

Raport z serii SPR 3/2011

Usuwanie substancji organicznych
z wody w zintegrowanym procesie
wymiana jonowa - filtracja membranowa
z wykorzystaniem membran
ceramicznych

Agnieszka Urbanowska

Praca doktorska napisana pod kierunkiem
dr hab. inż. Małgorzaty Kabsch-Korbutowicz, prof. PWr

*słowa kluczowe: naturalne substancje organiczne, wymiana jonowa, ultrafiltracja,
mikrofiltracja, membrana ceramiczna, proces zintegrowany*

*Składam serdeczne podziękowania
Promotorowi pracy
Pani dr hab. inż. Małgorzacie Kabsch-Korbutowicz, prof. PWr
za opiekę naukową i pomoc
podczas przewodu doktorskiego*

mgr inż. Agnieszka Urbanowska
Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska
Politechniki Wrocławskiej
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

Niniejsze opracowanie stanowi pracę doktorską, która została przedłożona Radzie Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej w celu uzyskania stopnia naukowego doktora nauk technicznych.

Promotor:

dr hab. inż. Małgorzata Kabsch-Korbutowicz, prof. nadzw. PWr

Recenzenci:

dr hab. inż. Daniela Szaniawska, prof. nadzw. ZUT

dr hab. inż. Katarzyna Majewska-Nowak, prof. nadzw. PWr

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE.....	3
2. TŁO PROBLEMU	5
2.1. Związki organiczne w wodach naturalnych	5
2.1.1. Substancje humusowe.....	6
2.1.1.1. Źródła występowania substancji humusowych.....	6
2.1.1.2. Podział substancji humusowych.....	6
2.1.1.3. Właściwości substancji humusowych.....	7
2.1.1.4. Struktura substancji humusowych	9
2.1.2. Pozostałe naturalne związki organiczne	10
2.2. Metody usuwania naturalnych substancji organicznych z wody.....	11
2.2.1. Koagulacja	12
2.2.1.1. Stosowane koagulanty	12
2.2.1.2. Wpływ parametrów procesu koagulacji na jej efektywność	14
2.2.2. Adsorpcja	16
2.2.2.1. Stosowane adsorbenty.....	17
2.2.3. Utlenianie chemiczne.....	19
2.2.3.1. Stosowane utleniacze.....	20
2.2.4. Wymiana jonowa	26
2.2.4.1. Zastosowanie żywic jonowymiennych do usuwania naturalnych substancji organicznych.....	26
2.2.4.2. Wpływ parametrów procesu wymiany jonowej na jej efektywność	29
2.2.4.3. Zagospodarowanie solanek poregeneracyjnych	32
2.2.5. Procesy membranowe	33
2.2.5.1. Membrany ceramiczne.....	37
2.2.5.2. Fouling membran wywołany naturalnymi substancjami organicznymi	41
2.2.6. Zintegrowane procesy membranowe w układach oczyszczania wody.....	44
2.2.6.1. Proces zintegrowany: koagulacja – ciśnieniowe procesy membranowe	45
2.2.6.2. Proces zintegrowany: adsorpcja na węglu aktywnym – ciśnieniowe procesy membranowe	46
2.2.6.3. Proces zintegrowany: utlenianie – ciśnieniowe procesy membranowe.....	48
2.2.6.4. Proces zintegrowany: biofiltracja – ciśnieniowe procesy membranowe	49
2.2.6.5. Proces zintegrowany: wymiana jonowa – ciśnieniowe procesy membranowe.....	50
2.3. Podsumowanie.....	53
3. TEZA, CEL I ZAKRES BADAŃ WŁASNYCH.....	55
4. METODYKA BADAŃ	56
4.1. Roztwory badawcze.....	56
4.2. Żywice jonowymienne	57
4.2.1. Żywice stosowane do oczyszczania wody	57
4.2.2. Żywice do frakcjonowania naturalnych substancji organicznych	58
4.3. Membrany.....	59
4.3.1. Membrany użyte w procesach ciśnieniowych	59
4.3.2. Membrany elektrodialityczne	62
4.4. Instalacje laboratoryjne oraz sposób prowadzenia badań.....	62
4.4.1. Wymiana jonowa	62
4.4.2. Ciśnieniowa filtracja membranowa	63
4.4.3. Proces zintegrowany	66
4.4.4. Elektrodializa	67

4.5.	Przygotowanie materiałów	68
4.5.1.	Żywice anionowymienne	68
4.5.2.	Żywice do frakcjonowania NOM	68
4.5.3.	Membrany do procesu ciśnieniowej filtracji membranowej	69
4.5.4.	Membrany do elektrodializy	69
4.6.	Metody analityczne	69
4.6.1.	Analiza składu roztworów	69
4.6.2.	Frakcjonowanie NOM	70
4.7.	Analiza wyników badań	71
4.7.1.	Współczynnik retencji zanieczyszczeń	71
4.7.2.	Absorbancja właściwa	72
4.7.3.	Strumień permeatu	72
4.7.4.	Opór membran	72
4.7.5.	Zawartość poszczególnych frakcji NOM	73
4.7.6.	Strumień jonów chlorkowych w procesie elektrodializy	74
4.7.7.	Wskaźnik zużycia energii w procesie elektrodializy	74
5.	WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH ANALIZA	75
5.1.	Ocena właściwości transportowych i separacyjnych membran ceramicznych	75
5.1.1.	Charakterystyka właściwości transportowych	75
5.1.1.1.	Porównanie właściwości transportowych membran organicznych i nieorganicznych	84
5.1.2.	Charakterystyka właściwości separacyjnych membran ceramicznych	88
5.1.2.1.	Porównanie właściwości separacyjnych membran organicznych i nieorganicznych	98
5.2.	Oczyszczanie wody w procesie wymiany jonowej	100
5.2.1.	Ocena skuteczności usuwania z wody naturalnych substancji organicznych z wykorzystaniem żywic jonowymiennych	100
5.2.2.	Wtórne zanieczyszczenie wody w procesie wymiany jonowej	113
5.3.	Oczyszczanie wody w zintegrowanym procesie membranowym	115
5.3.1.	Skuteczność oczyszczania wody w układzie zintegrowanym wymiana jonowa / sedymentacja / filtracja membranowa	115
5.3.2.	Skuteczność oczyszczania wody w układzie hybrydowym wymiana jonowa / filtracja membranowa	127
5.3.3.	Doczyszczanie wody po filtracji membranowej z wykorzystaniem żywic jonowymiennych	132
5.4.	Charakterystyka substancji organicznych usuwanych w poszczególnych procesach oczyszczania wody	135
5.5.	Oczyszczanie solanek poregeneracyjnych	138
5.5.1.	Elektrodialityczne oczyszczanie roztworów poregeneracyjnych	139
5.5.2.	Oczyszczanie solanek poregeneracyjnych z wykorzystaniem ciśnieniowych procesów membranowych	145
6.	WNIOSKI	150
7.	BIBLIOGRAFIA	153

1. WPROWADZENIE

Woda jest nieodłącznym elementem ludzkiego życia, a jej jakość ma ogromne znaczenie dla wszystkich organizmów żywych. Niestety, znaczny wzrost antropopresji i silny rozwój przemysłu sprawił, że obecnie coraz trudniej znaleźć wody o składzie nie wymagającym poddawania ich procesowi oczyszczania.

Spośród zanieczyszczeń wpływających na właściwości organoleptyczne i fizykochemiczne wody coraz więcej uwagi poświęca się związkom organicznym. Nie stanowią one bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia konsumentów, mogą jednak stanowić prekursorsy ubocznych produktów dezynfekcji, powodować wzrost niezbędnych dawek koagulantów oraz środków dezynfekujących, tworzyć kompleksy z wieloma zanieczyszczeniami antropogenicznymi (nie tylko organicznymi), powodować blokowanie powierzchni wymienniczy jonowych oraz membran, a także przyczyniać się do rozwoju mikroorganizmów w sieci dystrybucji wody.

Ze względu na zaostrzające się wciąż przepisy dotyczące jakości wody do picia, ważne jest znaczne obniżenie ilości naturalnych substancji organicznych występujących w wodzie surowej. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 20. kwietnia 2010 r. [1] w wodzie przeznaczonej do picia i na potrzeby gospodarcze stężenie ogólnego węgla organicznego, będące miarą ilości związków organicznych w wodzie, nie powinno wykazywać zmian nieprawidłowych, zaś Rozporządzenie z dnia 29. marca 2007 podawało wartość 5 mg C/dm^3 [2]. Obniżenie zawartości naturalnych substancji organicznych do takiego poziomu wiąże się z koniecznością opracowania nowych, efektywnych technik uzdatniania wody.

Najczęściej stosowane metody usuwania substancji organicznych z wody to: koagulacja, adsorpcja na węglu aktywnym, utlenianie, wymiana jonowa oraz niskociśnieniowe procesy membranowe. Spośród wymienionych metod coraz większe zainteresowanie zyskują niskociśnieniowe procesy membranowe: mikro- (MF) i ultrafiltracja (UF), które pozwalają na usunięcie z wody wielu domieszek i zanieczyszczeń. W eksploatowanych na całym świecie instalacjach membranowych najczęściej wykorzystywane są membrany wytwarzane z materiałów polimerowych. Membrany ceramiczne jeszcze do niedawna były rzadko stosowane, głównie ze względu na ich wysoką cenę. Obecnie jednak, bardzo dobre właściwości separacyjne i transportowe membran nieorganicznych oraz malejąca ich cena przyczyniają się do coraz częstszego stosowania tej grupy membran w technologiach oczyszczania wody. Stosowanie niskociśnieniowych procesów membranowych ograniczone jest jednak ze względu na

występowanie zjawiska blokowania membran oraz z uwagi na ich małą skuteczność w przypadku separacji naturalnych substancji o małych masach cząsteczkowych. Stąd też, w celu poprawy jakości uzyskiwanej wody oraz zmniejszenia intensywności blokowania membran, procesy separacji membranowej są łączone z innymi procesami. Łączenie systemów membranowych z innymi – membranowymi jak i niemembranowymi procesami technologicznymi oczyszczania wody staje się koniecznością w świetle obowiązujących przepisów. Działania takie mają na celu wzrost skuteczności usuwania substancji organicznych, wydłużenie czasu eksploatacji membran oraz ograniczenie zjawiska ich blokowania. W zakładach oczyszczania wody coraz częściej stosuje się zintegrowane systemy oczyszczania będące połączeniem procesów membranowych z fizyczno-chemicznymi lub biologicznymi procesami oczyszczania. Specyficznym rodzajem zintegrowanych systemów są tzw. układy hybrydowe, w których to równocześnie, a nie sekwencyjnie, przebiegają różne procesy jednostkowe. W uzdatnianiu wód naturalnych najczęściej stosuje się połączenie niskociśnieniowych procesów membranowych z koagulacją lub adsorpcją na węglu aktywnym. Eksploatacja tych układów przysparza jednak wiele problemów związanych zarówno z ich zmienną skutecznością, zależną m.in. od składu oczyszczanej wody, jak i możliwością występowania wtórnego zanieczyszczenia wody pozostałościami koagulantu. W przypadku tych procesów istnieje także problem zagospodarowania osadów pokoagulacyjnych i wykorzystanego węgla aktywnego.

Wydaje się, że opracowanie zintegrowanego procesu łączącego niskociśnieniową separację membranową, wykorzystującą membrany ceramiczne, z procesem, który pozwalałby na eliminację z roztworu małych cząsteczkowych frakcji naturalnych substancji organicznych, pozwoliłoby na rozwiązanie problemu uzdatniania wód zawierających naturalnej substancje organiczne. Procesem, który pozwala na zwiększenie efektywności usuwania z wody małych cząsteczkowych frakcji naturalnych substancji organicznych jest wymiana jonowa przy użyciu żywic jonowymiennych. Z tego też względu podjęto badania mające na celu określenie przydatności zintegrowanego procesu membranowego, łączącego filtrację na membranach ceramicznych z wymianą jonową, do oczyszczania wody zawierającej naturalne substancje organiczne. Analizie poddano też wpływ sposobu realizacji procesu zintegrowanego na końcową jakość wody.

2. TŁO PROBLEMU

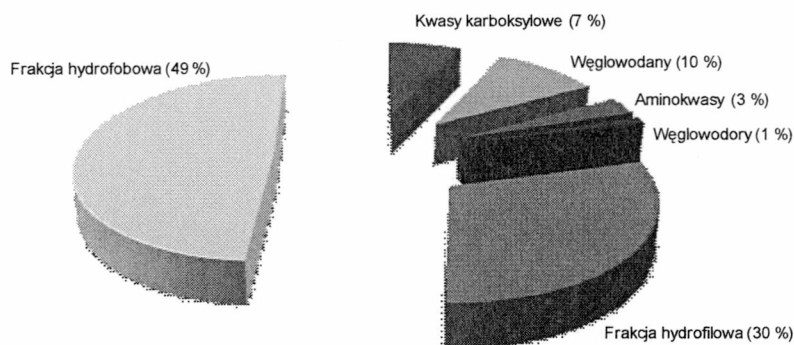
2.1. Związki organiczne w wodach naturalnych

Terminem naturalne substancje organiczne (NOM) określa się niejednorodną mieszaninę składników w postaci cząsteczkowej lub rozpuszczonej, pochodzenia organicznego lub nieorganicznego. Związki organiczne występujące w wodzie są związkami złożonymi strukturalnie, które powstają w wyniku naturalnego rozkładu materii roślinnej i zwierzęcej. Skład mieszaniny jest silnie uzależniony od warunków środowiskowych w jakich powstała.

Naturalną materię organiczną można podzielić na frakcje [3]:

- hydrofobową, zawierającą głównie substancje o dużych masach cząsteczkowych; odpowiedzialna jest ona w ok. 50 % za stężenie rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie,
- hydrofilową, w skład której wchodzi substancje o mniejszej masie cząsteczkowej, np.: węglowodory, aminokwasy, białka itp.; składa się ona w 25 – 40 % na zawartość rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie,
- transfilową, zawierającą cząstki o małej masie cząsteczkowej; frakcja ta jest w ok. 25 % odpowiedzialna za stężenie rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie.

Na rysunku 1 przedstawiono przykładowy udział różnych grup związków organicznych w wodach powierzchniowych



Rysunek 1. Procentowy udział różnych frakcji NOM w wodzie powierzchniowej [4]

Głównym komponentem naturalnych substancji organicznych są wielkocząsteczkowe substancje humusowe, stanowiące od 40 do 80 % całkowitej masy substancji organicznych w wodzie [4, 5].

2.1.1. Substancje humusowe

Pojęciem substancje humusowe określa się grupę wielkocząsteczkowych związków organicznych o złożonej strukturze, które nadają wodzie żółto-brązowe zabarwienie. Powstają w wyniku mikrobiologicznych procesów będących rezultatem rozkładu martwych szczątków roślinnych i zwierzęcych. Ze względu na heterogeniczność i polidispersyjność substancji humusowych, ich skomplikowana struktura do tej pory nie została dokładnie poznana. Przyjmuje się jedynie, że w swych cząsteczkach zawierają zarówno pierścienie aromatyczne jak i łańcuchy alifatyczne.

2.1.1.1. Źródła występowania substancji humusowych

Źródłem substancji humusowych w wodach naturalnych mogą być: gleba, torf, ściółka leśna i szczątki roślin. Substancje pochodzenia roślinnego przekształcają się w glebach pod wpływem czynników fizycznych oraz procesów chemicznych i biologicznych w humus stanowiący zespół heterogenicznych ciemnobrunatnych biopolimerów, o specyficznej strukturze i właściwościach, nie spotykanych w materii organicznej, z której powstały. Wyróżnia się humus glebowy i wodny, ponieważ proces humifikacji przebiega również w środowisku wodnym. Humus glebowy, zwany również próchnicą, składa się z nierozłożonych pozostałości pochodzenia roślinnego i zwierzęcego (lignina, celuloza, chemiceluloza, białka) oraz substancji tworzących się wskutek procesów biochemicznych (żywe i martwe ciała mikroorganizmów jeszcze nierozłożonych) i właściwych substancji humusowych [6]. Długotrwałe współdziałanie fauny i flory glebowej oraz czynników atmosferycznych powoduje przetworzenie substancji garbnikowych, lignin, pektyn, białek i polisacharydów obumarłych komórek w wielkocząsteczkowe związki zawierające azot i mające charakter kwasów organicznych [7, 8]. W glebach zawartość humusu mieści się w zakresie 5 - 75 % [6]. Większa ilość humusu powstaje najczęściej w glebach mokrych.

Substancje humusowe stanowią około 25 % całkowitego węgla organicznego na Ziemi oraz 50 – 75 % rozpuszczonego węgla organicznego w wodach [9].

2.1.1.2. Podział substancji humusowych

Według Oden'a, w zależności od ich rozpuszczalności w rozworach wodnych przy różnych wartościach pH, przyjęto podział substancji humusowych na 3 grupy [10]:

- kwasy huminowe – nierozpuszczalne w wodzie w środowisku silnie kwasowym ($\text{pH} < 2$) i rozpuszczalne w środowisku zasadowym. Są to związki o barwie od

ciemnobrązowej do czarnej odpowiadające w dużym stopniu za ciemne zabarwienie wody;

- kwasy fulwowe – rozpuszczalne w wodzie w całym zakresie pH;
- huminy – nierozpuszczalne w wodzie w całym zakresie pH. Są koloru czarnego i należą do najmniej zbadanych substancji próchnicznych.

Podział ten jest odbiciem tradycyjnej metody rozdziału substancji humusowych na frakcje.

Innego podziału substancji humusowych dokonała Kononowa [11], która wyróżnia:

- kwasy huminowe i ulminowe – rozpuszczalne w alkaliach,
- kwasy kreonowe i apokrenowe (kwasy fulwowe) – rozpuszczalne w wodzie,
- kwasy hymatomelanowe – rozpuszczalne w alkoholu,
- huminy i uleniny – nierozpuszczalne.

Podobnie jak Kononowa, Hoppe-Seyler uważa, że substancje humusowe rozpuszczalne w alkoholu to kwasy hymatomelanowe [12]. Natomiast Zawadzka i in. uważają, że kwasy hymatomelanowe rozpuszczają się również w alkaliach [13].

2.1.1.3. Właściwości substancji humusowych

Substancje humusowe, ze względu na swoje silne zabarwienie (od brązowego do czarnego), nadają wyraźną barwę wodom naturalnym. Substancje humusowe oprócz zabarwienia są również odpowiedzialne za smak i zapach wody [14]. Wykazują także dużą zdolność tworzenia kompleksów z jonami metali rozpuszczonych w wodzie, stając się ich rezerwuarem, z którego rośliny w łatwy sposób mogą pobierać składniki pokarmowe (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}). Najczęściej kompleksy z Pb, Cu, Ni, F, Al., Co i Cd tworzą kwasy huminowe. Charakteryzują się one małą trwałością podczas zmiany odczynu, tj. jony metali są łatwo wydzielane z powrotem do wody [15]. Oprócz jonów metali, substancje humusowe mają zdolność do adsorbowania wielu związków organicznych, w tym toksycznych takich jak pestycydy, ftalany, PCB i inne, które w obecności soli kwasów humusowych są lepiej rozpuszczalne w wodzie. Wynika to stąd, że sole kwasów humusowych działają podobnie jak substancje powierzchniowo czynne - zmniejszając napięcie powierzchniowe wody, powodują wzrost rozpuszczalności hydrofobowych substancji organicznych [6]. W ten sposób substancje humusowe przyczyniają się do znacznego rozproszenia toksycznych substancji organicznych w wodzie i glebie.

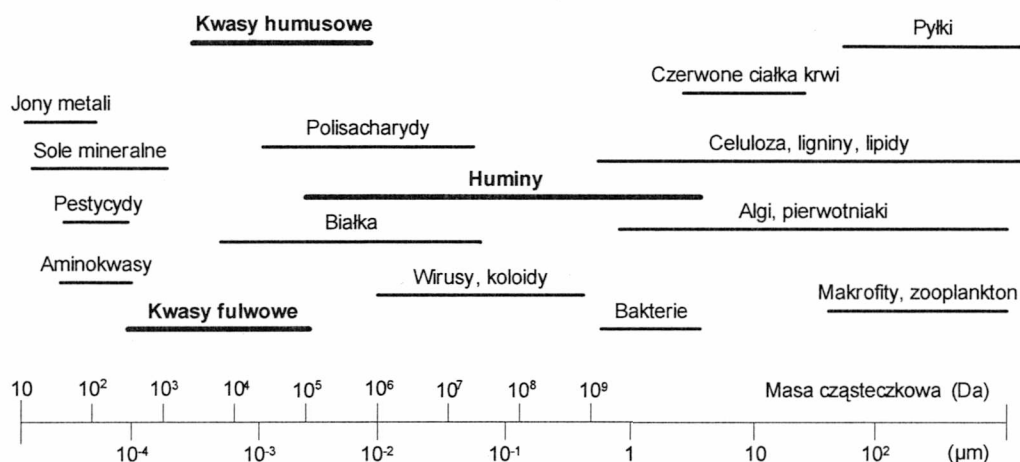
Poszczególne frakcje próchnicze stanowią układ zróżnicowanych, ale pokrewnych sobie związków organicznych. Różnią się one między sobą masą cząsteczkową, liczbą grup funkcyjnych, stopniem polimeryzacji i innymi cechami, które zaprezentowano na rysunku 2.

Substancje humusowe				
Kwasy fulwowe		Kwasy huminowe		Huminy
Jasno- żółty	Żółto- brązowy	Ciemno- brunatny	Szary	Czarny
— wzrost intensywności zabarwienia → — wzrost stopnia polimeryzacji → 1 000 — wzrost masy cząsteczkowej → 800 000 45% — wzrost zawartości węgla → 62% 48% — spadek zawartości tlenu → 30% 1 400 — spadek pojemności jonowymiennej → 500 — spadek stopnia rozpuszczalności →				

Rysunek 2. Charakterystyka substancji humusowych [10, 6]

Zawartość węgla oraz intensywność zabarwienia wzrastają wraz ze stopniem polimeryzacji i wzrostem masy cząsteczkowej (od kwasów fulwowych do humin). Natomiast zawartość tlenu, kwasowość i rozpuszczalność maleją wraz ze wzrostem stopnia polimeryzacji. Kwasy fulwowe zawierają więcej grup funkcyjnych o charakterze kwasowym, zwłaszcza grup karboksylowych COOH. Całkowita pojemność jonowymiennych kwasów fulwowych wynosi 900 – 1400 mval/100 g i jest znacznie wyższa niż kwasów huminowych (400 – 800 mval/100 g) [10].

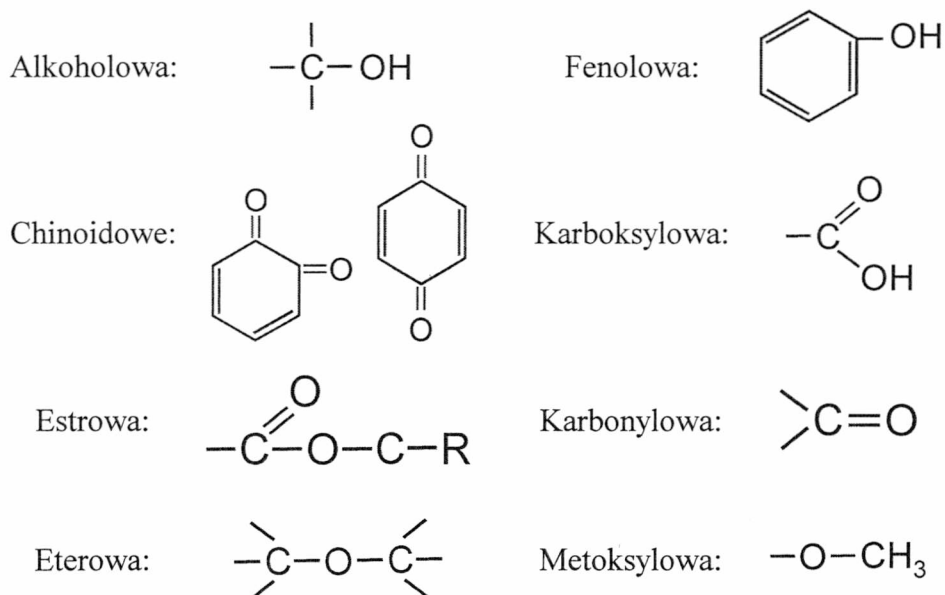
Określenie wielkości i masy cząsteczkowej substancji humusowych jest skomplikowane, co wynika ze złożoności składu chemicznego i nieregularnej struktury cząstek tych substancji. Substancje humusowe charakteryzują się szerokim zakresem wielkości i mas cząsteczkowych, tj. od stu do setek tysięcy jednostek masy atomowej [16]. Masa cząsteczkowa kwasów huminowych zmienia się od 2000 do 50000 Da [17]. Różnice w masie cząsteczkowej wynikają z różnych źródeł ich pochodzenia oraz ze sposobu frakcjonowania kwasów. Cząsteczki kwasów huminowych w roztworach, na skutek hydratacji mogą zwiększać swoją objętość ok. 25-krotnie [14]. Natomiast kwasy fulwowe mają mniejszą masę cząsteczkową w porównaniu do kwasów huminowych i mieści się ona w zakresie od 300 do 2000 Da [18]. Według Mechta [14] średnie masy cząsteczkowe kwasów fulwowych wynoszą od 3000 do 6000 Da i są zbliżone do mas frakcji kwasów huminowych o najmniejszych masach. Natomiast Stevenson [10] podaje, że wynosi ona w przybliżeniu od 200 do 2000 Da. Na rysunku 3 przedstawiono zakresy wielkości cząstek i mas cząsteczkowych substancji humusowych rozpuszczonych w wodzie.



Rysunek 3. Zakres wielkości i mas cząsteczkowych substancji humusowych w porównaniu z innymi cząsteczkami obecnymi w wodzie [19]

2.1.1.4. Struktura substancji humusowych

Chemiczna struktura substancji humusowych nie została jeszcze dokładnie określona. Jest ona przedmiotem zainteresowań wielu badaczy już od ponad 200 lat [20]. Początek badań datuje się wraz z rozwojem klasycznej chemii analitycznej oraz chemii substancji humusowych. Do tej pory, ze względu na różnorodność i zmienność substancji humusowych, nie udało się jednoznacznie określić ich struktury. Ustalono jedynie, że posiadają w cząsteczkach szereg grup funkcyjnych, takich jak karboksylowe, fenolowe, alkoholowe, metoksyłowe, karbonyłowe, eterowe, estrowe, chinoidowe (rysunek 4).



Rysunek 4. Grupy funkcyjne kwasów huminowych i fulwowych [10]

Źródłem ładunków, zależnych od wartości pH, są przede wszystkim grupy karboksylowe i fenolowe, z których wodór oddysocjowuje w miarę wzrostu pH.

W tabeli 1 przedstawiono udział poszczególnych grup funkcyjnych w cząsteczkach kwasów huminowych.

Tabela 1. Średni procentowy udział poszczególnych grup funkcyjnych w cząsteczce kwasów huminowych [21]

Grupy funkcyjne	Udział procentowy, %
Karboksylowe	11,2
Alkoholowe	3,9
Fenolowe	7,2
Karbonylowe	1,5
Metoksylowe	1,5

2.1.2. Pozostałe naturalne związki organiczne

Głównym składnikiem naturalnej materii organicznej w wodach, oprócz substancji humusowych, jest szereg związków organicznych o dobrze poznanej strukturze. Należą do nich m.in. białka, tłuszcze, węglowodany, barwniki roślinne, ligniny. Są to produkty i półprodukty reakcji biologicznej syntezy oraz rozkładu zachodzących przy udziale mikroorganizmów obecnych w wodzie i glebie, zwierząt oraz roślin [22].

W tabeli 2 zestawiono związki organiczne pochodzenia naturalnego występujące w wodzie oraz produkty ich rozkładu [23].

Tabela 2. Naturalne substancje organiczne występujące w wodach [23]

Substancje pochodzące z organizmów żywych	Pośrednie produkty rozkładu	Produkty rozkładu (pośrednie i końcowe) spotykane w niezanieczyszczonych wodach
Białka	$\text{polipeptydy} \rightarrow \text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ $\rightarrow \text{aminokwasy} \rightarrow \begin{cases} \text{RCOOH} \\ \text{RCH}_2\text{OHCOOH} \\ \text{RCH}_2\text{OH} \\ \text{RCH}_3\text{OH} \\ \text{RCH}_2\text{NH} \end{cases}$	NH_4^+ , CO_2 , HS^- , CH_4 , HPO_4^{2-} peptydy, aminokwasy, fenole, indole, kwasy tłuszczowe, merkaptany
	$\text{polinukleotydy, nukleotydy} \rightarrow \text{puryny i zasady piramidowe}$	
- tłuszcze woski oleje	$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{kwasy tłuszczowe} + \text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{gliceryna}$ $\rightarrow \begin{cases} \text{RCH}_2\text{OH} \\ \text{RCOOH} \\ \text{– kwasy o krótkim łańcuchu} \\ \text{RCH}_3 \\ \text{RH} \end{cases}$	CO_2 , CH_4 , kwasy alifatyczne, octowy, mlekowy, cytrynowy, glikolowy, jabłkowy, palmitynowy, stearynowy, olejowy węglowodany, węglowodory
Węglowodany: celuloza skrobia hemiceluloza lignina	$\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y \rightarrow \begin{cases} \text{monocukry} \\ \text{oligocukry} \\ \text{chityna} \end{cases}$ $\rightarrow \begin{cases} \text{heksoza} \\ \text{pentoza} \\ \text{glikozamina} \end{cases}$ $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})_x \rightarrow \text{nienasycone alkohole aromatyczne} \rightarrow \text{kwasy polihydroksykarboksylowe}$	HPO_4^{2-} , CO_2 , CH_4 głochoza, fruktoza, galaktoza, arabinioza, ryboza, ksyloza
Porfiryny i pigmenty roślinne: chlorofil hemina ksantofile	$\text{chlorina} \rightarrow \text{feofityna} \rightarrow \text{węglowodory}$	karotenoidy
Substancje kompleksujące powstałe z pośrednich produktów rozkładu	$\text{fenole} + \text{chinony} + \text{związki aminowe} + \text{produkty rozkładu węglowodanów}$	melaminy, melanoidyny, kwasy huminowe, kwasy fulwowe, taniny

2.2. Metody usuwania naturalnych substancji organicznych z wody

Substancje organiczne powinny zostać usunięte w procesie oczyszczania wody w stopniu gwarantującym dotrzymanie norm jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [24]. Aby to osiągnąć, stosowany jest szereg procesów wchodzących w skład różnych rozwiązań koncepcyjnych ciągu technologicznego oczyszczania wody. Do podstawowych metod usuwania naturalnych substancji organicznych z wody można zaliczyć koagulację,

adsorpcję i utlenianie chemiczne. Ponadto coraz częściej do tego celu wykorzystywana jest wymiana jonowa oraz procesy membranowe.

2.2.1. Koagulacja

Koagulacja jest metodą oczyszczania wód zawierających koloidy oraz zawiesiny trudno opadające. Istotą procesu jest zmniejszenie stopnia dyspersji układu koloidalnego w wyniku łączenia się pojedynczych cząstek fazy rozproszonej w większe skupiska (aglomeraty), które następnie mogą być skutecznie usuwane z wody w procesach sedymentacji/flotacji i filtracji. Obecnie uznaje się, że taki układ jest najskuteczniejszą metodą usuwania naturalnej materii organicznej z wód poddawanych oczyszczaniu. W 1998 roku Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (USEPA) zaproponowała stosowanie zoptymalizowanej koagulacji (*enhanced coagulation*) do obniżania ilości prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji, przyjmując pomiar stężenia ogólnego węgla organicznego jako parametr określający ich zawartość w uzdatnianej wodzie [25].

Efektem skutecznej koagulacji jest zmniejszenie mętności, intensywności barwy, wartości wskaźników zanieczyszczenia organicznego oraz zawartości wielu zanieczyszczeń i mikroorganizmów (szczególnie martwych).

Koagulację można spowodować przez [14]:

- dodanie koloidu o znaku przeciwnym do znaku koloidów obecnych w oczyszczanej wodzie,
- dodanie elektrolitu zmniejszającego potencjał elektrokinetyczny i ułatwiającego aglomerację koloidów obecnych w wodzie,
- działanie promieniami β i γ ,
- ogrzewanie,
- działanie mechaniczne, np.: wytrząsanie,
- dehydratację spowodowaną środkami odwadniającymi,
- wymrażanie.

Największe znaczenie w oczyszczaniu wód mają dwie pierwsze metody, których wykorzystanie wymaga dodawania do oczyszczanej wody koloidów lub elektrolitów.

2.2.1.1. Stosowane koagulanty

Do najczęściej stosowanych do oczyszczania wody koagulantów należą sole glinu i żelaza, tworzące w wyniku hydrolizy dodatnio naładowane połączenia (hydrokompleksy),

skutecznie destabilizujące zanieczyszczenia koloidalne obecne w oczyszczanej wodzie. Do takich związków należą:

- siarczan glinu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$,
- siarczan glinowo-potasowy $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$,
- siarczan żelaza (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$,
- siarczan żelaza (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$,
- spolimeryzowany chlorek glinu (PACl),
- glinian sodu $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$,
- chlorek żelaza (III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

W Polsce najczęściej stosowanym koagulantem jest techniczny siarczan glinu, zawierający 17 % Al_2O_3 . Przy zastosowaniu takiego koagulantu można uzyskać 50 – 90 % skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych [14].

Wynikiem interakcji cząsteczek naturalnych substancji organicznych z kationami Al^{3+} i Fe^{3+} jest z jednej strony duża wydajność zobojętniania anionów substancji humusowych, zaś z drugiej strony powstanie barwnych połączeń żelaza z kwaśnymi frakcjami humusów, głównie z kwasami fulwowymi (tzw. chelatów). Niebezpieczeństwo ich powstania, a co za tym idzie wzrost intensywności barwy, istnieje przy zastosowaniu zbyt niskiej dawki koagulantu żelazowego lub niewłaściwego odczynu koagulacji. W związku z tym przydatność koagulantów żelazowych w oczyszczaniu wód zawierających naturalne substancje organiczne jest ograniczona [14]. Pomimo tego, stosowanie soli glinu (III) z niewielką ilością soli żelaza (III) zapewnia najwyższą, przekraczającą 90 %, efektywność usuwania wielkocząsteczkowych kwasów huminowych [26, 27].

W praktyce często jako koagulanty kationowe wykorzystuje się polielektrolity. Mogą one być szczególnie przydatne w usuwaniu naturalnych substancji organicznych z wód o niskiej i średniej zawartości węgla organicznego [26]. Zdaniem Bolto [28] stosowanie polimerów organicznych pozwala na usunięcie z wody nawet 80 % rozpuszczonego węgla organicznego. Stosowanie polielektrolitów niesie za sobą wiele korzyści, m.in.:

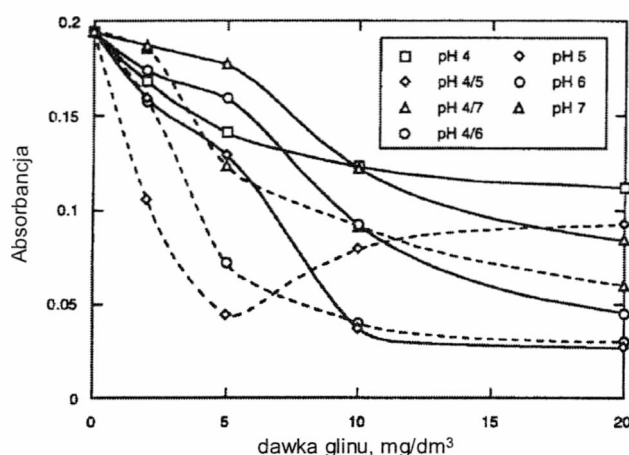
- ich działanie w niewielkim stopniu zależy od odczynu wody,
- dawki koagulantu są proporcjonalne do ilości zanieczyszczeń w wodzie,
- po procesie nie pozostają w wodzie domieszki jonów metali (Al, Fe),
- ilość osadów po procesie jest mniejsza.

Pomimo wielu zalet stosowania polielektrolitów, ciągle nie zostały poznane konsekwencje reakcji tych związków z innymi substancjami chemicznymi stosowanymi w dalszych etapach procesu oczyszczania wody

2.2.1.2. Wpływ parametrów procesu koagulacji na jej efektywność

Frakcja rozpuszczonych substancji organicznych obejmuje szeroki wachlarz składników, spośród których jedne są podatne na usuwanie w procesie koagulacji z zastosowaniem soli metali jako koagulatów, a inne nie. Ilość usuniętych rozpuszczonych substancji organicznych w procesie koagulacji zależy przede wszystkim od jakości wody poddawanej koagulacji, odczynu, temperatury, rodzaju i dawki koagulantu.

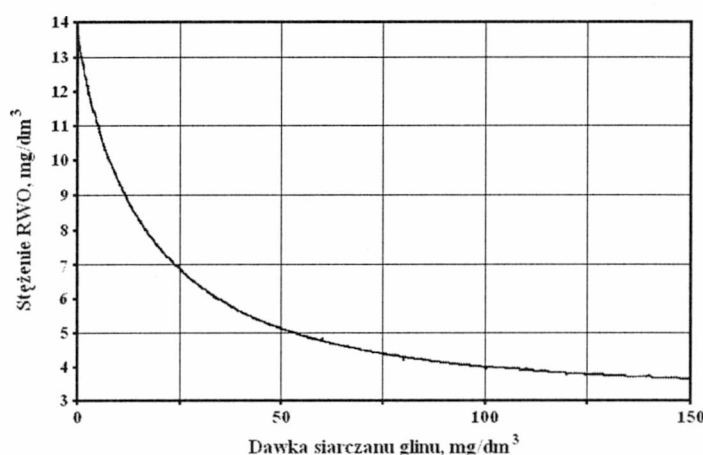
Za najważniejszy z wymienionych parametrów uznaje się odczyn wody. Na podstawie przeprowadzonych badań [29] stwierdzono, że wraz ze spadkiem pH, przy jednoczesnym wzroście siły jonowej roztworu, wzrasta efektywność adsorpcji naturalnych substancji organicznych na cząsteczkach tlenków metali. Wykazano, że przy niskim pH następuje protonowanie cząsteczek substancji humusowych, co prowadzi do zmniejszenia gęstości ładunku ujemnego materii organicznej. W konsekwencji obserwuje się mniejsze zapotrzebowanie na koagulant oraz wyższy stopień usunięcia rozpuszczonego węgla organicznego. Z tego względu, aby zoptymalizować warunki procesu, często stosuje się korektę odczynu wody przy użyciu kwasów nieorganicznych. Na rysunku 5 przedstawiono wpływ korekty odczynu oraz dawki koagulantu na efektywność usuwania naturalnych substancji organicznych [30].



Rysunek 5. Wpływ korekty odczynu oraz dawki koagulantu na efektywność usuwania naturalnych substancji organicznych (linie przerywane: pH skorygowane do 4 przed dodaniem koagulantu; linie ciągłe: brak korekty pH) [30]

Nie bez znaczenia pozostaje także wielkość dawki oraz rodzaj koagulantu wykorzystywanego w procesie koagulacji. Zazwyczaj dawki stosowanych koagulantów dobierane są na podstawie badań i zależą przede wszystkim od stężenia naturalnych substancji organicz-

nych w wodzie poddawanej procesowi oczyszczania. Leeuwen i in. [31] zaobserwowali, że wraz ze wzrostem dawki koagulantu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$), malało stężenie rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) pozostałego w wodzie po koagulacji (rysunek 6). Zauważono także, że przy stałym przyroście dawki koagulantu, przyrost usuniętego RWO był coraz mniejszy. Powodem tego było prawie całkowite usunięcie wielkocząsteczkowych hydrofobowych składników materii organicznej przy dużych dawkach koagulantu, z jednoczesnym pozostawieniem w wodzie mniejszych, nie poddających się koagulacji, hydrofilowych cząsteczek.



Rysunek 6. Zależność stężenia RWO w oczyszczanej wodzie od dawki siarczanu glinu ($\text{pH} = 5,5$) [31]

O przebiegu i efektach koagulacji w znacznym stopniu decyduje również temperatura oczyszczanej wody. Wraz ze spadkiem temperatury następuje obniżenie stopnia usunięcia zanieczyszczeń organicznych. Zjawisko to jest wynikiem zmniejszonej hydrolizy koagulantów i zmiany wartości stałych równowagi hydrolizy, wzrostu lepkości wody powodującego zmniejszenie gradientu prędkości ruchu wody oraz prędkości sedymentacji zawieszin pokoagulacyjnych i hamowania procesu powstawania kłaczków.

O efektywności usuwania substancji organicznych w procesie koagulacji decydują także struktura, charakter chemiczny oraz wielkość ich cząsteczek. Wykazano [32], że stopień usunięcia RWO silnie zależy od procentowego udziału frakcji kwasów huminowych i fulwowych oraz związków niehumusowych o charakterze kwasowym. Oprócz tego, duże znaczenie ma charakter hydrofobowo-hydrofilowy cząsteczek NOM oraz ich masa cząsteczkowa. Według Chow [33] frakcje NOM zawierające cząsteczki hydrofobowe o dużych masach cząsteczkowych są znacznie skuteczniej usuwane podczas koagulacji niż niskocząsteczkowe frakcje hydrofilowe. Czasami, w przypadku wód zawierających przede wszystkim związki organiczne o małych masach cząsteczkowych, przeprowadzenie koagulacji jest wręcz niemożliwe [29].

Szczegółowe badania dotyczące wpływu charakteru hydrofobowo-hydrofilowego cząsteczek naturalnych substancji organicznych w procesie koagulacji siarczanem glinu przeprowadził Marhaba i Pipada [29]. Autorzy wyizolowali 6 frakcji substancji organicznych:

- hydrofilowe kwasy (HIA),
- hydrofilowe zasady (HIB),
- hydrofilowe związki obojętne (HIN),
- hydrofobowe kwasy (HOA),
- hydrofobowe zasady (HOB),
- hydrofobowe związki obojętne (HON),

Jak pokazano w tabeli 3 najwyższy stopień usunięcia ogólnego węgla organicznego, absorpcji UV oraz obniżenie wartości specyficznej absorpcji UV (SUVA) uzyskano dla frakcji hydrofobowych kwasów i zasad.

Tabela 3. Stopień usunięcia poszczególnych frakcji naturalnych substancji organicznych w procesie koagulacji siarczanem glinu [29]

Frakcja NOM	Optymalne warunki procesu		Przed koagulacją			Po koagulacji			Usunięcie		
	pH	Dawka $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, mg/dm^3	OWO, mg/dm^3	UV, cm^{-1}	SUVA, $\text{dm}^3/\text{mg}\cdot\text{m}$	OWO, mg/dm^3	UV, cm^{-1}	SUVA, $\text{dm}^3/\text{mg}\cdot\text{m}$	OWO, %	UV, %	SUVA, %
HIA	6	60	1,7	0,030	1,8	0,83	0,011	1,3	51	63	28
HIB		60	0,6	0,021	3,6	0,32	0,010	3,1	46	52	14
HIN		60	0,8	0,028	3,5	0,44	0,012	2,7	44	57	23
HOA		40	1,2	0,052	4,2	0,39	0,009	2,3	68	83	45
HOB		40	1,1	0,050	4,5	0,32	0,008	2,5	71	84	44
HON		60	0,6	0,024	3,9	0,30	0,012	4	52	50	0

2.2.2. Adsorpcja

Proces adsorpcji stosuje się głównie w celu usunięcia z wody rozpuszczonych zanieczyszczeń organicznych. Najczęściej są to związki refrakcyjne, których nawet śladowe ilości mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzkiego. Proces adsorpcji na węglach aktywnych wykazuje dużą skuteczność w wiązaniu chloru wolnego, a także pozwala na usuwanie pewnych ilości wirusów i niektórych zanieczyszczeń nieorganicznych. Węgłe aktywne adsorbują również prekursor THM, ChZO oraz uboczne produkty utleniania chemicznego i dezynfekcji.

2.2.2.1. Stosowane adsorbenty

Najpowszechniejszym materiałem stosowanym do adsorbowania zanieczyszczeń jest węgiel aktywny w postaci ziarnistej bądź granulowanej (Z/GWA) oraz pylistej (PWA). Jest to substancja składająca się głównie z węgla pierwiastkowego w formie bezpostaciowej, częściowo w postaci drobnokrystalicznego grafitu. Charakteryzuje się bardzo dużą powierzchnią właściwą w przeliczeniu na jednostkę masy, dochodzącą do $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ [34]. Tak ogromna powierzchnia właściwa węgla aktywnego wynika z istnienia wewnętrznej struktury porowatej, odziedziczonej w dużym stopniu po wyjściowym materiale organicznym, a rozwiniętej w procesie wygrzewania w wysokiej temperaturze przy ograniczonym dostępie powietrza. Większość porów to silnie adsorbujące mikropory ($< 2 \text{ nm}$) oraz pełniące głównie rolę kanałów transportowych mezopory ($2 - 50 \text{ nm}$) i makropory ($> 50 \text{ nm}$). Szkielet węgla aktywnego zbudowany jest z nieregularnie ułożonych sieci sześciocząłowych pierścieni węglowych do których mogą być przyłączone różne grupy funkcyjne.

O skuteczności i przydatności węgla aktywnych w oczyszczaniu wody decydują ich następujące cechy: pojemność adsorpcyjna, wielkość powierzchni właściwej, wielkość porów i ich rozkład, chemiczna natura powierzchni i uziarnienie, a w przypadku Z/GWA dodatkowo ich wytrzymałość na ścieranie i kruszenie.

Możliwość zasiedlania złóż z węgla aktywnego mikroorganizmami wykorzystuje się w tzw. biologicznie aktywnych złożach adsorbcyjnych (BAC). Utrzymywana na podłożu populacja mikroorganizmów jest odpowiedzialna za biologiczny rozkład zanieczyszczeń organicznych. W procesie tym oprócz mechanizmów usuwania substancji organicznych typowych dla adsorpcji, ma miejsce biodegradacja zanieczyszczeń organicznych, której intensywność jest wprost proporcjonalna do liczby mikroorganizmów zasiedlających złożo.

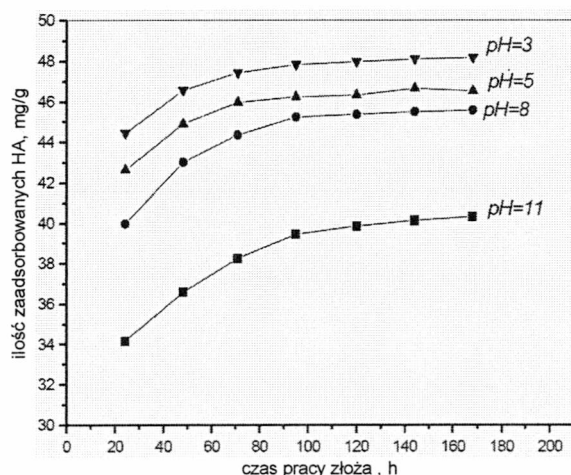
W większości nowoczesnych stacji oczyszczania wody stosuje się pylisty węgiel aktywny. Jest on używany głównie do usuwania związków organicznych nadających wodzie smak i zapach. Dodawany jest zwykle do wody surowej w postaci zawiesiny na dowolnym etapie procesu oczyszczania, ale zawsze przed filtracją. Ogromną zaletą stosowania pylistego węgla aktywnego jest możliwość wykorzystania go w stacjach oczyszczania wody w nagłych sytuacjach. Natomiast wadą jest brak możliwości jego odzyskiwania i regeneracji, co znacznie zwiększa koszty eksploatacji i powoduje powstawanie dużej ilości osadów. Wykorzystanie PWA w oczyszczaniu wody prowadzi do znacznego obniżenia stężenia ogólnego węgla organicznego. Użycie tego rodzaju adsorbentu w dawce $10 \text{ g}/\text{m}^3$ wg Masschelein'a [35] pozwala na obniżenie stężenia OWO w oczyszczanej wodzie o około $3 - 4 \text{ g C}/\text{m}^3$.

Granulowany węgiel aktywny (GWA) stosowany jest w procesach oczyszczania wody jako wypełnienie filtrów węglowych. Pełni więc jednocześnie funkcję adsorpcyjną i filtracyjną. Używanie GWA jest obecnie uważane za najlepszą dostępną metodę usuwania związków organicznych, szczególnie związków występujących w niewielkich stężeniach oraz innych związków, takich jak rozpuszczone substancje humusowe [36].

