu, następował wzrost retencji atrazyny, jako rezultat rozbudowywania się struktury substancji humusowych. Powodowało to ułatwienie dostępu pestycydu w głąb struktury materii organicznej, przyczyniając się do intensyfikacji zjawiska sorpcji.

Obecność w separowanym roztworze substancji humusowych spowodowała obniżenie przepuszczalności membran, na skutek ich blokowania przez koloidy organiczne. Uzyskane wartości współczynnika były zbliżone do obserwowanych dla roztworów nie zawierających atrazyny [6]. Istotny był natomiast wpływ właściwości membrany (jej charakteru hydrofilowo-hydrofobowego) na wartości mierzonych parametrów. Membrany formowane z mieszaniny SPF i SPSF (SPSB/50), jako silniej hydrofobowe, charakteryzowały się lepszymi właściwościami separacyjnymi w stosunku do atrazyny. Równocześnie membrany te, jako bardziej podatne na blokowanie, charakteryzowały się większym spadkiem przepuszczalności.

Wnioski

◆ Przeprowadzone badania nad zastosowaniem membran ultrafiltracyjnych do oczyszczania wód z chemicznych domieszek organicznych potwierdziły tezę, że membrany wytwarzane z modyfikowanego polisulfonu mogą być wykorzystane do skutecznego usunięcia wybranych mikrozanieczyszczeń z roztworów wodnych.

◆ Użycie membran z sulfonowanego polisulfonu pozwoliło na ponad 40% usunięcie z wody antracenu – związku z grupy WWA; obecność w oczyszczanym roztworze substancji humusowych umożliwiła usunięcie ponad 97% antracenu.

◆ Testowane membrany pozwoliły, przy stężeniu atrazyny 50 mg/m³, na ponad 75% jej usunięcie w procesie ultrafiltracji, zaś wzrost stężenia tego herbicydu powodował spadek efektywności separacji; substancje humusowe obecne w separowanym roztworze tylko w niewielkim stopniu wpłynęły na zmianę skuteczności oczyszczania roztworu.

◆ Ultrafiltracja z zastosowaniem membran z sulfonowanego polisulfonu nie nadaje się do skutecznego usuwania z roztworów wodnych fenolu; przy współwystępowaniu w roztworze substancji humusowych i fenolu ten ostatni może być usuwany w około 70%.

◆ Podczas ultrafiltracji roztworów zawierających mikrozanieczyszczenia organiczne obserwowano tylko nieznaczny spadek przepuszczalności membran; obecność w roztworze substancji humusowych intensyfikowała blokowanie membran na skutek odkładania się na powierzchni i w porach koloidów organicznych.

Badania wykonano w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej ze środków przeznaczonych na działalność statutową.

LITERATURA

- 1 M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Mikrozanieczyszczenia wód i możliwości ich usuwania. *Ochrona Środowiska*, 1993, nr 3(50), ss. 23–28.
2. J. DOJLIDO, E. ZBIEĆ: Mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach warszawskich wodociągów. *Ochrona Środowiska*, 1993, nr 3(50), ss. 29–31.
3. J. R. DOJLIDO: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
4. P. F. LANDRUM et al.: Reverse-phase separation method for determining pollutant binding to Aldrich humic acid and dissolved organic carbon to natural waters. *Environmental Science & Technology*, 1984, Vol. 18, pp. 187–192.
5. M. BODZEK, J. BOHDZIEWICZ, K. KONIECZNY: *Techniki membranowe w ochronie środowiska*. Wyd. PŚI., Gliwice 1997.
6. M. KABSCH-KORBUTOWICZ, G. POŹNIAK, W. TROCHIMCZUK, T. WINNICKI: Separation of humic substances by porous ion-exchange membranes from sulfonated polysulfone. *Sep. Sci. Technol.*, 1994, Vol. 29, pp. 2345–2358.
7. L. P. GIANESSI, C. PUFFER: *Herbicide use in the USA: Resources for the future*. Washington D.C., 1990.

Separation of Organic Micropollutants from Water by the Ultrafiltration Process

The objective of the study was to investigate the utility of the ultrafiltration process in separating organic pollutants from water solutions. Separation efficiency was related to membrane properties, organic matter concentration (anthracene, atrazine, phenol) and humic substance content. The intensity of membrane fouling was also analyzed. The membranes used for the purpose of the study were made of modified (sulfonated) polysulfone.

They allowed effective removal of hydrophobic pollutants (anthracene, atrazine), but the separation of hydrophilic phenol was comparatively poor. The presence of humic substances in aqueous solutions enhanced the treatment effect. However, the enhancement was concomitant with an increased membrane fouling.