Skuteczność usuwania większości związków organicznych na biologicznie aktywnych filtrach węglowych, głównie frakcji trudno podatnej na rozkład biochemiczny, można zwiększyć stosując wstępne ozonowanie. Prowadzi to do transformacji związków organicznych do form biodegradowalnych. Przykładem są kwasy humusowe. Zastosowanie wstępnego ozonowania powoduje powstawanie form trudniej adsorbowanych, lecz łatwiej biodegradowalnych i ostatecznie zwiększa stopień usuwania substancji humusowych o ok. 10 % [37]. Wzrost podatności na biodegradację, w wyniku wstępnego utleniania, zależy od rodzaju adsorbentu i od dawki ozonu. Zastosowanie wstępnego ozonowania wody dopływającej na biologicznie aktywne złoża węglowe zdaniem Vahala [38] pozwala na zmniejszenie stężenia prekursorów THM z 86 % do zaledwie 15 % po 9 miesiącach pracy złoża. Autor wykazał także, że adsorpcja na Z/GWA poprzedzona ozonowaniem pozwala na usunięcie zdolnych do adsorpcji halogenowych związków organicznych do poziomu poniżej progu detekcji ($5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Również Singer [39] prowadził badania nad zastosowaniem ozonowania przed filtracją przez złoża biologicznie aktywne. Stwierdził on, że taki typ filtracji zwiększa efektywność usuwania OWO o ok. 15 – 20 % w porównaniu z klasyczną adsorpcją na GWA. Udowodnił także, że maksymalną aktywność biologiczną można uzyskać stosując dawki ozonu wynoszące 1 - 2 mg O_3 /mg OWO.

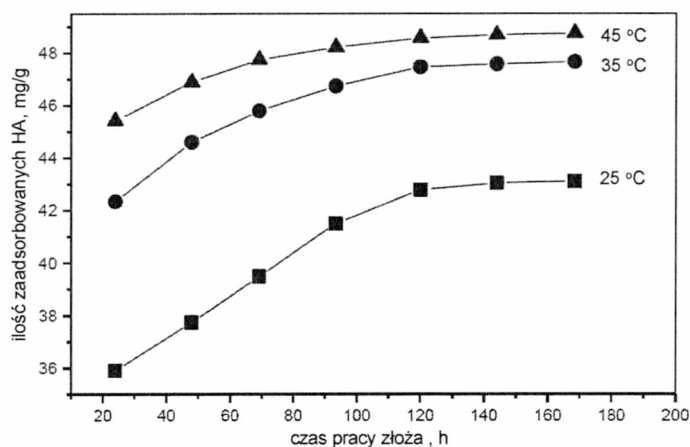
Duży wpływ na przebieg procesu adsorpcji mają właściwości usuwanych związków. Wśród nich ważna jest wielkość oraz masa cząsteczkowa adsorbowanych substancji. Wykazano [40], że cząsteczki naturalnych substancji organicznych o mniejszych masach cząsteczkowych znacznie łatwiej ulegają adsorpcji niż frakcje wielkocząsteczkowe. Podatność na adsorpcję na węglach aktywnych związana jest także z polarnością adsorbowanych cząsteczek. Obecność w cząsteczkach grup karboksylowych, hydroksylowych, karbonylowych i eterowych prowadzi do wzrostu rozpuszczalności związków organicznych, co prowadzi do spadku efektywności adsorpcji [41]. Kolejnym bardzo ważnym parametrem, mającym wpływ na efektywność adsorpcji NOM na węglach aktywnych, jest odczyn wody. Zdaniem Daifullah'a i in. [42] zdolność kwasów huminowych do adsorpcji wzrasta wraz ze spadkiem pH (rysunek 7). Ponadto stwierdzili oni, że słabe kwasy organiczne w formie niezdysocjowanej łatwiej adsorbują się na powierzchni GWA, niż cząsteczki niezdysocjowane. Wyjaśnieniem tego

zjawiska jest fakt, że roztwór kwasów huminowych jest mieszaniną związków posiadających słabo kwasowe grupy funkcyjne. W niższym pH większość tych grup jest niezdisocjowana i w związku z tym kwasy huminowe są bardziej podatne na adsorpcję.



Rysunek 7. Wpływ pH oraz czasu pracy złoża na ilość zaadsorbowanych kwasów huminowych [42]

Na przebieg adsorpcji ma wpływ także temperatura. Wzrost temperatury powoduje wzrost pojemności adsorpcyjnej węgla (rysunek 8). W związku z tym lepiej jest prowadzić proces adsorpcji w wyższych temperaturach [42].



Rysunek 8. Wpływ temperatury oraz czasu pracy złoża na ilość zaadsorbowanych kwasów huminowych [42]

2.2.3. Utlenianie chemiczne

Utlenianie chemiczne jest procesem bardzo często stosowanym w technologii oczyszczania wody. Jednym z głównych celów stosowania tego procesu jest utlenianie substancji organicznych pochodzenia naturalnego i antropogenicznego oraz zmniejszanie stężenia prekursorów ubocznych produktów utleniania. Skuteczność utleniania zanieczyszczeń organicznych jest mniejsza niż zanieczyszczeń nieorganicznych, co wynika ze skomplikowanej budowy tych pierwszych, a co za tym idzie mniejszej podatności na utlenianie.

Utleniacze mogą być dawkowane do wody surowej (utlenianie wstępne), oczyszczonej w pierwszych procesach układu technologicznego (utlenianie pośrednie) oraz do dezynfekcji końcowej (utlenienie końcowe). Efektem reakcji utleniaczy z substancjami organicznymi są zmiany w strukturze i rozkładzie mas cząsteczkowych związków organicznych, co jest efektem rozpadu struktur wielkocząsteczkowych na produkty o mniejszych masach cząsteczkowych. Przebieg utleniania zależy od rodzaju, budowy i stężenia utlenianego składnika wody, rodzaju i dawki utleniacza, czasu kontaktu, obecności katalizatorów, temperatury, odczynu oraz obecności w wodzie innych zredukowanych zanieczyszczeń.

2.2.3.1. Stosowane utleniacze

Do najczęściej wykorzystywanych utleniaczy zalicza się chlor, ozon, dwutlenek chloru oraz nadtlenek wodoru. Badania przeprowadzone nad tymi związkami wykazały, że w znacznym stopniu poprawiają one efektywność usuwania związków organicznych z wody [43]. Wybór utleniacza i parametrów technologicznych utleniania chemicznego należy określić doświadczalnie dla konkretnej wody, uwzględniając zmienność jej składu fizyczno-chemicznego oraz niepożądane efekty procesu [14].

Pierwszym utleniaczem stosowanym do dezynfekcji wody do spożycia przez ludzi był chlor. Głównie dawkowany był w postaci wody chlorowej lub jako wodny roztwór NaOCl. Obecnie chlor, oprócz tego, że jest wykorzystywany jako dezynfektant, znajduje również zastosowanie jako utleniacz wstępny do:

- niszczenia zoo- i fitoplanktonu w wodzie surowej, osadnikach i filtrach,
- wspomagania flokulacji przez utlenianie materii organicznej zaadsorbowanej na zawiesinach i koloidach,
- obniżania barwy przez utlenianie substancji humusowych,
- usuwania nieprzyjemnego zapachu i/lub smaku wody,
- utleniania żelaza (II) i manganu (II),
- usuwania azotu amonowego poprzez chlorowanie do punktu przełamania,
- usuwania siarkowodoru, siarczków organicznych i dwusiarczków.

Obecnie stosowane technologie odchodzą jednak od wymienionych zastosowań chloru. Jego zastosowanie w procesie oczyszczania wody niesie za sobą niebezpieczeństwo powstawania niepożądanych produktów ubocznych. Źródłem węgla organicznego dla reakcji tworzenia ubocznych produktów chlorowania mogą być zarówno naturalne substancje organiczne, np. substancje humusowe, jak i związki antropogeniczne.

Ogólne reakcje ich tworzenia można przedstawić następująco:

prekursory THM + chlor $\rightarrow$ THM + inne produkty uboczne

Do najważniejszych grup substancji halogenopochodnych, będących produktami ubocznymi chlorowania, można zaliczyć m.in. trihalometany, haloacetonitryle, kwasy haloorganiczne, haloaldehydy, haloKetony, chlorofenole, chloroaminy i inne [44]. Oprócz wymienionych halogenopochodnych, jak we wszystkich procesach utleniania naturalnej materii organicznej, powstają także produkty uboczne, nie zawierające chloru, m.in. aldehydy, ketony, oksykwasy oraz kwasy karboksylowe o krótkich łańcuchach [16]. Dla większości wyżej wymienionych ubocznych produktów chlorowania ustalono maksymalne dopuszczalne stężenia w wodach przeznaczonych do spożycia [1]. Szczególnie dużą reaktywność wobec chloru wykazują pierścienie aromatyczne oraz fenolowe jednostki strukturalne humusów. Utlenianie chlorem powoduje obniżenie ilości grup fenolowych, ketonowych oraz węgla metoksyłowych i amyłowych w cząsteczkach kwasów huminowych. Natomiast wzrasta udział węgla alkilowych [44]. Rook [45] dowiódł, że pod wpływem chlorowania zmniejsza się ilość wielkocząsteczkowych substancji humusowych, a zwiększa się ilość związków o niższych masach cząsteczkowych.

Zdecydowanie bardziej przydatny w utlenianiu związków organicznych pochodzenia naturalnego i antropogenicznego jest dwutlenek chloru. Jest on często stosowany w zakładach oczyszczania wody w USA oraz w krajach Europy Zachodniej. Wyjątek stanowią Niemcy, gdzie utleniacz ten można stosować wyłącznie jako dezynfektant, w dawce nie przekraczającej 0,4 g ClO₂/m³.

Dwutlenek chloru, w porównaniu z chlorem, charakteryzuje się [46]:

- lepszą efektywnością dezynfekcji w szerszym zakresie pH, uzyskiwaną przy niższych dawkach utleniacza,
- słabszą reaktywnością w stosunku do substancji organicznych bez tendencji do tworzenia chlorowcopochodnych,
- skutecznym spowolnieniem rozwoju bakterii oraz niszczeniem ich form przetrwalnikowych,
- zabezpieczeniem na długi czas wody w sieci wodociągowej przed wtórnym zanieczyszczeniem,
- brakiem reakcji z azotem amonowym,
- brakiem utleniania bromków do bromianów.

Dwutlenek chloru najczęściej wykorzystywany jest do [47]:

- utleniania związków organicznych odpowiedzialnych za barwę wody oraz pogarszających jej właściwości smakowo-zapachowe,
- utleniania żelaza (II) i manganu (II) oraz siarkowodoru,
- jako czynnik zapobiegający rozwojowi glonów w osadnikach i złożach filtrów pospiesznych oraz bakterii i grzybów.

Głównymi produktami ubocznymi utleniania dwutlenkiem chloru są jony chlorynowe i chloranowe. Związki te, jako silne utleniacze mogą powodować zmiany patologiczne we krwi, prowadzące do anemii hemolitycznej lub methemoglobinemii [48]. Oprócz nieorganicznych ubocznych produktów utleniania dwutlenkiem chloru mogą powstawać również uboczne produkty utleniania związków organicznych. Według Richardsona [49] do głównych produktów ubocznych reakcji ClO_2 z substancjami humusowymi zalicza się kwasy karboksylowe, ketony, pochodne styrenu i naftalenu oraz aldehydy. Natomiast Ivancev-Tumbas [50] wykazał, że podczas reakcji naturalnej materii organicznej z ClO_2 tworzą się przede wszystkim: formaldehyd, acetaldehyd, glioksal i metyloglioksal. Dla zdrowia ludzi istotne znaczenie ma formaldehyd, którego dopuszczalne stężenie w wodzie przeznaczonej do spożycia wynosi 50 mg/m^3 [1]. Dwutlenek chloru charakteryzuje się dużą reaktywnością w stosunku do fenoli, neutralnych drugo- i trzeciorzędowych amin oraz organicznych związków siarki. Reaguje także ze związkami aromatycznymi i aminokwasami, które zawierają aktywne grupy funkcyjne. Produktami szybkiej reakcji ClO_2 z benzo(a)pirenem, antracenenem i benzo(a)antracenenem są chinony.

Dwutlenek chloru w różnym stopniu utlenia poszczególne frakcje naturalnych substancji organicznych obecnych w wodach naturalnych. Chang i in. [51] dla wody powierzchniowej o pH 7,4 – 7,8 i stężeniu rozpuszczonych substancji organicznych $4,46 \text{ g C/m}^3$, przeprowadzili badania mające na celu określenie zależności zużycia dwutlenku chloru od rodzaju frakcji zanieczyszczeń organicznych. Na podstawie uzyskanych wyników (tabela 4) stwierdzono, że jednostkowe zużycie ClO_2 zmniejszało się zgodnie z szeregiem:

substancje hydrofobowe > kwasy hydrofilowe > substancje hydrofilowe nie będące kwasami.

Tabela 4. Wpływ dawki dwutlenku chloru na jego jednostkowe zużycie oraz zmniejszenie stężenia RWO [51]

Rodzaj i stężenie początkowe substancji organicznych	Substancje hydrofobowe		Kwasy hydrofilowe		Substancje hydrofilowe nie będące kwasami	
	$c_p = 1,92 \text{ g C/m}^3$		$c_p = 1,83 \text{ g C/m}^3$		$c_p = 0,71 \text{ g C/m}^3$	
Dawka dwutlenku chloru, g ClO_2/m^3	1	10	1	10	1	10
Zmniejszenie RWO, %	12,9	15,2	17,6	22,3	24,4	29,9
Jednostkowe zużycie ClO_2 , $\text{ClO}_2/\text{RWO}^*$, g/g	3,32	11,28	1,13	1,35	1,04	1,14

* Usunięty RWO

Spośród dostępnych na rynku utleniaczy za najskuteczniejszy w usuwaniu związków organicznych uznawany jest ozon. Po raz pierwszy w praktyce proces ozonowania wykorzystano w Holandii już w 1893 r. Ze względu na swoje liczne zastosowania może być użyty w dowolnym punkcie procesu technologicznego. Celem ozonowania może być:

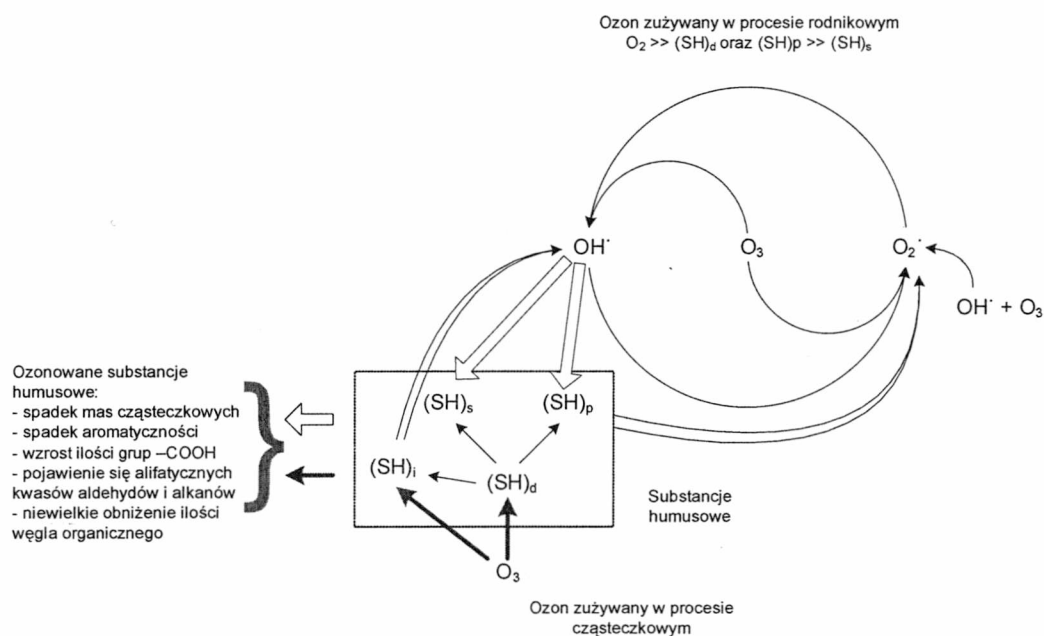
- dezaktywacja bakterii chorobotwórczych oraz ich form przetrwalnikowych,
- utlenianie naturalnej materii organicznej,
- utlenianie mikrozanieczyszczeń organicznych takich jak związki odpowiedzialne za smak i zapach wody, fenoli i pestycydów,
- zwiększenie biodegradowalności materii organicznej przed filtracją na biologicznie aktywnych filtrach węglowych,
- utlenianie zanieczyszczeń nieorganicznych takich jak żelazo i mangan.

Jako dezynfektant, ozon jest około 50 razy skuteczniejszy oraz do 3000 razy szybszy niż chlor [52]. Wadą tego utleniacza jest jego krótkotrwałe działanie, trwające od kilkadziesiąt do kilkuset sekund, dlatego nie można całkowicie wykluczyć stosowania innych dezynfektantów w procesie przygotowania wody dla odbiorców, chociaż można ich udział w dezynfekcji wody ograniczyć do minimum. Ozon może reagować ze związkami bezpośrednio i pośrednio. Bezpośrednia reakcja polega na ozonolizie nienasyconych związków organicznych - rozszczepieniu w miejscach podwójnych wiązań. Ulegają temu wszystkie związki organiczne posiadające takie wiązania, w tym związki aromatyczne. Najpierw następuje przyłączenie ozonu do podwójnego wiązania z wytworzeniem ozonków, które następnie ulegają hydrolizie do aldehydów, ketonów i nadtlenu wodoru.

Ozon może również powodować utlenianie bezpośrednie wskutek utraty jednego atomu tlenu lub przez katalityczne działanie tlenu w powietrzu towarzyszącym ozonowi [14]. Reakcja pośrednia ozonu ze związkami obecnymi w wodzie zachodzi poprzez rodniki powstające w wyniku rozpadu ozonu w wodzie, które są bardzo reaktywne, ale charakteryzują się małą selektywnością.

Ozon, jako silny utleniacz, łatwo reaguje ze związkami nieorganicznymi, a reakcje utleniania związków nieorganicznych to zwykle reakcje pierwszego rzędu [16]. Utlenianie jonów Fe(II) i Mn(II) ozonem zachodzi stosunkowo łatwo w reakcji bezpośredniego utleniania jonów metali ozonem cząsteczkowym. Proces ten może być jednak utrudniony z powodu obecności związków organicznych kompleksujących metale [16, 53]. W reakcji ozonu z amoniakiem powstają jony azotanowe. Reakcja ta przebiega powoli, zwłaszcza, gdy pH jest niższe od 9,3. Natomiast reakcja utleniania ozonem azotynów do azotanów i siarczków do siarczanów przebiega bardzo szybko [16]. Ozon utlenia również obecne w wodzie bromki i jodki co prowadzi do powstania m.in. wolnego bromu, kwasu podbromianowego, jonów podbrominowych, jonów bromianowych, wolnego jodu, kwasu podjodowego, jonów podjodynowych i jodanowych. Ze względu na to, że produkty te podejrzewane są o aktywność cancerogenną, ozonowanie należy prowadzić tak, aby zminimalizować ich powstawanie [54].

Głównymi substratami organicznymi w reakcjach z ozonem są naturalne związki organiczne, a wśród nich ilościowo dominujące substancje humusowe. Substancje te łatwiej reagują z ozonem niż związki organiczne pochodzenia antropogenicznego. Badania kinetyki procesu ozonowania substancji humusowych wskazują na dwuetapowy przebieg procesu (rysunek 9). Bezpośredni „atak” ozonu cząsteczkowego dotyczy centrów nukleofilowych w cząsteczkach substancji humusowych (np.: kwasów organicznych, wiązań nienasyconych) oraz miejsc inicjujących powstawanie rodników. Natomiast rodnikowe procesy utleniania substancji humusowych polegają na działaniu wysoce reaktywnych rodników hydroksylo- wych, które są nieselektywnymi czynnikami utleniającymi. Stąd też propagatorami reakcji mogą być związki aromatyczne, związki zawierające tlen oraz ozon. Spośród inhibitorów można wymienić np.: alkohole, węglany, wodorowęglany i grupy alkilowe [54].



Rysunek 9. Reakcje ozonu z substancjami humusowymi ($(SH)_d$ – centrum nukleofilowe, $(SH)_i$ – centrum inicjujące powstawanie rodników, $(SH)_p$ i $(SH)_s$ – miejsca propagujące i inicjujące reakcje rodnikowe [55])

Ozonowanie prowadzone przy wartościach pH typowych dla wód naturalnych powoduje [56]:

- obniżenie stężenia OWO, barwy i absorpcji UV,
- transformację wysokocząsteczkowych złożonych struktur związków organicznych do form niskocząsteczkowych,
- wzrost liczby grup karboksylowych w cząsteczkach substancji humusowych,
- utworzenie ubocznych produktów ozonowania.

Ozonowanie wód naturalnych zawierających substancje organiczne powoduje powstawanie tzw. ubocznych produktów ozonowania. Ich znajomość do tej pory jest dosyć powierzchowna. Zidentyfikowano zaledwie 37 % powstających w procesie związków. Zdaniem Weinberg'a [57] i Richardson'a [58] 4 % stanowią aldehydy, 7 % aldoketokwasy, a 26 % kwasy karboksylowe. Pozostałe uboczne produkty ozonowania to: ketony, keto- i aldokwasy, alkany, ftalany [55]. Aż 63 % to związki o nadal nieznanej strukturze [57, 58]. Badanie produktów ozonowania jest trudne ze względu na ich charakter chemiczny [55]. Najczęściej identyfikacji powstających związków dokonuje się w oparciu o modelowe reakcje ozonu ze związkami organicznymi lub badania produktów procesu ozonowania wód naturalnych prowadzone na stacjach pilotowych. W swoich badaniach nad analizą produktów ubocznych ozonowania Gracia [59] zidentyfikował techniką GC/MS ponad 100 różnych produktów reakcji. Najważniejszą cechą tych produktów jest ich wysoka biodegradowalność w porówna-

niu z cząsteczkami macierzystymi. Duże stężenie tego typu związków w sieci wodociągowej może powodować rozwój bakterii, co z kolei prowadzi do chorób układu pokarmowego konsumentów. Ze względu na niepełną mineralizację zanieczyszczeń organicznych w procesach utleniania chemicznego oraz powstawanie ubocznych produktów utleniania, w tym o nieznanej toksyczności, po utlenianiu chemicznym zaleca się proces filtracji przez złożę z węgla aktywnego (adsorpcję), a zwłaszcza przez biologicznie aktywne złoża adsorpcyjne zapewniające adsorpcję i biodegradację ubocznych produktów utleniania [37].

2.2.4. Wymiana jonowa

2.2.4.1. Zastosowanie żywic jonowymiennych do usuwania naturalnych substancji organicznych

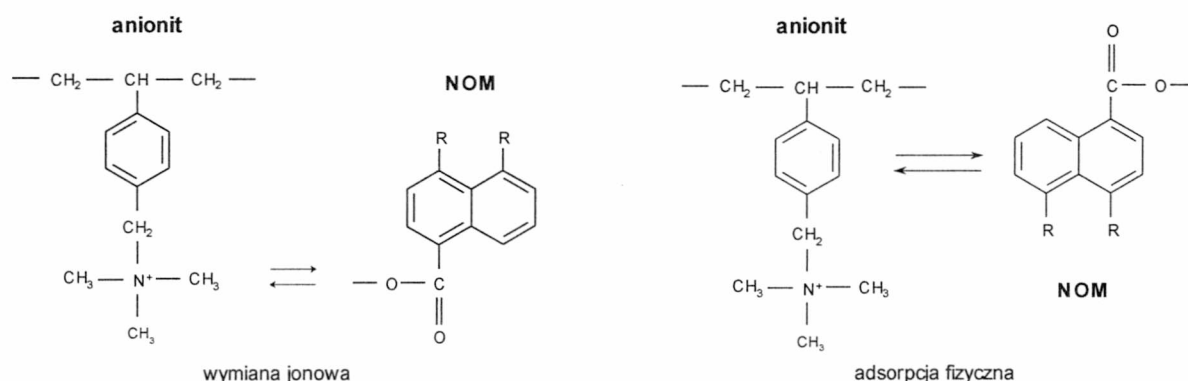
Pierwsze doniesienia o zastosowaniu procesu wymiany jonowej pochodzą z XIX wieku gdy Thompson [60] i Way [61] opisali zjawisko wymiany kationów (jonów amonowych) zachodzące na naturalnych glinach. Od roku 1935, kiedy to opracowano syntetyczne żywice jonowymienne, obserwuje się szerokie wykorzystanie wymiany jonowej zarówno do uzdatniania wód przeznaczonych do spożycia jak i wód wykorzystywanych w przemyśle celem ich:

- zmiękczenia,
- demineralizacji i odsalania,
- usuwania jonów fosforanowych, azotanowych i fluorkowych,
- usuwania azotu amonowego, metali i radionuklidów.

W przypadku zastosowania procesu wymiany jonowej do usuwania z wody lub ścieków substancji nieorganicznych zaobserwowano, że obecność substancji organicznych powodowała często nieodwracalne blokowanie żywic jonowymiennych [62].

Pierwsze prace nad zastosowaniem żywic anionowymiennych do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody podjęto pod koniec lat 70. XX wieku [63]. Wynikało to z faktu, iż znaczna grupa makrocząsteczek organicznych występujących w wodach ma charakter jonowy. W odczynie obojętnym związki humusowe zachowują się jak ujemnie naładowane koloidy lub anionowe polielektrolity [64]. Źródłem ujemnych ładunków tych związków są przede wszystkim grupy karboksylowe i fenolowe, z których wodór oddysocjowuje w miarę wzrostu wartości pH. Zaobserwowano także [65, 66], że w procesie wymiany jonowej możliwe jest, skuteczniejsze niż ma to miejsce w przypadku konwencjonalnych procesów uzdatniania wody, usuwanie małocząsteczkowej frakcji NOM. Zastosowanie procesu wymia-

ny jonowej pozwala wykorzystać różne mechanizmy separacji NOM. W warunkach, gdy makrocząsteczki organiczne są niezdysocjowane lub dla roztworów o dużej sile jonowej, o efekcie procesu oczyszczania decyduje fizyczna adsorpcja na żywicy, będąca rezultatem występowania sił van der Waalsa pomiędzy hydrofobowymi centrami makrocząsteczek organicznych i matrycą polimeru. Natomiast kiedy NOM występuje głównie w postaci makroanionów, o ich eliminacji decyduje zjawisko wymiany jonowej, wynikające z występowania oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy grupami jonowymi żywicy i grupami funkcyjnymi makrocząsteczek organicznych [67]. Oddziaływania te przedstawiono schematycznie na rysunku 10.



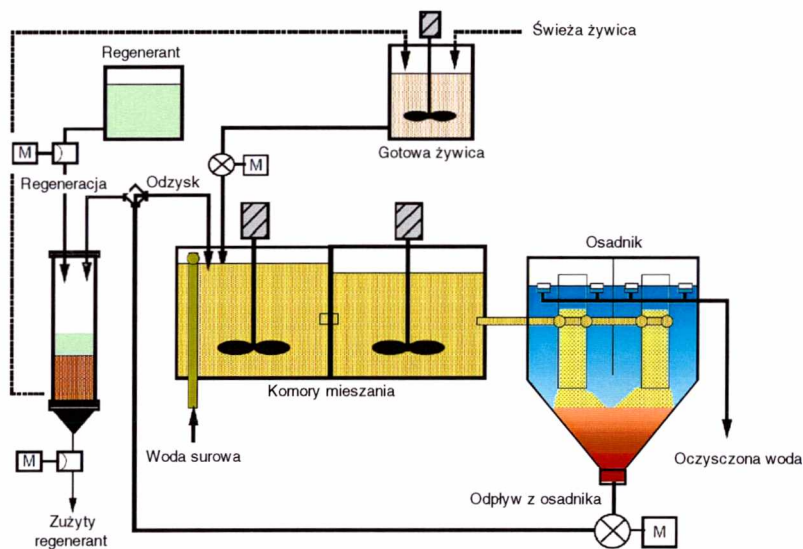
Rysunek 10. Mechanizmy adsorpcji jonów organicznych na żywicach jonowymiennych [67]

Zainteresowanie procesem wymiany jonowej do usuwania z wody naturalnych substancji organicznych znacznie wzrosło, gdy w latach 90. XX wieku australijska firma Orica Watercare wprowadziła na rynek żywicę anionowymienną o nazwie MIEX[®] (*Magnetized Ion Exchange Resin*). Jest to poliakrylowa, makroporowata, silnie zasadowa żywica o średnicy ziaren 150 – 180 μm , o dużym stężeniu czwartorzędowych grup aminowych w cząsteczce [68]. Szkielet poliakrylowy wykazuje zwiększoną zdolność usuwania związków hydrofilowych, przy zachowaniu wysokiej zdolności usuwania związków hydrofobowych, a także wysoką odporność mechaniczną. Poprzez drobniejszą granulację cząsteczek (ziarna żywicy są 2 - 5 razy mniejsze w porównaniu z typowymi żywicami jonowymiennymi [69]), żywica MIEX[®] ma nawet do 5 razy bardziej rozwiniętą powierzchnię właściwą w porównaniu z tradycyjnymi żywicami, a więc więcej potencjalnie dostępnych miejsc aktywnych na powierzchni cząstki. Powoduje to skrócenie drogi dyfuzji usuwanych anionów do miejsc aktywnych żywicy, a tym samym efektywniejsze i znacznie szybsze usuwanie rozpuszczonego węgla organicznego [68]. Dodatkową jej cechą jest magnetyczny składnik, wbudowany w strukturę polimerową, który powoduje, że pojedyncze ziarna zachowują się jak małe magnesy, zdolne do formowania dużych aglomeratów i szybkiego sedymentowania [70]. Żywicę

charakteryzują wysoką mechaniczną trwałość, a zwłaszcza jej odporność na ścieranie, co pozwala na intensywne mieszanie i przepompowywanie przy minimalnych uszkodzeniach [69].

Proces MIEX[®]DOC stosowany w uzdatnianiu wody znacznie różni się od konwencjonalnego procesu wymiany jonowej. Wymiana substancji organicznych zachodzi w przepływowej komorze z pełnym wymieszaniem, zasilanej wodą surową. Na wejściu dodawana jest żywica MIEX[®] w postaci zawiesiny. Czas kontaktu wynosi 10 - 30 min. Ilość żywicy utrzymywana jest na poziomie 0,5 - 1,0 % obj., w zależności od stężenia związków organicznych w wodzie. Wymiana jonowa zachodzi na żywicy zawieszonyj w wodzie. Żywica zawiera jony chlorkowe, które wymienia na ujemnie naładowane jony substancji organicznych. W związku z tym maleje ilość substancji organicznych przy niewielkim wzroście stężenia chlorków. Wyczerpana żywica zostaje poddana regeneracji w roztworze solanki.

Po regeneracji i usunięciu solanki żywica jest płukana i przepompowywana do zbiornika uzupełniającego. Następnie, z niewielkim dodatkiem świeżej żywicy, wprowadzana jest ponownie do obiegu. Roztwór poregeneracyjny zawiera związki organiczne (humusowe) o stężeniu dochodzącym do 20 kg/m³ w 8 - 10 % roztworze NaCl. Schemat procesu MIEX[®]DOC przedstawiono na rysunku 11.



Rysunek 11. Schemat procesu MIEX[®]DOC [71]

Badania przeprowadzone w Wanneroo (Australia) wykazały, że żywica MIEX[®] stosowana w procesie ciągłym wykazuje wysoką efektywność w usuwaniu frakcji RWO o małych i średnich masach cząsteczkowych [69]. Wykazano, że żywica MIEX[®] preferencyjnie usuwa związki organiczne o masach cząsteczkowych do 10000 Da, natomiast koagulacja siarczanem glinu - cząstki o masach powyżej 3000 Da. Połączenie procesu MIEX[®]DOC z koagulacją siarczanem glinu obniżyło zawartość RWO z 9,5 g C/m³ do 1,5 g C/m³. Sama żywica zastosowana w dawce 0,8 % objętości obniżyła stężenie RWO do 1,7 g C/m³.

Badania oczyszczania wód przeprowadzone w USA wykazały, że w wodach, które poddano oczyszczaniu najpierw w procesie MIEX[®]DOC, a następnie koagulacji, znacząco obniżyło się stężenie OWO oraz potencjał tworzenia THM, w porównaniu do klasycznej koagulacji [72]. Opublikowane przez Slunjskiego i in. [71] analizy jakości wody dla dwu stacji uzdatniania wody wykorzystujących proces MIEX[®]DOC (Wanneroo (Australia) o wydajności 12 000 m³/d i Pleasant o wydajności 2 500 m³/d) pozwalają stwierdzić, że zastosowanie wymiany jonowej z użyciem żywicy MIEX[®] pozwoliło zmniejszyć o 45 % dawkę siarczanu glinu do koagulacji wody. Połączenie wymiany jonowej i koagulacji skutkowało obniżeniem stężenia RWO o ponad 24 %, zapotrzebowania na chlor o 18 % i stężenia THM o 56 %. W badaniach nad usuwaniem zanieczyszczeń organicznych z wody, będącej mieszaniną wód z Oławy i Nysy Kłodzkiej, ujmowanej przez Zakład Uzdatniania Mokry Dwór we Wrocławiu metodą MIEX[®]DOC, potwierdzono informacje o skuteczności usuwania wspomnianych substancji. Stopień obniżenia barwy i absorpcji wynosił: 50 - 60 %, oraz 40 % dla RWO [73]. Wykazano również, że koagulacja, jako samodzielny proces była zdecydowanie mniej skuteczna w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych, jednakże w połączeniu z wymianą jonową umożliwiła zwiększenie stopnia usunięcia RWO z 40 % do nawet 60 %.

2.2.4.2. *Wpływ parametrów procesu wymiany jonowej na jej efektywność*

Skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych z wody w procesie wymiany jonowej wynosi od 30 do 90 % i zależy od wielu czynników związanych zarówno z właściwościami oczyszczanej wody, właściwościami żywicy jonowymiennej, jak i sposobem realizacji procesu [74].

Jednym z bardzo istotnych parametrów jest odczyn oczyszczanych roztworów. Decyduje on przede wszystkim o głównym mechanizmie usuwania NOM: w zakresie wysokich wartości pH dominuje mechanizm wymiany jonowej, natomiast w zakresie odczynu obojętnego istotne znaczenie ma zjawisko adsorpcji fizycznej. Adsorpcja zachodzi głównie w przypadku zastosowania żywic słabo zasadowych, jednak występuje także przy usuwaniu obojętnej frakcji NOM na żywicach silnie zasadowych [65].

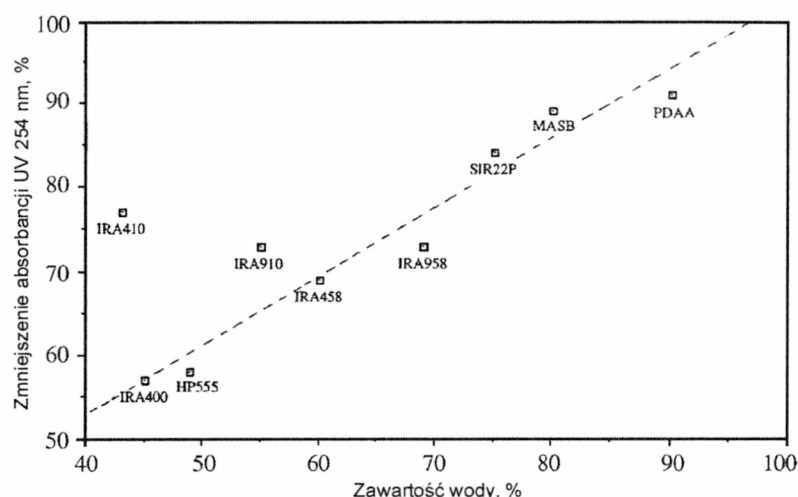
W procesie wymiany jonowej ważna jest także temperatura oczyszczanych roztworów. Wraz ze wzrostem wartości tego parametru zwiększa się skuteczność wymiany jonowej. Podwyższenie temperatury przyspiesza reakcję wymiany jonów, powoduje rozluźnienie struktury przestrzennej jonitów (ułatwiając dyfuzję szczególnie dużych jonów do wnętrza struktury przestrzennej jonitów), zwiększa stopień dysocjacji słabo zdysocjowanych grup funkcyjnych oraz zmniejsza straty ciśnienia w złożu jonitowym.

Istotny wpływ na efekty wymiany jonowej ma obecność innych nieorganicznych składników jonowych w oczyszczanym roztworze. Należą do nich głównie jony żelaza i manganu, siarczany i azotany, węglany, chlorki, jony wapnia oraz jony sodu. Obecne w oczyszczanej wodzie jony żelaza i manganu blokują grupy funkcyjne oraz kapilary wymienniczy jonowych, czego efektem jest malejąca skuteczność usuwania NOM [75]. Siarczany i azotany są preferencyjnie usuwane na anionitach i stąd istotnie zmniejszają skuteczność eliminacji NOM [76]. Obecność węglanów i chlorków może powodować wzrost skuteczności usuwania NOM, będący efektem wysalania makrocząsteczek organicznych w wyniku ich dehydratacji [66]. Skuteczność eliminacji substancji organicznych zwiększają także jony wapnia dzięki tworzeniu kompleksów Ca-NOM i obsadzeniu części grup karboksylowych makrocząsteczek [77]. Przeciwny efekt obserwowany jest, gdy w roztworze występują jony sodu: przyczyniając się do rozpadu kompleksów Ca-NOM.

Bardzo istotnym parametrem wpływającym na skuteczność usuwania NOM w procesie wymiany jonowej są właściwości poszczególnych frakcji NOM [78]. Duże cząsteczki, np. polisacharydy lub białka są tylko w niewielkim stopniu usuwane na żywicach anionowymiennych [66]. Wykazano także [75], że stopień zmniejszenia intensywności barwy wody jest mniejszy niż obserwowany w przypadku analizy innych wskaźników zanieczyszczenia. Wynika to z faktu, że za intensywność barwy wody odpowiedzialne są wysokocząsteczkowe frakcje NOM, które ze względu na ograniczoną możliwość dyfuzji są w mniejszym stopniu usuwane na żywicach jonowymiennych. Boyer i Singer [79] pokazali, że żywica MIEX[®] pozwalała na 80% zmniejszenie zawartości RWO związanego z frakcją 1 - 10 kDa i na ponad 60% zmniejszenie wartości RWO dla frakcji < 1 kDa. Hongve i in. [77] zauważyli, że frakcja o względnie małej masie cząsteczkowej i naładowana ujemnie jest usuwana z wody w ciągu pierwszych kilku sekund kontaktu z żywicą. Bolto i in. [64] wskazują, że w usuwaniu kwasów hydrofobowych, transfilowych i naładowanych związków hydrofilowych, wymiana jonowa jest lepszym wyborem niż koagulacja. Humbert i in. [74] wykazali także wyższą skuteczność usuwania substancji humusowych charakteryzujących się większą wartością SUVA (frakcja hydrofobowa NOM, zawierająca głównie kwasy fulwowe i huminowe) w porównaniu do efektów uzyskiwanych dla frakcji NOM o niższych wartościach SUVA. Podobne efekty stwierdzili Kitis i in. [80] oraz Fearing i in. [81], którzy także pokazali, że skuteczność usuwania kwasów fulwowych, o mniejszych masach cząsteczkowych oraz większym ujemnym ładunku elektrycznym, była nieznacznie większa niż uzyskiwana dla kwasów huminowych. Jednakże Croué i in. [66] zaobserwowali, że skuteczność usuwania frakcji transfilowej NOM (najniższe wartości SUVA) była wyższa niż zmierzona dla kwasów hydro-

filowych lub hydrofobowych. Pewnym zaskoczeniem są obserwacje Cornelissen i in. [82], którzy stwierdzili, że wraz ze wzrostem pojemności jonowymiennej żywic maleje skuteczność usuwania NOM z roztworu. Autorzy ci wykazali także, że lepsze efekty separacji NOM uzyskiwane są w przypadku żywic o mniejszym wymiarze ziaren. Co również ciekawe, Mergen i in. [83] zauważyli brak preferencyjności usuwania frakcji NOM pod względem hydrofobowości w oczyszczaniu wody przy użyciu żywicy MIEX[®]. Ponadto zauważono dużą zawartość hydrofilowych nienaładowanych kwasów w roztworze poregeneracyjnym, co było sprzeczne z przewidywanym usuwaniem wyłącznie silnie naładowanych związków organicznych. Jednakże Drikas i in. [84] wykazali, że żywica MIEX[®] usuwa preferencyjnie frakcję silnie hydrofobowych kwasów.

O skuteczności usuwania NOM w procesie wymiany jonowej decyduje także rodzaj i właściwości używanej żywicy. Słabo zasadowe żywice anionowymienne mają w tym przypadku znacznie mniejszą skuteczność, w porównaniu do żywic silnie zasadowych. Spośród styrenowych żywic silnie zasadowych żywice typu I (posiadające grupy trimetyloamoniowe) charakteryzują się wyższą skutecznością niż stwierdzona dla żywic typu II (przy wytwarzaniu których na etapie aminowania użyto dimetyloetanoaminy). Także silnie zasadowe żywice akrylowe [85], są mniej skuteczne podczas usuwania NOM niż silnie zasadowe styrenowe żywice typu I. Z drugiej zaś strony anionity typu II oraz żywice ze szkieletem akrylowym są łatwiejsze w regeneracji. Bolto i in. [65] wykazali także, że żywice makroporowate, pozwalające dzięki swojej budowie na ułatwioną penetrację anionów organicznych, są bardziej przydatne do usuwania NOM. Jednakże Tan i in. [86] zaobserwowali, że żywice żelowe, dzięki lepszej zwilżalności, pozwalały na usunięcie makrocząsteczek organicznych w większym stopniu niż to miało miejsce w przypadku użycia żywic makroporowatych. Zawartość wody w cząsteczce żywicy w bardzo istotny sposób wpływa na skuteczność eliminacji NOM (rysunek 12). Żywice zawierające w swojej strukturze więcej wody, dzięki bardziej otwartej strukturze, pozwalają na łatwiejsze wnikanie makrocząsteczek organicznych [87].



Rysunek 12. Wpływ zawartości wody na skuteczność eliminacji NOM przez silnie zasadowe żywice jonowymienne [64]

2.2.4.3. Zagospodarowanie solanek poregeneracyjnych

Wykorzystanie procesu wymiany jonowej do usuwania naturalnych substancji organicznych wiąże się jednak z problemem zagospodarowania roztworów poregeneracyjnych. W końcowej fazie pracy żywicy jonowymiennej, gdy zostanie ona całkowicie wysycona makroanionami organicznymi, istnieje konieczność przeprowadzenia procesu jej regeneracji. Jest to jeden z najtrudniejszych i najbardziej kosztownych etapów pracy jonitów podczas procesu wymiany jonowej. W przypadku żywicy MIEX[®] najczęściej wykonuje się ją przy użyciu 10 - 12 % roztworu NaCl. Skład chemiczny solanek jest dość specyficzny w zależności od rodzaju użytej żywicy oraz od związków usuwanych podczas wymiany jonowej [88]. W przypadku regeneracji anionitów stosowanych do usuwania naturalnych substancji organicznych prowadzonej przy użyciu roztworów NaCl, roztwór poregeneracyjny zawiera oprócz soli, znaczne ilości substancji organicznych i nieorganicznych, które zostały usunięte z oczyszczanej wody. Skład takich solanek jest zbliżony do składu koncentratów powstających podczas odsalania wody morskiej z wykorzystaniem odwróconej osmozy. Stężenie OWO w roztworze poregeneracyjnym wynosi 0,2 – 1 % [89]. W przypadku procesu MIEX[®]DOC oczyszczenie 1000 m³ wody wiąże się z powstaniem 250 – 450 dm³ roztworu poregeneracyjnego [90]. Wg Gibasa [91] ilość wody traconej podczas oczyszczania metodą MIEX[®]DOC nie przekracza 0,1 % ilości uzdatnianej wody, podczas gdy przy zastosowaniu innych procesów wartość ta dochodzi do 15 %.

Ze względu na wysokie stężenie soli nieorganicznych oraz związków organicznych zagospodarowanie roztworów poregeneracyjnych wiąże się z wieloma problemami. Jeśli warunki geograficzne na to pozwalają, roztwory takie są odprowadzane do mórz lub oceanów. Jest to tania metoda, ale może przyczyniać się do zniszczenia organizmów żywych występu-

jących w odbiorniku. W przypadku braku możliwości odprowadzenia solanek poregeneracyjnych do odbiornika, mogą być one odparowywane (np. z wykorzystaniem promieniowania słonecznego), rozdeszczane na składowiskach odpadów lub też wprowadzane do studni chłonnych [92]. Metody te mogą jednak powodować wzrost zasolenia wód podziemnych lub otaczających gruntów. Możliwe jest także oczyszczanie solanek poregeneracyjnych z wykorzystaniem koagulacji przy użyciu soli glinu lub żelaza [89].

Alternatywną metodą zagospodarowania roztworów poregeneracyjnych może być ich rozdzielanie na strumień zawierający frakcję organiczną, która może być wykorzystana jako nawóz, oraz strumień zawierający odzyskany NaCl, który można ponownie użyć do regeneracji żywic jonowymiennych. Takie podejście jest wskazane zarówno z ekologicznego jak i ekonomicznego punktu widzenia. Puetter i in. [93] oraz Voss [94] zaproponowali do tego celu użycie elektrodializy, podczas gdy ORICA Watercare [90] sugeruje użycie nanofiltracji. Zastosowanie systemu NF zmniejsza o ok. 80 % ilość solanki, która musi być składowana, o ok. 50 % obniża zużycie NaCl, a koszty eksploatacyjne tego systemu nie przekraczają 2,6 \$ na 1000 m³ oczyszczonej wody.

2.2.5. Procesy membranowe

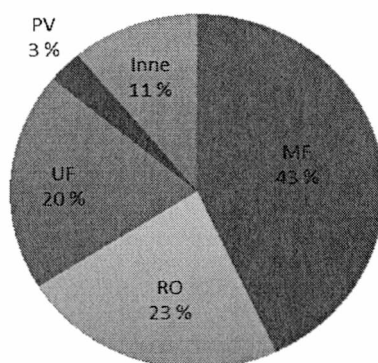
Filtracja membranowa jest szeroko stosowaną techniką rozdzielania, wykorzystywaną w wielu gałęziach przemysłu do oczyszczania, zateżniania lub frakcjonowania roztworów wodnych. Powszechność zastosowania tej techniki separacyjnej wynika z wielu zalet procesów membranowych, do których zaliczyć można:

- możliwość prowadzenia w sposób ciągły,
- łatwość łączenia z innymi procesami rozdzielania wstępnego (np. z filtracją przez złoża mineralne) względnie z kolejnymi, specyficznymi procesami membranowymi,
- możliwość prowadzenia procesu w temperaturach otoczenia,
- brak konieczności stosowania substancji dodatkowych, stanowiących balast czy zagrożenie dla środowiska,
- dużą różnorodność dostępnych membran i proste sposoby ich modyfikacji, co pozwala na łatwy dobór układu membranowego do konkretnych potrzeb.

Historia rozwoju membranowych metod rozdzielania przypada na wiek XVIII i XIX. Jako pierwszy zjawisko osmozy opisał już w 1748 r. francuski zakonnik Nollet [95]. Pierwsze membrany w celach badawczych były formowane w połowie XIX w. przez Ficka i Grahama [96], zaś od drugiej połowy XX w. obserwuje się intensywny rozwój procesów membrano-

wych. Przyczyniły się do tego m.in. prace wykonane przez Loeba i Sourirajana [97], którzy w latach 1958 - 1962 opracowali metodę wytwarzania membran asymetrycznych z separującą warstwą naskórkową.

Aktualnie, dzięki coraz lepszym właściwościom wytwarzanych membran jak i malejącym kosztom membran i instalacji membranowych, zastosowanie procesów membranowych staje się coraz bardziej powszechne. Wg danych opublikowanych w The Freedonia Group Report [98] w roku 2009 wartość sprzedaży membran na rynku amerykańskim wynosiła 3,3 mld \$, a ciśnieniowe procesy separacji membranowej miały największy udział w całkowitym rynku membran (rysunek 13). Dodatkowo można także zauważyć, że w grupie procesów ciśnieniowych, najczęściej stosowane są niskociśnieniowe procesy separacji membranowej, tj. mikrofiltracja i ultrafiltracja.

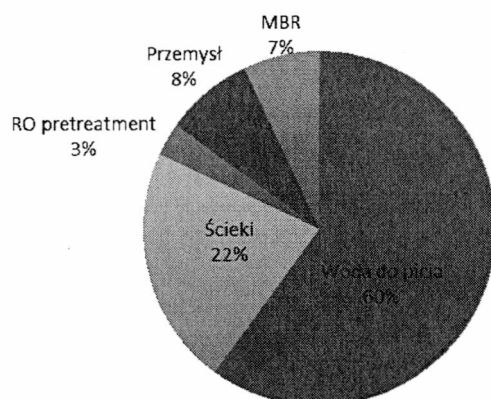


Rysunek 13. Sprzedaż membran na rynku amerykańskim w roku 2009 [98]

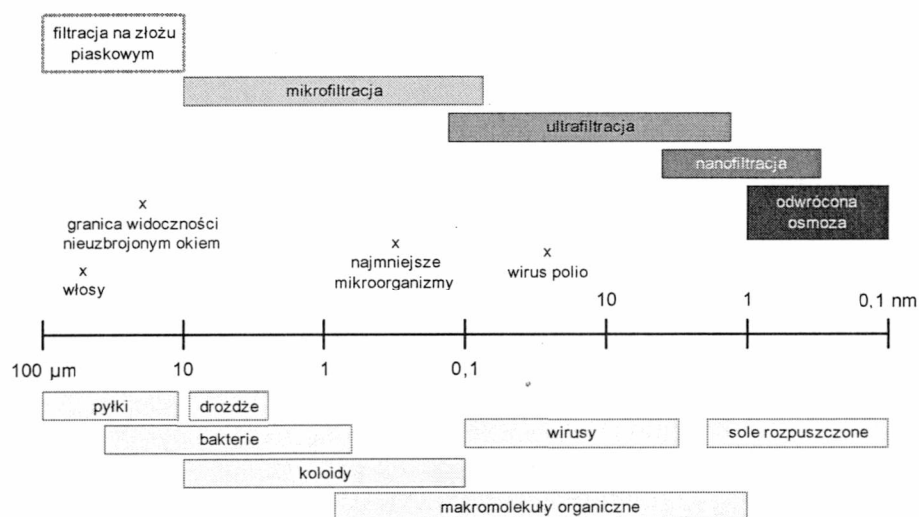
Pogarszająca się jakość wód naturalnych oraz rosnące wymagania stawiane wodzie przeznaczonej do spożycia powodują, że klasyczne procesy fizyczno-chemiczne stosowane do uzdatniania wód nie zawsze pozwalają na usunięcie wszystkich zanieczyszczeń występujących w ujmowanych wodach. Stąd też coraz częściej do uzdatniania wody wykorzystuje się techniki membranowe, które pozwalają na separowanie bardzo szerokiego spektrum zanieczyszczeń. Dodatkowo, zastosowanie technik membranowych nie powoduje transformacji zanieczyszczeń oraz ewentualnego wtórnego zanieczyszczenia wody, co także przemawia na korzyść tych procesów.

Spośród wszystkich zastosowań separacyjnych niskociśnieniowych procesów membranowych zdaniem Furukawa [99] aż 60 % przypada na oczyszczanie wody i 22 % na oczyszczanie ścieków (rysunek 14). Wynika to z faktu, iż pozwalają one na usunięcie bardzo szerokiego spektrum zanieczyszczeń organicznych, nieorganicznych oraz mikroorganizmów (rysunek 15), przy relatywnie niskich kosztach oczyszczania wody i ścieków oraz małych

gabarytach instalacji. Ważny jest także fakt, że membrany mogą być stosowane do oczyszczania roztworów, w których stężenia zanieczyszczeń zmieniają się w szerokim zakresie.

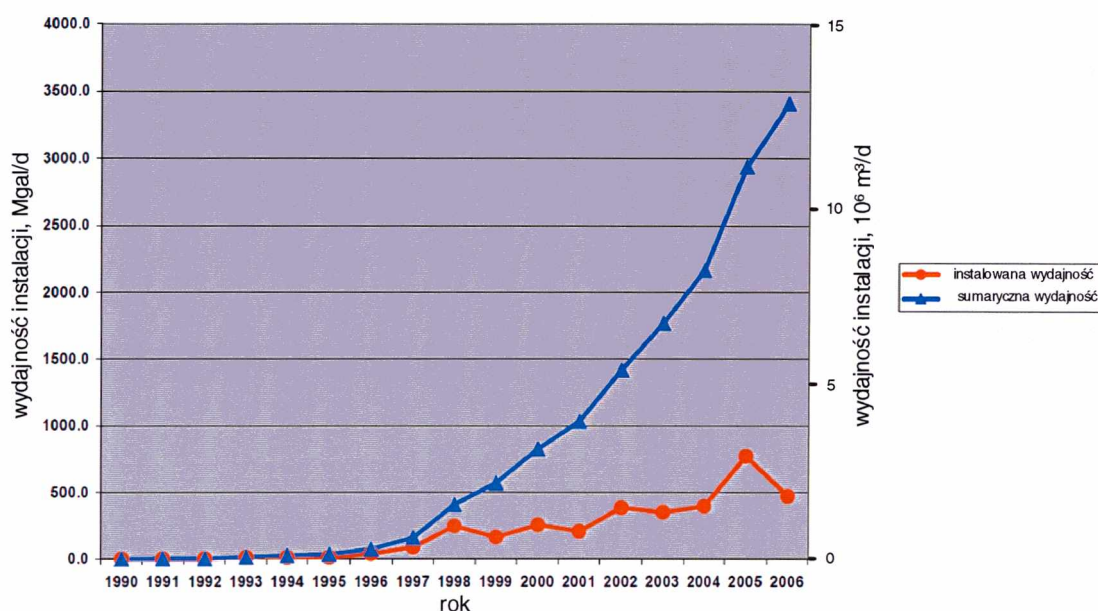


Rysunek 14. Wykorzystanie niskociśnieniowych procesów membranowych [99]



Rysunek 15. Zakres usuwanych zanieczyszczeń w procesach ciśnieniowych [100]

Znaczący wzrost wykorzystania niskociśnieniowych procesów membranowych do uzdatniania wody nastąpił w drugiej połowie lat 90. XX wieku (rysunek 16), co było następstwem masowych zachorowań wywołanych przez pierwotniaka *Cryptosporidium parvum* [99]. Pierwotniak ten jest odporny na działanie chloru i dlatego, pomimo stosowania dezynfekcji chemicznej, przedostawał się do wody podawanej do sieci wodociągowej. W latach 1992 - 1994 ponad 400 tys. osób zachorowało w Milwaukee (Wisconsin) oraz Clark County (Nevada) na kryptosporidiozę, która w licznych przypadkach doprowadziła do zgonu ludzi.



Rysunek 16. Sumaryczna wydajność niskociśnieniowych instalacji membranowych [99]

Jak pokazano wcześniej, w grupie procesów ciśnieniowych, najczęściej stosowane są niskociśnieniowe procesy separacji membranowej, tj. mikrofiltracja i ultrafiltracja. Mikrofiltracja umożliwia separację koloidów i drobnych zawiesin, jak również niektórych związków wielkocząsteczkowych oraz mikroorganizmów (np.: pierwotniaków typu *Giardia*, *Cryptosporidium*, *Legionella*, a także bakterii typu *Coli*). Usunięcie tych ostatnich przy zastosowaniu membran mikrofiltracyjnych o wielkości porów do 1 μm wynosi 100 % [101]. Proces ten w wysokim stopniu usuwa z wody także cząstki powodujące mętność. Szereg doświadczeń pokazuje [102, 103], że usunięcie mętności waha się w granicach 90 – 99 %, w zależności od wielkości porów zastosowanej membrany. Skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych w procesie MF wynosi 10 – 50 %, natomiast stopień zmniejszenia stężenia ogólnego węgla organicznego wynosi około 20 % [103].

Ultrafiltracja, jako technologia oczyszczania wody, jest w stanie sprostać obecnym wymaganiom jakości wody do picia. Obecnie około 74 % działających instalacji, które wykorzystują niskociśnieniowe techniki membranowe stosuje ultrafiltrację [104]. Membrany ultrafiltracyjne uznaje się za absolutną barierę dla mikroorganizmów, które w 100% zatrzymują bakterie z grupy *Coli* [105] oraz w ponad 90% bakterie mezofilne [106]. Zmniejszenie mętności z wykorzystaniem membran ultrafiltracyjnych wynosi ok. 99-99,5%, zaś stopień zmniejszenia stężenia ogólnego węgla organicznego, w zależności od typu membrany, wynosi od 20 do 90 % [107]. Ultrafiltracja może być również użyta do usuwania naturalnych substancji organicznych, dla których stopień retencji wynosi około 80 – 89 % [96, 108].

2.2.5.1. Membrany ceramiczne

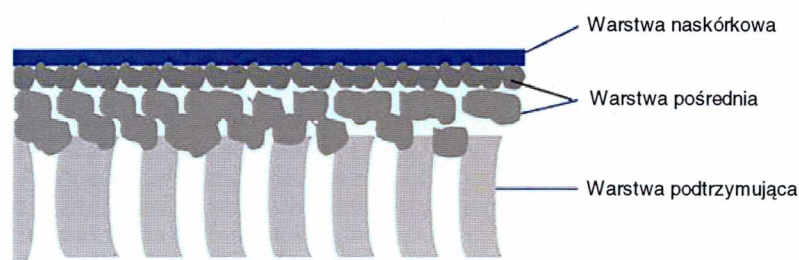
Jednym z głównych czynników decydujących o skuteczności rozdziału w procesie membranowym jest rodzaj użytej membrany. W technikach membranowych stosuje się wyłącznie membrany syntetyczne, o odmiennych funkcjach i strukturach niż membrany naturalne (błona komórkowa, plazma). W eksploatowanych na całym świecie instalacjach membranowych najczęściej stosowane są membrany wytwarzane z materiałów organicznych – np. polisulfonu, polietersulfonu, poliamidu lub materiałów celulozowych.

Do głównych zalet membran polimerowych można zaliczyć [109, 110]:

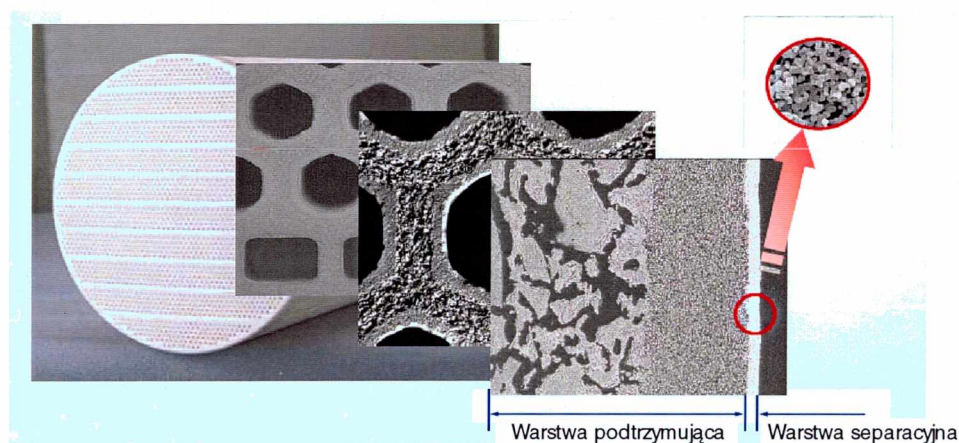
- łatwość przetwarzania materiału,
- stosunkowo niską cenę,
- dużą różnorodność pod względem właściwości.

Ze względu na fakt, iż membrany organiczne mają ograniczoną odporność na działanie silnych kwasów i zasad, utleniaczy chemicznych oraz mogą być podatne na biochemiczny rozkład, możliwość ich wykorzystania jest czasami ograniczona. Z tego powodu od dłuższego czasu trwały prace nad wytwarzaniem membran o znacznie większej odporności na działanie niekorzystnych czynników. Wymogi te spełniają membrany nieorganiczne wytwarzane z materiałów ceramicznych, które od połowy XX wieku znajdowały już zastosowanie m.in. w przemyśle chemicznym do oczyszczania cieczy agresywnych lub do rozdziału izotopów promieniotwórczych [111]. Pierwsze membrany ceramiczne zostały użyte na początku lat 80. XX wieku do wzbogacania uranu U^{235} [112]. Znaczący rozwój produkcji membran nieorganicznych stosowanych do separacji cieczy i gazów nastąpił w latach 1980 - 1985.

Membrana ceramiczna ma strukturę asymetryczną, złożoną z makroporowatego podłoża i cienkiej warstwy naskórkowej, decydującej o zdolnościach separacyjnych membrany (rysunki 17 i 18). Wielkość porów dostępnych na rynku membran ceramicznych wynosi od 0,005 do 1 μm . W typowych membranach grubość warstwy podtrzymującej wynosi 1 - 3 mm. W membranach mikrofiltracyjnych warstwa separacyjna, o grubości 10 - 30 μm , wytwarzana jest z tlenku cyrkonu (ZrO_2) lub tlenku glinu (Al_2O_3). Do wytwarzania warstwy separacyjnej w membranach mikrofiltracyjnych zastosowanie znalazł też węgiel krzemu (SiC). Warstwa naskórkowa nieorganicznych membran ultrafiltracyjnych ma grubość kilku μm i formowana jest najczęściej z tlenku cyrkonu (ZrO_2), tlenku glinu (Al_2O_3), tlenku tytanu (TiO_2) lub tlenku ceru (CeO_2) [113, 114].



Rysunek 17. Struktura membrany ceramicznej [115]



Rysunek 18. Moduł ultrafiltracyjny z membraną ceramiczną [116]

Rodzaj materiału użytego do wytwarzania warstwy separacyjnej membrany ceramicznej wpływa zarówno na jej strukturę, a tym samym na zdolności separacyjne, ale także ma wpływ na ładunek powierzchniowy, zależny od wartości punktu izoelektrycznego materiału (tabela 5). W przypadku pH separowanych roztworów poniżej wartości punktu izoelektrycznego (IEP), membrana ma ładunek dodatni, zaś w podczas filtracji roztworów o $\text{pH} > \text{IEP}$ membrana przyjmuje ładunek ujemny. Wielkość i znak ładunku powierzchniowego membran ma istotny wpływ na intensywność blokowania membran. Stwierdzono także, że występowanie ładunku membran nieorganicznych jest efektem dysocjacji materiału wykorzystanego do ich wytworzenia oraz selektywnej adsorpcji anionów z roztworu (np. Cl^-) [117]. Chevereau i in. [118] wykazali, że obecność w oczyszczanym roztworze przeciwjonów dwuwartościowych (Mg^{2+}) silnie zmienia ładunek membran wytworzonych z TiO_2 i zmniejsza przepuszczalność membran, podczas gdy przeciwjony jednowartościowe nie powodują tego efektu.

Tabela 5. Wartość punktu izoelektrycznego materiałów stosowanych do wytwarzania membran ceramicznych [119]

Materiał	Punkt izoelektryczny (IEP)
Al_2O_3	8,3; 9,8
SiC	2,7
TiO_2	6,0
ZrO_2	7,5

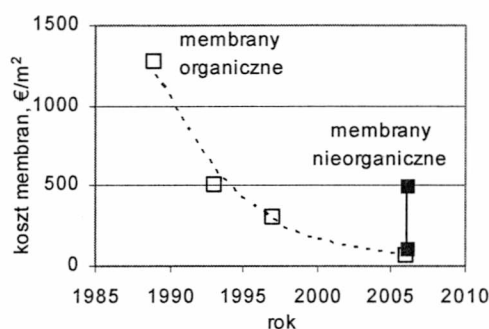
Spośród wielu zalet membran ceramicznych, na szczególne podkreślenie zasługują [120]:

- wysoka odporność mechaniczna, chemiczna oraz biologiczna,
- wysoka odporność termiczna (możliwość pracy w temp. przekraczającej 373 K),
- możliwość sterylizacji parą,
- długa żywotność,
- możliwość przechowywania w stanie suchym,
- możliwość wykorzystania zużytych membran jako materiału ceramicznego.

Szerokie ich zastosowanie przyczynia się do oszczędności surowców i energii.

Podstawowy problem związany z eksploatacją membran ceramicznych, poza ich łamliwością, wynika z różnej rozszerzalności termicznej membran i obudów, co powoduje problemy z uszczelnieniami obiegów koncentratu i permeatu [121].

W latach 80. XX wieku coraz częściej zaczęto stosować membrany nieorganiczne do oczyszczania cieczy, jednakże ze względu na znacznie wyższe ich koszty, w porównaniu do cen materiałów organicznych, powszechność ich użycia była bardzo ograniczona. Na początku lat 90. XX wieku ok. 10 % używanych membran ultrafiltracyjnych wytwarzane było z materiałów nieorganicznych, głównie ceramicznych [117]. Aktualnie ceny membran nieorganicznych są bardzo zróżnicowane i zależą od typu membrany i wielkości porów. Analizując zmiany cen membran organicznych (rysunek 19), które na przestrzeni lat znacząco spadły, można przypuszczać, że podobna tendencja będzie obserwowana w przypadku membran nieorganicznych. Ponadto, większa wydajność hydrauliczna membran ceramicznych pozwoli na użycie mniejszych powierzchni membran, w porównaniu do membran polimerowych, w celu uzyskania określonej wydajności instalacji. Kolejnym czynnikiem przemawiającym na korzyść użycia membran ceramicznych jest ich dłuższy czas eksploatacji, co rekompensuje wyższe koszty inwestycyjne układów, w porównaniu do systemów z membranami polimerowymi. Bardzo dobre właściwości membran ceramicznych oraz malejące ich ceny przyczyniają się do wzrostu sprzedaży membran nieorganicznych, które w roku 2003 stanowiły 7 % światowego rynku membran [122]. W roku 2005 wartość sprzedanych membran nieorganicznych oszacowano na 250 - 350 mln € [123]. Zgodnie z przewidywaniami Freedonia Group [124] wartość sprzedaży membran nieorganicznych, w perspektywie do roku 2012, będzie rosła rocznie o ponad 10 %.



Rysunek 19. Zmiany cen membran organicznych oraz koszty membran ceramicznych [125]

Membrany ceramiczne są używane w wielu gałęziach gospodarki takich jak: biotechnologia, mikroelektronika czy w przemysłach farmaceutycznym, kosmetycznym, spożywczym, chemicznym, petrochemicznym, włókienniczym, celulozowo-papierniczym, garbarskim oraz metalurgicznym (tabela 6).

Tabela 6. Przykłady zastosowania membran ceramicznych [126]

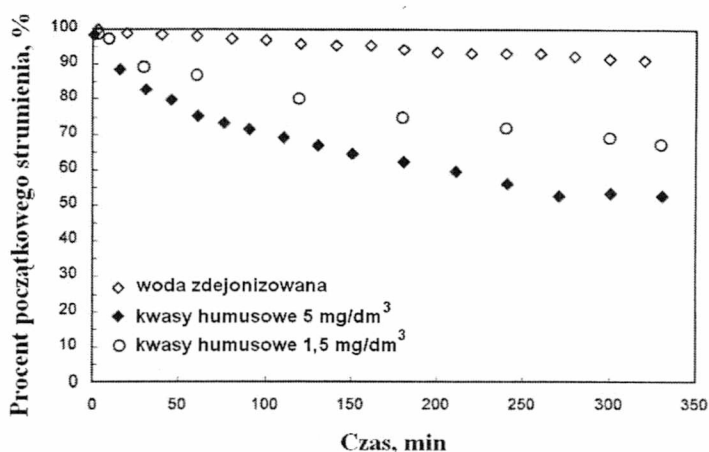
Przemysł	Przykład zastosowania
Maszynowy i metalurgiczny	odzyskiwanie kąpieli odtłuszczających, odzyskiwanie metali ciężkich, odwadnianie paliw, odolejanie kąpieli myjących, przygotowanie wody do celów chłodniczych, regeneracja kąpieli trawiących
Chemiczny	oczyszczanie produktów, zateżnianie zawiesin polimerowych i roztworów wodorotlenków metali, odzyskiwanie katalizatorów, odsalanie produktów, oczyszczanie i odzyskiwanie rozpuszczalników organicznych, frakcjonowanie, zateżnianie i sterylizacja antybiotyków, enzymów, białek, aminokwasów i witamin
Tekstylny i papierniczy	odzyskiwanie składników kąpieli farbiarskich, odzyskiwanie ługów powarzelnych, regeneracja kąpieli technologicznych, odzyskiwanie rozpuszczalników i kwasów
Spożywczy	klarowanie piwa, wina i soków, zateżnianie soków owocowych, usuwanie bakterii z mleka i serwatki, frakcjonowanie składników mleka i serwatki, odsalanie i odtłuszczanie serwatki, separacja drożdży
Ochrona środowiska	oczyszczanie ścieków przemysłowych i komunalnych, oczyszczanie odcieków z wysypisk, usuwanie fenolu, pestycydów i radionuklidów, oczyszczanie wody w basenach kąpielowych, usuwanie olejów, oczyszczanie wód zęzowych,

O ile istnieje dużo doniesień literaturowych na temat zastosowania membran ceramicznych w różnego rodzaju przemysłach [127, 128, 129], o tyle niewiele jest informacji na temat ich bezpośredniego stosowania do oczyszczania wody lub ścieków. Pierwsze zastosowanie ceramicznych membran mikrofiltracyjnych w technologii oczyszczania wody dotyczyło zmniejszenia mętności wody oraz usunięcia z niej wirusów w układach hybrydowych łączących procesy koagulacji z filtracją membranową [130, 131, 132]. W ostatnich latach bardzo dużo instalacji do oczyszczania wody na membranach ceramicznych powstało w Japonii.

Największa instalacja z mikrofiltracyjnymi membranami ceramicznymi o wydajności 38 000 m³/d pracuje w Hinogawa (Fukui) i dostarcza wodę dla 170 000 osób (stan na grudzień 2006) [133]. Yonekawa i Oogink [134] podają, że sumaryczna wydajność japońskich instalacji do oczyszczania wody, wykorzystujących membrany ceramiczne, wynosi 158 000 m³/d (stan na sierpień 2008).

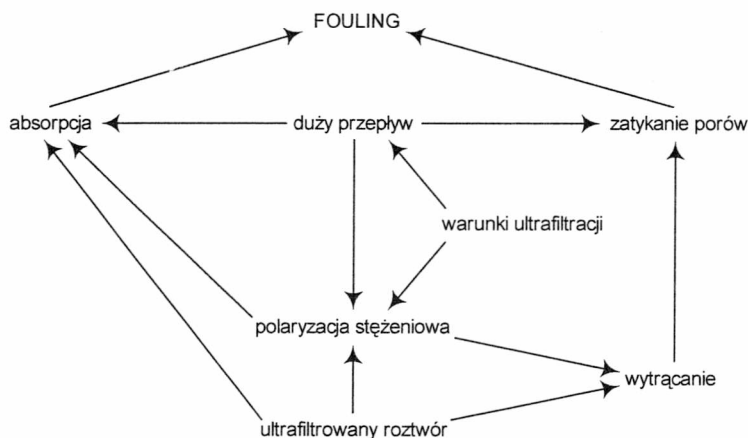
2.2.5.2. *Fouling membran wywołany naturalnymi substancjami organicznymi*

Podstawowym kryterium opłacalności stosowania technik membranowych jest ich wydajność, która zależy od układu membrana-roztwór oraz od zjawisk powierzchniowych mających znaczenie dla kinetyki transportu masy [135]. Jak pokazali Lin i in. [136] (rysunek 20) po 3,5 h procesu filtracji wody zawierającej substancje humusowe, wydajność hydrauliczna membrany ultrafiltracyjnej spada do wartości 60 % początkowej.



Rysunek 20. Zmiana strumienia permeatu podczas filtracji wody zawierającej substancje humusowe [136]

Zmniejszenie strumienia permeatu w czasie jest różne dla różnych procesów membranowych. Przyczyną tego zjawiska jest blokowanie membran (fouling). Zjawiska składowe foulingu wg Nystrom [137] przedstawia rysunek 21.



Rysunek 21. Zjawiska składowe foulingu

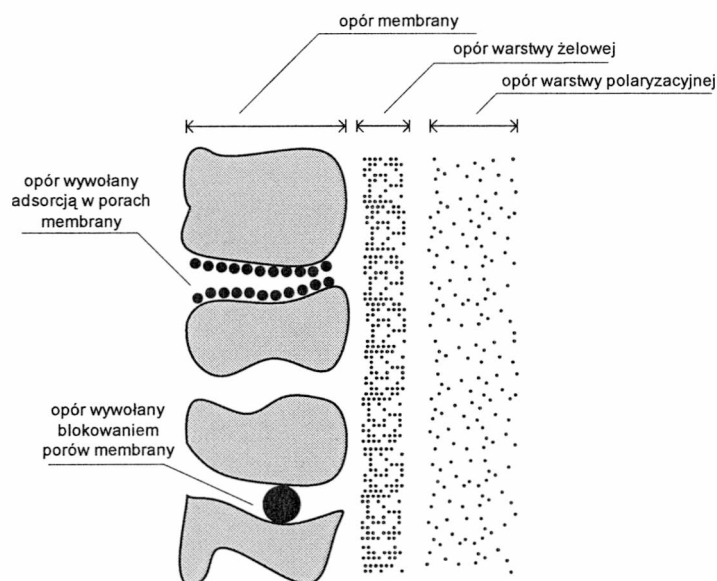
Na wielkość strumienia permeatu wpływ mają opory przepływu, spośród których można wyróżnić [138]:

- opór membrany R_m – traktowany jako bariera utrudniająca przepływ czynnika przez membranę,
- opór wywołany blokowaniem porów R_p – występujący przede wszystkim w przypadku stosowania membran porowatych, spowodowany wnikaniem cząstek w pory membrany i w konsekwencji ich blokowaniem utrudniającym przepływ;
- opór wywołany adsorpcją R_a – adsorpcja może zachodzić na powierzchni membrany lub wewnątrz jej porów; wywołana powinowactwem substancji występujących w roztworze do materiału membranotwórczego, powinowactwem związanym z polarnością cząsteczek, ładunkiem elektrycznym powierzchni membrany i substancji wielkocząsteczkowych oraz koloidalnych, siłą jonową oraz wartością pH roztworów;
- opór wywołany zjawiskiem polaryzacji stężeniowej R_{pol} – polegający na tworzeniu się przy powierzchni membrany warstwy substancji rozpuszczonych o stężeniu przewyższającym stężenie w roztworze zasilającym. Przyczyną występowania tego zjawiska jest to, iż membrana charakteryzuje się różną szybkością transportu poszczególnych składników roztworu, niekiedy powodując nawet ich całkowite zatrzymanie;
- opór warstwy żelowej R_{zel} – w konsekwencji przekroczenia rozpuszczalności w warstwie polaryzacyjnej, dochodzi do uformowania się warstwy o stałym stężeniu (warstwy żelowej), niezależnym od stężenia nadawy oraz warunków prowadzenia procesu, która stanowi dodatkowy opór przy przepływie składników.

Zatem całkowity opór R_c wynosi:

$$R_c = R_m + R_p + R_a + R_{pol} + R_{zel}$$

Składowe oporu transportu masy przez membranę przedstawia rysunek 22.



Rysunek 22. Składowe oporu transportu masy przez membranę [139]

Naturalne substancje organiczne zawierają różnego rodzaju frakcje (hydrofobowe, hydrofilowe, obojętne), które różnią się składem, wielkością mas cząsteczkowych i w różnym stopniu wpływają na fouling membran. Przybiera on różne postacie w zależności od rodzaju membran. W przypadku membran mikrofiltracyjnych mechanizm foulingu ma charakter zatykania, blokowania porów oraz tworzenia placka filtracyjnego, co przyczynia się do zmniejszenia wielkości porów oraz zwiększenia współczynnika retencji poszczególnych zanieczyszczeń.

W ultrafiltracji występuje dodatkowo adsorpcja wewnątrz porów, co powoduje zmniejszenie ich średnicy wewnętrznej oraz w pewnym stopniu zwiększenie efektywności usuwania cząstek obecnych w oczyszczanej wodzie.

Na przebieg procesu filtracji membranowej, w tym na spadek strumienia permeatu, znaczący wpływ mają takie czynniki jak [140]:

- charakter naturalnych substancji organicznych (polarność, aromatyczność, hydrofیلowość, hydrofobowość itd.) i wielkość cząstek. Właściwości roztworu (pH, siła jonowa, temperatura i in.), które wpływają na ładunek, konfigurację i potencjał chemiczny NOM;
- warunki operacyjne procesu membranowego (m.in. ciśnienie transmembranowe), geometria membrany (m.in. porowatość) oraz stężenie NOM,
- fizyczno-chemiczne interakcje pomiędzy NOM a membraną,
- wstępne przygotowanie nadawy.

Według Zularisam i in. [140] strumień permeatu zmniejsza się wraz z obniżaniem wartości pH, wzrostem stężenia jonów Ca^{+2} oraz wzrostem siły jonowej roztworu zasilające-

go. Niskie pH i wysoka siła jonowa wpływają na ograniczenie szybkości transportu cząstek przez membranę, natomiast jony Ca^{+2} zmniejszają rozpuszczalność kwasów humusowych. W konsekwencji zanieczyszczenia kumulują się na powierzchni i w porach membrany powodując zjawisko foulingu.

Wpływ naturalnych substancji organicznych na fouling membran jest bardzo różny. Zależy on głównie od cech NOM, właściwości wody naturalnej oraz typu zastosowanego oczyszczania wstępnego. Naturalne substancje organiczne zawierające dużą ilość frakcji koloidalnej mogą powodować powstawanie placka filtracyjnego na powierzchni membrany (opór hydrauliczny wiąże się z przepuszczalnością warstwy utworzonego placka filtracyjnego) oraz adsorpcji w porach (opór filtracji związany jest z wielkością porów membrany). Przyjmuje się, że powlekanie powierzchni membrany przez duże cząsteczki wywołuje mniejszy fouling niż adsorpcja cząstek małych w porach membrany.

Leiknes i. in. [141] twierdzą, że warstwa placka filtracyjnego tworzy się głównie w procesach ultrafiltracji, nanofiltracji i odwróconej osmozie, natomiast w procesie mikrofiltracji występuje bezpośrednia adsorpcja i blokowanie porów membran.

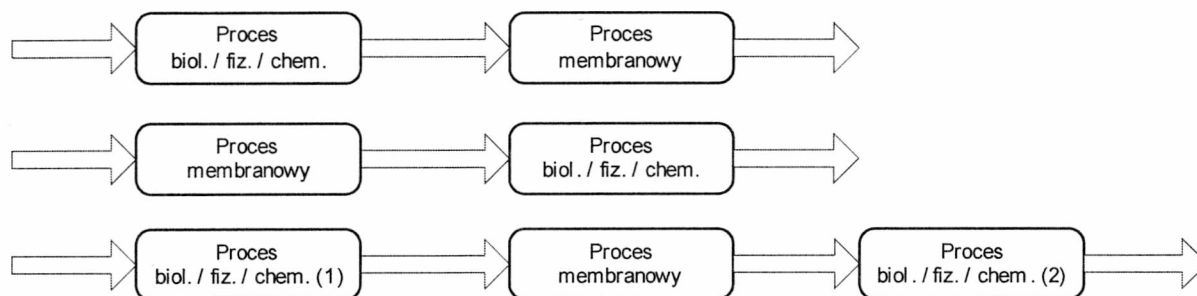
Natomiast Zularisam i in. [140] wskazują, że dominujący wpływ na spadek wydajności membrany ma konwekcja i dyfuzja niż adsorpcja zanieczyszczeń czy oddziaływanie NOM z materiałem membrany.

2.2.6. Zintegrowane procesy membranowe w układach oczyszczania wody

W ostatnich latach obserwuje się rozwój badań nad ograniczaniem niekorzystnych zjawisk jakie towarzyszą procesom membranowym, zwłaszcza gdy oczyszczaniu poddawane są wody o złej jakości, charakteryzujące się wysoką barwą i mętnością oraz dużym stężeniem rozpuszczonych substancji organicznych. Wobec stwierdzonej niskiej skuteczności samodzielnych niskociśnieniowych procesów membranowych w przypadku eliminacji zanieczyszczeń oraz prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji, jak również ze względu na znaczną podatność membran MF i UF na blokowanie, coraz częściej procesy membranowe łączy się z innymi procesami fizycznymi, chemicznymi lub biologicznymi, tworząc tzw. zintegrowane procesy membranowe (rysunek 23). Aby ograniczyć intensywność blokowania membran i jednocześnie poprawić skuteczność oczyszczania wody, separację na membranach najczęściej poprzedza się wcześniejszym etapem uzdatniania wody. Do najczęściej stosowanych metod wstępnego oczyszczania wody przed filtracją membranową zaliczyć można:

- koagulację,
- adsorpcję,

- wstępne utlenianie oraz
- filtrację na złożach z materiałem ziarnistym.



Rysunek 23. Zintegrowane procesy membranowe

2.2.6.1. Proces zintegrowany: koagulacja – ciśnieniowe procesy membranowe

Powszechną i często stosowaną metodą uzdatniania wody jest skojarzenie procesu mikrofiltracji lub ultrafiltracji z koagulacją. Pierwsze badania wykorzystujące tę metodę zostały przeprowadzone m.in. przez Lahoussine-Turcaudlle i in. [142], a ich wyniki ukazały się już pod koniec lat 80. XX wieku. Wykazano, że dodanie koagulantu przed procesem filtracji membranowej zwiększa stopień usunięcia naturalnych i syntetycznych substancji organicznych, w tym prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji. Co więcej, wstępna koagulacja przyczynia się do zwiększenia wydajności procesu membranowego oraz zmniejszenia częstotliwości czyszczenia membran.

Układ połączonych procesów koagulacji i mikrofiltracji lub ultrafiltracji najczęściej prowadzi się w jednym z trzech wariantów [104]:

- koagulacja wody surowej w oddzielnym zbiorniku z szybkim i wolnym mieszaniem, a następnie sedymentacja i filtracja membranowa,
- koagulacja *in-line* (dodawanie koagulantu bezpośrednio do rurociągu przed filtracją membranową z pominięciem sedymentacji), a następnie filtracja membranowa zawiesiny kłaczków pokoagulacyjnych,
- prowadzenie procesu hybrydowego w reaktorze z membraną zanurzoną – etap separacji ma miejsce w tym samym zbiorniku co proces koagulacji.

Wielu naukowców uważa, że koagulacja *in-line* jest doskonałą alternatywą dla koagulacji klasycznej, ponieważ z jednej strony pozwala na uzyskanie wody o bardzo wysokiej jakości, a z drugiej strony zdecydowanie polepsza warunki prowadzenia procesu membranowego [143, 144, 145, 146]. Bian i in. [147], porównując efekty usuwania związków humusowych w procesie ultrafiltracji oraz w połączonych procesach koagulacji wstępnej z UF wykazali, że dzięki zastosowaniu procesu zintegrowanego zwiększa się skuteczność usuwania różnych frakcji związków humusowych. Dla wszystkich testowanych membran (50 kDa,

150 kDa, 200 kDa) autorzy uzyskali około 30 % skuteczność usuwania substancji organicznych. Stwierdzono, że stopień usunięcia substancji humusowych nie zależy od *cut-off* membran UF (w przedziale 50 – 200 kDa), ale zależy od stężenia i wielkości poszczególnych frakcji związków humusowych. Co więcej, membrany były w stanie zatrzymać jedynie wielko-cząsteczkowe związki humusowe o średnicy większej niż 0,1 μm . Po włączeniu do układu wstępnej koagulacji wody surowej polichlorkiem glinu, poprawiła się efektywność usuwania NOM. Stwierdzono, że skuteczność usuwania RWO i prekursorów THM rosła wraz ze wzrostem dawki koagulantu. Z kolei, wzrost wartości pH wody powodował spadek usunięcia RWO w omawianym procesie zintegrowanym. W optymalnych warunkach, przy dawce koagulantu 5 mg Al/dm³ i pH 5,5, usunięto ponad 60 % RWO, zaś wartość absorbancji fali 260 nm uległa obniżeniu o ponad 80 %.

Podobne efekty zwiększania wydajności membran oraz poprawy jakości wody oczyszczonej w procesie koagulacja-ultrafiltracja uzyskali Xia i in. [148]. W badaniach oczyszczania wody z rzeki Songhuajiang (Chiny) wykorzystano ultrafiltracyjną membranę z PVC. Do procesu koagulacji użyto różnych dawek siarczanu glinu. Autorzy wykazali, że zastosowanie tego typu procesu zintegrowanego pozwoliło na usunięcie NOM w 48 % przy dawce koagulantu 14 mg Al/dm³. Oprócz tego nastąpił wzrost o 48 % strumienia permeatu po 60 min filtracji, w porównaniu z procesem bezpośredniej ultrafiltracji.

Natomiast Leiknes i wsp. [141] zastosowali reaktor z płaską mikrofiltracyjną membraną zanurzoną o wielkości porów 0,2 μm i polichlorek glinu w ilości 5 mg Al/dm³ do oczyszczania wody w procesie hybrydowym koagulacja *in-line*/mikrofiltracja. Dzięki takiej technologii oczyszczania wody uzyskano bardzo wysokie współczynniki retencji RWO (75 %), absorbancji 254 nm (87 %) i barwy (powyżej 95 %). Autorzy sugerują, że reaktor z membraną mikrofiltracyjną może być alternatywą dla samodzielnej koagulacji i bezpośredniej filtracji membranowej do celów oczyszczania wody do picia.

2.2.6.2. *Proces zintegrowany: adsorpcja na węglu aktywnym – ciśnieniowe procesy membranowe*

W technologii oczyszczania wody stosowany jest także proces zintegrowany, który łączy adsorpcję na węglu aktywnym z ultrafiltracją lub mikrofiltracją. Dodanie węgla powoduje wzrost wydajności hydraulicznej membran oraz poprawę efektywności usuwania zanieczyszczeń, również tych, których samodzielnie stosowany proces membranowy by nie usunął. Frakcja, która ulega adsorpcji na pylistym węglu aktywnym jest razem z nim zatrzymywana przez membranę. Konieczny i in. [149] porównali skuteczność usuwania NOM w procesie

mikrofiltracji oraz w zintegrowanym procesie łączącym proces adsorpcji na pylistym lub granulowanym węglu aktywnym i mikrofiltrację. W badaniach użyto 7- i 19-kanalowe ceramiczne moduły membranowe o wielkości porów 0,1 μm . Autorzy stwierdzili, że połączenie adsorpcji zarówno na pylistym jak i granulowanym węglu aktywnym z mikrofiltracją skutkowało uzyskaniem permeatu charakteryzującego się wyższą jakością. W przypadku zastosowania membrany 9-kanalowej uzyskano wzrost wartości współczynnika retencji RWO z 64 % dla samodzielnej mikrofiltracji do 97 % dla procesu zintegrowanego PAC+MF, a dla membrany 19-kanalowej odpowiednio z 83 % do 99 %. Zaadsorbowanie na węglu aktywnym części NOM spowodowało, że do powierzchni membran docierał mniejszy ładunek związków organicznych, a tym samym mniejsza była intensywność foulingu. W związku z tym autorzy zaobserwowali poprawę przepuszczalności hydraulicznej membran w stosunku do przepuszczalności osiągananej w samodzielnym procesie mikrofiltracji.

Podobne rezultaty osiągnął Lee i in. [150]. Porównali oni skuteczność usuwania NOM w procesie nanofiltracji z wykorzystaniem membran wykonanych z różnych materiałów, np.: polisulfonu, octanu celulozy, poli(alkoholu)winylowego oraz w połączonych procesach adsorpcji na pylistym węglu aktywnym oraz nanofiltracji. Wykazali, że permeat uzyskany w samodzielnym procesie nanofiltracji nie zawiera wielkocząsteczkowych substancji organicznych obecnych w wodzie surowej. Jednakże w permeacie stężenie małowcząsteczkowych frakcji związków organicznych dorównywało ich stężeniu w wodzie surowej. Woda oczyszczona w procesie zintegrowanym adsorpcja-nanofiltracja zawierała mniejsze ilości średnio- i małowcząsteczkowych frakcji NOM. Zaobserwowano także ograniczenie zjawiska foulingu, a co za tym idzie wzrost wydajności hydraulicznej membran.

W zależności od rodzaju testowanych membran i warunków prowadzenia procesu filtracji ze wstępną adsorpcją odmienne mogą być wnioski dotyczące wpływu adsorpcji NOM na pylistym węglu aktywnym na intensywność foulingu [151, 152]. Z badań przeprowadzonych przez Li [153] i Zhao [154] wynika, że naturalne substancje organiczne, w połączeniu z PAC, wywołują większy fouling badanych membran niż bez dodatku PAC do oczyszczanej wody. Wy tłumaczeniem tego zjawiska może być fakt, że cząsteczki NOM działają jak „klej” wiążąc cząstki węgla aktywnego i przyłączając je do powierzchni membrany. Dominującą frakcją w tworzeniu foulingu jest frakcja małowcząsteczkowa, nieadsorbowana na PAC, która wnika do wnętrza membrany i tam podlega adsorpcji blokując pory. Taki rodzaj foulingu uznaje się za sprawiający znacznie większy problem w eksploatacji niż polaryzacja stężeniowa lub tworzenie się warstwy żelowej wywołane obecnością frakcji NOM o większych masach cząsteczkowych. Zatem zastosowanie adsorpcji na PAC jako wstępne oczyszczanie wo-

dy zwiększa stopień usunięcia naturalnych substancji organicznych, ale może jednocześnie zwiększyć intensywność blokowania membran.

2.2.6.3. *Proces zintegrowany: utlenianie – ciśnieniowe procesy membranowe*

Jedną z metod wstępnego oczyszczania wody, obok koagulacji i adsorpcji na węglu aktywnym, jest ozonowanie. Stosowanie wstępnego ozonowania przed procesami membranowymi ma wiele zalet, gdyż m.in. pozwala na [155, 156, 157, 158]:

- podniesienie jakości produkowanej wody,
- zmniejszenie intensywności foulingu membran, a tym samym zwiększenie żywotności membran,
- poprawę ekonomiki procesu.

Możliwe są następujące konfiguracje układu zintegrowanego ozonowanie – filtracja membranowa:

- ozonowanie – filtracja membranowa,
- ozonowanie – BAC – filtracja membranowa,
- filtracja membranowa – ozonowanie – BAC.

W konfiguracji ozonowanie – filtracja membranowa podstawową zaletą ozonowania jest ograniczenie intensywności foulingu membran. Ozon zapobiega adsorbowaniu się zanieczyszczeń na powierzchni membrany oraz niszczy bakterie. Układ zintegrowany ozonowanie – BAC – filtracja membranowa pozwala na utlenianie substancji refrakcyjnych oraz drobnej zawiesiny węgla organicznego, dzięki czemu możliwa staje się ich adsorpcja na węglu aktywnym oraz biodegradacja zanieczyszczeń przez mikroorganizmy osiadłe w biofilmie. Woda po ozonowaniu i filtracji na BAC zawiera mniejszą ilość substancji organicznych zawieszonych oraz rozpuszczonych. Dzięki temu fouling membran jest mniej intensywny, a membrany mogą być rzadziej czyszczone. Zastosowanie procesów membranowych przed ozonowaniem i biofiltracją pozwala na zmniejszenie ilości drobnej zawiesiny poddawanej ozonowaniu, a przez to ograniczenie dopływającego na filtr biologicznie aktywny ładunku związków węgla organicznego. Dzięki temu wolniej zużywana jest pojemność adsorpcyjna węgla aktywnego i zwiększa się jego żywotność.

Chen i Masten [159] przeanalizowali wpływ zastosowania zintegrowanego procesu ozonowanie – ultrafiltracja na ograniczenie foulingu membran oraz na jakość otrzymanej wody. Po 12 h prowadzenia ultrafiltracji na membranach ceramicznych (*cut-off* 15 kDa), w momencie uzyskania objętości strumienia permeatu równej 60 % początkowej wartości, do strumienia nadawy wprowadzono ozon. W ciągu 1 h objętościowy strumień permeatu osią-

gnał 97 % wartości początkowej, co mogło wynikać z usunięcia warstwy osadzonych na membranie substancji organicznych. Reakcja ozonu z NOM nie tylko doprowadziła do odblokowania membrany, ale także spowodowała rozbitcie molekuł o dużej masie cząsteczkowej na mniejsze. Dodanie ozonu do układu wpłynęło znacząco na stężenie RWO w permeacie (spadek o 40 %) i ilość powstających THM (spadek o 62 %).

Podobne rezultaty badań otrzymali Karnik i in. [160]. W zintegrowanym procesie ozonowania i ultrafiltracji uzyskali oni zmniejszenie stężenia RWO o 50 % i ilość powstających THM o 80 %. Częściowo utlenione w wyniku ozonowania składniki NOM okazały się mniej reaktywne z chlorem.

2.2.6.4. *Proces zintegrowany: biofiltracja – ciśnieniowe procesy membranowe*

Poprzez połączenie procesu biologicznego (filtracji na złożu biologicznie aktywnym) z filtracją membranową można uzyskać większy stopień usunięcia substancji organicznych z wody. Możliwe do zastosowania są następujące konfiguracje:

- biofiltracja – filtracja membranowa,
- filtracja membranowa – biofiltracja,
- filtracja membranowa – biofiltracja – filtracja membranowa,
- układy z membranami zanurzonymi.

W wariancie, gdy biodegradacja poprzedza filtrację membranową usunięcie części substancji organicznych w procesie biofiltracji pozwala na zmniejszenie nieodwracalnego foulingu membran, a mikroorganizmy wydostające się z biofiltrów zatrzymywane są na membranach. Wadą takiego rozwiązania jest zależność przebiegu procesu biodegradacji od zawartości substancji organicznych w wodzie surowej. Gdy węgla organicznego jest mało, mikroorganizmy mogą otrzymywać niewystarczające ilości związków biogennych do prawidłowego funkcjonowania. Gdy jest ich zbyt dużo, biofiltry wymagają dezynfekcji wody przy zastosowaniu większych dawek dezynfektantów lub częstego płukania albo też napowietrzania [41].

Jeżeli zastosowana zostaje filtracja membranowa przed biofiltracją, to następuje usunięcie na membranach substancji nierozpuszczonych, frakcji wywołującej mętność i części rozpuszczonego węgla organicznego. Natomiast rozpuszczony węgiel organiczny jest poddawany biodegradacji w biofiltrze. Wadą takiego rozwiązania jest możliwość przedostawania się mikroorganizmów do oczyszczonej wody. Również wymagana jest większa częstotliwość mycia membran. Na końcu układu oczyszczania wody można dodatkowo zastosować proces membranowy, który będzie pełnił rolę doczyszczającą. Zwiększenie czasu retencji, a tym sa-

mym wzrost skuteczności biodegradacji, oraz mniejsze gabaryty instalacji oczyszczania wody można uzyskać dzięki zastosowaniu membran zanurzonych. W przypadku takiego sposobu oczyszczania wody biomasa występuje w stanie rozproszonym i może powodować blokowanie porów membrany, co prowadzi do konieczności częstego ich mycia i płukania.

Li i in. [161] przeprowadzili badania nad oceną skuteczności oczyszczania wody w procesie hybrydowym łączącym dwa procesy – biologiczną degradację i mikrofiltrację na membranie o średnicy porów $0,4\ \mu\text{m}$ – w bioreaktorze membranowym. W analizowanym procesie uzyskano stopień usunięcia OWO i $\text{UV}_{254\ \text{nm}}$ ok. 37 % oraz prekursorów THM 41 %. Oprócz zmniejszenia wartości wskaźników zanieczyszczenia wody związkami organicznymi, uzyskano również ok. 95 % zmniejszenie stężenia azotu amonowego oraz zmniejszenie mętności wody o ponad 98 %.

2.2.6.5. *Proces zintegrowany: wymiana jonowa – ciśnieniowe procesy membranowe*

Wobec wykazanej w wielu badaniach przydatności procesu wymiany jonowej do usuwania z wody składników powodujących blokowanie membran podjęto prace nad wykorzystaniem tego procesu do wstępnego uzdatniania wody. Cornelissen i in. przeanalizowali przydatność wymiany jonowej, prowadzonej w złożu zawieszonym, do wstępnego uzdatniania wody przed procesem ultrafiltracji [162] i nanofiltracji [163]. Badania te pokazały, że wprawdzie w procesie wymiany jonowej następowało znaczące usunięcie związków organicznych, jednakże nie przełożyło się to na zmniejszenie intensywności blokowania membran. W przypadku nanofiltracji zauważono wręcz pogorszenie wydajności membran pracujących w procesie zintegrowanym, co spowodowane było zintensyfikowanym biofoulingiem [163]. Efekt zmniejszenia intensywności blokowania membran ultrafiltracyjnych uzyskiwano, gdy filtracja membranowa poprzedzona była wymianą jonową na słabo kwasowym kationicie, który pozwalał na usunięcie z wody jonów wapnia [164].

W ostatnim czasie pojawiły się prace analizujące przydatność procesu MIEX[®]DOC do uzdatniania wody przed mikrofiltracją [165, 166] lub ultrafiltracją [167]. W przypadku wszystkich przytoczonych badań autorzy byli zgodni co do tego, że zastosowanie układu zintegrowanego wymiana jonowa/niskociśnieniowa filtracja membranowa pozwoliło na uzyskanie bardzo dobrej końcowej jakości wody. Jednakże, wpływ wstępnego oczyszczania na intensywność blokowania membran nie był jednoznaczny i zależał od właściwości użytej membrany (m.in. od wielkości porów) oraz od składu oczyszczanej wody (m.in. właściwości NOM oraz zawartości jonów Ca^{2+}). Np. Humbert i in. [167] nie zauważyli zmniejszenia foulingu membrany ultrafiltracyjnej o *cut-off* 100 kDa pomimo bardzo wysokiego (80 %)

usunięcia rozpuszczonego węgla organicznego we wstępnym oczyszczaniu w procesie wymiany jonowej przy użyciu żywicy MIEX[®] i IRA958.

Ze względu na to, iż analizowany układ zintegrowany pozwala na bardzo skuteczne usunięcie z wody prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji Bourke i in. [168] dokonali porównania kosztów uzdatniania wody w układzie MIEX[®]/MF z najczęściej stosowanym do tego celu uzdatnianiem z wykorzystaniem nanofiltracji. Zestawienie kosztów przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Koszty uzdatniania wody w procesie MIEX[®]/MF i NF [168]

Układ	Koszty inwestycyjne, \$/m ³ /d	Koszty eksploatacyjne, \$/m ³
MIEX [®] DOC	44*	0,04
Mikrofiltracja	132	0,02
<i>Razem</i>	<i>176</i>	<i>0,06</i>
Wstępne uzdatnianie	**	**
Nanofiltracja	185	0,03

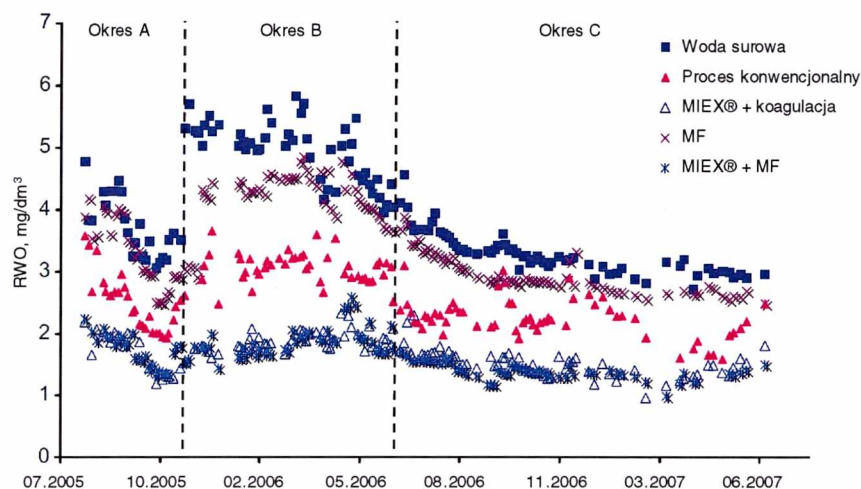
* wyznaczone dla stacji o wydajności 227000 m³/d

** zależy od jakości ujmowanej wody

Wykazano, że wprawdzie koszty oczyszczania wody w układzie MIEX[®]/MF są wyższe niż przy zastosowaniu procesu NF, jednakże zastosowanie nanofiltracji powoduje usunięcie z wody wielu związków nieorganicznych, co może m.in. zachwiać równowagę węglano-wapniową, a dodatkowo pozostające do zagospodarowania koncentraty charakteryzują się dużym stężeniem soli. Kolejnym argumentem przemawiającym na korzyść układu MIEX[®]/MF jest fakt, iż podczas uzdatniania wody w procesie nanofiltracji tracone jest ok. 15 - 20 % wody, podczas gdy w przypadku procesu zintegrowanego ilość ta nie przekracza 0,015 - 0,08 %.

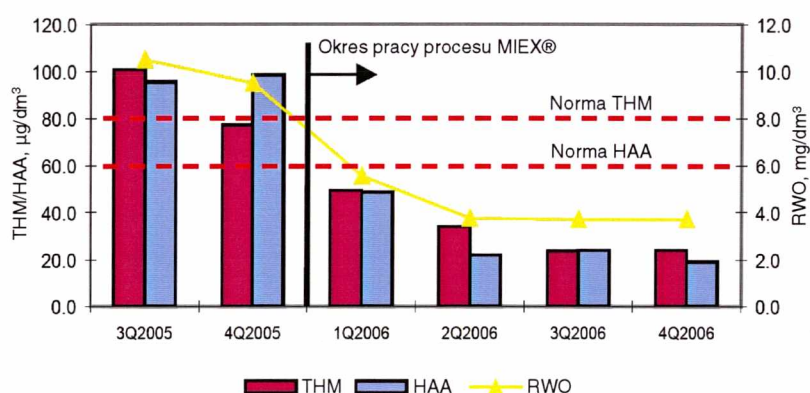
Bardzo obiecującymi, z punktu widzenia przydatności analizowanego procesu, są wieloletnie obserwacje [84, 169] poczynione na stacji Mt Pleasant (Australia), w której to od wielu lat eksploatowany jest układ technologiczny, w którym mikrofiltracja na membranach zanurzonych Memcor poprzedzona jest uzdatnianiem wody w procesie MIEX[®]DOC. Autorzy zauważyli, że proces zintegrowany łączący wymianę jonową z użyciem żywicy MIEX[®] z mikrofiltracją pozwolił na najskuteczniejsze usunięcie RWO (rysunek 24). Zastosowanie wstępnego uzdatniania wody z wykorzystaniem wymiany jonowej pozwoliło też na wydłużenie cykli filtracji (pomiędzy etapami wstecznego płukania). Zaobserwowano, że szybkość blokowania membran w przypadku uzdatniania wody surowej była 3-krotnie większa niż miało to miejsce dla wody po wstępnym uzdatnianiu. Okazało się jednak, że drobne frakcje

żywicy, które znajdują się w zbiorniku z membranami zanurzonymi, mogą powodować blokowanie membran.



Rysunek 24. Porównanie jakości wody uzyskiwanej w procesach: konwencjonalnym (koagulacja/flokulacja/sedymentacja/filtracja), zintegrowanym MIEEX®+koagulacja, mikrofiltracji, zintegrowanym MIEEX®+mikrofiltracja [169]

Innym przykładem zastosowania wstępnego oczyszczania przy pomocy żywicy MIEEX® przed filtracją membranową jest instalacja w Big Elk Meadows (Colorado, USA) uzdatniająca wodę powierzchniową dla 300 mieszkańców [170, 171]. W roku 2006 zdecydowano się tam zmodernizować, z powodu wykraczających poza normę ilości ubocznych produktów dezynfekcji, istniejący układ technologiczny mikrofiltracja – adsorpcja na granulowanym węglu aktywnym. Wprowadzenie do wstępnego oczyszczania wody procesu MIEEX®DOC dało w rezultacie obniżenie stężenia RWO o 60 - 80 %, obniżenie stężenia THM i HAA do wartości znacznie niższych od dopuszczalnych (rysunek 25), niemal 100 % obniżenie intensywności barwy oraz znaczne zmniejszenie częstotliwości czyszczenia membran.



Rysunek 25. Wpływ wprowadzenia wstępnego oczyszczania wody w procesie MIEEX®DOC na stężenie RWO, THM i HAA w oczyszczonej wodzie na tle dopuszczalnych wartości wg normy EPA Stage 1 [171, 172]

2.3. Podsumowanie

Wśród wielu zanieczyszczeń wód naturalnych, na szczególną uwagę zasługują naturalne substancje organiczne. Ich usuwanie jest jedną z najważniejszych operacji w technologii oczyszczania wody, m.in. ze względu na konieczność zmniejszenia ryzyka powstawania podczas chlorowania wód naturalnych ubocznych produktów dezynfekcji. Spośród wielu procesów pozwalających na usunięcie z wody substancji organicznych, najczęściej w zakładach uzdatniania wody zastosowanie obecnie znajduje koagulacja oraz adsorpcja na węglu aktywnym. Zastosowanie tych procesów powoduje jednak istotny wzrost kosztów oczyszczania oraz może skutkować wtórnym zanieczyszczeniem wody produktami hydrolizy koagulantów. Oprócz tego powstają duże objętości osadów pokoagulacyjnych i popłuczyn, bądź pojawia się problem zagospodarowania zużytego węgla aktywnego.

Spośród procesów technologicznych wykorzystywanych do oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia, coraz szersze zastosowanie znajdują niskociśnieniowe techniki membranowe m.in. ultrafiltracja i mikrofiltracja. Procesy te pozwalają na usunięcie z wody szerokiego spektrum zanieczyszczeń. Proces ultrafiltracji, stosowany do uzdatniania wody od lat 80. XX wieku, wykorzystywał głównie membrany wytwarzane z materiałów polimerowych. Powszechność zastosowania membran polimerowych wynika przede wszystkim z bardzo szerokiej gamy dostępnych membran, o bardzo różnych możliwościach separacyjnych. Jednakże, ze względu na fakt, iż polimery stosowane do wytwarzania membran są nieodporne na działanie czynników chemicznych, termicznych i biologicznych, od dłuższego czasu trwały prace nad poszukiwaniem membran o znacznie większej odporności na działanie niekorzystnych czynników. Wymogi te spełniają membrany nieorganiczne wytwarzane z materiałów ceramicznych. Pozbawione są one wyżej wymienionych wad membran polimerowych. Ich bardzo dobre właściwości oraz malejące koszty przyczyniają się do coraz częstszego stosowania w technologiach oczyszczania wody. Pomimo wielu zalet membran ceramicznych, ich zastosowanie nie rozwiązuje problemu związanego z niewystarczającą skutecznością usuwania małocząsteczkowych frakcji substancji organicznych oraz występowaniem zjawiska blokowania membran. Wobec tego ciągle trwają prace nad znalezieniem procesu, który poprawiając właściwości separacyjne i transportowe membran, nie powodowałby problemów eksploatacyjnych, jakie występują podczas integracji separacji membranowej z koagulacją lub adsorpcją na węglu aktywnym.

Procesem, który pozwalałby na poprawę skuteczności usuwania naturalnych substancji organicznych z wody wydaje się być wymiana jonowa z użyciem żywic anionowymien-

nych. Doniesienia literaturowe wskazują, że połączenie tego procesu z filtracją membranową na membranach polimerowych pozwala na istotną poprawę końcowej jakości wody. Dodatkowo, w zależności od zastosowanej membrany oraz konfiguracji procesu, może ograniczać intensywność blokowania membran, co przekłada się na obniżenie kosztów eksploatacyjnych. Jednakże w dotychczasowych pracach stosowano jedynie membrany organiczne, pracujące w systemach nadciśnieniowych lub podciśnieniowych, co wiązało się ze z pewnymi ograniczeniami, wynikającymi m.in. z ich mniejszej odporności chemicznej i mechanicznej membran. Wobec coraz powszechniejszego zastosowania membran nieorganicznych wydawało się celowym ocenienie przydatności tej grupy materiałów filtracyjnych do uzdatniania wody w zintegrowanym procesie wymiana jonowa/niskociśnieniowa filtracja membranowa.

3. TEZA, CEL I ZAKRES BADAŃ WŁASNYCH

TEZA:

Integracja niskociśnieniowych procesów membranowych (mikro- i ultrafiltracji) na membranach ceramicznych z wymianą jonową z użyciem żywic anionowymiennych zapewni poprawę końcowej jakości wody oraz wpłynie na ograniczenie intensywności blokowania membran.

CELE PRACY:

1. Określenie skuteczności oczyszczania wody w samodzielnym procesie filtracji z użyciem mikro- i ultrafiltracyjnych membran ceramicznych, procesie wymiany jonowej na żywicach jonowymiennych oraz w układach zintegrowanych łączących wymianę jonową i filtrację na membranach.
2. Analiza wpływu sposobu realizacji procesu zintegrowanego na skuteczność usuwania substancji organicznych z wody oraz ograniczenie intensywności blokowania membran.
3. Ocena możliwości odzyskiwania chlorku sodu z roztworów po regeneracji żywic jonowymiennych z wykorzystaniem procesów membranowych.

Zakres pracy:

1. Badanie skuteczności usuwania naturalnych substancji organicznych z roztworów modelowych i wody rzecznej oraz analiza parametrów fizyczno-chemicznych wody wpływających na skuteczność jej oczyszczania w procesie wymiany jonowej.
2. Określenie właściwości separacyjnych i transportowych membran ceramicznych o różnej granicznej rozdzielczości w stosunku do roztworów modelowych oraz wody z Odry oraz ocena wpływu parametrów fizyczno-chemicznych wody na skuteczność jej oczyszczania.
3. Porównanie właściwości separacyjnych i transportowych membran ceramicznych i polimerowych o porównywalnej nominalnej wartości *cut-off*.
4. Badanie efektywności oczyszczania wody w układach łączących wymianę jonową i filtrację membranową. Określenie wpływu sposobu realizacji procesu zintegrowanego na końcową jakość wody oraz podatność membran na blokowanie.
5. Ocena możliwości oczyszczania roztworów wykorzystywanych do regeneracji żywic jonowymiennych przy użyciu procesu ultrafiltracji, nanofiltracji oraz elektrodializy.

4. METODYKA BADAŃ

4.1. Roztwory badawcze

Badania mające na celu określenie skuteczności oczyszczania wody przeprowadzono dla:

- wody powierzchniowej z rzeki Odry (pobranej w okolicach Mostu Grunwaldzkiego we Wrocławiu),
- 5 roztworów modelowych uzyskanych poprzez zmieszanie w odpowiednich proporcjach wody wodociągowej po dechloracji i wody zawierającej naturalne substancje organiczne, którą pobrano ze strumienia wypływającego z Wielkiego Torfowiska Batorowskiego w Górach Stołowych (50°27'29.97"N, 16°23'16.87"E).

Charakterystykę badanych roztworów przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Właściwości roztworów badawczych

Typ roztworu	Absorbancja, cm ⁻¹		Barwa, g Pt/m ³		OWO, g C/m ³	
	Zakres	Wartość średnia	Zakres	Wartość średnia	Zakres	Wartość średnia
Woda z Odry	0,109 - 0,154	0,131	18,0 - 26,8	21,2	4,6 - 5,1	4,8
Roztwór modelowy 1	0,186 - 0,245	0,211	29,4 - 37,8	32,7	6,4 - 6,8	6,6
Roztwór modelowy 2	0,295 - 0,359	0,323	51,3 - 56,3	52,6	7,9 - 8,3	8,1
Roztwór modelowy 3	0,429 - 0,517	0,488	73,5 - 80,5	77,6	9,9 - 10,4	10,2
Roztwór modelowy 4	0,689 - 0,780	0,729	112,4 - 120,2	118,5	13,8 - 14,5	14,2
Roztwór modelowy 5	0,746 - 0,897	0,804	123,3 - 130,9	125,7	16,6 - 17,7	17,2

Odczyn roztworów modelowych korygowano w przedziale pH 5 – 10. Korektę odczynu wykonywano dawkując 0,1 n roztwory HCl lub NaOH (POCH).

W badaniach nad określeniem możliwości oczyszczania solanek po regeneracji żywic anionowymiennych stosowano cztery roztwory 12 % NaCl (POCH) zawierające kwasy humusowe (Aldrich) w ilości:

- 0,1 g HA/dm³ (12 % NaCl + 0,1 g HA/dm³),
- 1 g HA/dm³ (12 % NaCl + 1 g HA/dm³),
- 5 g HA/dm³ (12 % NaCl + 5 g HA/dm³),
- 10 g HA/dm³ (12 % NaCl + 10 g HA/dm³).

Dodatkowo badania przeprowadzono dla roztworu rzeczywistego uzyskanego w procesie MIEX[®]DOC. Charakterystykę roztworów poregeneracyjnych przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Właściwości solanek poregeneracyjnych

Typ roztworu	Absorbancja, cm ⁻¹	Barwa, g Pt/m ³	OWO, g C/m ³	Przewodność, mS/cm
12 % NaCl + 0,1 g HA /dm ³	1,37	323,2	26,56	215
12 % NaCl + 1 g HA /dm ³	9,81	1579,0	131,6	203
12 % NaCl + 5 g HA/dm ³	41,1	7972	642	330
12 % NaCl + 10 g HA/dm ³	111,1	22718	1448	343
Roztwór po regeneracji żywicy MIEX [®]	64,9	7215	670	174

4.2. Żywyce jonowymienne

4.2.1. Żywyce stosowane do oczyszczania wody

W badaniach nad oczyszczaniem wody wykorzystano 5 typów żywic anionowymien-nych, których charakterystykę podano w tabelach 10 i 11.

Tabela 10. Charakterystyka żywic anionowymiennych [173, 174, 175, 176, 177]

Nazwa żywicy	Rodzaj żywicy	Struktura poli- meru	Grupy funkcyjne	Pojemność jono- wymien- nienna		Wielkość cząstek, mm
				Wg pro- ducenta	Wg ba- dań wła- snych	
Purolite A100	słabo zasadowa	polistyrenowa makroporowata	R-N(CH ₃) ₂	1,3 val/dm ³	0,885 mol/dm ³	0,60 - 0,85
Purolite A200	silnie zasadowa typ II	polistyrenowa żelowa	R(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₄ OH)N ⁺	1,3 val/dm ³	1,040 mol/dm ³	0,60 - 0,85
Purolite A400	silnie zasadowa typ I	polistyrenowa żelowa	R-N ⁺ (CH ₃) ₃	1,3 val/dm ³	1,040 mol/dm ³	0,60 - 0,85
Wofatit SBW	silnie zasadowa typ I	polistyrenowa żelowa	R-N ⁺ (CH ₃) ₃	1,0 val/dm ³ 3,5 val/kg	0,731 mol/dm ³	0,30 – 1,20
MIEX [®]	silnie zasadowa typ I	poliakrylowa makroporowata	R ₄ -N ⁺ (CH ₃) ₃	0,52 val/dm ³	0,400 mol/dm ³	0,15 – 0,18

Tabela 11. Właściwości żywic anionowymiennych [173, 174, 175]

Nazwa żywicy	Ciężar nasypowy, g/dm ³	Ciężar właściwy, (forma wilgotna) g/cm ³	Zakres pH	Zawartość wody, %
Purolite A100	660	1,04	0 - 14 (trwałość) 0 - 9 (praca)	53 - 60
Purolite A200	680 - 700	1,08	0 - 14 (trwałość) 0 - 12 (praca)	45 - 54
Purolite A400	680 - 695	1,08	0 - 14 (trwałość) 0 - 12 (praca)	48 - 54

Ziarna żywic żelowych (A200, A400, SBW) są przezroczyste o barwie od jasnożółtej do bursztynowej. Ziarna żywicy mikroporowatej A100 są nieprzezroczyste i białe, natomiast żywicy makroporowatej MIEX[®] brązowe.

4.2.2. Żywice do frakcjonowania naturalnych substancji organicznych

Dla określenia typu naturalnych substancji organicznych usuwanych w poszczególnych procesach technologicznych dokonano ich rozdziału na 4 frakcje:

- kwasy silnie hydrofobowe (VHA),
- kwasy słabo hydrofobowe (SHA),
- substancje hydrofilowe obdarzone ładunkiem (CHA),
- substancje hydrofilowe neutralne (NEU).

Frakcjonowanie wykonano zgodnie z procedurą opracowaną przez Chow'a [178]. W tym celu wodę zawierającą naturalne substancje organiczne poddano rozdzielaniu na adsorbentach polimerowych Supelite DAX-8 firmy Supelco oraz Amberlite XAD-4 i Amberlite IRA-958 firmy Rohm & Haas. W tabelach 12 i 13 przedstawiono podaną przez producentów charakterystykę zastosowanych w badaniach adsorbentów.

Tabela 12. Charakterystyka adsorbentów polimerowych Amberlite [179, 180]

Nazwa żywicy	Amberlite XAD-4	Amberlite IRA-958
Postać fizyczna	białe, półprzezroczyste ziarna	białe, nieprzezroczyste, sferyczne ziarna
Matryca	makroporowaty, usieciowany polimer aromatyczny	makroporowata, usieciowana struktura akrylowa
Higroskopijność, %	54 - 60	66 - 72
Rozmiar cząstek, μm	490 - 690	630 - 850
Porowatość, cm^3/cm^3	$\geq 0,5$	$\geq 0,5$
Maksymalna temperatura pracy, °C	150	80

Tabela 13. Charakterystyka adsorbentu polimerowego Supelite DAX-8 [181]

Nazwa żywicy	Supelite DAX-8
Postać fizyczna	białe, półprzezroczyste ziarna
Struktura chemiczna	ester kwasu akrylowego
Średni rozmiar porów, nm	22,5
Przybliżona objętość porów, cm ³ /g	0,79
Średnia powierzchnia ziaren, m ² /g	160

4.3. Membrany

4.3.1. Membrany użyte w procesach ciśnieniowych

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano:

- membrany ceramiczne typu INSIDE CéRAM™ o konfiguracji rurowej (TAMI Industries),
- membrany polimerowe płaskie (Microdyn Nadir).

Charakterystykę membran przedstawiono w tabeli 14.

Tabela 14. Charakterystyka membran stosowanych do filtracji ciśnieniowej [182, 183].

Typ membrany		Materiał membrany	Cut-off lub re- tencja Na ₂ SO ₄	Max. ciśn., MPa	Max temp., °C	Zakres pH	Czynna po- wierzchnia filtracyjna, cm ²
Rurowe ceramiczne							
1-kanalowe							
CeramINSIDE 15 kDa	UF	Al ₂ O ₃ · TiO ₂	15 kDa	< 9*	150	0 - 14	40
CeramINSIDE 50 kDa	UF		50 kDa				40
CeramINSIDE 150 kDa	UF		150 kDa				40
7-kanalowe							
CeramINSIDE 300 kDa	UF	Al ₂ O ₃ · TiO ₂	300 kDa	< 9*	150	0 - 14	125
CeramINSIDE 0,14 µm	MF		0,14 µm				125
Płaskie organiczne							
PES 5	UF	polietersulfon	5 kDa	-	95	1 - 14	45,3
PES 10	UF		10 kDa				
PES 30	UF		30 kDa				
C 5	UF	regenerowana celuloza	5 kDa		55	1 - 11	
C 10	UF		10 kDa				
C 30	UF		30 kDa				
NP010P	NF	polietersulfon	25 - 40 %		95	1 - 14	
NP030P	NF		80 - 95 %				

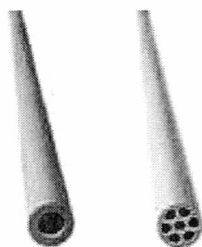
*) ciśnienie niszczące

Dodatkowe parametry membran ceramicznych zawarto w tabeli 15.

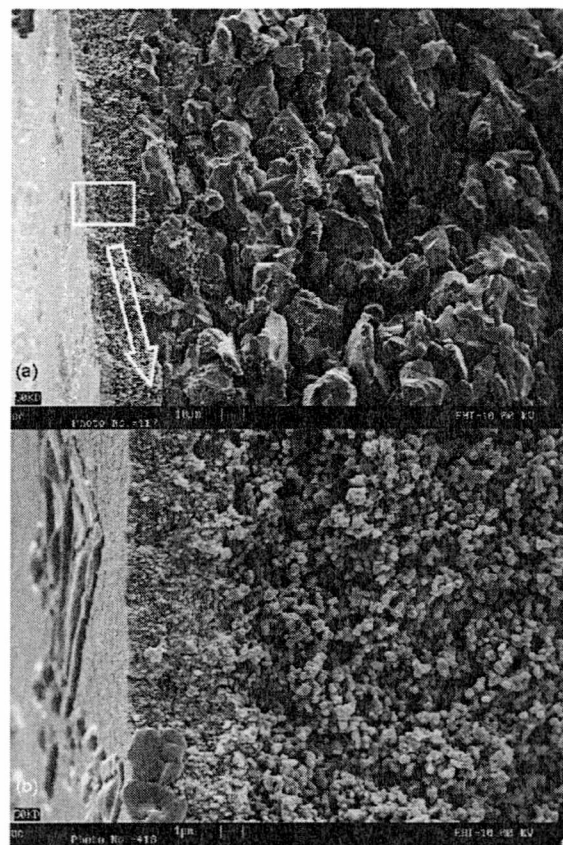
Tabela 15. Właściwości membran ceramicznych

Typ membrany	Długość, cm	Średnica zewn., mm	Średnica wewn. kanałów, mm	Grubość warstwy aktywnej membra- ny, μm [184]	Średnica porów, nm [184]
CeramINSIDE 15 kDa	25	10	6	$4,4 \pm 0,3$	b.d.
CeramINSIDE 50 kDa				$4,1 \pm 0,4$	5,4 - 6,5
CeramINSIDE 150 kDa				$5,6 \pm 0,6$	5,5 - 8,0
CeramINSIDE 300 kDa			2	$4,3 \pm 0,6$	13,6 - 16,4
CeramINSIDE 0,14 μm				b.d.	b.d.

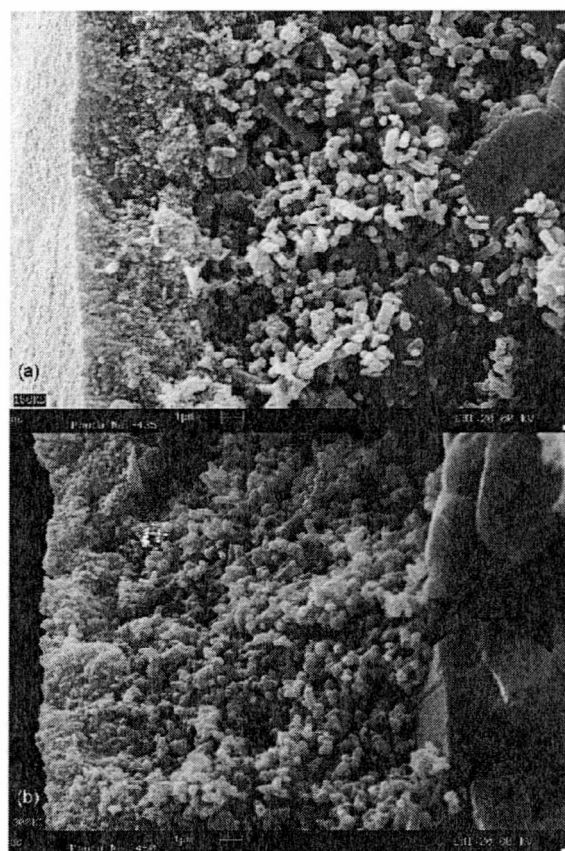
Na rysunku 26 przedstawiono membrany TAMI Industries użyte w badaniach. Natomiast na rysunkach 27 i 28 znajdują się zdjęcia mikroskopowe przekrojów wybranych membran. Zdjęcia przekrojów użytych membran ukazują ich typową asymetryczną strukturę, składającą się z cienkiej warstwy naskórkowej oraz grubej warstwy podtrzymującej. Warstwa podtrzymując wykonana jest z mieszaniny Al_2O_3 , ZrO_2 i TiO_2 , zaś warstwa aktywna (naskórkowa) z TiO_2 .



Rysunek 26. Membrany TAMI Industries użyte w badaniach



Rysunek 27. Zdjęcia SEM przekroju membrany 50 kDa [184]



Rysunek 28. Zdjęcia SEM przekroju membran a) 150 kDa, b) 300 kDa [184]

4.3.2. Membrany elektrodialityczne

Ocenę możliwości odzyskiwania roztworów po regeneracji żywic jonowymiennych w procesie elektrodializy prowadzono wykorzystując aniono- oraz kationowymienne membrany firmy Tokuyama Soda Corporation. W grupie membran anionowymiennych zbadano 2 rodzaje membran Neosepta AMX i Neosepta ACS. Jako membrany kationowymienne zastosowano membrany Neosepta CMX i Neosepta CMS. Charakterystykę membran elektrodialitycznych przedstawiono w tabeli 16.

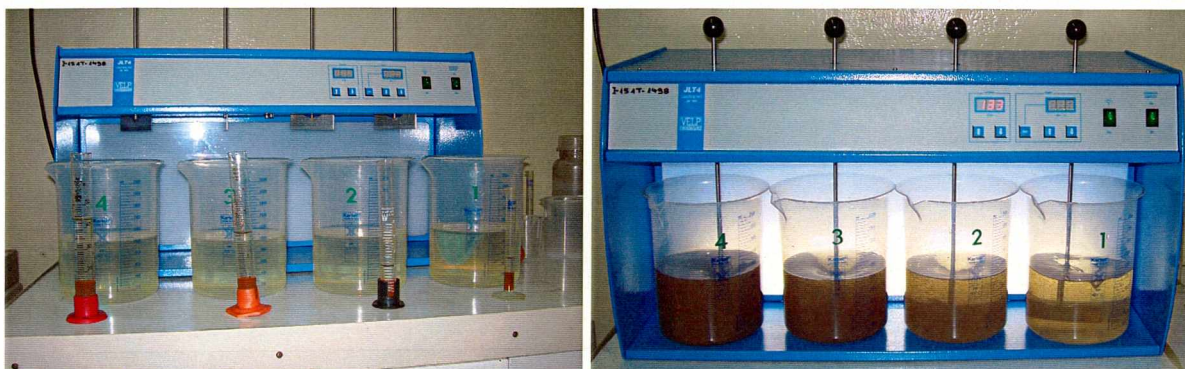
Tabela 16. Charakterystyka membran stosowanych w procesie elektrodializy [185]

Parametr	Membrana			
	AMX	CMX	ACS	CMS
Typ	standardowa membrana anionowymienna	standardowa membrana kationowymienna	monoselektywna membrana anionowymienna	monoselektywna membrana kationowymienna
Oporność elektryczna, $\Omega \cdot \text{cm}^2$	2,5 – 3,5	2,5 – 3,5	2,0 – 2,5	1,5 – 2,5
Liczba przenoszenia anionów/kationów	> 0,98	> 0,98	> 0,98	> 0,98
Liczba przenoszenia (SO_4^{2-})	b.d.	b.d.	< 0,005	< 0,02
Pojemność jonowymienna, mmol/g	1,4 – 1,7	1,5 – 1,8	1,4 – 2,0	2,0 – 2,5
Zawartość wody, %	25 – 30	25 – 30	20 – 30	35 – 45
Grubość, mm	0,16 – 0,18	0,17 – 0,19	0,15 – 0,20	0,14 – 0,17

4.4. Instalacje laboratoryjne oraz sposób prowadzenia badań

4.4.1. Wymiana jonowa

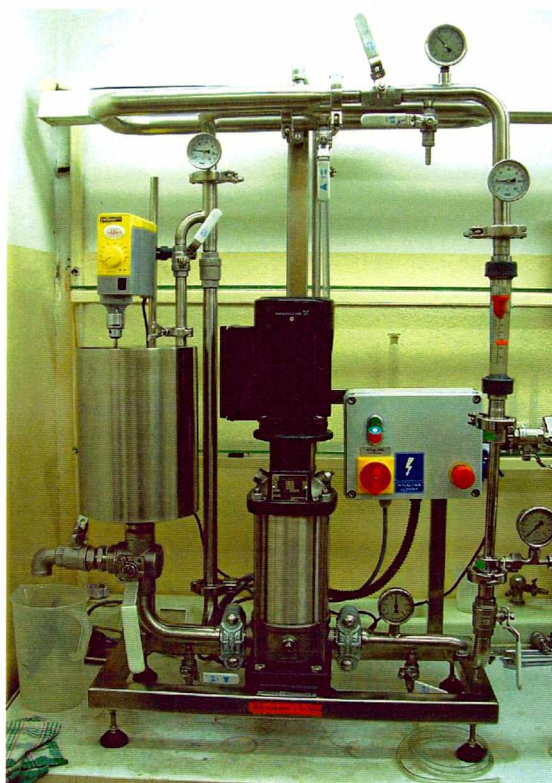
Testy oczyszczania wody w procesie wymiany jonowej prowadzono dawkując do 1 dm^3 wody żywicę jonowymienną w ilości $2,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ (d_1), $5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ (d_2), $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ (d_3) lub $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ (d_4). W każdej serii badawczej używana była żywica po regeneracji. Następnie próby mieszano na mieszadle mechanicznym Velp Scientifica JLT4 (rysunek 29). Próby mieszano przez 5 - 60 min z intensywnością zapewniającą utrzymywanie żywicy w stanie zawieszonym (prędkość mieszania 135 obr/min), po czym poddawano je sedymentacji. Po każdorazowym użyciu żywicy regenerowano 12 % roztworem NaCl.



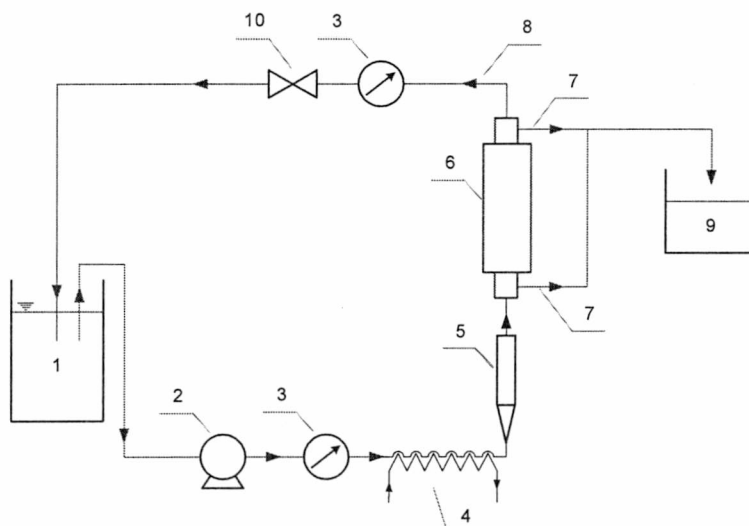
Rysunek 29. Wielostanowiskowe mieszadło laboratoryjne Velp JLT4

4.4.2. Ciśnieniowa filtracja membranowa

Do filtracji membranowej wykorzystano 3 instalacje, w których zainstalowano różne rodzaje membran i modułów membranowych. Na rysunkach 30 i 31 przedstawiono pilotową instalację do prowadzenia procesu filtracji membranowej w układzie *cross-flow* firmy J.A.M. INOX PRODUKT. Jej zasadnicze elementy to: moduł membranowy, zbiornik zasilający o pojemności 10 dm³, układ termostatowania cieczy obiegowej oraz pompa firmy Grundfos umożliwiającą cyrkulację cieczy w układzie. Membrany osadzone były w metalowej obudowie wyposażonej w elementy uszczelniające oraz łączące z pozostałą częścią instalacji badawczej. Badania na membranach ceramicznych 1-kanałowych i 7-kanałowych prowadzono przy ciśnieniu transmembranowym z przedziału 0,2 - 0,5 MPa. Prędkość liniowa przepływu cieczy w module wynosiła od 1,9 do 12,6 m/s.

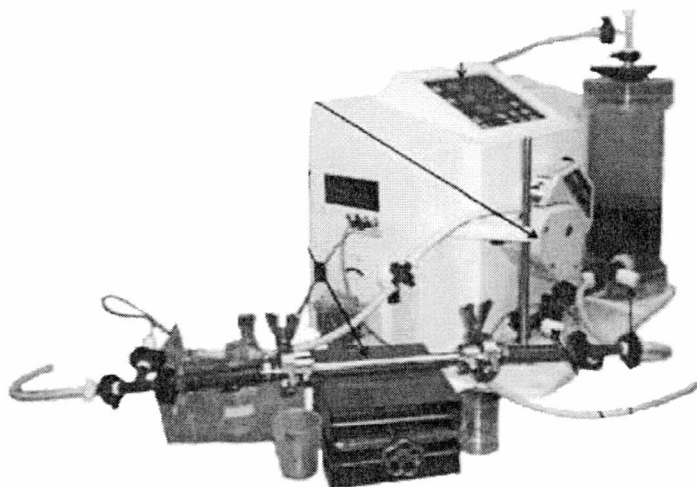


Rysunek 30. Instalacja pilotowa do filtracji ciśnieniowej (J.A.M. INOX PRODUKT)

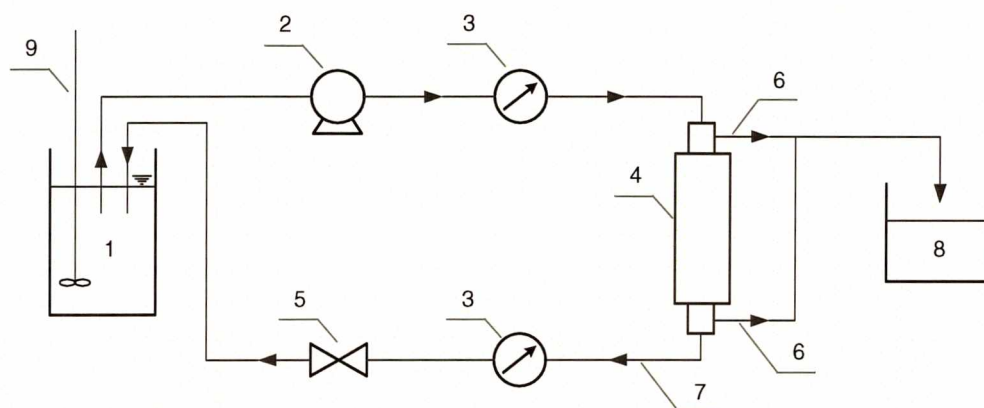


Rysunek 31. Schemat instalacji pilotowej firmy J.A.M. INOX PRODUKT (1 - zbiornik zasilający, 2 - pompa, 3 - manometr, 4 – układ termostatowania cieczy, 5 – rotametr, 6 - moduł membranowy, 7 - permeat, 8 - retentat, 9 - zbiornik permeatu, 10 - zawór)

Ocenę właściwości separacyjnych i transportowych membran dokonano także prowadząc badania na laboratoryjnej instalacji ProFlux M12 firmy Millipore (rysunki 32 i 33). Jest to instalacja pozwalająca na prowadzenie testów separacyjnych w układzie *cross-flow* z wykorzystaniem modułów filtracyjnych o dowolnej konfiguracji. Instalacja umożliwia cyrkulację roztworu między zbiornikiem zasilającym o pojemności 3 dm³ a modułem filtracyjnym. Cyrkulacja cieczy realizowana jest przy użyciu pompy perystaltycznej o maksymalnej wydajności 12 dm³/min i ciśnieniu 0,17 MPa. System wyposażony jest w mieszałko zamontowane w zbiorniku zasilającym, które zapewnia utrzymanie żywicy w stanie zawieszonym. Ponadto posiada system sterowania oraz kontrolowania ciśnień i wydajności pomp, a także czujniki zabezpieczające układ przed gwałtowną zmianą ciśnienia i poziomu cieczy w zbiorniku zasilającym. Ciśnienie transmembranowe zastosowane w badaniach z użyciem systemu ProFlux M12 wynosiło od 0,03 do 0,12 MPa.



Rysunek 32. Instalacja ProFlux M12

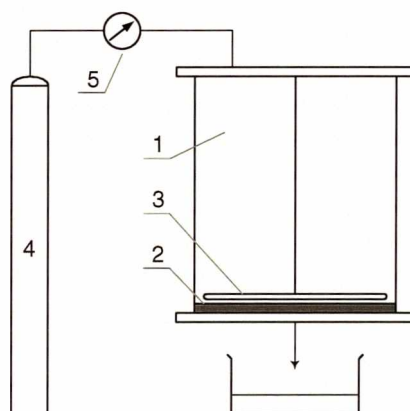


Rysunek 33. Schemat instalacji laboratoryjnej ProFlux M12 firmy Millipore (1 - zbiornik zasilający, 2 - pompa, 3 – czujnik ciśnienia, 4 - moduł membranowy, 5 - zawór, 6 - permeat, 7 - retentat, 8 - zbiornik permeatu, 9 - mieszadło)

Badania nad oceną skuteczności oczyszczania wody na membranach polimerowych oraz oczyszczaniem roztworów poregeneracyjnych prowadzono na stanowisku badawczym wyposażonym w komorę Amicon 8400 firmy Millipore (rysunki 34 i 35).



Rysunek 34. Komora Amicon 8400 wraz z mieszadłem magnetycznym



Rysunek 35. Schemat zestawu laboratoryjnego z komorą Amicon 8400 (1 - komora ultrafiltracyjna, 2 - membrana, 3 - mieszadło, 4 - butla ze sprężonym azotem, 5 – reduktor)

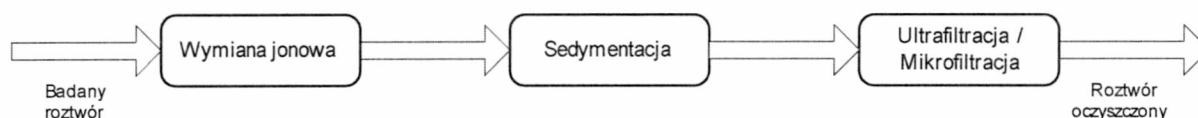
Komora Amicon jest przystosowana do pracy z membranami płaskimi i pozwala na realizację procesu filtracji w układzie *dead-end*. Pojemność komory filtracyjnej wynosi 400 cm³, a średnica membrany 76 mm. W celu zapewnienia wyrównania stężeń w całej objętości roztworu, komorę umieszczano na mieszadle magnetycznym MS11H firmy WIGO. W skład stanowiska wchodziła również butla z azotem połączona z komorą filtracyjną. Zapewniała ona prowadzenie badań pod odpowiednim ciśnieniem transmembranowym (membrany ultrafiltracyjne: 0,05 – 0,2 MPa; membrany nanofiltracyjne: 0,05 – 0,3 MPa).

4.4.3. Proces zintegrowany

Badania nad oceną skuteczności oczyszczania wody w procesach zintegrowanych prowadzono dla wody z Odry i roztworu modelowego 1. W badaniach zastosowano 2 dawki żywicy anionowymiennych: 2,5 i 15 cm³/dm³.

Proces zintegrowany prowadzono w 3 wariantach.

- Wariant 1: mieszanie wody z żywicą + sedymentacja + filtracja membranowa (rysunek 36).



Rysunek 36. Wariant 1 procesu zintegrowanego

Jednostkowe procesy wymiany jonowej i filtracji membranowej, składające się na proces zintegrowany, prowadzono poddając oczyszczaniu wodę surową w procesie wymiany jonowej, po której to próby poddawano sedymentacji, a ciecz sklarowaną podawano na membranę ultrafiltracyjną lub mikrofiltracyjną. Czas mieszania wody z żywicą wynosił 20 minut, czas sedymentacji 30 minut. Wstępnie oczyszczone roztwory w procesie wymiany jonowej stanowiły roztwory zasilające dla drugiego etapu badań – procesu filtracji membranowej.

- Wariant 2: mieszaninę wody z żywicą poddawano bezpośrednio filtracji membranowej (proces hybrydowy) (rysunek 37).

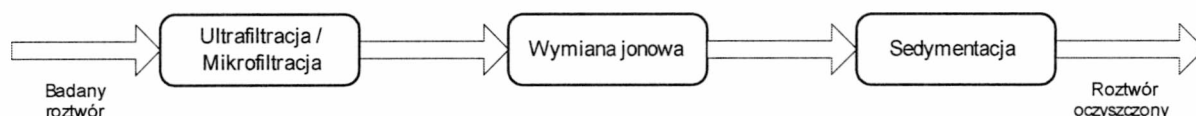


Rysunek 37. Wariant 2 procesu zintegrowanego

Badania nad oczyszczaniem wody w procesie hybrydowym, będącym połączeniem wymiany jonowej z filtracją membranową, prowadzono wykorzystując instalację Pro-

Flux M12. Podczas eksperymentu oczyszczana woda wraz z żywicą cyrkulowała wewnątrz instalacji. Aby zapobiec sedymentacji żywicy, zawartość zbiornika zasilającego stale mieszano. Proces hybrydowy prowadzono w zakresie ciśnień transmembranych 0,03 – 0,12 MPa.

- Wariant 3: filtracja membranowa po której stosowany jest proces wymiany jonowej (rysunek 38).



Rysunek 38. Wariant 3 procesu zintegrowanego

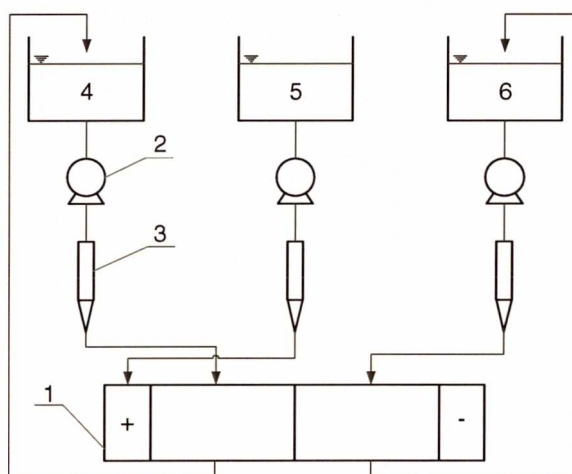
W wariantcie 3. procesu zintegrowanego wodę po filtracji na membranach ceramicznych doczyszczano w procesie wymiany jonowej. Filtrację na membranach prowadzono w zakresie ciśnienia transmembranowego od 0,03 MPa do 0,12 MPa przy użyciu instalacji laboratoryjnej ProFlux M12. Wymiana jonowa realizowana była zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 4.4.1.

4.4.4. Elektrodializa

Badania nad oceną możliwości oczyszczania roztworów po regeneracji żywic jonowymiennych i odzyskiwania solanki w procesie elektrodializy prowadzono z wykorzystaniem elektrodializera Goemasep 136 zawierającego 20 par komór z membranami elektrodializacyjnymi o łącznej czynnej powierzchni membran równej 0,1404 m². Zdjęcie i schemat instalacji Goemasep 136 przedstawiono na rysunkach 39 i 40. Proces prowadzono przy gęstości prądu równej 5 A/m² z recyrkulacją (tzw. *batch system*) roztworu zasilającego (diluat) i roztworu zasilającego (koncentrat), aż do momentu osiągnięcia wymaganego stężenia NaCl w roztworze odbierającym tj. ok. 120 g NaCl/dm³ lub gdy zmiany stężenia soli w obydwu strumieniach przestały być obserwowane. Badania wykonano dla następujących stosunków objętości roztworu zasilającego do roztworu odbierającego: 5 dm³ : 5 dm³, 5 dm³ : 4 dm³, 5 dm³ : 3 dm³. W trakcie trwania procesu prowadzono pomiary stężenia chlorków, przewodności oraz ilości substancji organicznych w roztworze zasilającym oraz w roztworze odbierającym. Początkowe stężenie NaCl w roztworze odbierającym wynosiło 0,05 M (1,79 g Cl⁻/dm³).



Rysunek 39. Instalacja elektrodialityczna Goemasep 136



Rysunek 40. Schemat instalacji Goemasep 136 (1 - stos elektrodialityczny; 2 - pompy; 3 – rotametry; 4 – zbiornik diluatu; 5 - zbiornik roztworu elektrodowego; 6 – zbiornik koncentratu)

4.5. Przygotowanie materiałów

4.5.1. Żywice anionowymienne

Przygotowanie żywic anionowymiennech do użycia w procesie wymiany jonowej obejmowało przeprowadzenie ich w formę chlorkową poprzez umieszczenie każdej z żywic w 12 % roztworze NaCl (cz. d. a. POCH Gliwice), a następnie wypłukanie ich w wodzie redestylowanej. Po przeprowadzeniu procesu żywice były regenerowane. Regeneracja zużytych żywic odbywała się za pomocą tego samego czynnika regenerującego (solanki) i przebiegała podobnie jak w przypadku przygotowania nowych żywic anionowymiennech do pracy.

4.5.2. Żywice do frakcjonowania NOM

Procedura przygotowania adsorbentów polimerowych Supelite DAX-8, Aberlite XAD-4, Amberlite IRA-958 obejmowała wstępne oczyszczanie świeżych żywic. 15 cm³ ży-

wicy było mieszane przez godzinę z metanolem klasy HPLC (POCH Gliwice), następnie przez godzinę z acetonitrylem (POCH Gliwice) oraz przez taki sam czas z wodą redestylowaną. Najdrobniejsze ziarna żywicy usuwano poprzez dekantację. Do każdego z procesów frakcjonowania NOM używano zawsze świeżej żywicy.

4.5.3. Membrany do procesu ciśnieniowej filtracji membranowej

Przed przystąpieniem do prowadzenia procesu filtracji membranowej, membrany poddano wpracowaniu, które polegało na przefiltrowaniu przez nie wody redestylowanej kolejno pod różnymi ciśnieniami transmembranowymi: 0,2 – 0,5 MPa (instalacja firmy J.A.M. INOX PRODUKT) oraz 0,03 – 0,12 MPa (instalacja ProFlux M12). Przy danym ciśnieniu transmembranowym wpracowanie prowadzono aż do uzyskania stałych wartości strumienia wody. Zarówno membrany ceramiczne jak i membrany polimerowe po każdym procesie były czyszczone przy użyciu 0,1 n NaOH (cz. d. a. POCH Gliwice) i płukane wodą redestylowaną aż do momentu uzyskania wartości początkowych strumienia permeatu osiągniętych podczas wpracowania membran.

4.5.4. Membrany do elektrodializy

Wszystkie membrany jonowymienne przed użyciem w badaniach poddawane były procesowi cyklowania – uaktywnienia grup jonoczynnych [186]. W przypadku membran anionowymiennych proces polegał na zanurzeniu membran przez 24 godziny kolejno w roztworach: 1 M HCl, 1 M NaOH, 1 M HCl (cz. d. a. POCH Gliwice), dzięki czemu membrany zostawały przeprowadzone w formę chlorkową. W przypadku membran kationowymiennych sekwencja była następująca: 1 M NaOH, 1 M HCl, 1 M NaOH (cz. d. a. POCH Gliwice), dzięki czemu membrany zostawały przeprowadzone w formę sodową. Po cyklowaniu membrany były odpłukiwane z nadmiaru reagentów wodą redestylowaną.

4.6. Metody analityczne

4.6.1. Analiza składu roztworów

Zawartość związków organicznych we wszystkich roztworach określano poprzez pomiar:

- intensywności barwy (absorbancja przy długości fali 350 nm),
- absorbancji UV przy długości fali 254 nm,
- stężenia ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego.

Pomiary intensywności barwy oraz absorbancji dokonano przy użyciu spektrofotometrów HITACHI U-1900 lub Shimadzu UV mini 1240 używając kuwet kwarcowych o długości drogi optycznej 1 cm. Natomiast pomiaru stężenia ogólnego węgla organicznego dokonano na analizatorze węgla Shimadzu TOC 5050. Próby przed oznaczeniem zawartości rozpuszczonego węgla organicznego poddawano filtracji na filtrach strzykawkowych 0,45 μm (Millipore).

Oznaczenia pH i przewodności elektrolitycznej przeprowadzono wykorzystując pH-metr i konduktometr CPC-551 firmy ELMETRON.

Stężenie chlorków w roztworach oznaczano metodą Mohra, zgodnie z PN-ISO 9297:1994 [187].

Oznaczanie stężenia zawiesin ogólnych przeprowadzono metodą różnicową wagową, będącą różnicą suchej pozostałości oraz zawartości ciał rozpuszczonych.

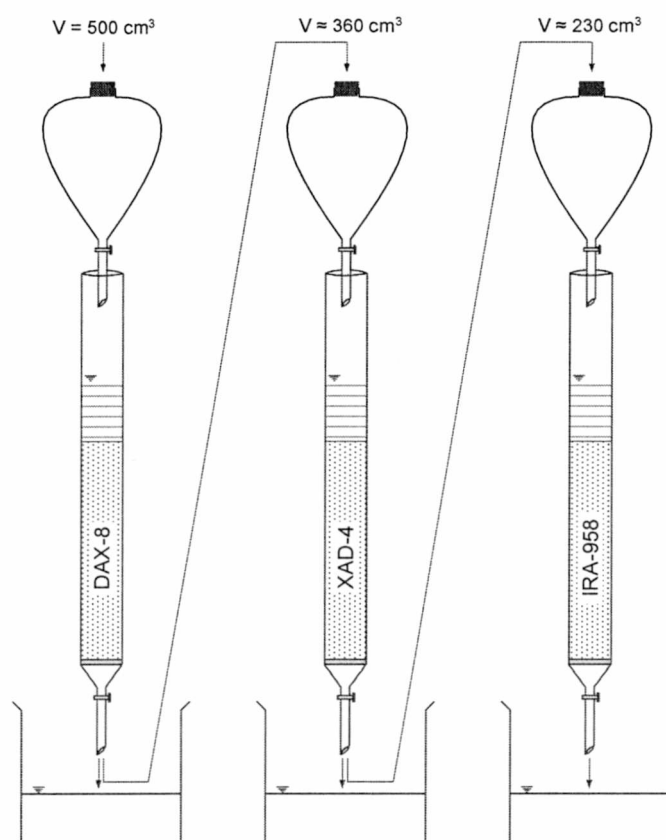
4.6.2. Frakcjonowanie NOM

Procedurę frakcjonowania NOM na żywicach Supelite DAX-8, Amberlite XAD-4 i Amberlite IRA-958 opracowano w oparciu o literaturę [28, 178, 188]. Procedura ta pozwala na rozfrakcjonowanie NOM na 4 grupy substancji:

- kwasy silnie hydrofobowe VHA (*very hydrophobic acids*) – adsorbowane przez żywicę DAX-8,
- kwasy słabo hydrofobowe SHA (*slightly hydrophobic acids*) – adsorbowane przez żywicę XAD-4,
- substancje hydrofilowe obdarzone ładunkiem CHA (*hydrophilic charged*) – adsorbowane przez żywicę IRA-958,
- substancje hydrofilowe obojętne NEU (*hydrophilic neutral*) – niesorbowane przez żadną z użytych żywic.

Frakcjonowanie naturalnych substancji organicznych z wykorzystaniem adsorbentów polimerowych Supelite i Amberlite przeprowadzono w 3 szklanych kolumnach laboratoryjnych o wysokości 20 cm i średnicy wewnętrznej równej 1,3 cm. 15 cm^3 świeżej żywicy, po wstępnym oczyszczaniu (zgodnie z procedurą opisaną w p. 4.5.2), wprowadzano do kolumn w postaci zawiesiny wodnej. Przed przystąpieniem do frakcjonowania próby wody surowej filtrowano przez membranę nitrocelulozową 0,45 μm . Roztwór przed frakcjonowaniem był zakwaszany do pH 2 przy użyciu 1 n HCl (cz. d. a. POCH). Frakcjonowanie prowadzono z prędkością 3,0 cm^3/min (tj. 0,2 objętości złoża na minutę). Każdorazowo po przejściu roztworu przez kolumnę z żywicą DAX-8 lub XAD-4 odrzucano dwie pierwsze objętości złoża (tj. 30 cm^3), natomiast 100 cm^3 zbierano do analizy. Zakwaszoną próbę badanej wody

(500 cm³) najpierw przepuszczano przez żywicę DAX-8, a następnie (360 cm³) przez żywicę XAD-4. Następnie pozostałą objętość badanych prób (tj. 230 cm³) alkalizowano do pH 8 z użyciem 1 n NaOH (cz. d. a. POCH) i przepuszczano przez kolumnę z żywicą IRA-958. W uzyskanych 3 próbkach filtratu oznaczono stężenie rozpuszczonego węgla organicznego. Rysunek 41 przedstawia schemat frakcjonowania NOM przy pomocy żywic DAX-8, XAD-4, IRA-958.



Rysunek 41. Schemat układu do frakcjonowania NOM

4.7. Analiza wyników badań

4.7.1. Współczynnik retencji zanieczyszczeń

Do oceny skuteczności usuwania naturalnych substancji organicznych z wody w poszczególnych procesach jednostkowych wyznaczono wartość współczynnika retencji zanieczyszczeń R definiowanego jako:

$$R = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100, \quad \%$$

gdzie:

c_0 - wartość wskaźnika w nadawie,

c - wartość wskaźnika w roztworze oczyszczonym.

4.7.2. Absorbancja właściwa

Jako wskaźnik opisujący właściwości rozpuszczonych substancji organicznych zawartych w wodzie może być wykorzystywana absorbancja właściwa [189]. Absorbancję właściwą SUVA obliczano korzystając ze wzoru:

$$\text{SUVA} = \frac{\text{Abs}_{254\text{ nm}}}{\text{RWO}}, \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

gdzie:

$\text{Abs}_{254\text{ nm}}$ - absorbancja światła o długości fali 254 nm, m^{-1} ,

RWO - zawartość rozpuszczonego węgla organicznego w roztworze, g/m^3 .

Wartość tego wskaźnika informuje o zawartości w roztworze frakcji o różnym stopniu hydrofilowości i wielkości cząsteczek. Wg Edzwalda i Tobiasa [190] gdy $\text{SUVA} > 4$, to w roztworze występują głównie silnie hydrofobowe substancje humusowe o dużej masie cząsteczkowej. Gdy SUVA wynosi 2 - 4, to w roztworze występuje mieszanina substancji humusowych i innych NOM, hydrofilowych i hydrofobowych o różnych masach cząsteczkowych. Gdy $\text{SUVA} < 2$, to w roztworze są jedynie substancje niehumusowe, hydrofilowe, o małej masie cząsteczkowej.

4.7.3. Strumień permeatu

Ocenę właściwości transportowych membran w poszczególnych procesach dokonano poprzez wyznaczenie strumienia permeatu J . Określa on objętość roztworu, która przechodzi przez jednostkową powierzchnię membrany w jednostce czasu:

$$J = \frac{V}{A \cdot t}, \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{d}}$$

gdzie:

V - objętość permeatu, m^3 ,

A - powierzchnia membrany, m^2 ,

t - czas filtracji, d.

Dokonano także obliczenia wartości względnej przepuszczalności membran J/J_0 , wyrażonej ilorazem strumienia permeatu (J) do strumienia wody redestylowanej nowej membrany (J_0). Przy pomocy obliczonej wartości względnej przepuszczalności określano podatność membran na blokowanie (fouling).

4.7.4. Opór membran

Oceny intensywności blokowania membran dokonano także poprzez wyznaczenie wartości oporów membrany.

Gdy filtracji poddawano wodę redestylowaną, wartość oporu membran R_{mem} wyznaczana była z równania Hagena-Poiseuille'a:

$$J = \frac{\Delta p}{\mu \cdot R_{\text{mem}}}, \quad \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{d}}$$

gdzie:

Δp - ciśnienie transmembranowe, Pa,
 μ - współczynnik lepkości dynamicznej, Pa·s,
 R_{mem} - opór membrany, m^{-1} .

W przypadku filtracji roztworów zawierających substancje organiczne i nieorganiczne równanie Hagena-Poiseuille'a przyjmuje postać:

$$J = \frac{\Delta p}{\mu \cdot (R_{\text{mem}} + R_{\text{f}} + R_{\text{pol}})}, \quad \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{d}}$$

gdzie:

R_{f} - opór membrany wynikający z blokowania powierzchni i porów membrany przez substancje znajdujące się w roztworze, m^{-1} ,
 R_{pol} - opór warstwy polaryzacyjnej przy powierzchni membrany, m^{-1} .

4.7.5. Zawartość poszczególnych frakcji NOM

Udział poszczególnych frakcji NOM wyznaczano na podstawie zawartości ogólnego węgla organicznego w roztworach poddanych frakcjonowaniu na żywicach DAX-8, XAD-4, IRA-958. Zawartość frakcji VHA, SHA, CHA i NEU (odpowiednio: c_{VHA} , c_{SHA} , c_{CHA} , c_{NEU}) obliczono korzystając z poniższych zależności:

$$c_{\text{VHA}} = c_{\text{r}} - c_{\text{DAX-8}}, \quad \text{g C} / \text{m}^3$$

$$c_{\text{SHA}} = c_{\text{DAX-8}} - c_{\text{XAD-4}}, \quad \text{g C} / \text{m}^3$$

$$c_{\text{CHA}} = c_{\text{XAD-4}} - c_{\text{IRA-958}}, \quad \text{g C} / \text{m}^3$$

$$c_{\text{NEU}} = c_{\text{IRA-958}}, \quad \text{g C} / \text{m}^3$$

gdzie:

c_{r} - stężenie rozpuszczonego węgla organicznego w badanym roztworze, $\text{g C} / \text{m}^3$,
 $c_{\text{DAX-8}}$ - stężenie rozpuszczonego węgla organicznego w roztworze po filtracji przez złożę żywicy DAX-8, $\text{g C} / \text{m}^3$,
 $c_{\text{XAD-4}}$ - stężenie rozpuszczonego węgla organicznego w roztworze po filtracji przez złoża żywic DAX-8 i XAD-4, $\text{g C} / \text{m}^3$,
 $c_{\text{IRA-958}}$ - stężenie rozpuszczonego węgla organicznego w roztworze po filtracji przez złoża żywic DAX-8, XAD-4 i IRA-958, $\text{g C} / \text{m}^3$.

4.7.6. Strumień jonów chlorkowych w procesie elektrodializy

Obliczenia strumienia jonów chlorkowych przez membranę jonowymienną $J_{sr}^{Cl^-}$ dokonano w oparciu o następujące równanie:

$$J_{sr}^{Cl^-} = \frac{M_t \cdot V_t - M_{t+1} \cdot V_{t+1}}{A \cdot t}, \quad \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$$

gdzie:

M_t, M_{t+1} - stężenie molowe jonu chlorkowego w roztworze w czasie t i $t+1$, mol/m^3 ,

V_t, V_{t+1} - objętość roztworu w czasie t i $t+1$, m^3 ,

A - powierzchnia membran jednego znaku, m^2 ,

t - czas, h.

4.7.7. Wskaźnik zużycia energii w procesie elektrodializy

Ilość energii (W) jaka została zużyta w procesie elektrodializy oraz wskaźnik zużycia energii (W_e), określający ilość energii przypadającej na jednostkę objętości diluatu, wyznaczono ze wzorów:

$$W = I \cdot \Sigma U \cdot \Delta t, \quad \text{Wh}$$

$$W_e = \frac{W}{10^3 \cdot V_{dl}^k}, \quad \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3}$$

gdzie:

I - natężenie prądu, A,

U - średnia wartość napięcia w czasie Δt , V,

Δt - przedział czasu, h,

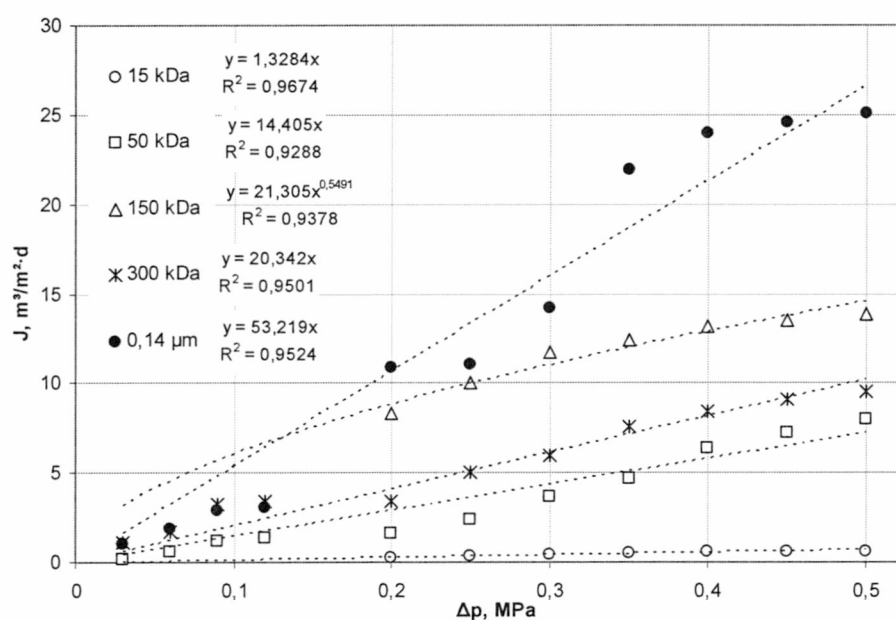
V_{dl}^k - końcowa objętość diluatu, m^3 .

5. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH ANALIZA

5.1. Ocena właściwości transportowych i separacyjnych membran ceramicznych

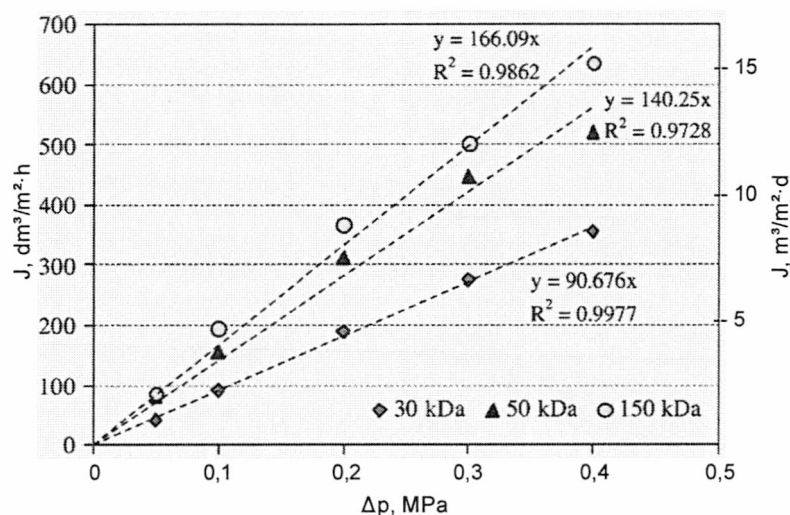
5.1.1. Charakterystyka właściwości transportowych

W celu analizy właściwości transportowych membran oraz oceny ich podatności na blokowanie, testy rozpoczęto od określenia strumienia objętościowego permeatu dla wody redestylowanej. Na rysunku 42 przedstawiono wpływ wartości ciśnienia transmembranowego na strumień permeatu testowanych membran (łącznie przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych na instalacjach J.A.M. INOX PRODUKT oraz Millopore).



Rysunek 42. Wpływ ciśnienia transmembranowego na wielkość strumienia permeatu membran ceramicznych w stosunku do wody redestylowanej

Analiza uzyskanych wyników badań wykazuje, że dla wszystkich typów testowanych membran, wzrost ciśnienia transmembranowego skutkował zwiększeniem wartości strumienia permeatu. W analizowanym zakresie ciśnień zależność strumienia objętościowego wody redestylowanej od ciśnienia transmembranowego była niemal liniowa dla większości testowanych membran. Jedynie w przypadku membrany o *cut-off* 150 kDa zależność ta miała charakter wykładniczy. Uzyskane wartości strumienia permeatu były zbliżone do zmierzonych przez Barredo-Damasi i in. [191] (rysunek 43).

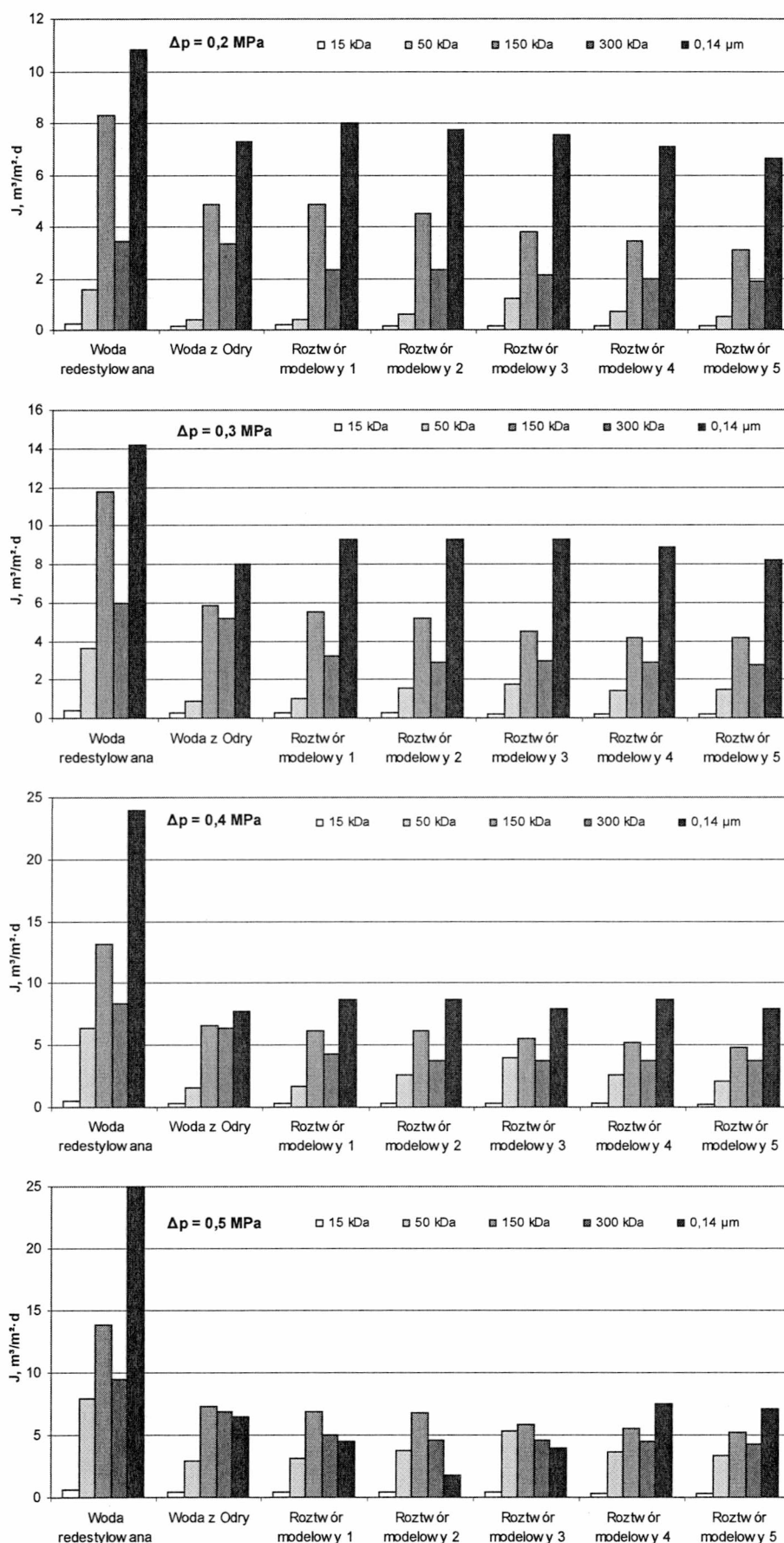


Rysunek 43. Właściwości transportowe membran Tami [191]

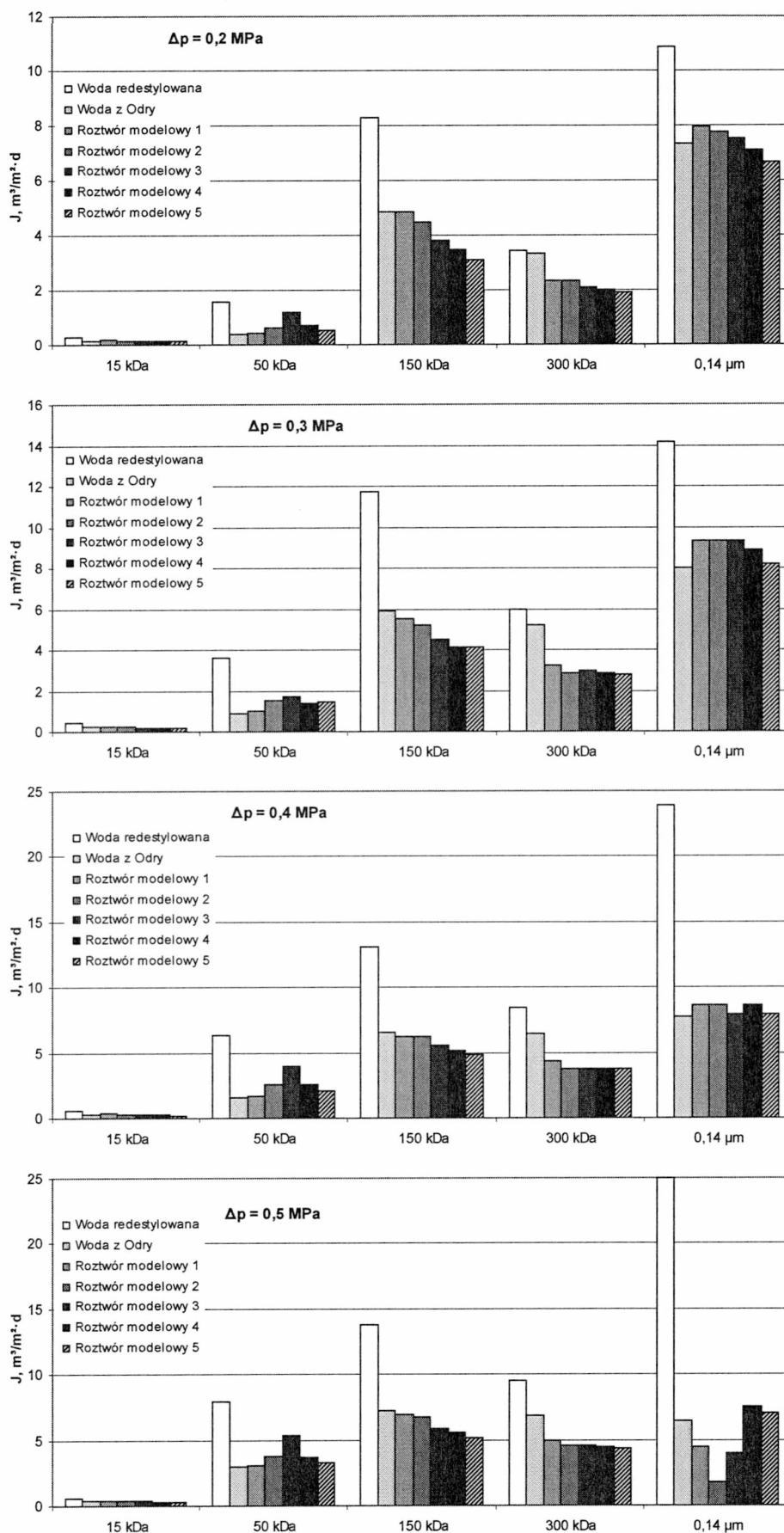
Wzrost wartości *cut-off* membran, a tym samym wzrost promienia porów membrany, powodował wzrost wydajności hydraulicznej membran. Pewne odstępstwo od tej reguły stwierdzono w przypadku membrany ultrafiltracyjnej o *cut-off* 300 kDa, której strumień permeatu był mniejszy niż zmierzony dla membrany o *cut-off* 150 kDa. W wytłumaczeniu tej anomalii może pomóc analiza wartości średnic porów i grubości warstwy aktywnej membran przedstawiona w tabeli 15. Calvo i in. [184] pokazali, że rozrzut tych wartości w analizowanych membranach może być dosyć znaczący, co może sugerować, że w przypadku testowanych membran, średnice porów w membranie 150 kDa były większe niż w membranie 300 kDa. Autorzy ci wykazali także, że porowatość membran o *cut-off* 300 kDa jest większa niż zmierzona dla membran o *cut-off* 150 kDa, czego skutkiem mogą być większe opory przepływu, a tym samym mniejsza przepuszczalność hydrauliczna membran o *cut-off* 150 kDa.

Największy strumień permeatu osiągnięto dla 7-kanalowej membrany mikrofiltracyjnej o *cut-off* 0,14 μm i wynosił on 26 m³/m²·d przy najwyższym z badanych ciśnień (0,5 MPa). Natomiast najmniejszą wydajnością hydrauliczną charakteryzowały się 1-kanalowe membrany o *cut-off* 15 kDa. Przy ciśnieniu 0,2 MPa strumień permeatu dla tych membran wynosił 1,5 m³/m²·d (rysunek 42).

W przypadku ultrafiltracji roztworów modelowych lub wody z Odry (rysunki 44, 45) zaobserwowano podobne tendencje jak dla filtracji wody redestylowanej, jednakże bezwzględne wartości strumienia były znacznie mniejsze niż te mierzone dla wody redestylowanej.

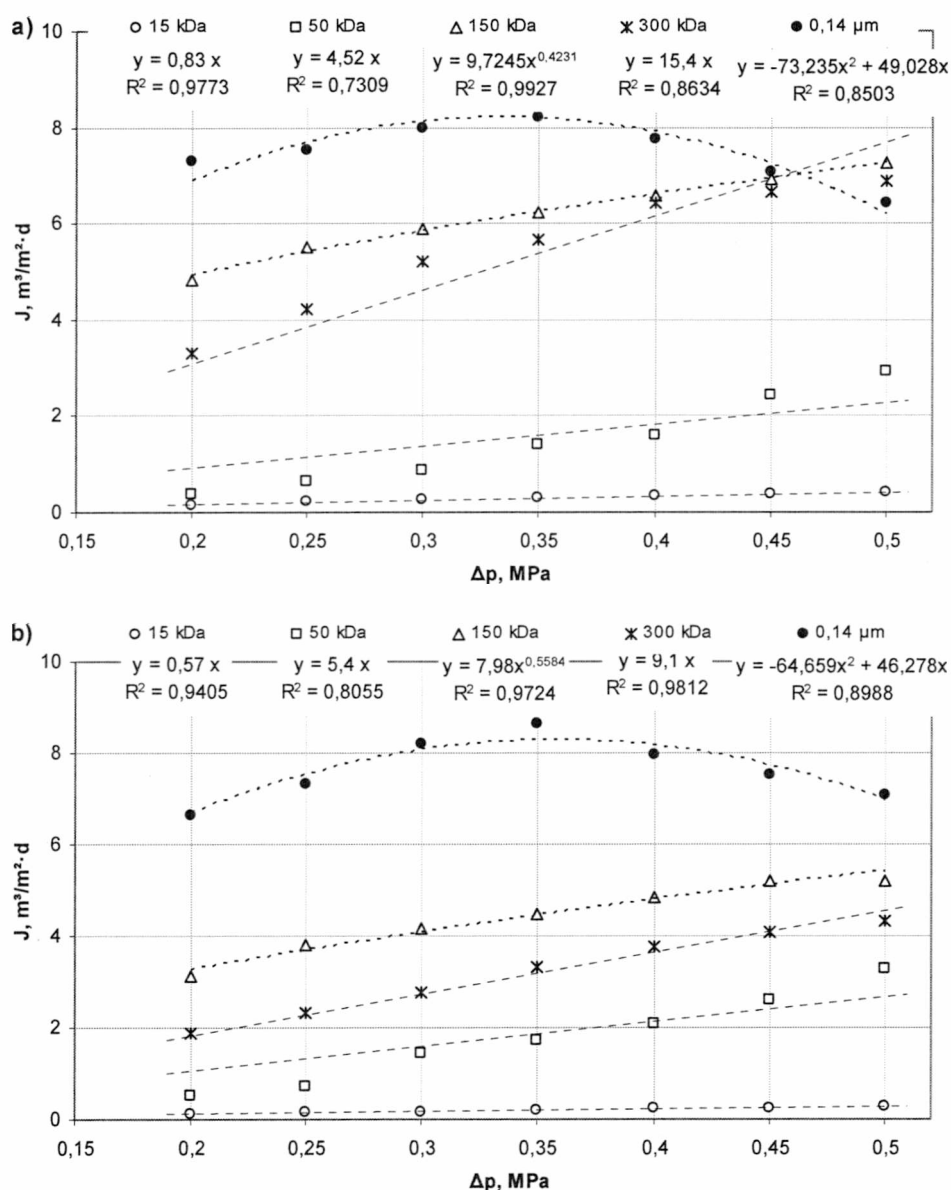


Rysunek 44. Wpływ właściwości roztworu oraz ciśnienia transmembranowego na strumień permeatu membran ceramicznych



Rysunek 45. Wpływ typu membrany ceramicznej oraz ciśnienia transmembranowego na strumień permeatu roztworu zawierającego naturalne substancje organiczne

Podobnie jak w przypadku filtracji wody redestylowanej dla wszystkich testowanych membran ultrafiltracyjnych (15, 50, 150 i 300 kDa) zaobserwowano wyraźną zależność strumienia permeatu od ciśnienia transmembranowego (rysunek 46). Przykładowo, dla wody z Odry strumień permeatu badanych membran zmieniał się w zakresie od $0,17 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ dla membrany o najmniejszej wartości *cut-off* i najniższego z analizowanych ciśnień (0,2 MPa) do $8,20 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ dla membrany o największej wartości *cut-off* i ciśnienia (0,35 MPa) (rysunek 46 a). Natomiast w przypadku roztworu modelowego 5, charakteryzującego się najwyższą zawartością naturalnych substancji organicznych, wartości te wynosiły odpowiednio: $0,13 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ i $8,64 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ (rysunek 46 b).



Rysunek 46. Wpływ ciśnienia transmembranowego na wielkość strumienia permeatu membran ceramicznych dla a) wody z Odry; b) roztworu modelowego 5

Odstępstwo od wyżej opisanej tendencji, tj. wzrostu strumienia permeatu wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego, stwierdzono podczas użycia membrany mikrofiltracyjnej 0,14 μm , w przypadku której jedynie dla ciśnienia transmembranowego poniżej 0,35 MPa obserwowano poprawę właściwości transportowych membrany ze wzrostem wielkości siły napędowej. Efekt ten zauważono dla wszystkich badanych roztworów. Wzrost wartości ciśnienia powyżej 0,35 MPa powodował spadek przepuszczalności membrany, w przypadku filtracji roztworów zawierających naturalne substancje organiczne. Mogło to wynikać z faktu, iż ze względu na dużą średnicę porów membrany mikrofiltracyjnej, makrocząsteczki organiczne wnikały w pory membrany, a rosnące ciśnienie powodowało kompresję tworzących się osadów i zablokowanie porów. Przykładowo, dla filtracji roztworu modelowego 5 zastosowanie membrany mikrofiltracyjnej 0,14 μm skutkowało uzyskaniem strumienia permeatu przy ciśnieniu transmembranowym 0,35 MPa równego $8,64 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$. Natomiast przy najwyższym z badanych ciśnień (0,5 MPa) strumień permeatu był znacznie mniejszy i wynosił $7,08 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ (rysunek 46 b).

Spadek wydajności hydraulicznej membran, w przypadku filtracji roztworów zawierających substancje organiczne, wynikał ze wzrostu wartości oporów przepływu na skutek blokowania membran.

Gdy filtracji poddawano wodę redestylowaną, wartość oporu membran wynosiła dla testowanych membran przy ciśnieniu transmembranowym 0,2 MPa od $1,59\cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ do $6,24\cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$ (tabela 17). Opory malały wraz ze zwiększeniem się średnicy porów membrany. Stwierdzono, że opór membrany o większej wartości *cut-off* był o 1 rząd mniejszy w porównaniu do wartości stwierdzonej dla membrany bardziej zwartej.

Tabela 17. Opory właściwe membran ceramicznych (20 °C)

Membrana	Opór membrany, m^{-1}			
	0,2 MPa	0,3 MPa	0,4 MPa	0,5 MPa
15 kDa	$6,24 \cdot 10^{13}$	$6,24 \cdot 10^{13}$	$6,24 \cdot 10^{13}$	$6,93 \cdot 10^{13}$
50 kDa	$1,08 \cdot 10^{13}$	$7,13 \cdot 10^{12}$	$5,39 \cdot 10^{12}$	$5,42 \cdot 10^{12}$
150 kDa	$2,08 \cdot 10^{12}$	$2,20 \cdot 10^{12}$	$2,63 \cdot 10^{12}$	$3,12 \cdot 10^{12}$
300 kDa	$5,02 \cdot 10^{12}$	$4,32 \cdot 10^{12}$	$4,10 \cdot 10^{12}$	$4,53 \cdot 10^{12}$
0,14 μm	$1,59 \cdot 10^{12}$	$1,82 \cdot 10^{12}$	$1,44 \cdot 10^{12}$	$1,72 \cdot 10^{12}$

Wartości całkowitego oporu membran, w przypadku filtracji roztworów o różnej zawartości związków organicznych przedstawiono w tabeli 18 i 19. Przykładowo, dla filtracji wody z Odry przy ciśnieniu transmembranowym 0,2 MPa, całkowite opory przepływu ($R_{\text{mem}} + R_{\text{f}} + R_{\text{pol}}$) wynosiły $1,04\cdot 10^{14}$; $4,54\cdot 10^{13}$; $3,56\cdot 10^{12}$; $5,19\cdot 10^{12}$ i $2,36\cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ odpowiednio dla membran 15 kDa, 50 kDa, 150 kDa, 300 kDa i 0,14 μm . Analiza przedstawionych danych

pozwała stwierdzić, że opory całkowite znacząco maleją w przypadku filtracji z użyciem membran o większej granicznej rozdzielczości, a tym samym o większej średnicy porów. Wynika to z faktu, iż blokowanie tych membran następuje głównie na skutek penetracji składników roztworu w pory membrany. Dla membran o mniejszej średnicy porów, wzrost oporów membrany związany jest głównie z osadzaniem się składników filtrowanego roztworu na powierzchni membran. Dzięki pracy systemu w układzie z przepływem krzyżowym, odkładające się na powierzchni membran składniki są na bieżąco z niej usuwane. Można także zauważyć, że wzrost zawartości w oczyszczanej wodzie związków organicznych powoduje wzrost całkowitych oporów filtracji. Porównując uzyskane wyniki dla dwóch skrajnych testowanych ciśnień transmembranowych 0,2 i 0,5 MPa zaobserwowano, że wraz ze wzrostem ciśnienia całkowite opory membrany nie uległy istotnym zmianom.

Tabela 18. Wartości całkowitego oporu przepływu podczas filtracji roztworów o różnej zawartości związków organicznych przy ciśnieniu transmembranowym 0,2 MPa

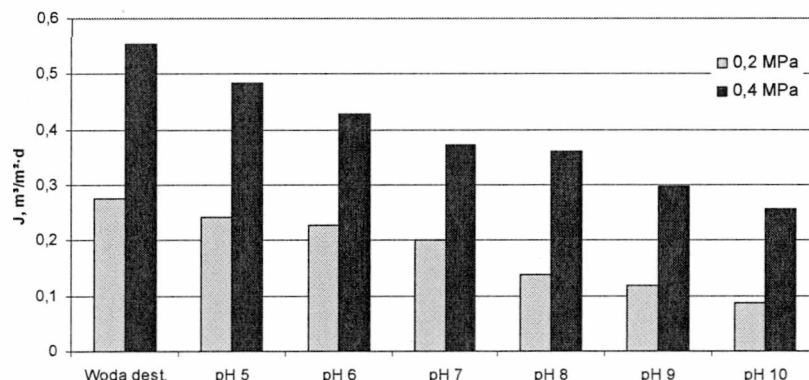
Roztwór	Opór membrany, m ⁻¹				
	15 kDa	50 kDa	150 kDa	300 kDa	0,14 μm
Woda redestylowana	$6,24 \cdot 10^{13}$	$1,08 \cdot 10^{13}$	$2,08 \cdot 10^{12}$	$5,02 \cdot 10^{12}$	$1,59 \cdot 10^{12}$
Woda z Odry	$1,04 \cdot 10^{14}$	$4,54 \cdot 10^{13}$	$3,56 \cdot 10^{12}$	$5,19 \cdot 10^{12}$	$2,36 \cdot 10^{12}$
Roztwór modelowy 1	$8,91 \cdot 10^{13}$	$4,16 \cdot 10^{13}$	$3,56 \cdot 10^{12}$	$7,41 \cdot 10^{12}$	$2,16 \cdot 10^{12}$
Roztwór modelowy 2	$1,04 \cdot 10^{14}$	$2,77 \cdot 10^{13}$	$3,84 \cdot 10^{12}$	$7,41 \cdot 10^{12}$	$2,22 \cdot 10^{12}$
Roztwór modelowy 3	$1,13 \cdot 10^{14}$	$1,43 \cdot 10^{13}$	$4,54 \cdot 10^{12}$	$8,19 \cdot 10^{12}$	$2,29 \cdot 10^{12}$
Roztwór modelowy 4	$1,31 \cdot 10^{14}$	$2,38 \cdot 10^{13}$	$4,99 \cdot 10^{12}$	$8,65 \cdot 10^{12}$	$2,43 \cdot 10^{12}$
Roztwór modelowy 5	$1,31 \cdot 10^{14}$	$3,33 \cdot 10^{13}$	$5,54 \cdot 10^{12}$	$9,16 \cdot 10^{12}$	$2,59 \cdot 10^{12}$

Tabela 19. Wartości całkowitego oporu przepływu podczas filtracji roztworów o różnej zawartości związków organicznych przy ciśnieniu transmembranowym 0,5 MPa

Roztwór	Opór membrany, m ⁻¹				
	15 kDa	50 kDa	150 kDa	300 kDa	0,14 μm
Woda redestylowana	$6,93 \cdot 10^{13}$	$5,42 \cdot 10^{12}$	$3,12 \cdot 10^{12}$	$4,53 \cdot 10^{12}$	$1,72 \cdot 10^{12}$
Woda z Odry	$1,08 \cdot 10^{14}$	$1,47 \cdot 10^{13}$	$5,94 \cdot 10^{12}$	$6,28 \cdot 10^{12}$	$6,71 \cdot 10^{12}$
Roztwór modelowy 1	$1,06 \cdot 10^{14}$	$1,39 \cdot 10^{13}$	$6,24 \cdot 10^{12}$	$8,65 \cdot 10^{12}$	$9,73 \cdot 10^{12}$
Roztwór modelowy 2	$1,09 \cdot 10^{14}$	$1,13 \cdot 10^{13}$	$6,40 \cdot 10^{12}$	$9,49 \cdot 10^{12}$	$2,43 \cdot 10^{13}$
Roztwór modelowy 3	$1,18 \cdot 10^{14}$	$8,05 \cdot 10^{12}$	$7,34 \cdot 10^{12}$	$9,49 \cdot 10^{12}$	$1,08 \cdot 10^{13}$
Roztwór modelowy 4	$1,36 \cdot 10^{14}$	$1,19 \cdot 10^{13}$	$7,80 \cdot 10^{12}$	$9,73 \cdot 10^{12}$	$5,72 \cdot 10^{12}$
Roztwór modelowy 5	$1,60 \cdot 10^{14}$	$1,31 \cdot 10^{13}$	$8,32 \cdot 10^{12}$	$9,98 \cdot 10^{12}$	$6,08 \cdot 10^{12}$

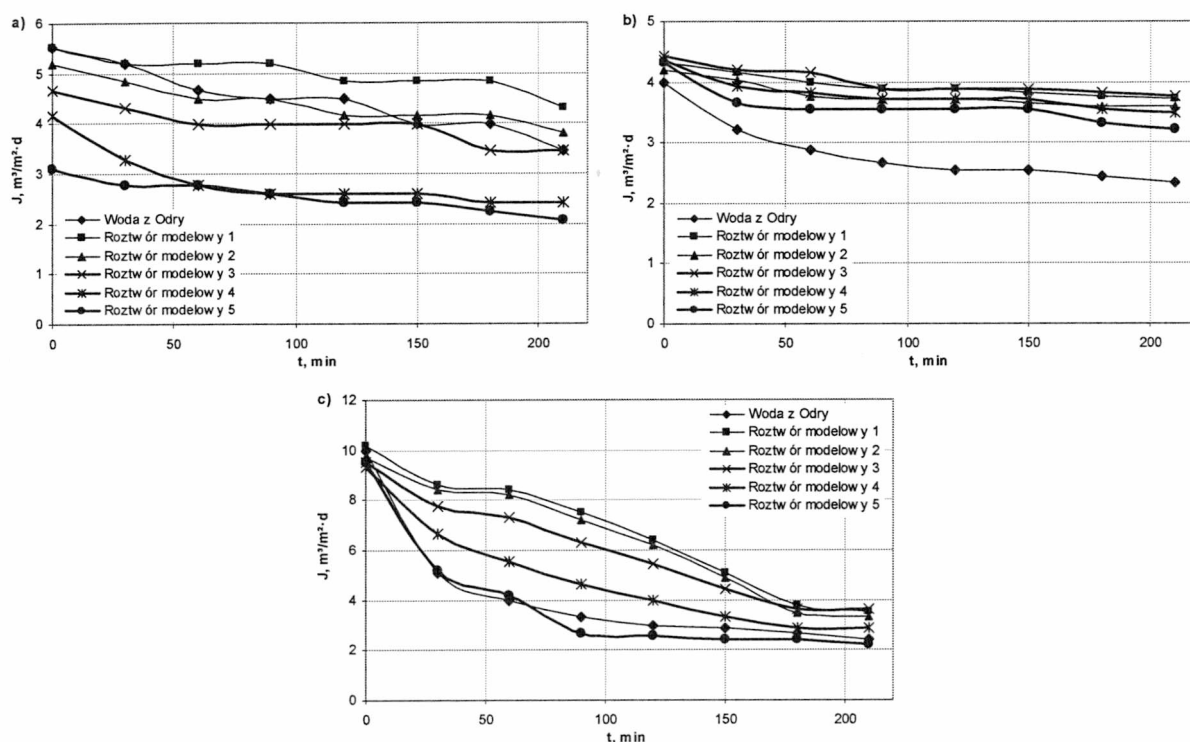
Ze względu na znaczący wpływ jakości oczyszczanego roztworu na właściwości transportowe membran dokonano oceny wpływu odczynu na przepuszczalność membrany. Filtracji poddano roztwór modelowy 1, którego odczyn korygowano w przedziale pH 5 - 10. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 47. Stwierdzono, że w przypadku testowanej membrany wzrost wartości pH roztworu powodował znaczący spadek strumienia permeatu.

Elimelech i in. [192] wykazali, że, wzrost wartości pH roztworu powoduje preferencyjną adsorpcję anionów na powierzchni membrany. Ponieważ aniony są mniej uwodnione od kationów, mogą zbliżyć się na mniejszą odległość do powierzchni membrany i powodować zmniejszenie wymiaru porów.



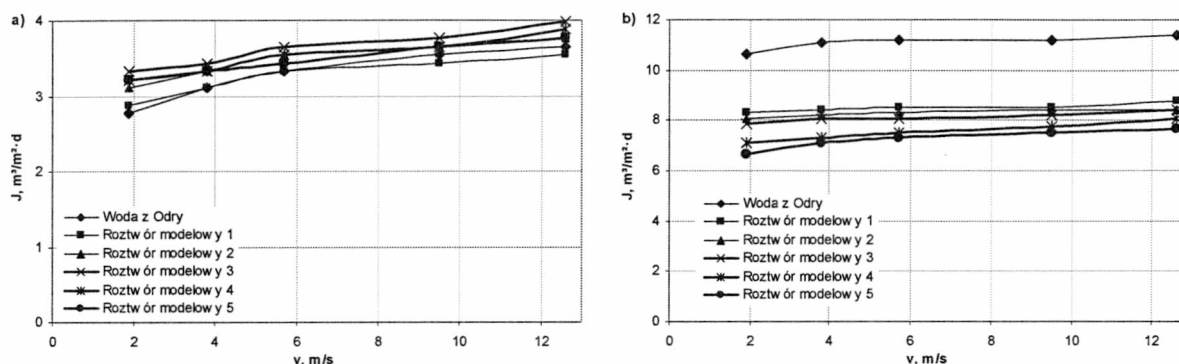
Rysunek 47. Wpływ odczynu roztworu na właściwości transportowe membrany ceramicznej 15 kDa (roztwór modelowy 1)

Wobec stwierdzonego faktu, iż najbardziej podatne na blokowanie były membrany o większej średnicy porów dokonano oceny czasu pracy membrany na zmianę strumienia permeatu (rysunek 48). Zaobserwowano, że na skutek postępującego blokowania membran, wydajność hydrauliczna membran sukcesywnie maleje. Efekt ten stwierdzono niezależnie od składu roztworu zasilającego. Zjawisko spadku wydajności hydraulicznej było widoczne najbardziej dla membrany mikrofiltracyjnej – wydajność spadała o ok. 70 % po 3 h filtracji. Fakt ten można tłumaczyć większą podatnością membran mikrofiltracyjnych na blokowanie wewnętrzne, co jest związane z większą średnicą porów tych membran.



Rysunek 48. Wpływ czasu pracy membrany na strumień permeatu dla membran a) 150 kDa; b) 300 kDa; c) 0,14 μm ($\Delta p = 0,3 \text{ MPa}$, $v = 1,9 \text{ m/s}$)

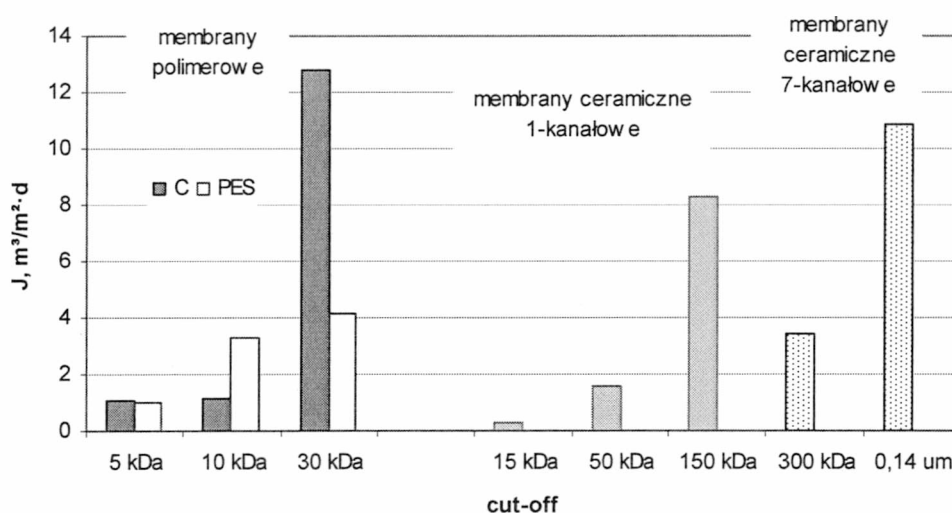
Wobec stwierdzonej silniejszej podatności membran o większej średnicy porów na blokowanie przez naturalne substancje organiczne podjęto się oceny wpływu prędkości liniowej przepływu cieczy w module membranowym na zmianę właściwości transportowych membran ceramicznych. Badania te przeprowadzano przy stałym ciśnieniu transmembranowym równym 0,2 MPa. Analizując przedstawione na rysunku 49 uzyskane wyniki stwierdzono, że prędkość liniowa przepływu ma znaczny wpływ na właściwości transportowe membran. Dla wszystkich badanych roztworów widoczny jest wzrost strumienia permeatu w wyniku wzrastającej prędkości liniowej przepływu cieczy przy powierzchni membrany. Zaprezentowane na rysunku 49 wyniki pokazują, że wzrost prędkości liniowej w przedziale od 1,9 do 12,6 m/s pozwala na około 20 % wzrost strumienia permeatu. Obserwowany efekt jest wynikiem rosnącej siły ścinającej, powodującej zmniejszenie grubości warstwy polaryzacyjnej tworzącej się przy powierzchni membrany.



Rysunek 49. Wpływ prędkości liniowej przepływu na strumień permeatu membran ceramicznych: a) 300 kDa; b) 0,14 µm ($\Delta p = 0,2$ MPa)

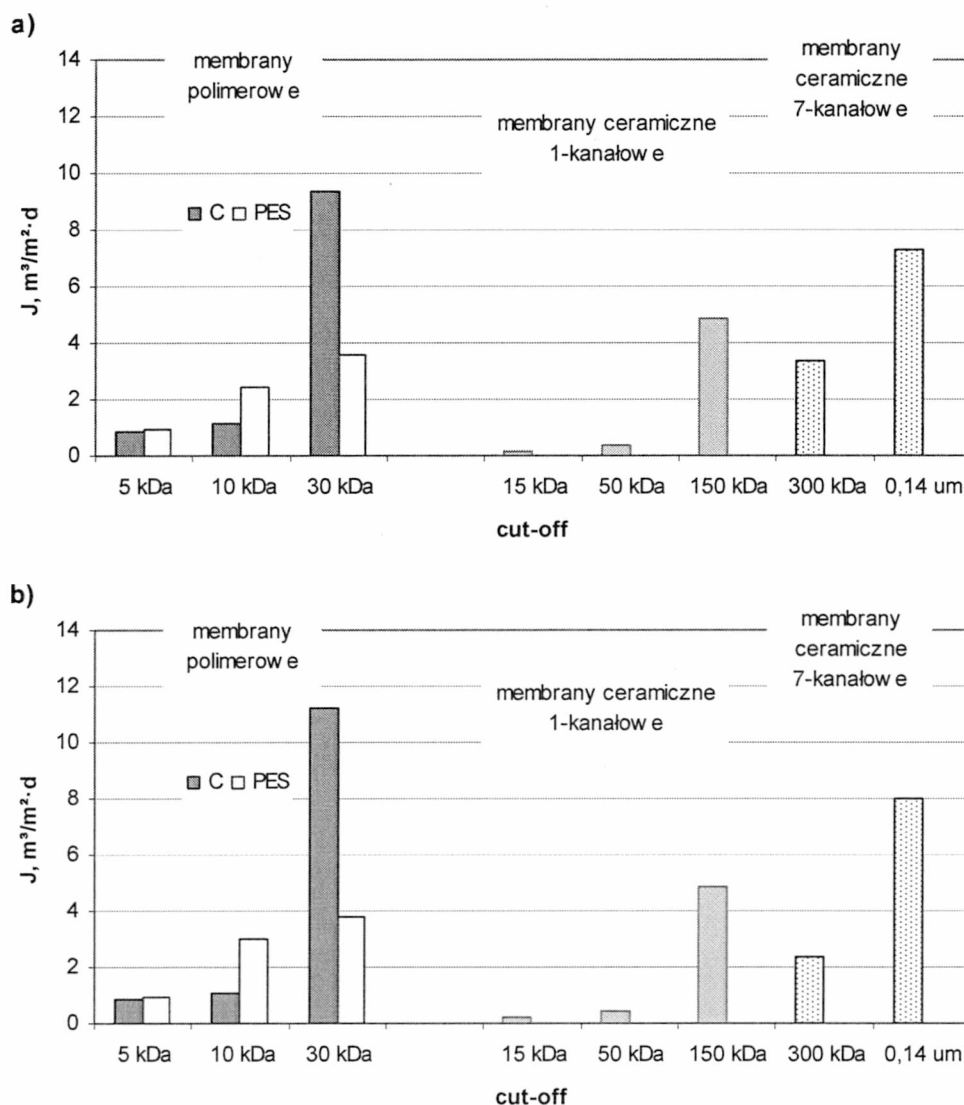
5.1.1.1. Porównanie właściwości transportowych membran organicznych i nieorganicznych

Wobec rozbieżnych informacji na temat różnic właściwości transportowych membran organicznych i nieorganicznych o porównywalnych wartościach granicznej rozdzielczości, przeprowadzono badania mające na celu wyjaśnienie tego zagadnienia. Wyniki pomiarów strumienia wody redestylowanej dla wybranych membran organicznych i nieorganicznych przedstawiono na rysunku 50. Przeprowadzone badania pokazały, że wydajność hydrauliczna membran polimerowych jest zdecydowanie większa od zmierzonej dla membran ceramicznych o porównywalnej wielkości *cut-off*. Przykładowo, strumień permeatu (przy ciśnieniu transmembranowym 0,2 MPa) dla membrany o *cut-off* 30 kDa wykonanej z regenerowanej celulozy wynosił 12,8 m³/m²·d, dla membrany o tej samej granicznej rozdzielczości, ale wykonanej z polietersulfonu – 4,1 m³/m²·d, zaś dla membrany ceramicznej o *cut-off* 50 kDa – jedynie 1,6 m³/m²·d.



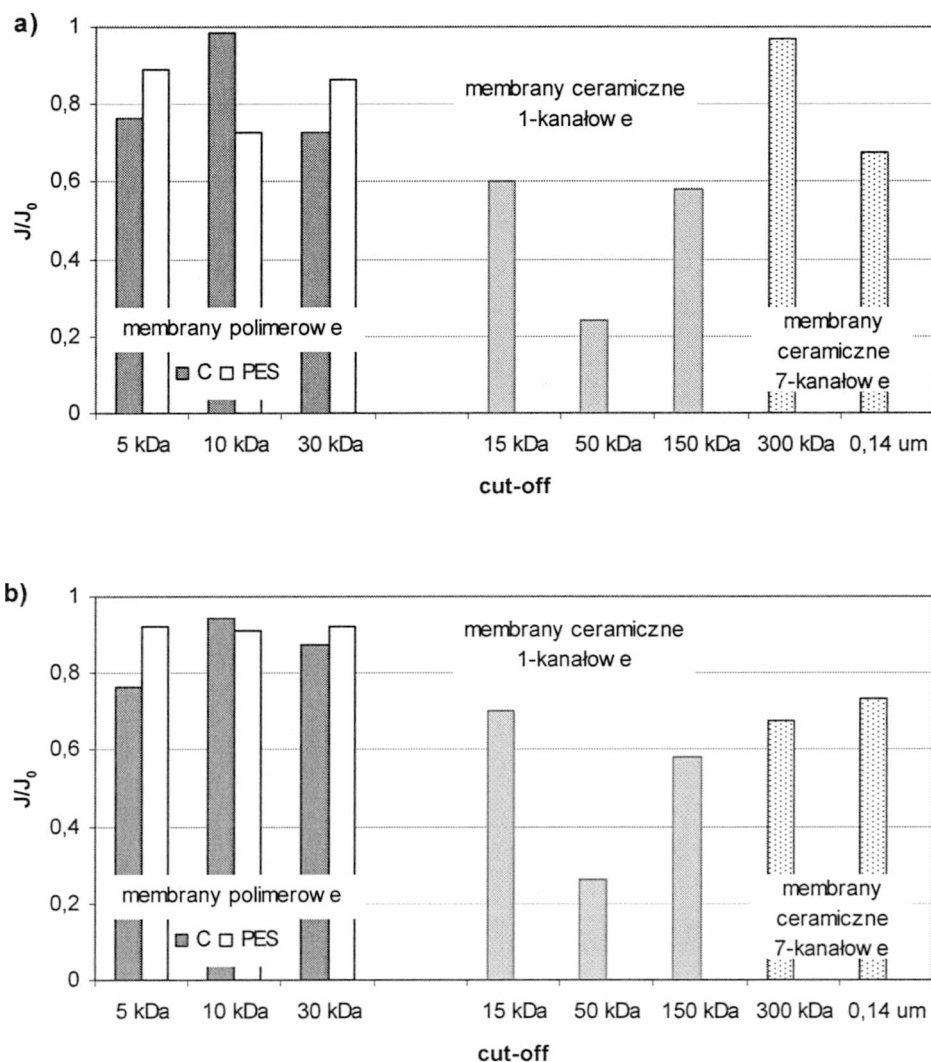
Rysunek 50. Zależność strumienia permeatu dla wody redestylowanej od granicznej rozdzielczości membran polimerowych i ceramicznych ($\Delta p = 0,2$ MPa)

Analizując strumień permeatu membran wykonanych z polietersulfonu, z regenerowanej celulozy oraz z materiałów ceramicznych w stosunku do wody z Odry oraz roztworu modelowego 1, zaobserwowano podobne tendencje jak w przypadku wody redestylowanej (rysunek 51). Strumień permeatu membran polimerowych był znacznie większy niż ten, który zmierzono dla membran ceramicznych. Oznacza to, że membrany polimerowe charakteryzują się wyższą wydajnością hydrauliczną niż membrany ceramiczne o podobnych właściwościach. Przykładowo, dla roztworu modelowego 1 i membrany z regenerowanej celulozy o *cut-off* 30 kDa strumień permeatu wynosił $11,2 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$, natomiast dla membrany z polietersulfonu $3,8 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ (przy ciśnieniu transmembranowym $0,2 \text{ MPa}$). Dla filtracji tego samego roztworu na membranach ceramicznych strumień permeatu dla 1-kanalowej membrany o *cut-off* 50 kDa był znacznie mniejszy i wynosił $1,59 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$, podczas gdy dla 7-kanalowej membrany o *cut-off* 300 kDa wynosił $2,33 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ (rysunek 51 b). Zaobserwowano również, iż wartości bezwzględne strumienia permeatu zarówno dla wody z Odry jak i dla roztworu modelowego były mniejsze niż dla wody redestylowanej. Był to wynik zwiększenia oporności membran wynikający z ich blokowania.



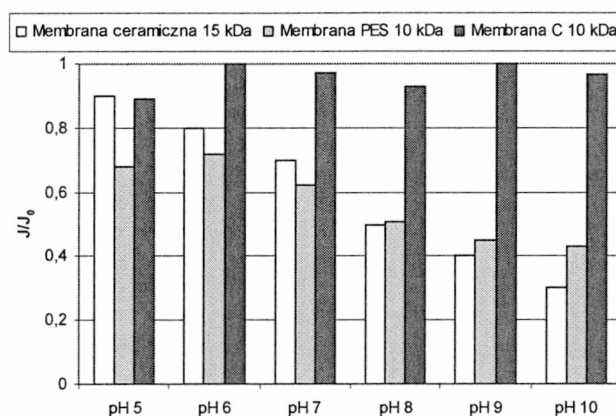
Rysunek 51. Zależność strumienia permeatu od *cut-off* membrany dla membran polimerowych i ceramicznych dla a) wody z Odry i b) roztworu modelowego 1 ($\Delta p = 0,2$ MPa)

Zauważono także, że skład roztworu poddawanego filtracji miał istotny wpływ na przepuszczalność membran. Strumienie permeatu, podczas filtracji wody z Odry były mniejsze niż te zmierzone dla roztworu modelowego 1 o porównywalnej zawartości związków organicznych. Wskazuje to na to, że związki nieorganiczne obecne w wodzie rzecznej, powodując zmiany w konfiguracji przestrzennej substancji organicznych oraz zmieniając ich właściwości chemiczne, mogą intensyfikować zjawisko blokowania membran. Przedstawione na rysunku 52 wartości względnej przepuszczalności membran (J/J_0) wskazują jednoznacznie, że membrany ceramiczne (szczególnie ta o granicznej rozdzielczości 50 kDa) były bardziej podatne na blokowanie, niż membrany organiczne. Wartości J/J_0 dla membran polimerowych wahały się w przedziale 0,7 - 1, podczas gdy dla membran ceramicznych 0,58 - 0,97, z wyjątkiem membrany o *cut-off* 50 kDa, dla której wartości te były mniejsze od 0,3.



Rysunek 52. Zależność względnej przepuszczalności od *cut-off* membrany dla membran polimerowych i ceramicznych dla a) wody z Odry i b) roztworu modelowego 1 ($\Delta p = 0,2$ MPa)

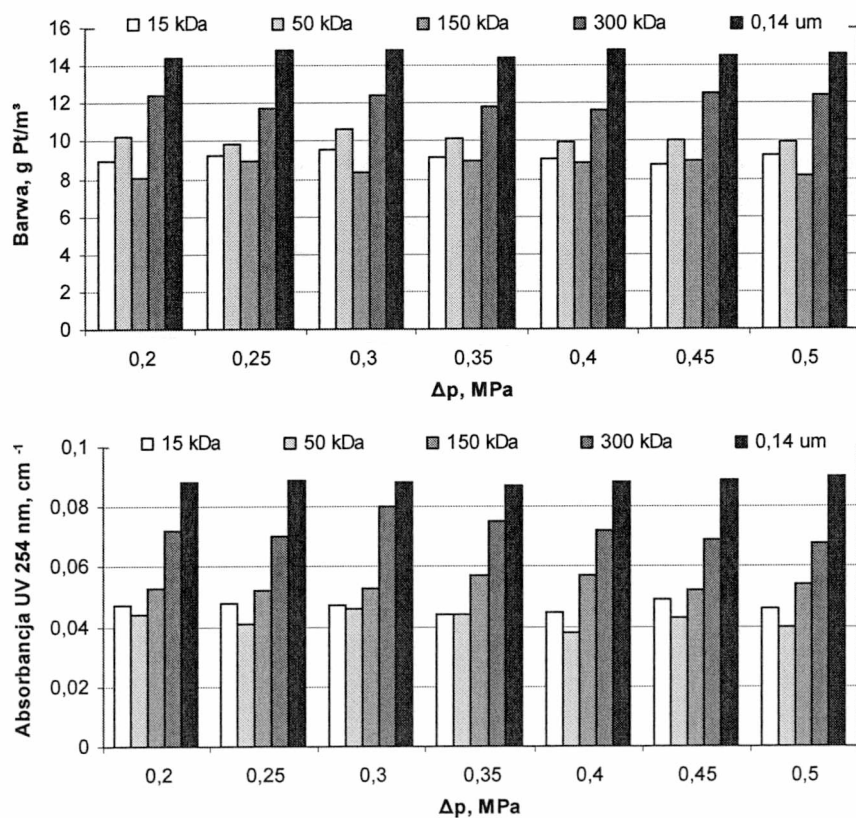
Dokonano także porównania intensywności blokowania trzech membran ultrafiltracyjnych: jednej membrany ceramicznej o *cut-off* 15 kDa i dwóch membran polimerowych o porównywalnej wartości *cut-off* równej 10 kDa w warunkach zmienionego odczynu filtrowanego roztworu. Przykładowy wykres dotyczy roztworu modelowego 1 oraz ciśnienia transmembranowego $\Delta p = 0,2$ MPa (rysunek 53). Stwierdzono, że wzrost wartości pH powodował wzrost intensywności blokowania membran, zarówno dla membran organicznych wytworzonych z polietersulfonu jak i nieorganicznych. Jedynie w przypadku membran z regenerowanej celulozy, nie zaobserwowano zmian intensywności blokowania membran. Można zatem stwierdzić, że zastosowanie membran wytworzonych z materiałów silnie hydrofilowych, jakim jest regenerowana celuloza, może w pewnym stopniu ograniczyć wpływ właściwości fizyczno-chemicznych filtrowanego roztworu na fouling membran.



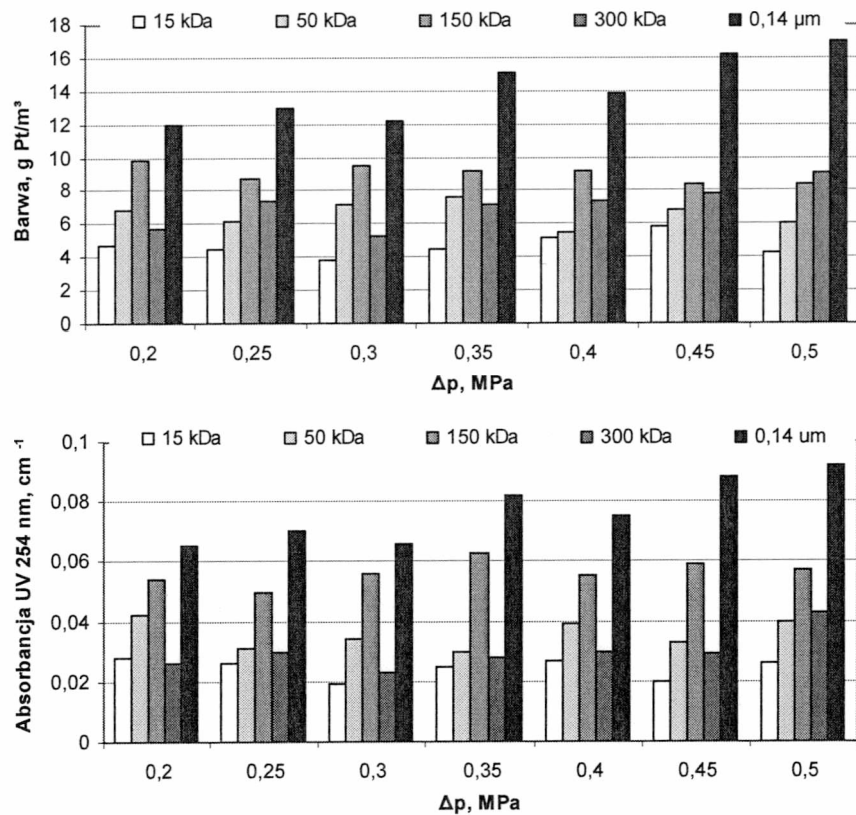
Rysunek 53. Zależność względnej przepuszczalności membran polimerowych i ceramicznych od pH ($\Delta p = 0,2$ MPa)

5.1.2. Charakterystyka właściwości separacyjnych membran ceramicznych

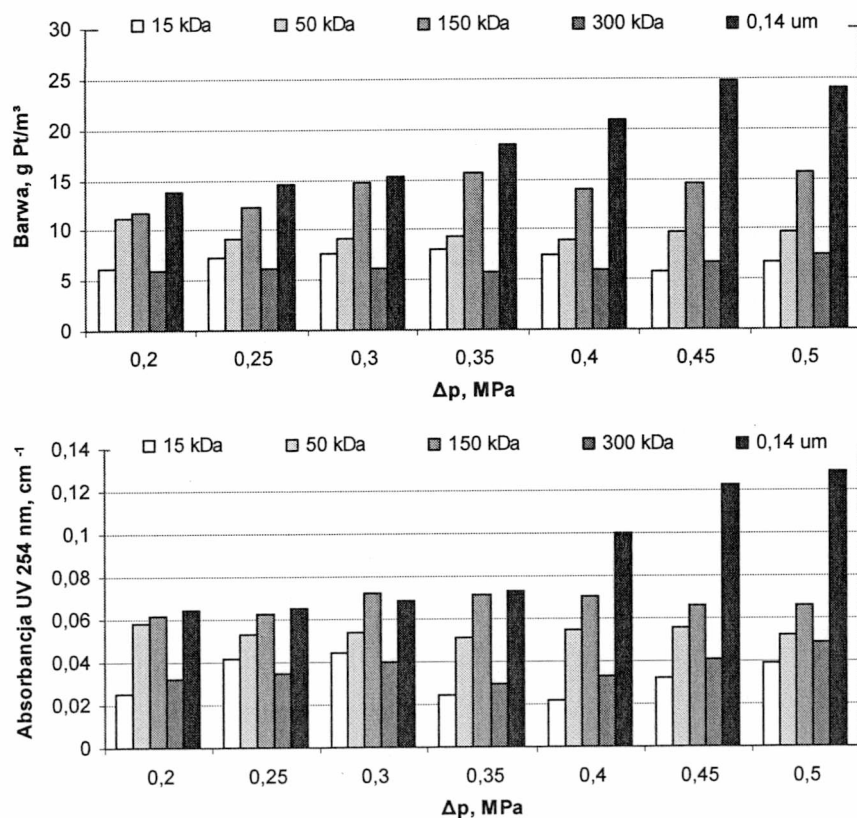
Oceny skuteczności oczyszczania wody na membranach ceramicznych dokonano analizując wpływ granicznej rozdzielczości membran, składu oczyszczanego roztworu (zawartości NOM oraz pH) oraz parametrów prowadzenia procesu (ciśnienia transmembranowego, liniowej prędkości przepływu) na zmianę intensywności barwy, stężenia rozpuszczonego węgla organicznego oraz wartości absorbancji UV 254 nm. Wprawdzie obowiązujące aktualnie Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [1], nie określa bezpośrednio jaka jest dopuszczalna wartość barwy wody (mowa jest o „akceptowalnej przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian”) jednakże dotychczas obowiązujące przepisy (m.in. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. [2]) określały, że wartość tego parametru nie powinna przekraczać 15 gPt/m³. Stąd też uzyskane wyniki analiz odniesiono do tej wartości. Na rysunkach 54 - 59 przedstawiono jak zmieniała się barwa permeatu (dla wody z Odry oraz roztworów modelowych) podczas filtracji wody przy zmiennej wartości ciśnienia transmembranowego, zaś na rysunkach 60 i 61 dokonano zestawienia wyników uzyskanych dla wszystkich analizowanych roztworów.



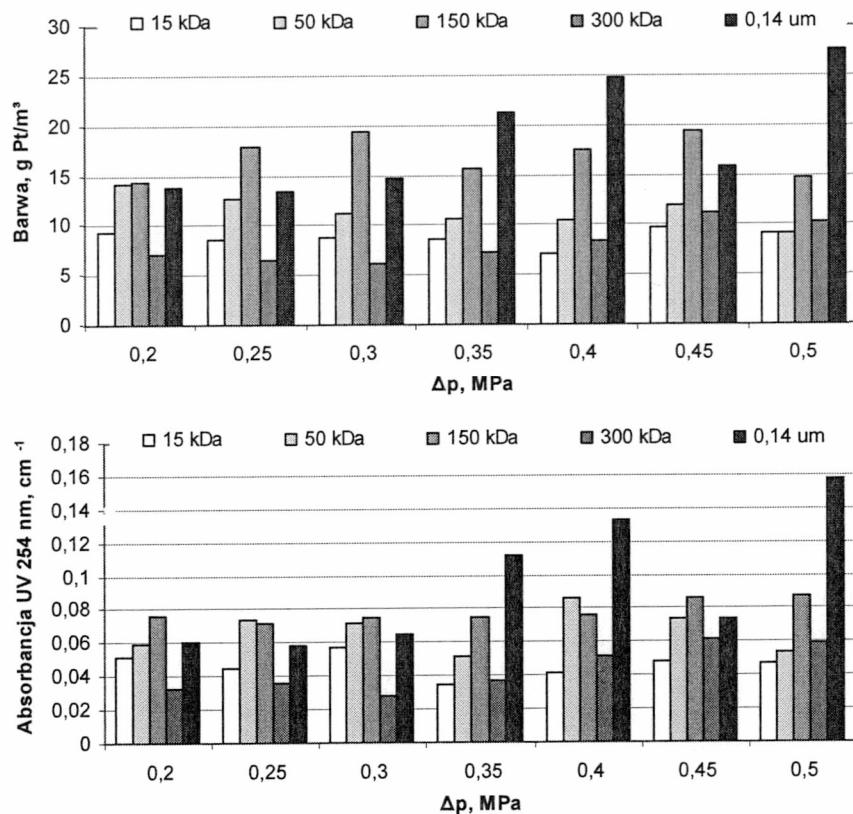
Rysunek 54. Wpływ typu membrany oraz ciśnienia transmembranowego na intensywność barwy oraz absorbancję UV 254 nm dla wody z Odry



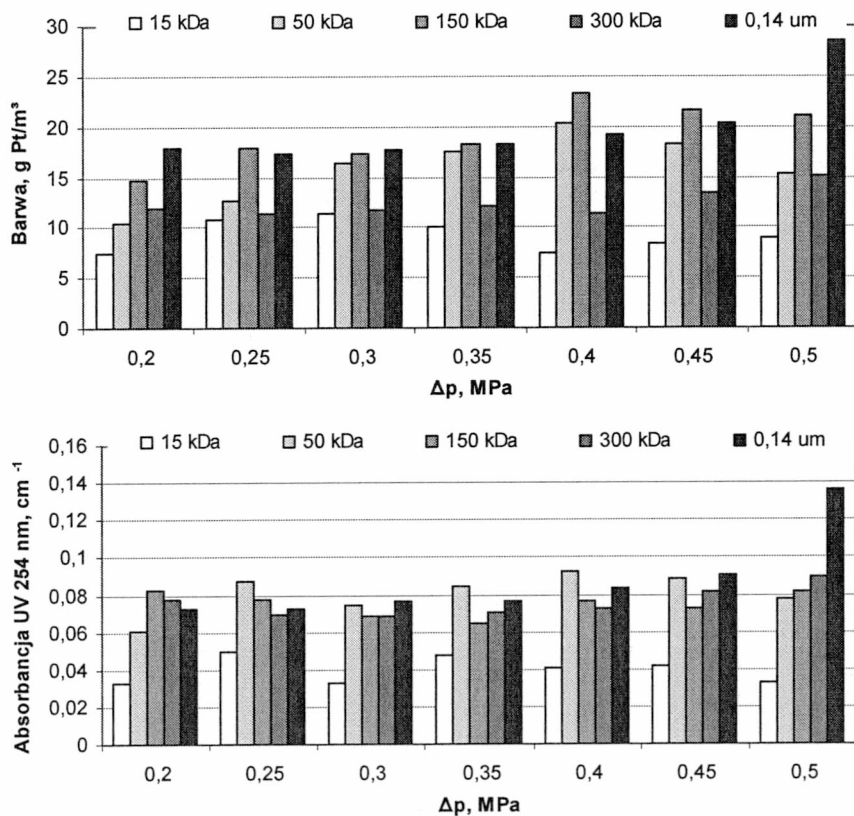
Rysunek 55. Wpływ typu membrany oraz ciśnienia transmembranowego na intensywność barwy oraz absorbancję UV 254 nm dla roztworu modelowego 1



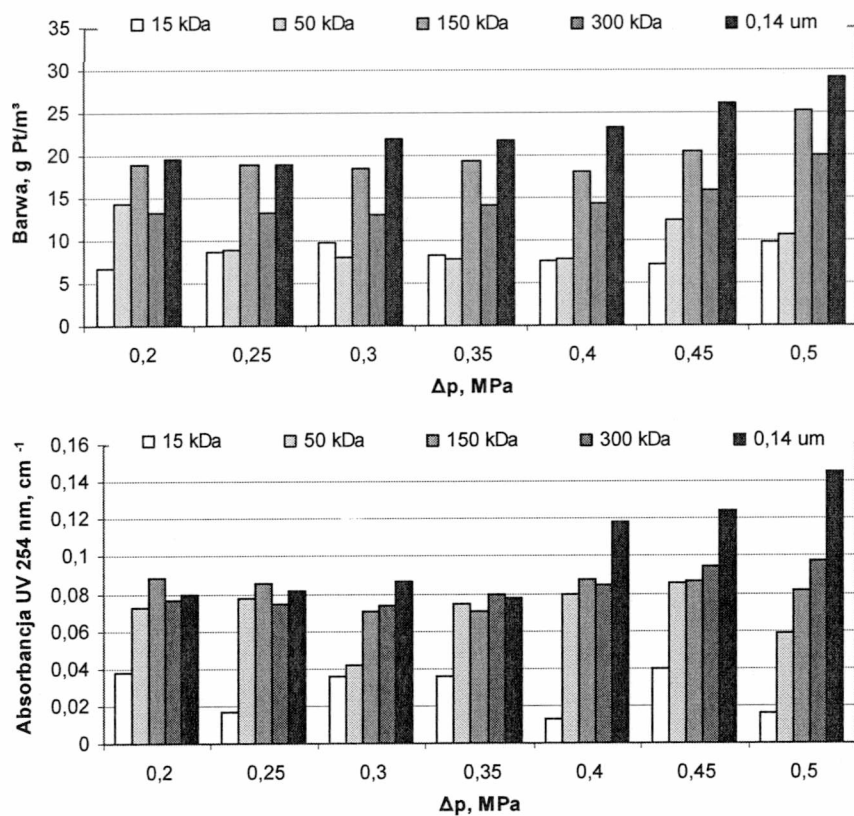
Rysunek 56. Wpływ typu membrany oraz ciśnienia transmembranowego na intensywność barwy oraz absorbancję UV 254 nm dla roztworu modelowego 2



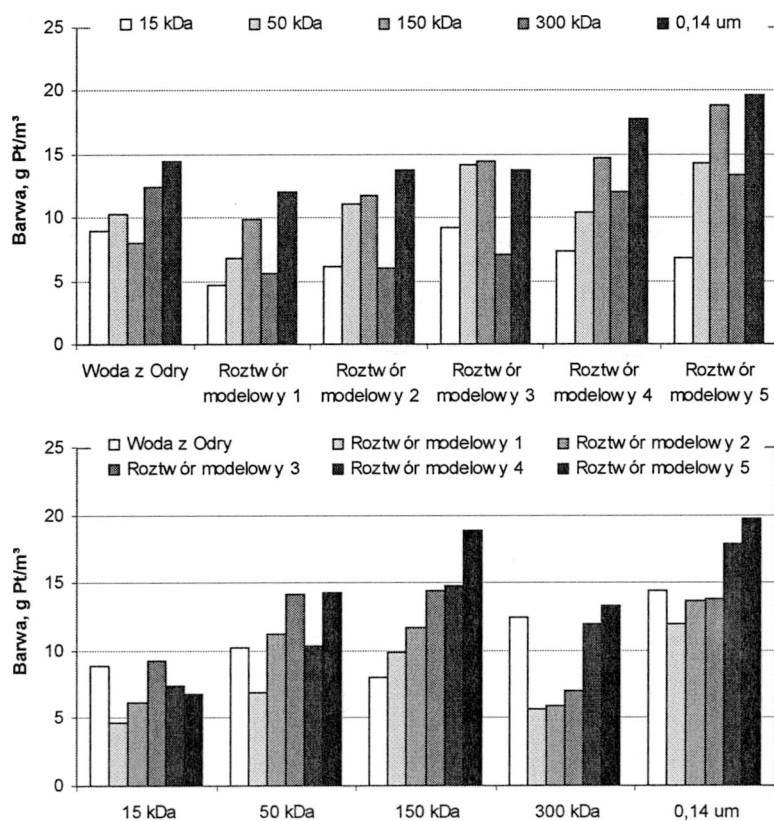
Rysunek 57. Wpływ typu membrany oraz ciśnienia transmembranowego na intensywność barwy oraz absorbancję UV 254 nm dla roztworu modelowego 3



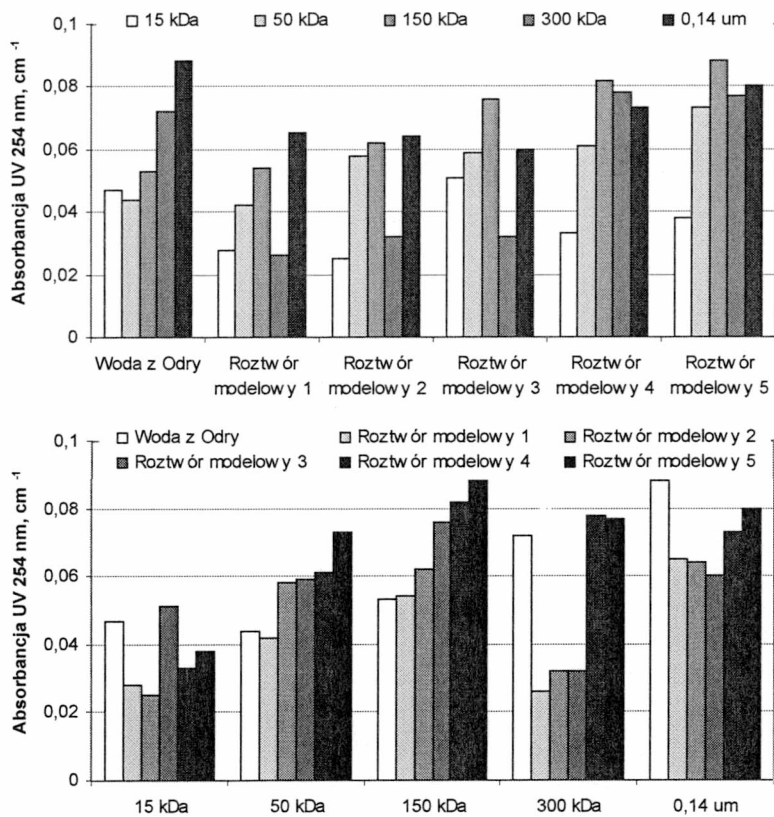
Rysunek 58. Wpływ typu membrany oraz ciśnienia transmembranowego na intensywność barwy oraz absorbancję UV 254 nm dla roztworu modelowego 4



Rysunek 59. Wpływ typu membrany oraz ciśnienia transmembranowego na intensywność barwy oraz absorbancję UV 254 nm dla roztworu modelowego 5



Rysunek 60. Porównanie intensywności barwy permeatu podczas oczyszczania roztworów na membranach ceramicznych ($\Delta p = 0,2$ MPa)



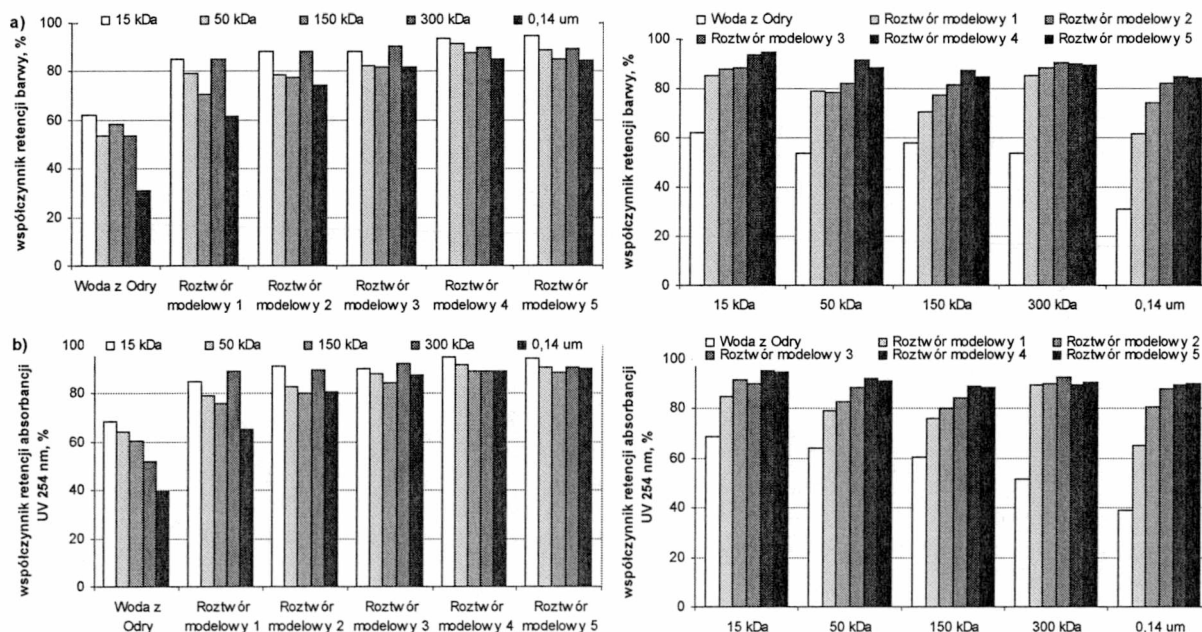
Rysunek 61. Porównanie absorbancji UV 254 nm permeatu podczas oczyszczania roztworów na membranach ceramicznych ($\Delta p = 0,2$ MPa)

Porównując skuteczność zatrzymywania przez membrany naturalnych związków organicznych można zaobserwować, że właściwości separacyjne wszystkich testowanych membran ultrafiltracyjnych są zbliżone, aczkolwiek ze wzrostem wartości *cut-off* membran obserwowano nieznaczne pogorszenie jakości permeatu. Największą zawartość związków organicznych w permeacie uzyskuje się w przypadku użycia membrany mikrofiltracyjnej. Intensywność barwy uzyskanego permeatu jest dla bardziej zwartych membran zbliżona do wartości przyjętej za dopuszczalną. Dla roztworów o większej zawartości substancji organicznych lub w przypadku użycia membran mikrofiltracyjnych dopuszczalna wartość jest przekroczona.

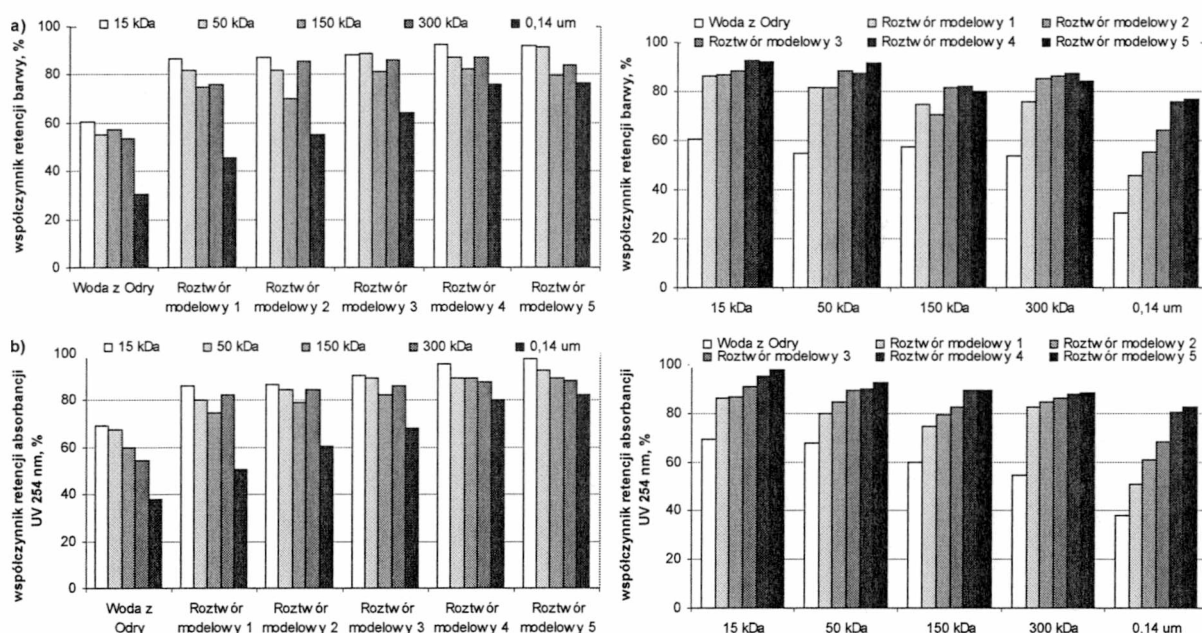
Przedstawione na rysunkach 54 - 61 efekty oczyszczania wody na membranach ceramicznych pokazały, że wielkość siły napędowej wymuszającej transport przez membranę w przypadku membran UF nie miała w większości przypadków istotnego wpływu na jakość permeatu. W analizowanym zakresie ciśnień (od 0,2 do 0,5 MPa) zawartość związków organicznych w procesie utrzymywała się na porównywalnym poziomie. Jedynie w przypadku filtracji na membranie mikrofiltracyjnej (0,14 μm) stwierdzono, że ze wzrostem wartości ciśnienia transmembranowego jakość permeatu uległa pogorszeniu. W rozważanym zakresie ciśnień transmembranowych o skuteczności separacji zanieczyszczeń organicznych z wody znacząco decyduje skład oczyszczanego roztworu oraz wartość granicznej rozdzielczości membrany. Można stwierdzić, że zawartość związków organicznych w permeacie rośnie wraz ze zwiększającym się stężeniem tych substancji w roztworze zasilającym. Porównanie skuteczności oczyszczania wody z Odry ze stwierdzoną dla roztworu modelowego 1 (charakteryzującego się porównywalną zawartością substancji organicznych) pokazało, że efekty uzyskane dla wody naturalnej były zdecydowanie gorsze niż dla roztworu rzeczywistego. Wskazuje to na to, że w wodzie rzecznej występują, oprócz NOM, inne związki organiczne i nieorganiczne, które zmieniając właściwości fizyczno-chemiczne substancji humusowych, pogarszają ich separację na membranach.

Uzyskane wartości współczynnika retencji barwy i absorbancji dla wszystkich testowanych membran oraz roztworów, pokazują, że przy stałym ciśnieniu transmembranowym (najmniejszym spośród badanych ciśnień 0,2 MPa – rysunek 62 i największym 0,5 MPa – rysunek 63) o względnej skuteczności oczyszczania wody decydował typ użytej membrany oraz zawartość NOM w roztworze zasilającym. Dla wszystkich testowanych membran najgorszy efekt (współczynnik retencji zanieczyszczeń) stwierdzono podczas oczyszczania wody z Odry. Na przykład dla ciśnienia 0,5 MPa i membrany 150 kDa, wartość współczynnika re-

tencji absorbancji wynosiła 60,4 % dla wody z Odry i 75,9 % dla porównywalnego pod względem absorbancji i barwy roztworu modelowego 1.



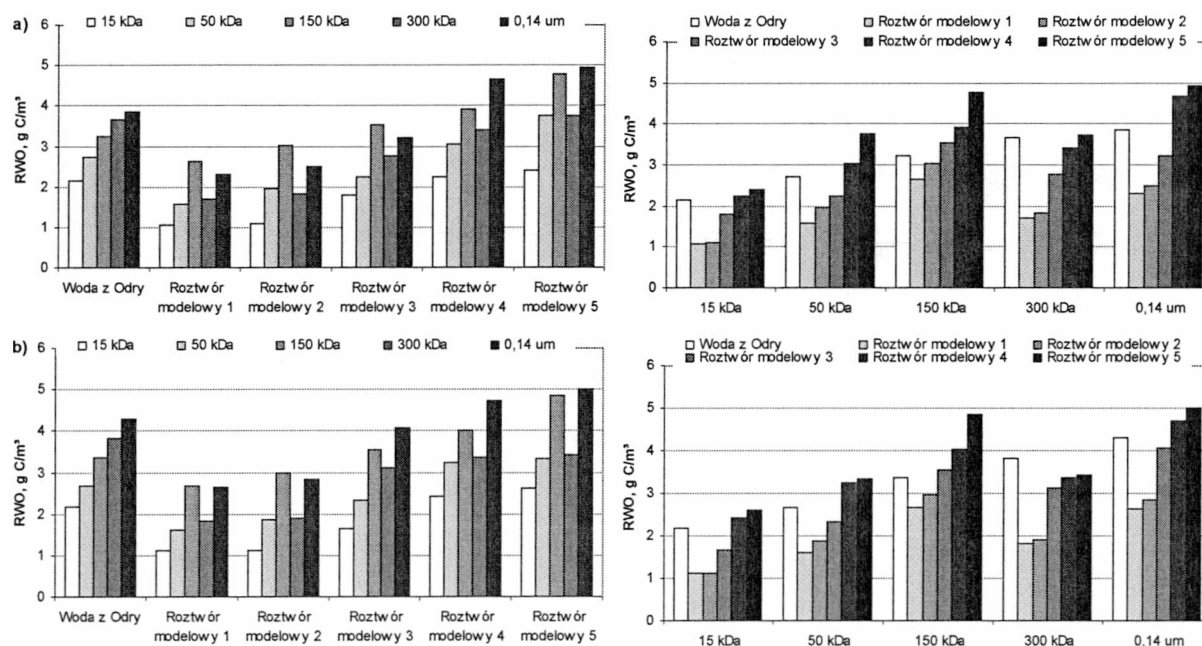
Rysunek 62. Wpływ właściwości membrany i składu roztworu na wielkość współczynnika retencji a) barwy i b) absorbancji ($\Delta p = 0,2$ MPa)



Rysunek 63. Wpływ właściwości membrany i składu roztworu na wielkość współczynnika retencji a) barwy i b) absorbancji ($\Delta p = 0,5$ MPa)

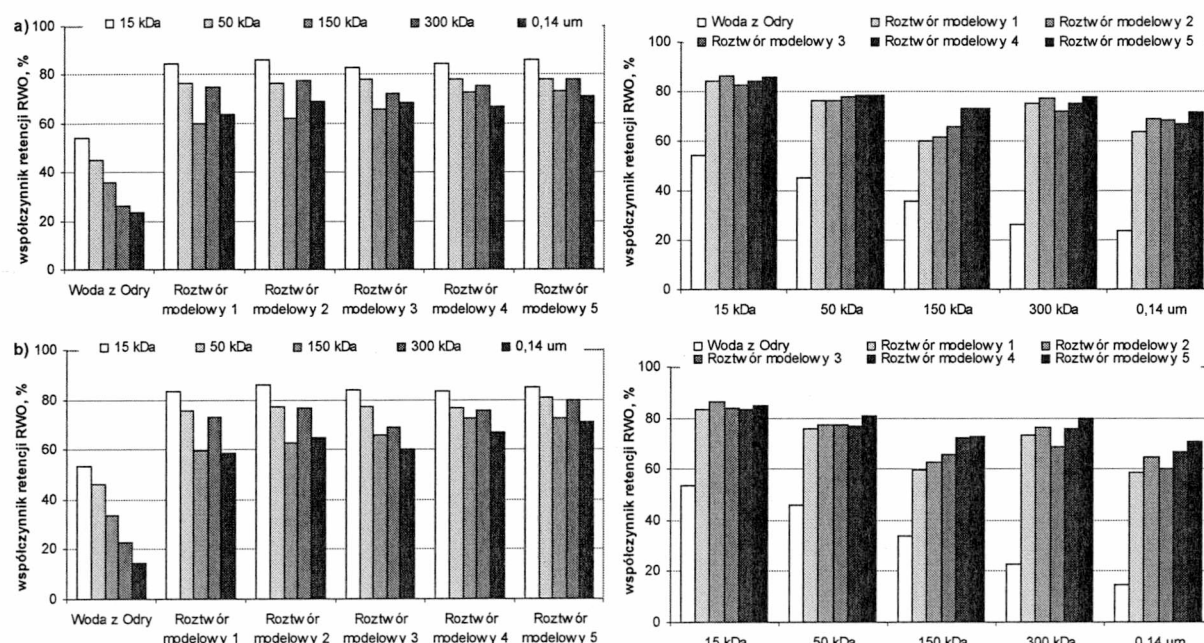
Do analogicznych wniosków jak w przypadku zmian intensywności barwy i absorbancji można dojść poddając analizie zmiany zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w permeatach (rysunek 64). O zawartości RWO w permeacie decydował typ użytej membrany oraz zawartość związków organicznych w nadawie. Zaobserwowano też, że skuteczność usuwania z wody NOM na membranie 150 kDa przy ciśnieniu transmembranowym

zarówno 0,2 MPa jak i 0,5 MPa była mniejsza niż stwierdzona dla membrany 300 kDa, co potwierdza wcześniejsze rozważania odnośnie struktury tej membrany (rozdział 5.1.1).



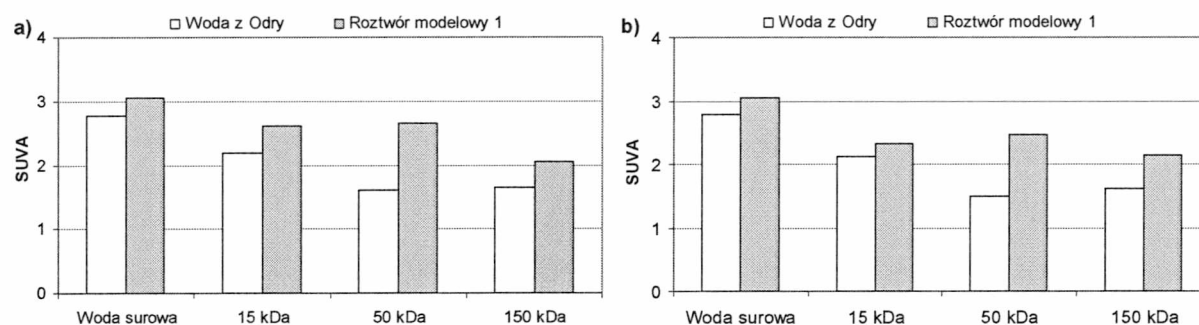
Rysunek 64. Zmiany zawartości rozpuszczonego węgla organicznego podczas filtracji roztworów na membranach ceramicznych przy ciśnieniu transmembranowym a) 0,2 MPa i b) 0,5 MPa

Dokonując porównania wartości współczynników retencji RWO podczas filtracji wody z Odry oraz roztworu modelowego 1 (o porównywalnej zawartości związków organicznych) (rysunek 65) widać, że dla wody naturalnej uzyskane wartości współczynnika retencji są zdecydowanie mniejsze niż stwierdzone dla roztworu modelowego. Przykładowo, przy ciśnieniu transmembranowym 0,2 MPa wartość R_{RWO} , w zależności od typu użytej membrany, zmieniała się w przedziale 23,6 - 54,0 % dla wody z Odry i w przedziale 63,6 - 84,2 % dla roztworu modelowego 1. Wzrost wartości ciśnienia transmembranowego do 0,5 MPa skutkował uzyskaniem stopnia retencji RWO odpowiednio 14,7 - 53,5 % dla wody z Odry i 58,6 - 83,6 % dla roztworu modelowego 1. Widać zatem, że w wodzie z Odry oprócz barwnych związków organicznych występują także inne małocząsteczkowe związki organiczne, które w zdecydowanie mniejszym stopniu są zatrzymywane przez membrany. Uzyskane wyniki świadczą o tym, że wartość siły napędowej procesu nie wpływała istotnie na wartość współczynnika retencji rozpuszczonego węgla organicznego w permeacie.



Rysunek 65. Wpływ właściwości membrany i składu roztworu na wielkość współczynnika retencji RWO przy ciśnieniu transmembranowym a) 0,2 MPa i b) 0,5 MPa

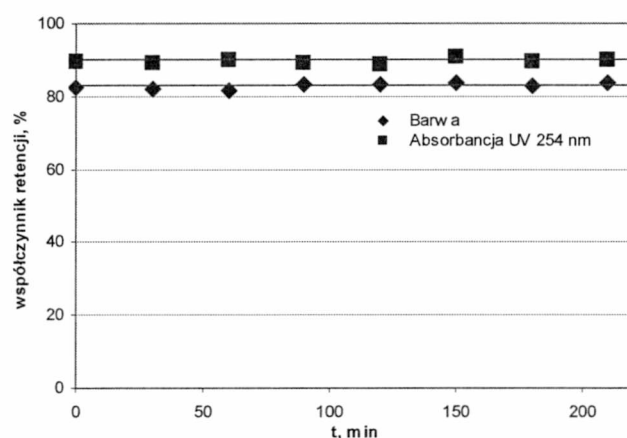
Dokonano także analizy zmian wartości absorbancji właściwej (SUVA). Powszechnie uznaje się, że wartość tego wskaźnika informuje o zawartości w roztworze frakcji o różnym stopniu hydrofilowości i wielkości cząsteczek. Jak pokazano w p. 4.7.2, im większa wartość parametru SUVA, tym większa zawartość w roztworze substancji hydrofobowych o dużych masach cząsteczkowych. Analiza wartości przedstawionych na rysunku 66 wskazuje na to, że podczas filtracji na ceramicznych membranach ultrafiltracyjnych zmniejszeniu ulega zawartość substancji o dużych masach cząsteczkowych i o właściwościach hydrofobowych. W uzyskanym permeacie pozostają natomiast małowielkocząsteczkowe substancje o charakterze hydrofilowym.



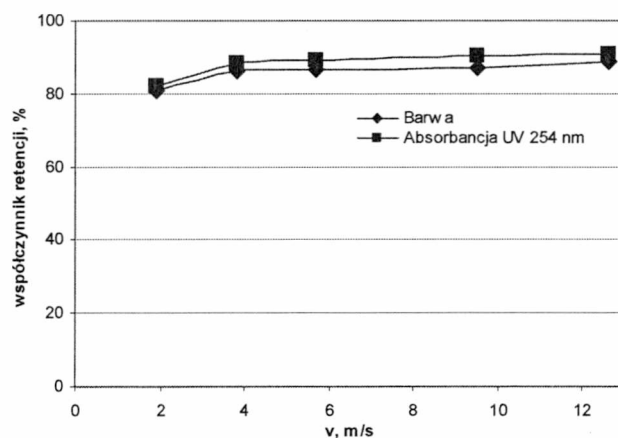
Rysunek 66. Zmiana wartości wskaźnika SUVA podczas filtracji na membranach ceramicznych przy ciśnieniu transmembranowym a) 0,2 MPa i b) 0,5 MPa

Bardzo istotnym okazało się też sprawdzenie, czy warunki prowadzenia procesu filtracji membranowej, w tym czas filtracji oraz liniowa prędkość przepływu cieczy przy powierzchni membrany wpływają na skuteczność eliminacji substancji organicznych z wody.

Uzyskane wyniki zmian wartości współczynnika retencji barwy i absorpcji dla roztworu modelowego 1 i membrany o *cut-off* 300 kDa przedstawiono na rysunkach 67 i 68. Badania te pokazały, iż skuteczność separacji zanieczyszczeń na membranie jest niezmienna w czasie i dłuższe prowadzenie filtracji nie wpływa na właściwości separacyjne membrany – współczynniki retencji barwy (ok. 82,5 %) i absorpcji (ok. 89,5 %) nie ulegały zmianie. Stała wartość współczynnika retencji zanieczyszczeń w trakcie prowadzenia filtracji na membranie wskazuje też na to, iż o eliminacji zanieczyszczeń decydował mechanizm sitowy, a nie np. zjawisko sorpcji na membranie. Zaobserwowano też, że wzrost liniowej prędkości przepływu cieczy przy powierzchni membrany skutkował nieznaczną poprawą skuteczności separacji zanieczyszczeń z roztworu. Porównując uzyskane wyniki badań, ze stwierdzoną poprawą wydajności hydraulicznej membran można przypuszczać, że rosnąca siła ścinająca zmniejsza grubość warstwy polaryzacyjnej, tworzącej się na powierzchni membrany, i ma to korzystny wpływ na poprawę zarówno właściwości separacyjnych jak i transportowych membran.



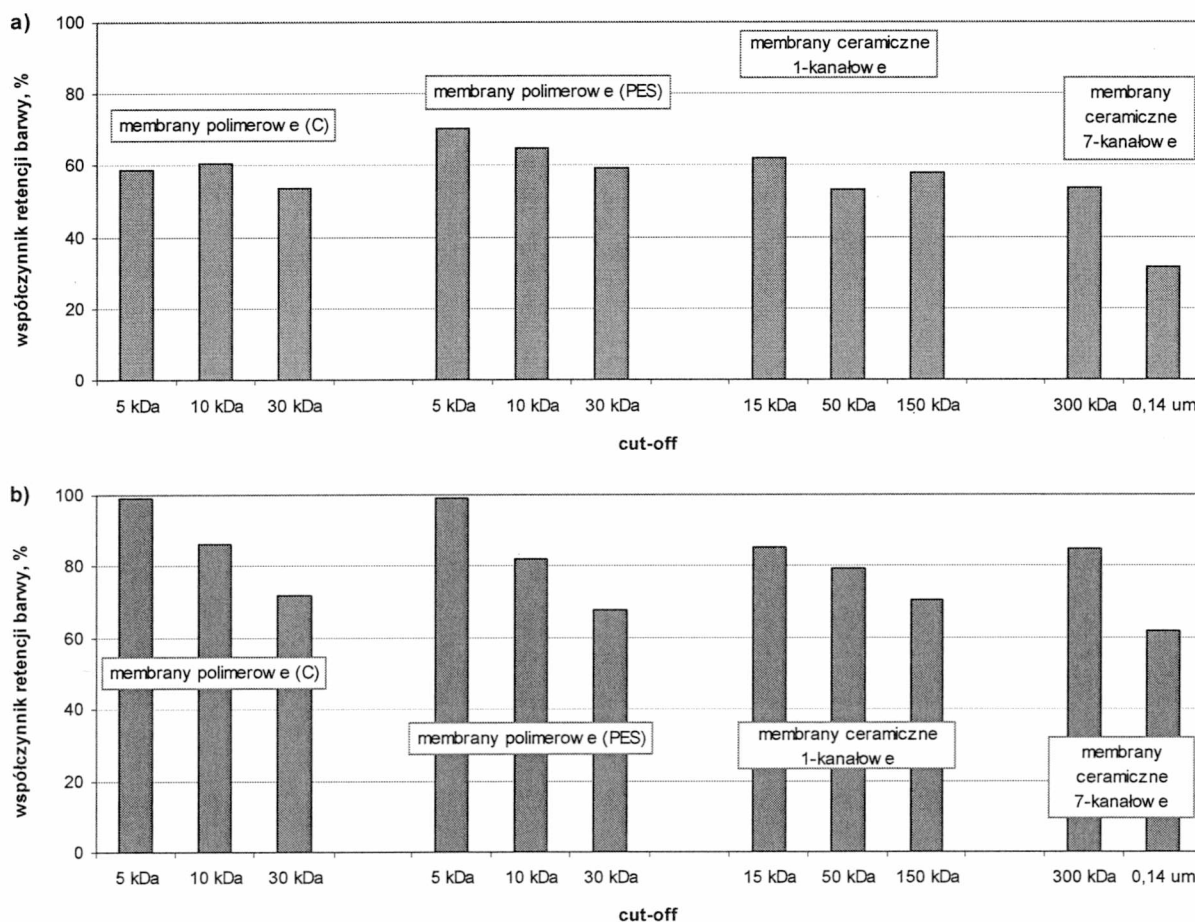
Rysunek 67. Wpływ czasu filtracji na membranach ceramicznych na wartość współczynnika retencji barwy i absorpcji w stosunku do roztworu modelowego 1 (*cut-off* 300 kDa, $\Delta p = 0,5$ MPa, $v = 1,9$ m/s)



Rysunek 68. Wpływ prędkości liniowej przepływu roztworu przez membrany ceramiczne na wartość współczynnika retencji barwy i absorpcji w stosunku do roztworu modelowego 1 (*cut-off* 300 kDa, $\Delta p = 0,2$ MPa)

5.1.2.1. Porównanie właściwości separacyjnych membran organicznych i nieorganicznych

Porównanie skuteczności oczyszczania wody w procesie filtracji membranowej na membranach wykonanych z materiałów organicznych i nieorganicznych przedstawiono na rysunku 69.



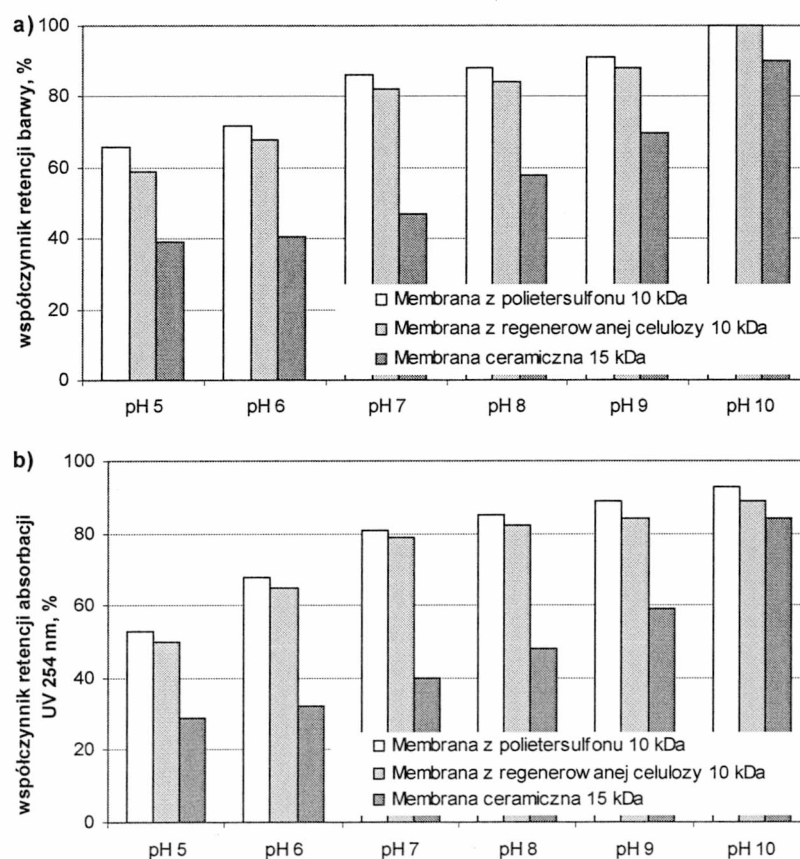
Rysunek 69. Porównanie skuteczności zmniejszenia intensywności barwy podczas filtracji a) wody z Odry i b) roztworu modelowego 1 na membranach polimerowych i ceramicznych ($\Delta p = 0,2$ MPa)

Analiza uzyskanych wyników badań sugeruje, że skuteczność usuwania makrocząstek organicznych była porównywalna dla membran ceramicznych i polimerowych o porównywalnej wielkości porów. Na przykład membrana ceramiczna o *cut-off* 15 kDa pozwalała na osiągnięcie współczynnika retencji barwy na poziomie 61,8 % dla wody z Odry i 85,1 % dla roztworu modelowego 1, podczas gdy membrana polimerowa z regenerowanej celulozy o *cut-off* 10 kDa odpowiednio 60,7 % i 86,4 %, zaś membrana polimerowa z polietersulfonu odpowiednio 64,7 % i 82,1 %.

Nie bez znaczenia pozostaje również rodzaj badanej wody. Stwierdzono, iż o skuteczności separacji zanieczyszczeń organicznych z wody zarówno dla membran organicznych jak i nieorganicznych, znacząco decyduje skład oczyszczanej wody. Roztwór modelowy, pomimo

porównywalnej do wody rzecznej zawartości związków organicznych, nie zawierał takiej samej liczby innych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych. Stwierdzono, że wartość współczynnika retencji barwy podczas oczyszczania roztworu modelowego była zdecydowanie wyższa niż obserwowana dla wody z Odry. Przykładowo, skuteczność separacji dla membrany z regenerowanej celulozy o *cut-off* 5 kDa wynosiła: barwa 99,2 % dla roztworu modelowego 1 i 58,7 % dla wody z Odry. Podobną tendencję można również zaobserwować dla membran ceramicznych: np.: dla membrany o *cut-off* 50 kDa dla roztworu modelowego uzyskano współczynnik retencji barwy na poziomie 79,1 %, natomiast dla wody z Odry odpowiednio 53,4 %. Jony nieorganiczne, występujące w wodzie rzecznej, mogą wpływać zarówno na konfigurację przestrzenną cząstek organicznych jak i na ładunek powierzchniowy, co może ułatwić transport substancji organicznych przez membranę. Wskazuje to, pomimo istotnego znaczenia badań przeprowadzonych na roztworach modelowych, na konieczność weryfikacji wyników badań dla wód naturalnych.

Podobnie jak miało to miejsce przy określaniu właściwości transportowych membran dokonano porównania wpływu odczynu roztworu na właściwości separacyjne membran polimerowych i ceramicznych. Przedstawione na rysunku 70 przykładowe wykresy dotyczą roztworu modelowego 1. Analiza uzyskanych wyników pokazuje znaczący wpływ odczynu badanego roztworu na oczyszczanie wody na obydwu typach membran. Zauważono, że zarówno dla membran organicznych jak i nieorganicznych, wzrost wartości pH w przedziale 5 - 10 zwiększał skuteczność eliminacji substancji organicznych, których zawartość określano na podstawie pomiaru intensywności barwy i absorbancji UV 254 nm. Najmniejszą retencję zauważono przy pH = 5, zaś wzrost wartości pH, w analizowanym przedziale, skutkował poprawą skuteczności separacji makrocząstek organicznych zarówno dla membran organicznych jak i nieorganicznych. Efekt ten jest związany z faktem, iż przy pH = 5 makrocząsteczki organiczne są słabo zdysocjowane, a tym samym ich wymiar przestrzenny jest mały i łatwo mogą penetrować przez membrany. Wraz ze wzrostem wartości pH roztworu następuje dysocjacja fenolowych i karboksylowych grup funkcyjnych substancji organicznych, co skutkuje ich większym wymiarem przestrzennym i łatwiejszym zatrzymywaniem na membranie. Dodatkowo możliwa jest też adsorpcja anionów z roztworu na ściankach porów membrany [192], czego efektem jest zmniejszenie średnicy porów membrany oraz silniejsze oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy makroanionami organicznymi i membraną. Zaobserwowano także, że wartości współczynników retencji barwy były nieznacznie wyższe niż wartości współczynników retencji absorbancji, co wskazuje na to, iż preferencyjnie na membranach usuwane były substancje zawierające grupy chromoforowe.



Rysunek 70. Wpływ odczynu roztworu na stopień zmniejszenia intensywności barwy i absorpcji UV na membranach organicznych i nieorganicznych (roztwór modelowy 1, $\Delta p = 0,2$ MPa)

5.2. Oczyszczanie wody w procesie wymiany jonowej

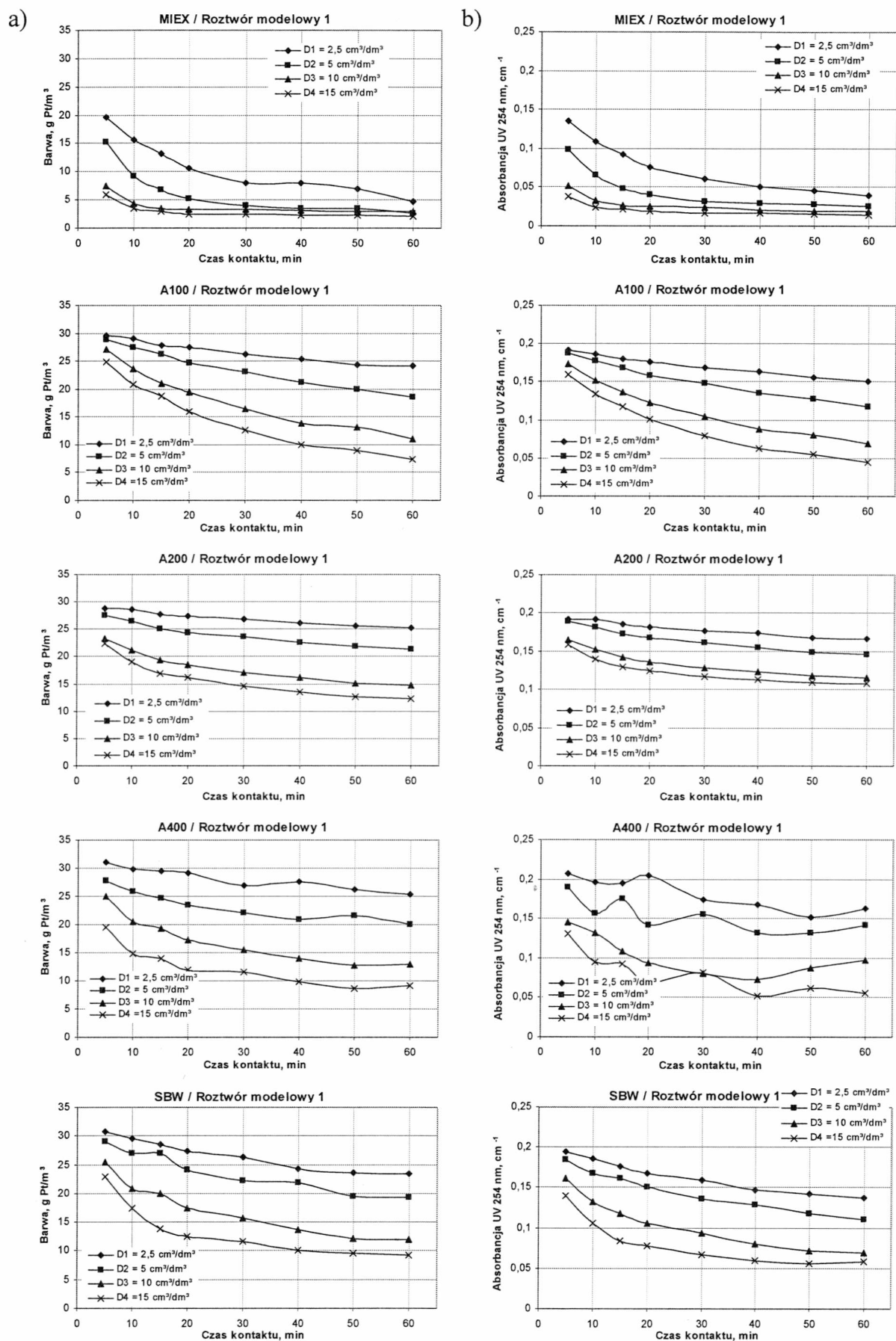
Ze względu na jonowy charakter naturalnych substancji organicznych występujących w wodzie mogą one być usuwane w procesie wymiany jonowej z wykorzystaniem żywic syntetycznych. W przeprowadzonych badaniach podjęto próbę określenia wpływu rodzaju żywicy, jej dawki oraz zawartości substancji organicznych w wodzie na skuteczność ich usuwania z roztworów.

5.2.1. Ocena skuteczności usuwania z wody naturalnych substancji organicznych z wykorzystaniem żywic jonowymiennych

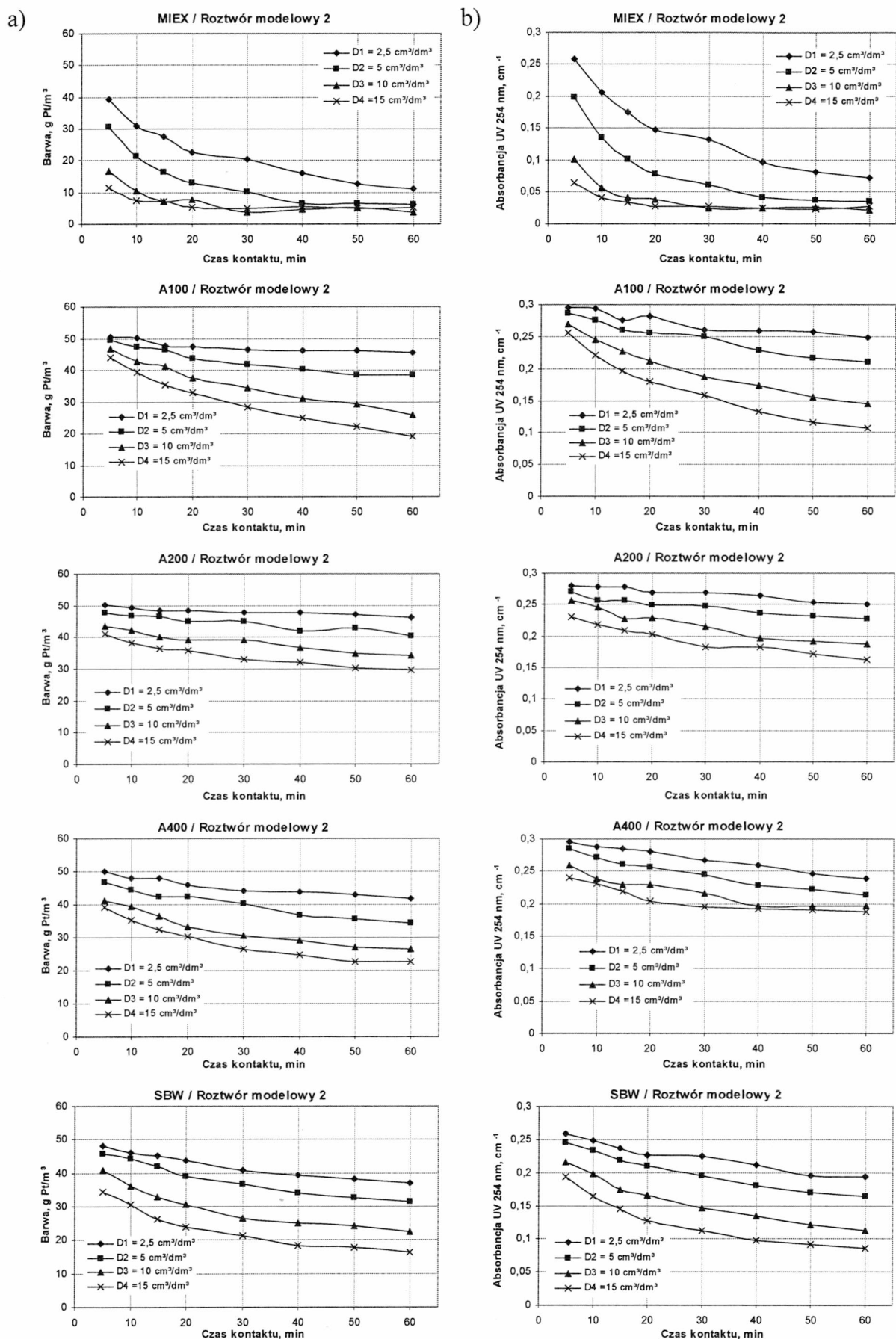
Wstępne badania, mające m.in. na celu określenie wpływu czasu kontaktu żywicy z zanieczyszczeniami przeprowadzono dla 5 typów żywic anionowymiennych, 5 roztworów modelowych i wody z Odry oraz dla 4 dawek żywicy. Uzyskane wyniki badań, tj. zawartość naturalnych związków organicznych (mierzonych jako barwa i absorpcja UV 254 nm) przedstawiono na rysunkach 71 - 76.

Dla wszystkich testowanych żywic jonowymiennych oraz dla wszystkich oczyszczanych roztworów zaobserwowano, iż wzrost dawki żywicy jonowymiennej skutkował zmniej-

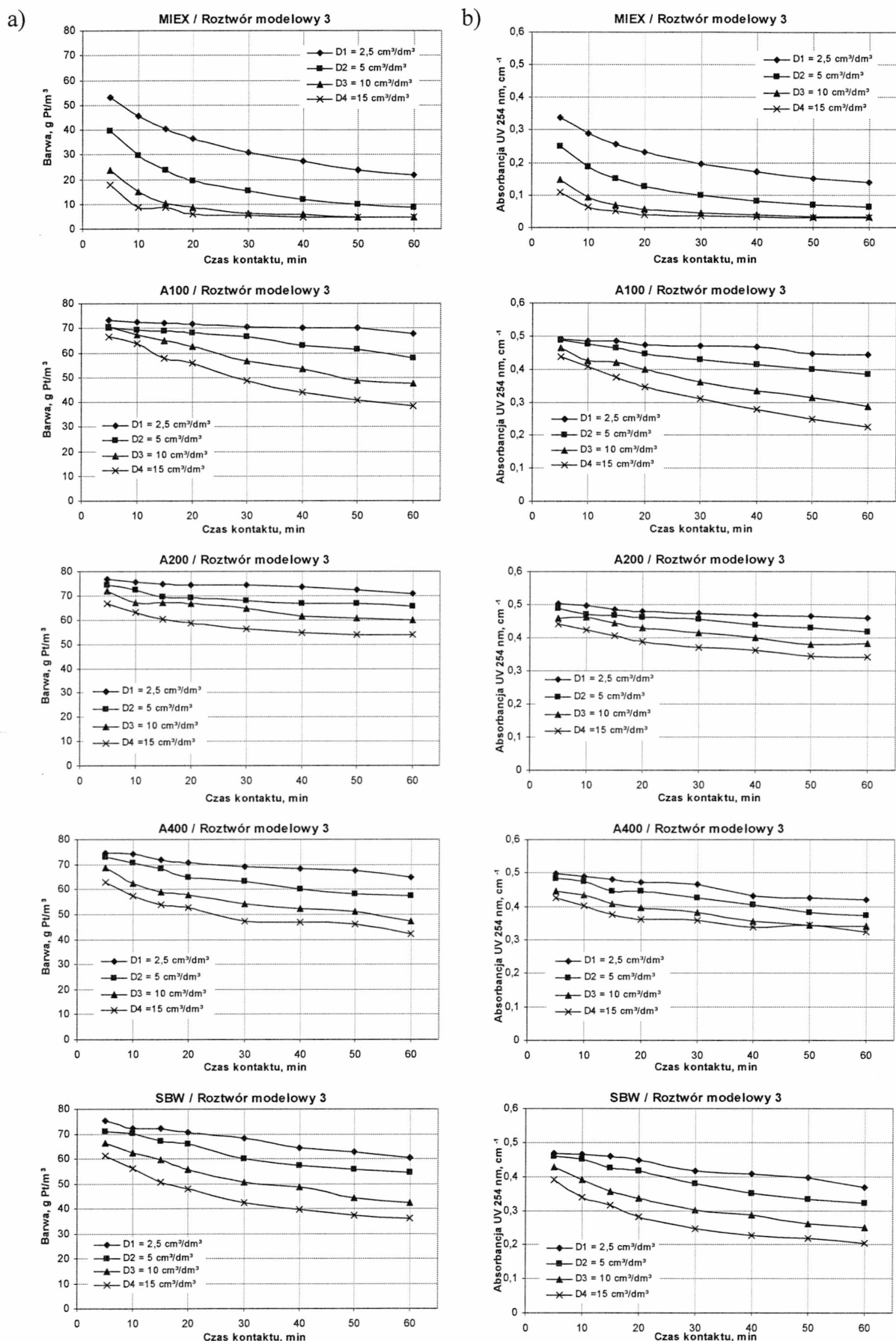
szeniem intensywności barwy i absorpcji roztworu. Wraz ze wzrostem dawki żywicy, więcej anionów organicznych może zostać wymieniona w miejscach aktywnych na przechodzące do oczyszczanego roztworu jony chlorkowe. Przy mniejszej dawce żywicy mniejsza jest całkowita pula dostępnych miejsc aktywnych na ziarnach żywicy, z których tylko część przypada na wymianę słabszych anionów organicznych. Przykładowo dla wody z Odry i żywicy MIEX[®] po 10 min mieszania, przy dawce żywicy 2,5 cm³/dm³ barwa wynosiła 10,1 g Pt/m³, zaś przy dawce żywicy 15 cm³/dm³ intensywność barwy zmalała do 4,9 g Pt/m³. Natomiast absorpcja przy tych samych warunkach zmalała z 0,08 cm⁻¹ do 0,04 cm⁻¹. Stwierdzono także, że wzrost skuteczności oczyszczania wody następował przy wydłużaniu czasu kontaktu żywicy z makrocząsteczkami organicznymi. Przykładowo dla żywicy A400 i roztworu modelowego 2 przy dawce żywicy 2,5 cm³/dm³ po czasie kontaktu 5 min barwa wynosiła 49,9 g Pt/m³, zaś po czasie 60 min zmalała do 41,7 g Pt/m³. Analogicznie, absorpcja 254 nm wynosiła 0,29 cm⁻¹ przy czasie kontaktu 5 min oraz 0,24 cm⁻¹ przy czasie 60 min. Stwierdzono, że optymalny czas mieszania żywicy z oczyszczaną wodą wynosił 20 min, zaś wydłużenie czasu kontaktu powodowało tylko nieznaczny wzrost skuteczności oczyszczania. Efekt ten zaobserwowano w przypadku wszystkich badanych żywic w odniesieniu zarówno do intensywności barwy jak i absorpcji 254 nm. Dlatego też czas kontaktu równy 20 min przyjęto we wszystkich dalszych testach jako czas optymalny dla prowadzenia procesu wymiany jonowej.



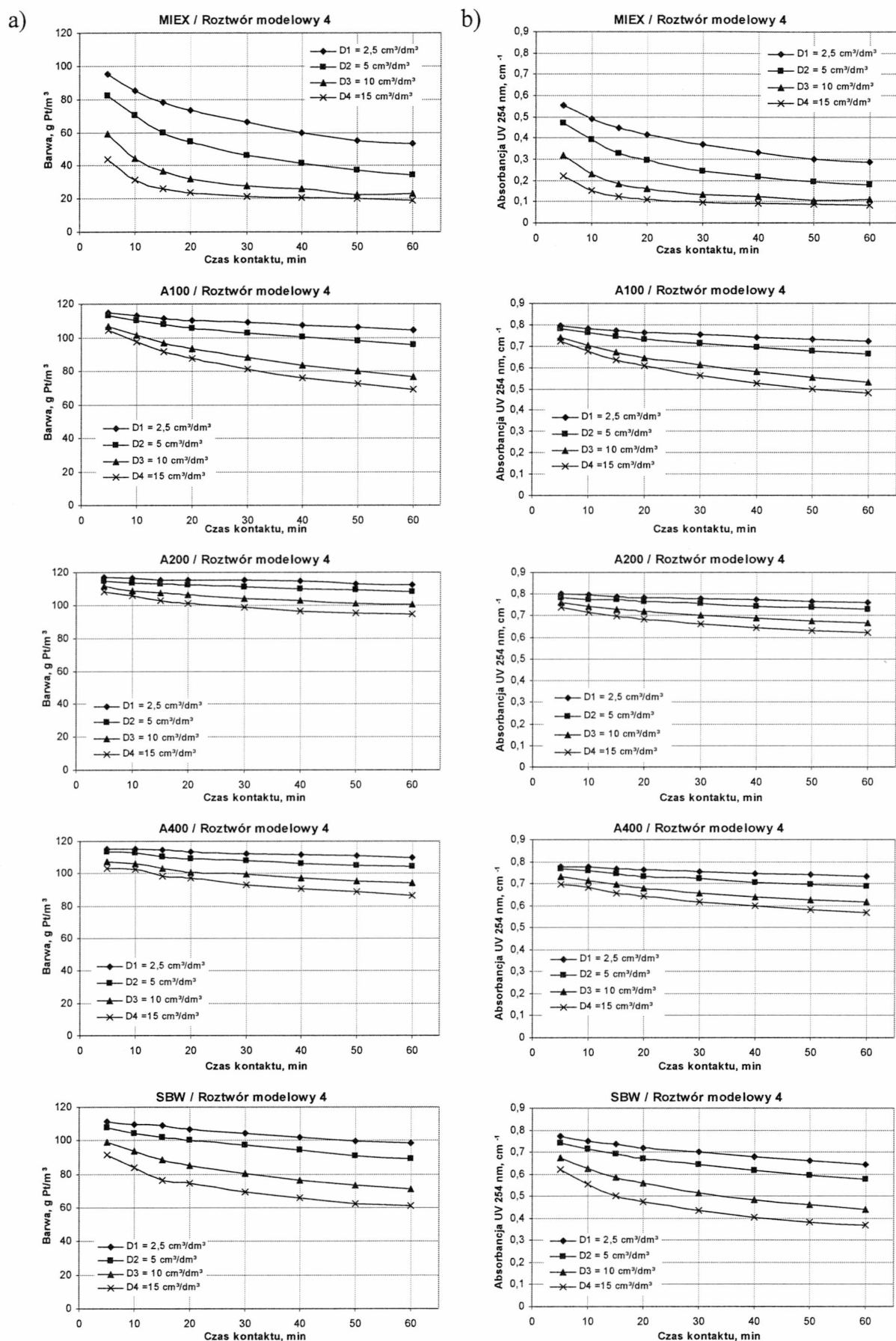
Rysunek 71. Wpływ rodzaju i dawki żywicy oraz czasu kontaktu na zmianę a) intensywności barwy i b) absorbancji UV 254 nm dla roztworu modelowego 1



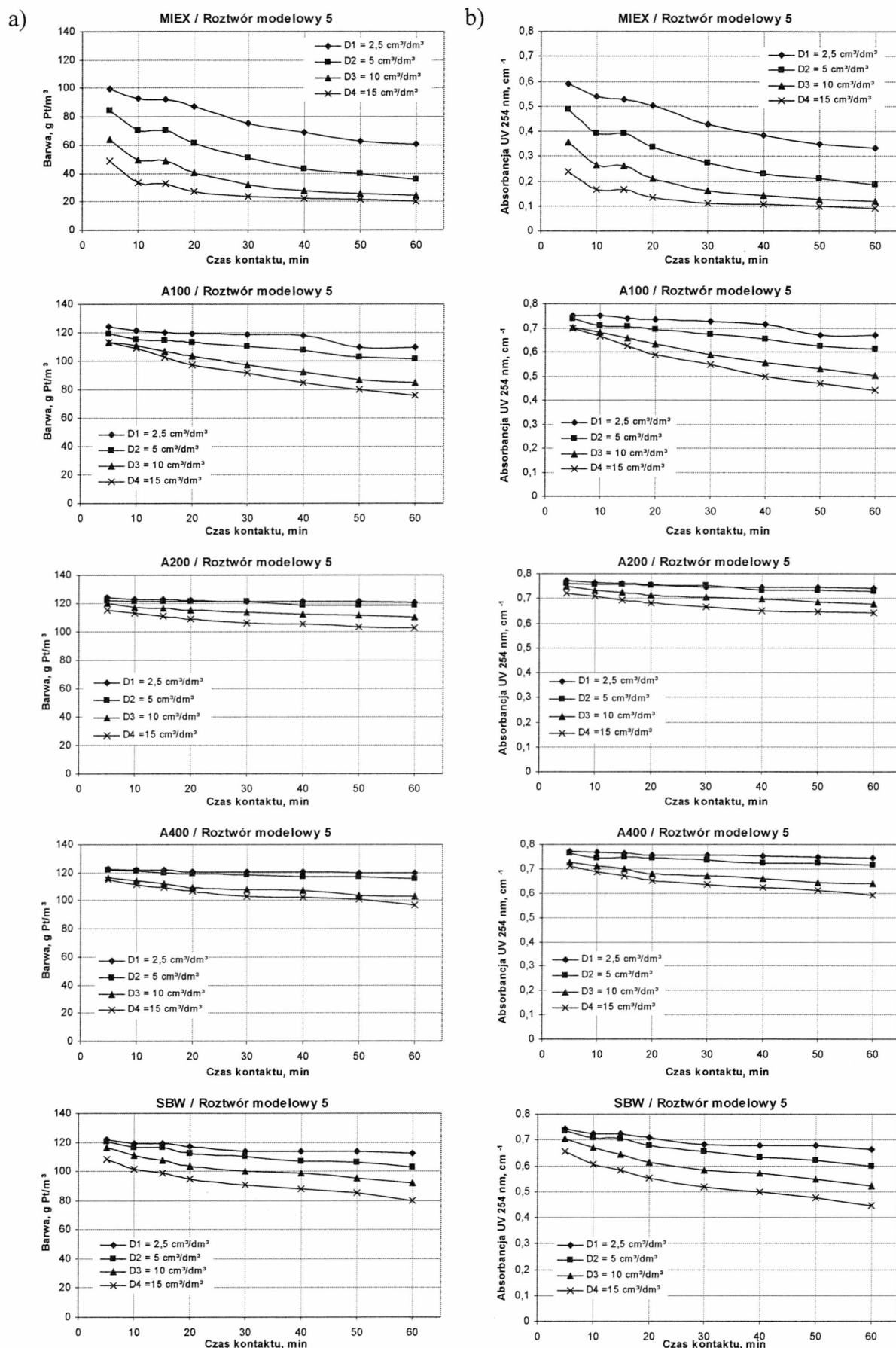
Rysunek 72. Wpływ rodzaju i dawki żywicy oraz czasu kontaktu na zmianę a) intensywności barwy i b) absorbancji UV 254 nm dla roztworu modelowego 2



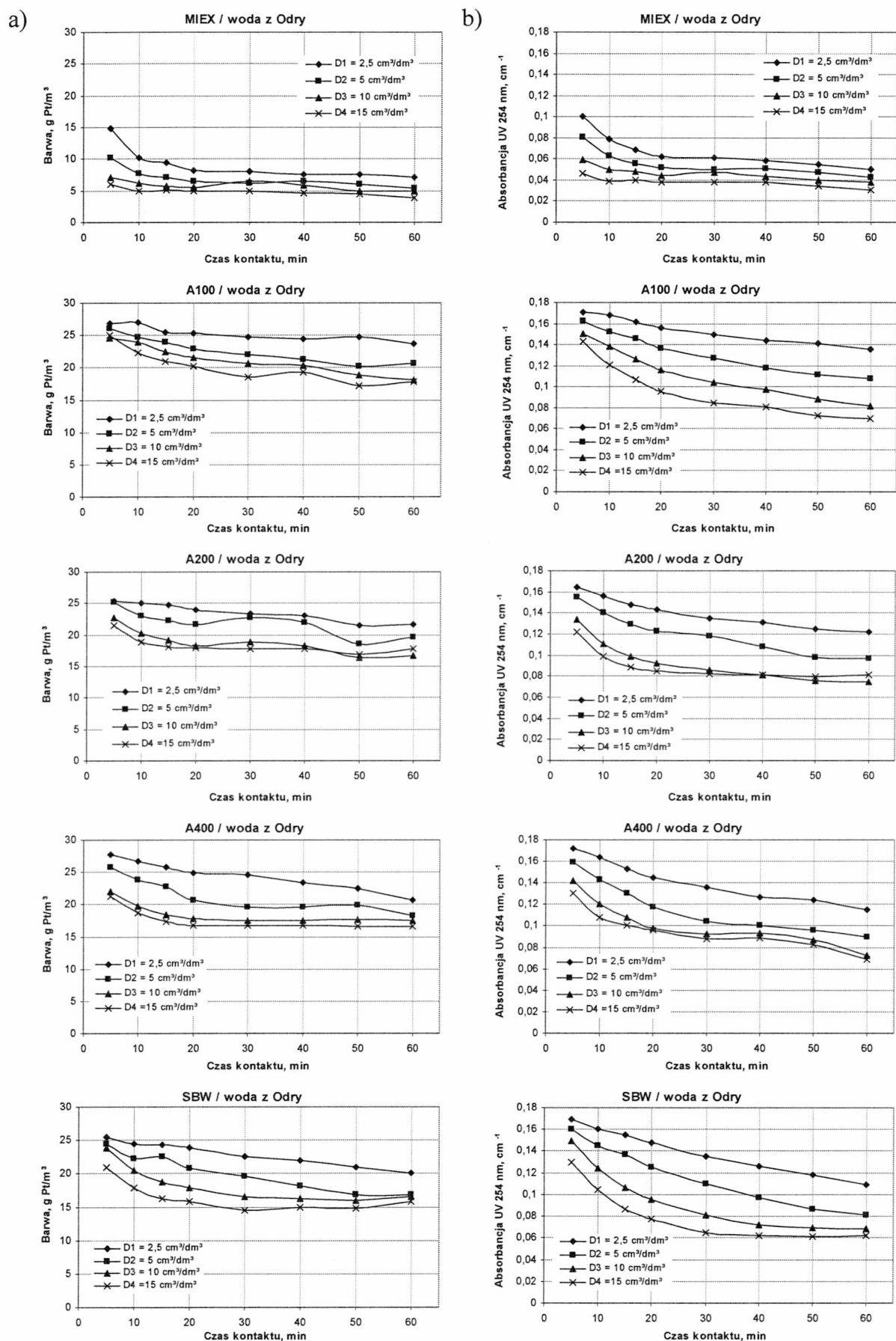
Rysunek 73. Wpływ rodzaju i dawki żywicy oraz czasu kontaktu na zmianę a) intensywności barwy i b) absorbancji UV 254 nm dla roztworu modelowego 3



Rysunek 74. Wpływ rodzaju i dawki żywicy oraz czasu kontaktu na zmianę a) intensywności barwy i b) absorbancji UV 254 nm dla roztworu modelowego 4



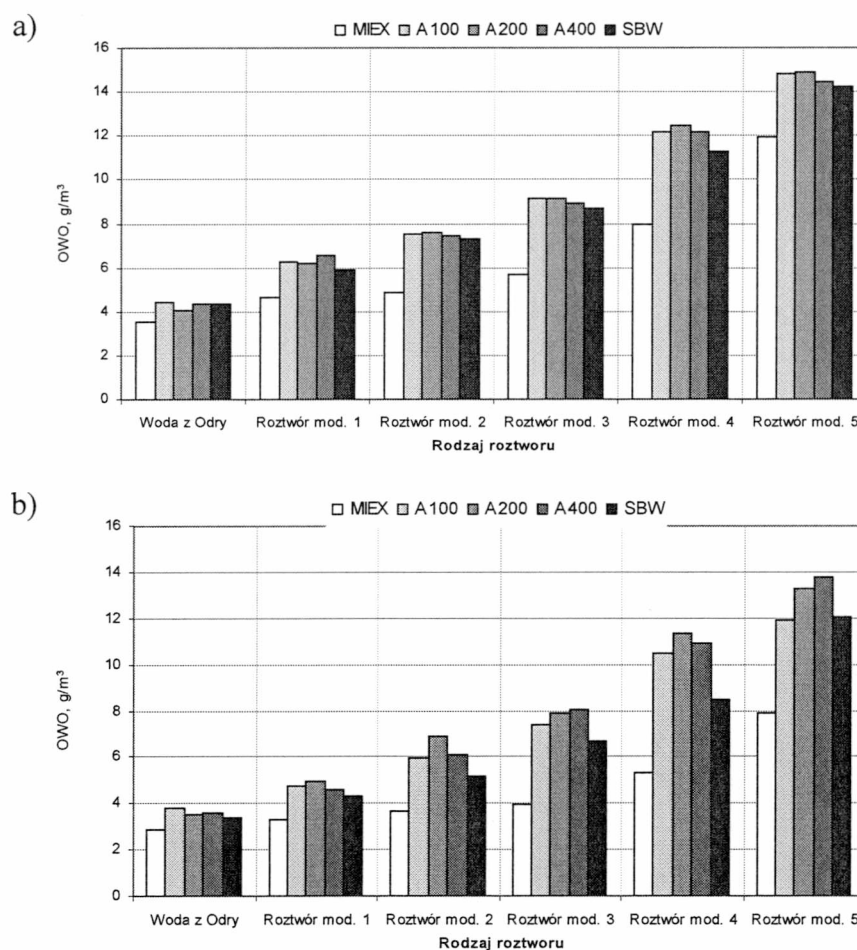
Rysunek 75. Wpływ rodzaju i dawki żywicy oraz czasu kontaktu na zmianę a) intensywności barwy i b) absorbancji UV 254 nm dla roztworu modelowego 5



Rysunek 76. Wpływ rodzaju i dawki żywicy oraz czasu kontaktu na zmianę a) intensywności barwy i b) absorbancji UV 254 nm dla wody z Odry

Analizując zmiany stężenia OWO w próbach wody po jej oczyszczaniu z użyciem żywicy jonowymiennych (rysunek 77) stwierdzono, analogicznie jak to miało miejsce w przypadku zmian barwy i absorbancji UV 254 nm, że wzrost dawki żywicy pozwalał na uzyskanie wody o mniejszej zawartości związków organicznych. Oprócz tego zaobserwowano też, że początkowa zawartość naturalnych substancji organicznych w istotny sposób wpływała na końcową jakość wody.

Wzrost zawartości substancji organicznych w roztworze poddawany oczyszczaniu powodował pogorszenie końcowej jakości wody. Efekt ten stwierdzono dla wszystkich testowanych żywicy. Porównując stężenie OWO po oczyszczaniu wody z Odry oraz roztworu modelowego 1 (o porównywalnej zawartości naturalnych substancji organicznych), można stwierdzić, że większy stopień zmniejszenia zawartości OWO uzyskano dla wody rzecznej. Potwierdza to wcześniejsze przypuszczenia, że woda naturalna zawiera małocząsteczkowe związki organiczne, która to frakcja jest lepiej usuwana na żywicach jonowymiennych niż wielkocząsteczkowa frakcja barwnych związków organicznych.



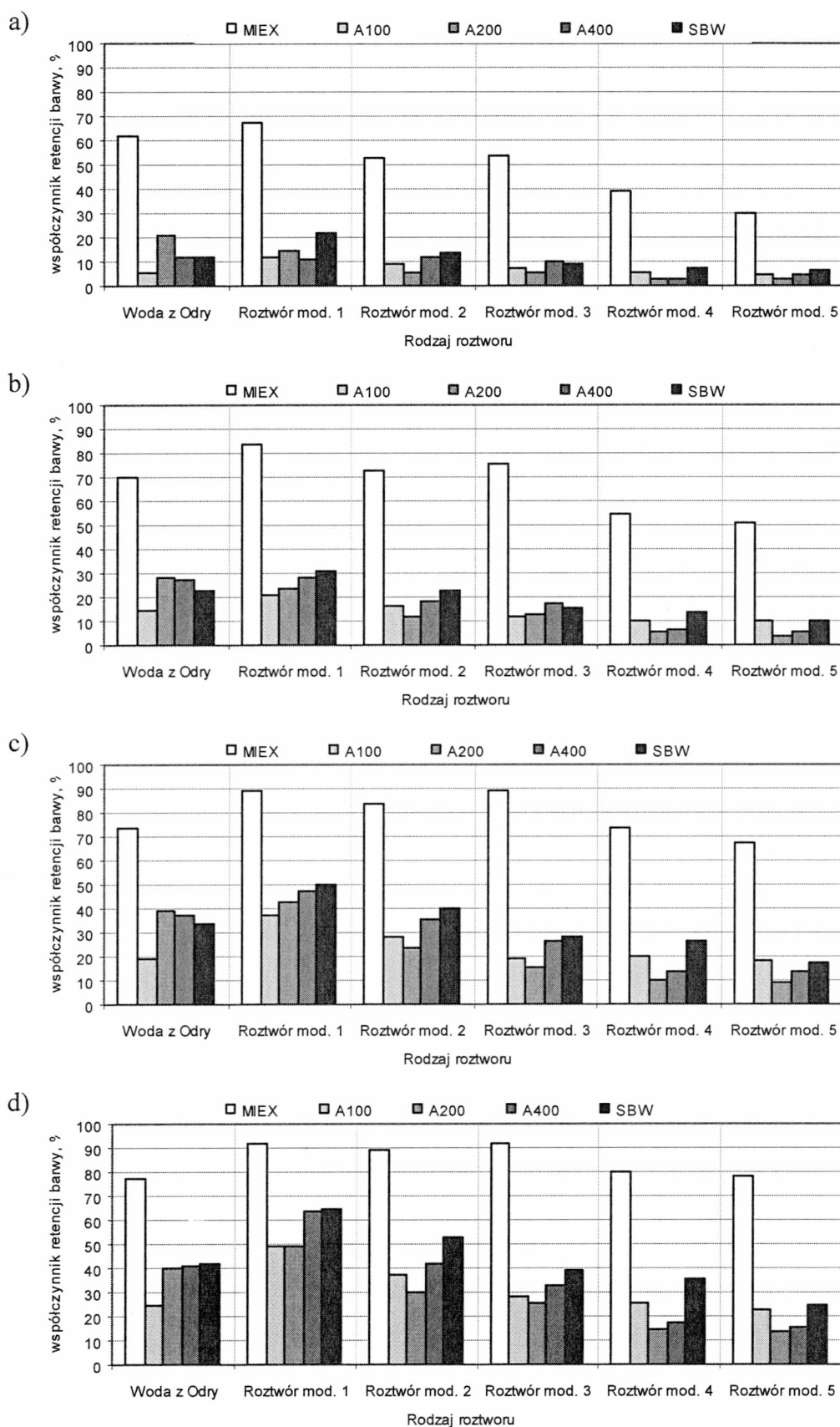
Rysunek 77. Wpływ rodzaju roztworu oraz typu żywicy jonowymiennych na zawartość ogólnego węgla organicznego w roztworach dla czasu kontaktu 20 min oraz dawek żywicy (a) 2,5 cm³/dm³ oraz (b) 15 cm³/dm³

O skuteczności usuwania naturalnych substancji organicznych z badanych roztworów decydował także rodzaj zastosowanej żywicy jonowymiennej (stopień zdysocjowania grup funkcyjnych jonitu, wielkość ziaren jonitu oraz stopień usieciowania polimeru).

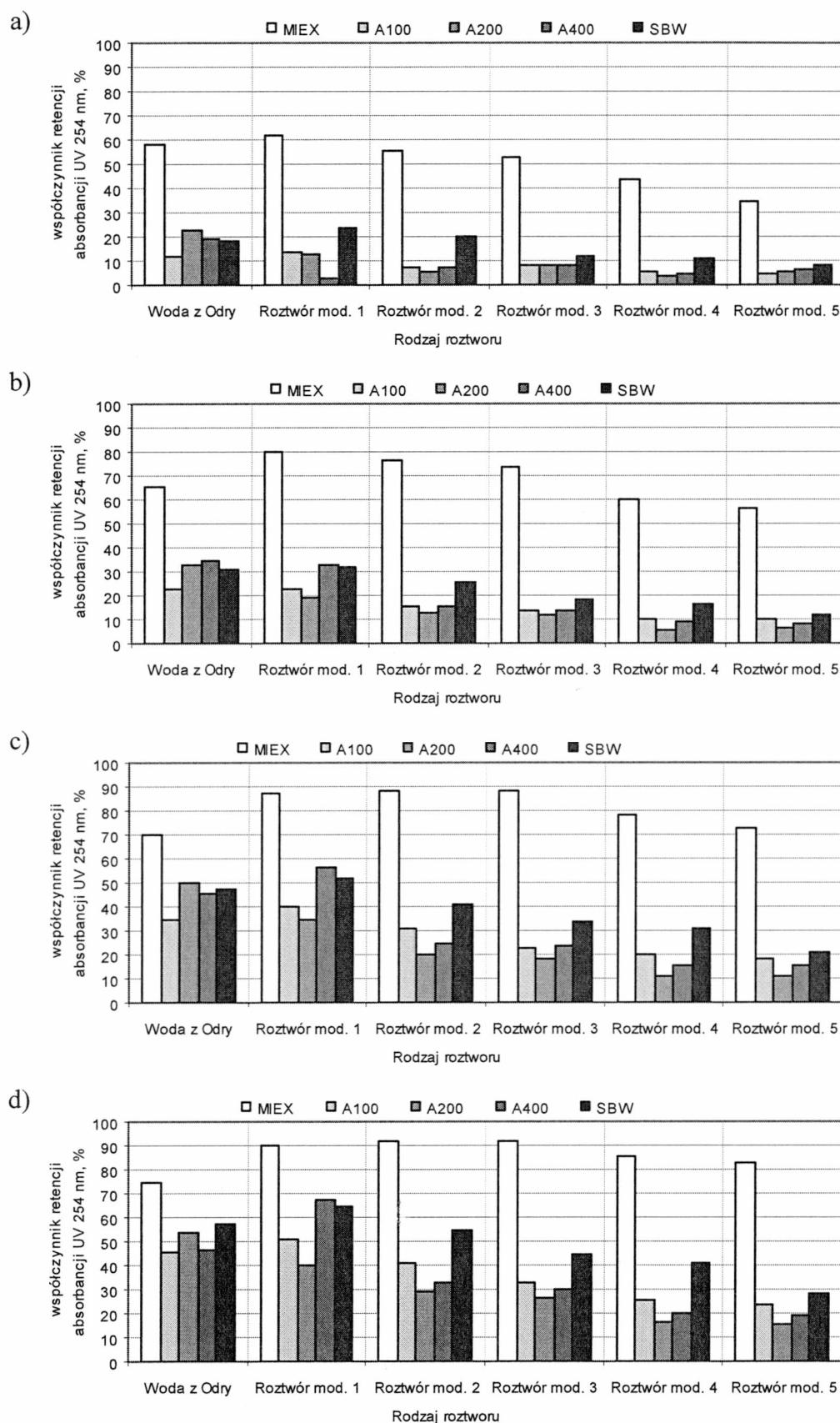
Analiza uzyskanych wyników pozwoliła uszeregować badane anionity wg zdolności wymiennej w stosunku do naturalnych substancji następująco:

$$\text{MIEX}^{\text{®}} \gg \text{SBW} > \text{A400} > \text{A100} > \text{A200}$$

Przedstawione na rysunkach 78 i 79 wyniki badań jednoznacznie pokazują, że najsukcesyjniejszą spośród 5 typów badanych żywic jonowymiennych okazała się być żywica MIEX[®]. Jest to żywica silnie zasadowa, charakteryzująca się mniejszą – w porównaniu do innych żywic – wielkością cząstek. Mniejsze średnice ziarna jonitu powodowały skrócenie czasu transportu dyfuzyjnego jonu z powierzchni ziarna jonitu do miejsc wymiany, a następnie skrócenie czasu transportu dyfuzyjnego wypartego jonitu do powierzchni ziarna. Magnetyczna żywica MIEX[®] charakteryzuje się również większą powierzchnią właściwą, w porównaniu do pozostałych jonitów, co zwiększa dostęp wymienianych jonów do miejsc aktywnych. Zastosowanie najwyższej z badanych dawek żywicy MIEX[®] (15 cm³/dm³) pozwoliło na obniżenie intensywności barwy i absorbancji wody z Odry odpowiednio o 77 % i 75 % oraz o 78 - 92 % i 82 - 91 % dla roztworów modelowych. Pozostałe silnie zasadowe żywice jonowymienne (SBW i A400) charakteryzowały się znacznie mniejszą zdolnością jonowymienną w stosunku do NOM. Mają one zdolność do wymiany anionów nawet bardzo słabych kwasów, a takimi są kwasy humusowe. Są to żywice typu I (posiadają grupy trimetyloaminowe), co zgodnie z doniesieniami literaturowymi [85] ułatwia wymianę makroanionów organicznych. Potwierdzeniem wcześniejszych badań jest też mniejsza skuteczność usuwania substancji organicznych przy użyciu silnie zasadowej żywicy A200 typu II. Pewnym zaskoczeniem jest wykazanie, że skuteczność usuwania NOM z użyciem słabo zasadowej żywicy A100 jest większa niż stwierdzona dla żywicy silnie zasadowej A200. Doniesienia literaturowe wskazują, że anionity słabo zasadowe wymieniają głównie aniony silnych kwasów. Wy tłumaczeniem tego zjawiska może być fakt, że żywica A100 ma strukturę makroporowatą co ułatwia penetrację mikrozanieczyszczeń i ich zatrzymanie w strukturze żywicy. W tym przypadku o eliminacji związków organicznych decyduje głównie mechanizm sorpcji. Ponadto żywica A100 odzacza się największym zatrzymywaniem wilgoci (53 - 60 %), a więc najbardziej otwartą strukturą, co mogło się przyczyniać do uzyskania tak dobrych wyników.



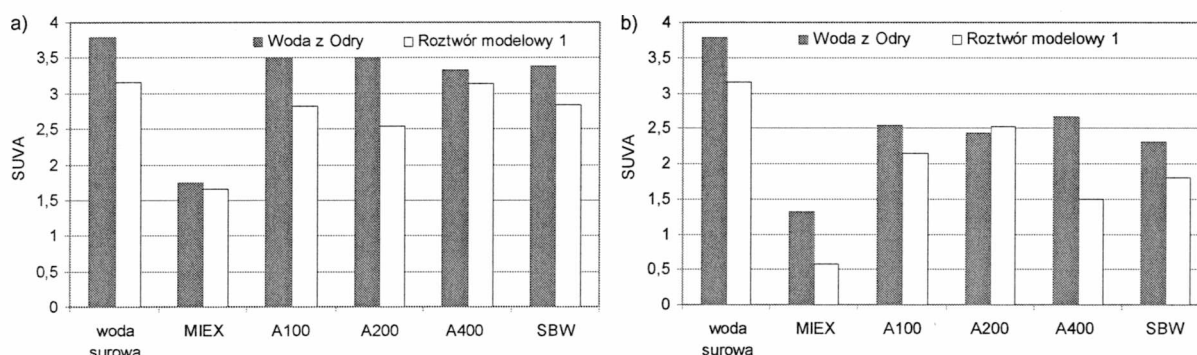
Rysunek 78. Porównanie skuteczności zmniejszania barwy w procesie wymiany jonowej z zastosowaniem żywic jonowymiennych w różnych dawkach: a) 2,5 cm³/dm³, b) 5 cm³/dm³, c) 10 cm³/dm³, d) 15 cm³/dm³ (czas kontaktu 20 min)



Rysunek 79. Porównanie skuteczności zmniejszania intensywności absorbancji UV 254 nm w procesie wymiany jonowej z zastosowaniem żywic jonowymiennych w różnych dawkach: a) $2,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, b) $5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, c) $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, d) $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ (czas kontaktu 20 min)

Zaobserwowano także, że skuteczność oczyszczania wody dla poszczególnych żywic nie odzwierciedla ich zdolności jonowymiennej. Żywice o największej zdolności jonowymiennej równej $1,04 \text{ mol/dm}^3$ (A200, A400), pozwoliły na mniejsze usunięcie związków humusowych niż żywice o mniejszej pojemności jonowymiennej.

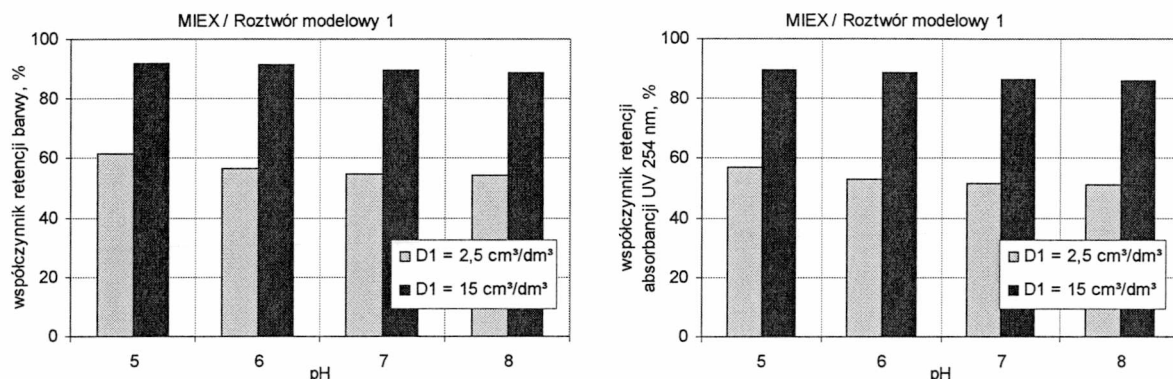
Analiza przedstawionych na rysunku 80 wartości SUVA pozwala stwierdzić, że zarówno w wodzie z Odry jak i roztworze modelowym 1 przed oczyszczaniem występowała mieszanina substancji humusowych o różnym stopniu hydrofobowości oraz o szerokim spektrum mas cząsteczkowych. Zastosowanie procesu wymiany jonowej dla wszystkich testowanych żywic pozwoliło na zmniejszenie wartości wskaźnika SUVA, co wskazuje na usunięcie z roztworów substancji humusowych, charakteryzujących się wyższym stopniem hydrofobowości. Spośród użytych jonitów najskuteczniejszym był MIEX[®], którego zadawkowanie do roztworów pozwoliło na zmniejszenie wartości SUVA znacznie poniżej 2, co wskazuje na to iż w roztworze pozostały jedynie związki organiczne o charakterze niehumusowym, o małych masach cząsteczkowych i właściwościach hydrofilowych.



Rysunek 80. Zmiany wartości wskaźnika SUVA podczas oczyszczania wody w procesie wymiany jonowej przy dawkach żywic jonowymiennych a) $2,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ oraz b) $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ (czas kontaktu 20 min)

Przeprowadzone badania nad oceną wpływu odczynu roztworu na skuteczność eliminacji naturalnych substancji organicznych w procesie wymiany jonowej (rysunek 81) pokazały, że wzrost wartości pH w zakresie 5 - 8 powodował jedynie nieznaczne zmniejszenie skuteczności usuwania makroanionów organicznych. Przykładowo, przy oczyszczaniu roztworu modelowego 1 dawką żywicy MIEX[®] $2,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ wzrost pH od 5 do 8 spowodował zmniejszenie wartości współczynnika obniżenia barwy z 61,4 do 54,3 % i absorbancji UV 254 nm z 56,9 do 51,0 %. Zastosowanie dawki żywicy MIEX[®] w ilości $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ w tym samym zakresie pH skutkowało zmniejszeniem wartości współczynnika usunięcia barwy z 91,7 % do 88,9 % i z 89,6 % do 86,1 % w przypadku współczynnika usunięcia absorbancji UV. Można przypuszczać, że alkalizacja roztworów z jednej strony powodowała wzrost stężenia konkurujących o miejsca aktywne na żywicach anionów nieorganicznych, zaś z drugiej strony postę-

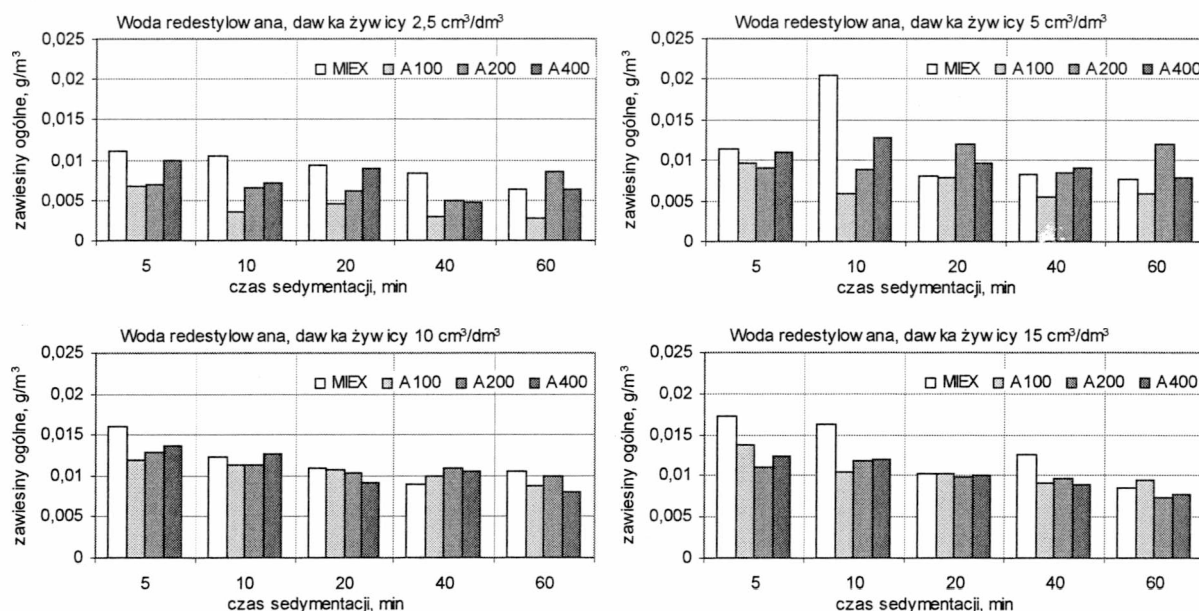
pująca dysocjacja grup funkcyjnych substancji organicznych powodowała wzrost wielkości tych cząsteczek, co utrudniało ich wymianę jonową na żywicy jonowymiennej.



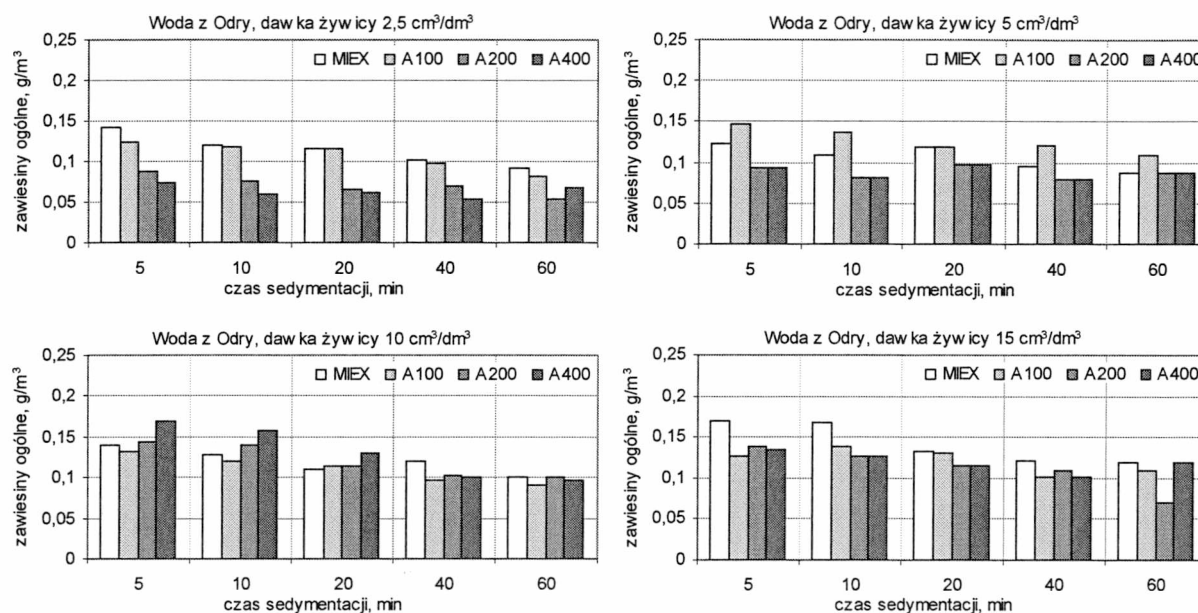
Rysunek 81. Wpływ odczynu roztworu na zmianę współczynnika retencji intensywności barwy i absorpcji UV 254 nm w procesie wymiany jonowej dla roztworu modelowego 1 przy użyciu żywicy MIEX®; czas kontaktu 20 min

5.2.2. Wtórne zanieczyszczenie wody w procesie wymiany jonowej

Wobec niebezpieczeństwa wtórnego zanieczyszczenia wody przez żywice, których drobne frakcje, nawet po długich czasach sedymentacji, mogą pozostawać w wodzie poddawanej oczyszczaniu w procesie wymiany jonowej, przeprowadzono badania mające na celu określenie skuteczności sedymentacji testowanych żywic. Było to o tyle istotne, że żywice jonowymienne są wytwarzane z materiałów polimerowych, których ewentualny szkodliwy wpływ na zdrowie konsumentów nie został wykluczony. W prowadzonych testach określano zawartość zawiesin w wodzie po czasie sedymentacji zmieniającym się w przedziale 5 - 60 min. Badania te przeprowadzono dla wody redestylowanej i dla wody rzecznej (rysunek 82 i 83).



Rysunek 82. Wpływ czasu sedymentacji na zawartość zawiesin ogólnych w wodzie redestylowanej

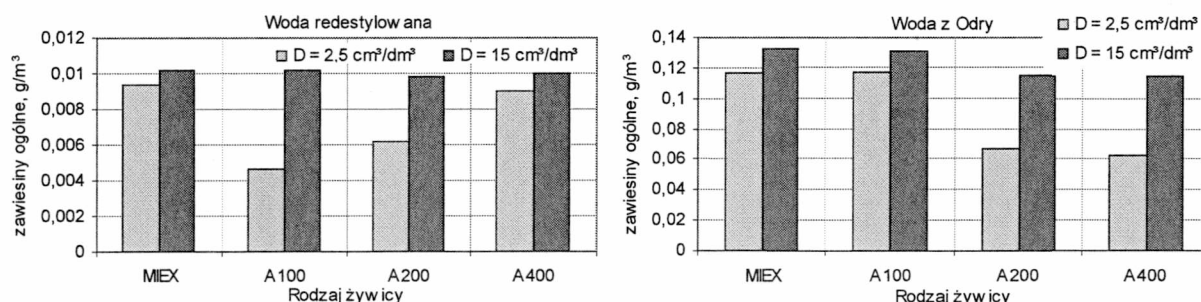


Rysunek 83. Wpływ czasu sedymentacji na zawartość zawiesin ogólnych w wodzie z Odry

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że oczyszczanie wody w procesie wymiany jonowej realizowanej w warunkach mieszania wody z żywicą, powoduje przedstawianie się do oczyszczonej wody drobnych frakcji żywicy, które nie podlegają sedymentacji. Pewnym zaskoczeniem było to, że największą ilość pozostawionej w roztworze żywicy stwierdzono dla żywicy MIEX®. Pomimo tego, że żywica ta posiada mikromagnes w swojej strukturze, co powinno ułatwiać aglomerację ziaren i tym samym zwiększać skuteczność sedymentacji, to i tak charakteryzowała się ona najgorszymi właściwościami sedymentacyjnymi spośród badanych żywic. Wy tłumaczeniem tego zjawiska może być fakt, że do badań używana była żywica wielokrotnie regenerowana, której ziarna, w wyniku naturalnego zużycia, ulegały ścieraniu, a powstające drobiny, nawet po aglomeracji, były bardzo lekkie.

W przypadku wody z Odry lepszymi właściwościami sedymentacyjnymi charakteryzowały się żywice A200 i A400 niż żywice MIEX® i A100. Natomiast w przypadku wody redestylowanej najlepsze właściwości sedymentacyjne stwierdzono dla żywicy A100. Stwierdzono również, że nie tylko rodzaj żywicy, ale i jej dawka decydowała o ilości żywicy pozostawionej w roztworze po sedymentacji. Wraz ze wzrostem ilości dodawanej do wody żywicy, obserwowano wzrost wtórnego zanieczyszczenia wody pozostałościami żywicy jonowymiennej. Ważnym parametrem był także czas sedymentacji żywicy z badanym roztworem. Zaobserwowano, że sedymentacja prowadzona przez dłuższy czas niż 20 - 30 min nie przekłada się na poprawę jakości wody, z punktu widzenia zawartości żywicy jonowymiennej. Stąd też, w dalszych badaniach założono 30 min czas sedymentacji po procesie wymiany jonowej.

Przedstawione na rysunku 84 porównanie zawartości zawiesin w wodzie redestylowanej oraz wodzie z Odry po 30 min sedimentacji wskazuje, że w warunkach naturalnych o końcowej zawartości zawiesin decyduje ich ilość wynikająca z jakości ujmowanej wody. Jednakże wobec potencjalnego szkodliwego wpływu polimerów na zdrowie ludzi, problemu wtórnego zanieczyszczenia wody przez frakcje żywicy pozostałej w roztworze po procesie wymiany jonowej nie można bagatelizować.



Rysunek 84. Porównanie zawartości zawiesin w wodzie redestylowanej i w wodzie rzecznej po 30 min sedimentacji

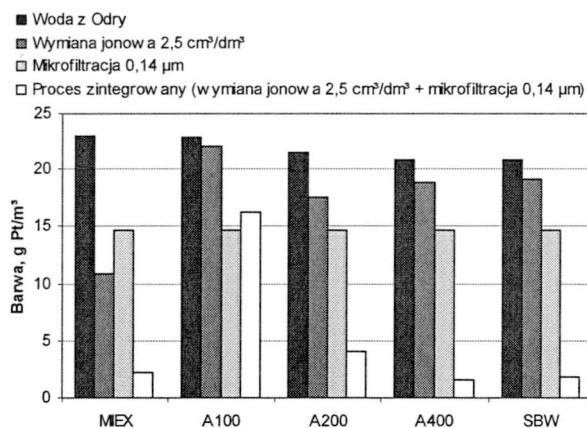
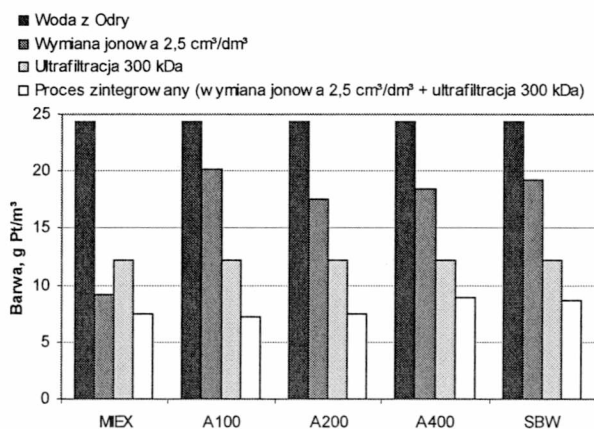
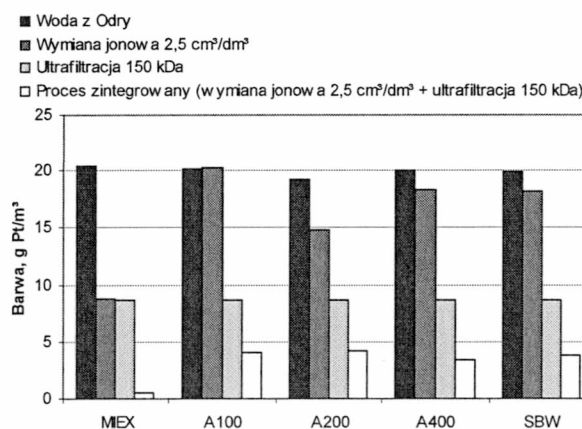
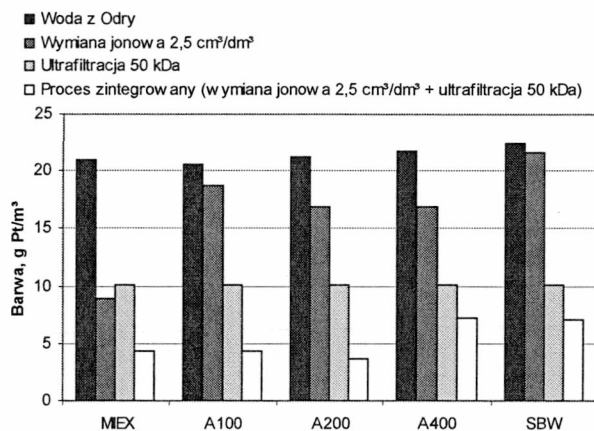
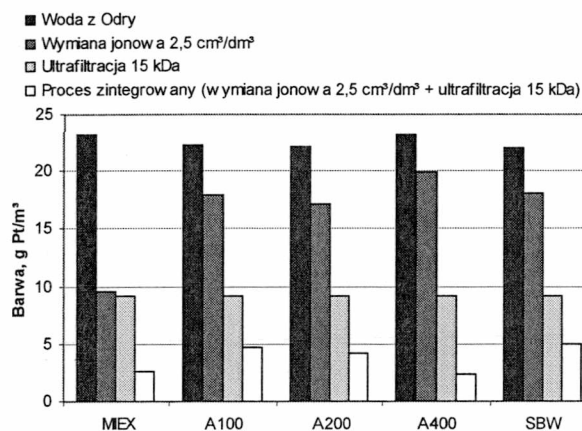
5.3. Oczyszczanie wody w zintegrowanym procesie membranowym

5.3.1. Skuteczność oczyszczania wody w układzie zintegrowanym wymiana jonowa / sedimentacja / filtracja membranowa

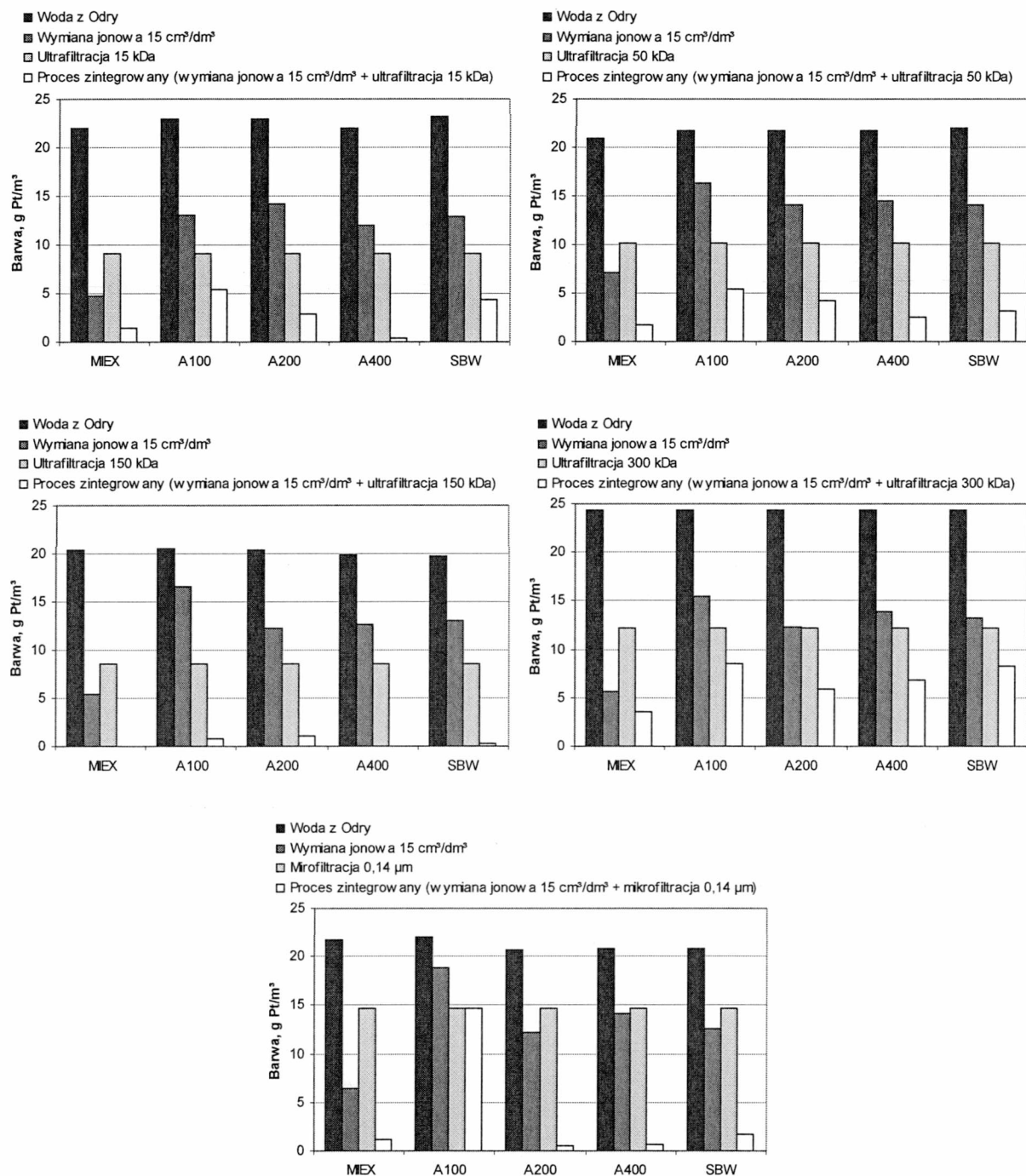
Wobec niewystarczającej skuteczności usuwania naturalnych substancji organicznych z wody w samodzielnych procesach wymiany jonowej z użyciem różnych żywic anionowymiennych lub filtracji na mikro- i ultrafiltracyjnych membranach ceramicznych oceniono przydatność procesu zintegrowanego łączącego wymianę jonową z filtracją na membranach.

Celem zastosowania tego typu procesu była zarówno poprawa końcowej jakości wody jak i ograniczenie intensywności blokowania membran.

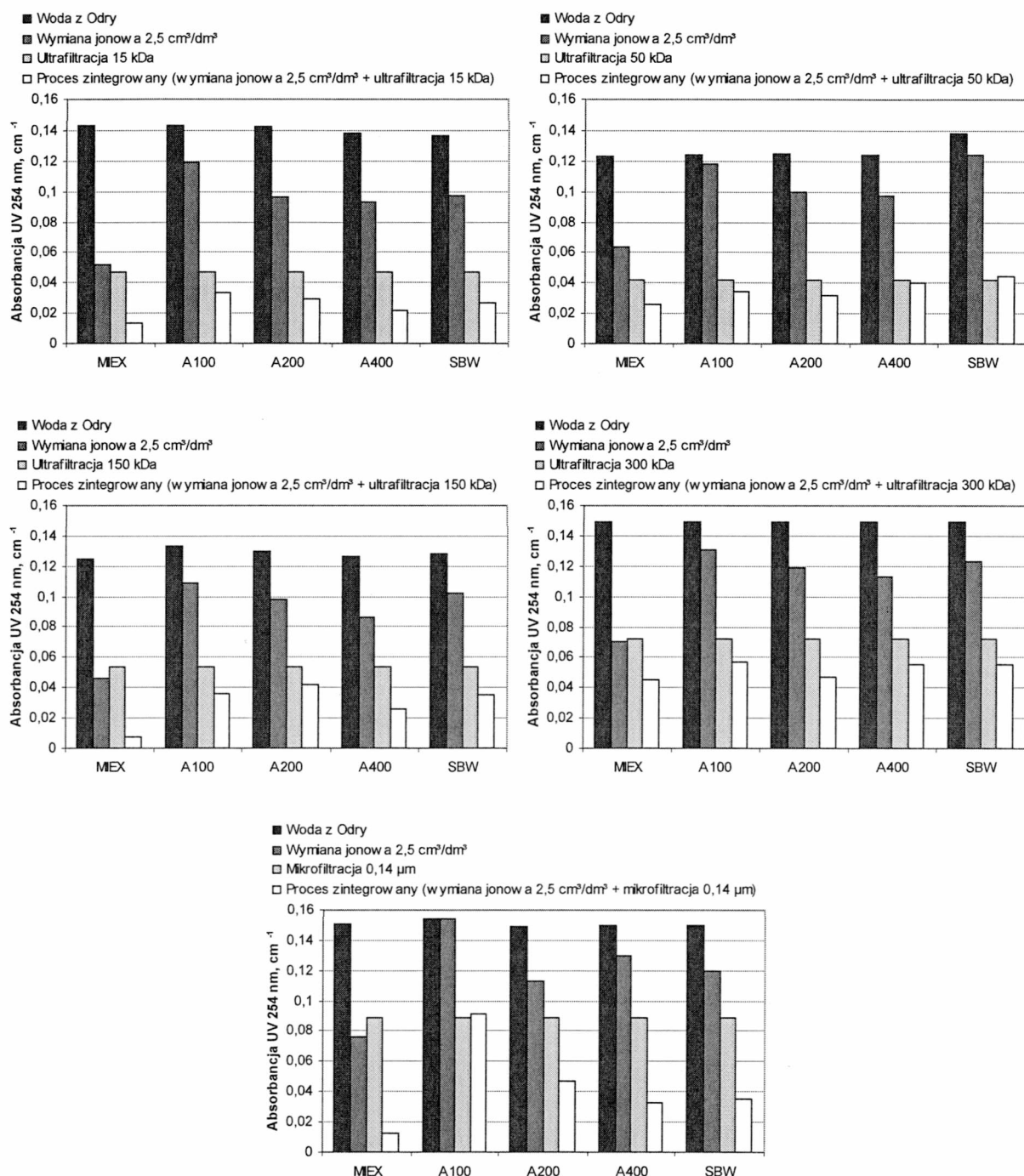
Na rysunkach 85 - 88 przedstawiono zmiany intensywności barwy i absorbancji wody z Odry podczas jej oczyszczania w samodzielnym procesie wymiany jonowej, filtracji membranowej oraz w procesie zintegrowanym wymiana jonowa / sedimentacja / filtracja membranowa. Analizie poddano uśrednione (dla całego analizowanego przedziału ciśnień transmembranowych) wartości intensywności barwy i absorbancji, gdyż wcześniej wykazano, że zmiana wielkości siły napędowej nie powodowała znaczącej zmiany skuteczności separacji.



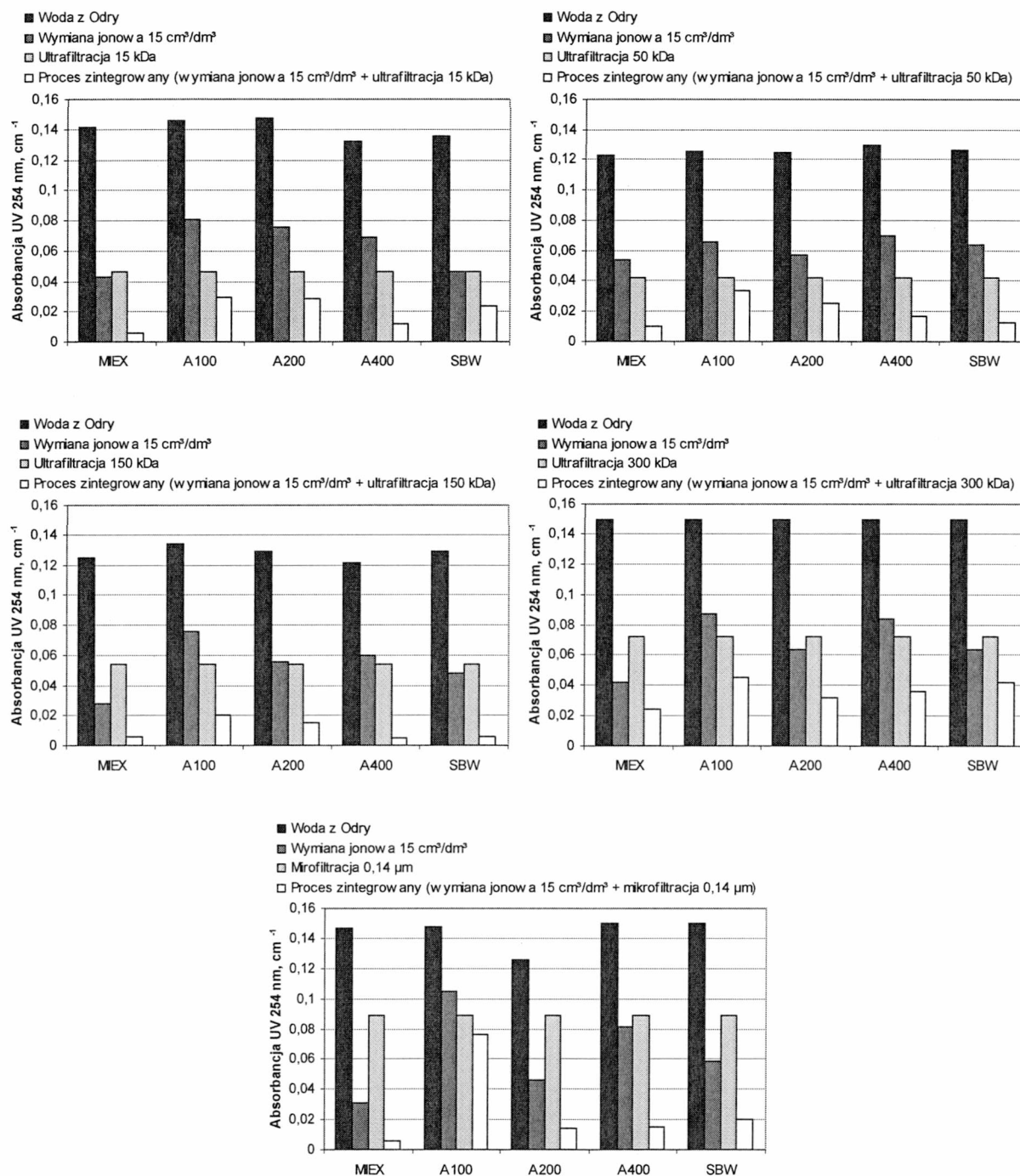
Rysunek 85. Zmiana intensywności barwy wody z Odry oczyszczanej w procesie wymiany jonowej, filtracji na membranach ceramicznych i w procesie zintegrowanym wymiana jonowa / sedimentacja / filtracja membranowa (dawka żywicy 2,5 cm³/dm³)



Rysunek 86. Zmiana intensywności barwy wody z Odry oczyszczanej w procesie wymiany jonowej, filtracji na membranach ceramicznych i w procesie zintegrowanym wymiana jonowa / osadnienie / filtracja membranowa (dawka żywicy 15 cm³/dm³)



Rysunek 87. Zmiana absorbancji UV 254 nm barwy wody z Odry oczyszczanej w procesie wymiany jonowej, filtracji na membranach ceramicznych i w procesie zintegrowanym wymiana jonowa / sedymentacja / filtracja membranowa (dawka żywicy 2,5 cm³/dm³)



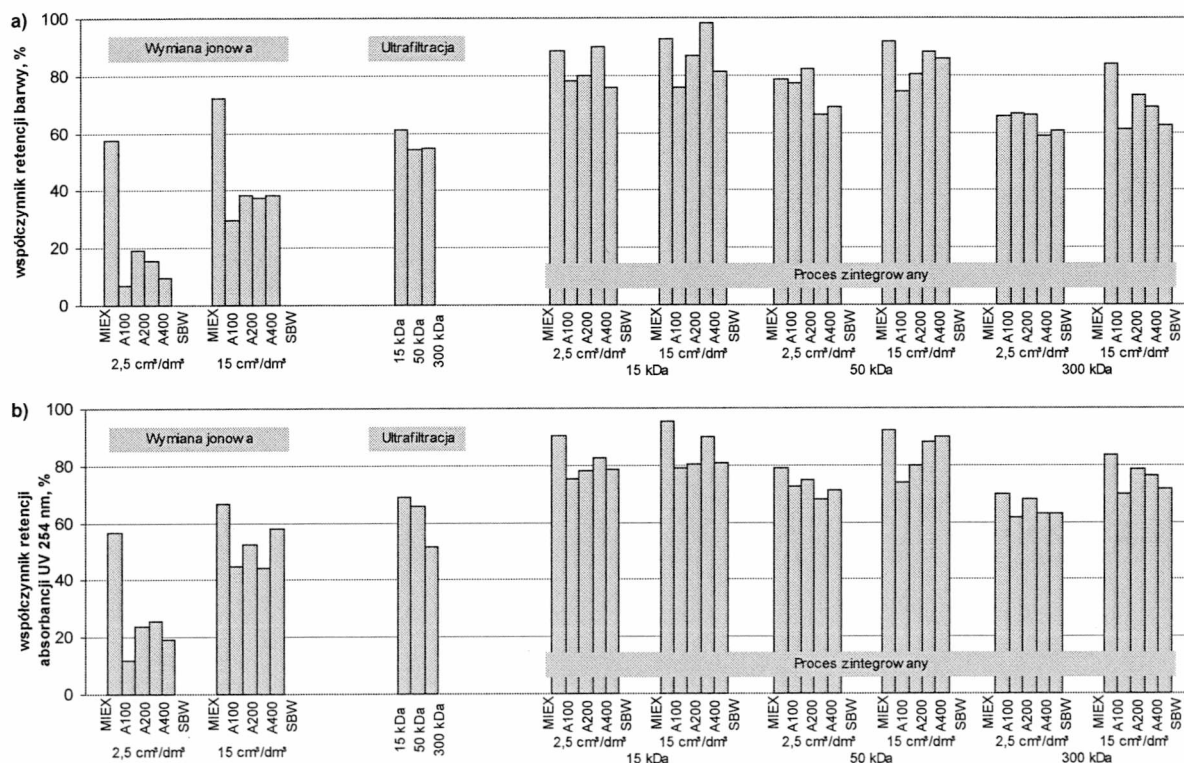
Rysunek 88. Zmiana absorbancji UV 254 nm wody z Odry oczyszczanej w procesie wymiany jonowej, filtracji na membranach ceramicznych i w procesie zintegrowanym wymiana jonowa / osadzenie / filtracja membranowa (dawka żywicy 15 cm³/dm³)

Jak pokazano na rysunkach 85 - 88 połączenie dwóch analizowanych procesów jednostkowych pozwoliło na znaczną poprawę jakości oczyszczanej wody. Efekt ten zaobserwowano dla wszystkich testowanych membran (zarówno mikro- jak i ultrafiltracyjnych) i stosowanych żywic anionowymiennych. O końcowej jakości wody decyduje połączenie właściwości separacyjnych membrany oraz skuteczności wymiany jonowej dla poszczegól-

nych żywic. Zatem mechanizm separacji w analizowanym procesie zintegrowanym jest połączeniem efektu wymiany jonowej na żywicach oraz mechanizmu sitowego na membranach.

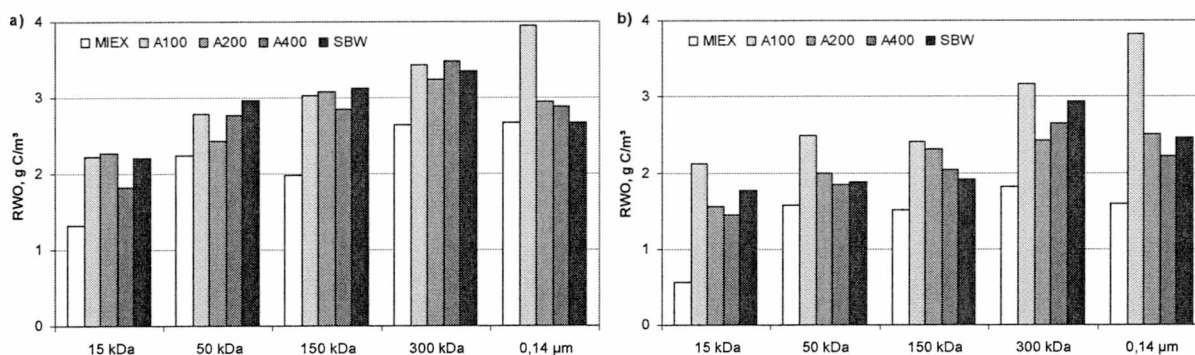
Stwierdzono, że skuteczność separacji w procesie zintegrowanym zależy od dawki żywicy dodawanej do wody przed procesem filtracji membranowej. Wzrost dawki żywicy jonowymiennej na etapie wstępnego oczyszczania wody z $2,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ do $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ skutkuje poprawą końcowej jakości wody uzdatnianej w procesie zintegrowanym (rysunki 85 - 88). O ile podczas samodzielnego procesu wymiany jonowej jednoznacznie można było wskazać na żywice charakteryzujące się lepszą skutecznością usuwania substancji organicznych z wody, to w przypadku procesu zintegrowanego ta tendencja jest trudna do zauważenia. Można jedynie zaobserwować, że dla wszystkich testowanych membran nieznacznie lepszą jakość wody uzyskano przy zastosowaniu do wstępnego oczyszczania wody żywicy MIEX[®]. Przykładowo, dla tej żywicy i membrany 150 kDa, w procesie zintegrowanym uzyskano barwę $0,5 \text{ g Pt/m}^3$ (przy dawce $2,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$) i $0,1 \text{ g Pt/m}^3$ (przy dawce $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$). Odpowiednio przy tych samych warunkach wartości absorbancji UV 254 nm wynosiły $0,008 \text{ cm}^{-1}$ i $0,005 \text{ cm}^{-1}$.

Również w procesie zintegrowanym nie bez znaczenia pozostaje wartość granicznej rozdzielczości membrany. Wraz ze wzrostem *cut-off* membran można było zaobserwować malejącą skuteczność separacji makrocząsteczek (rysunek 89). Wyjaśnieniem tego zjawiska jest fakt, iż przy większej wartości tego parametru do oczyszczanego roztworu przedostawały się większe cząstki zanieczyszczeń organicznych. Przykładowo, dla żywicy MIEX[®] i membrany o *cut-off* 50 kDa, w procesie zintegrowanym uzyskano współczynnik retencji barwy równy 91,6 % i absorbancji 92,1 % (przy dawce żywicy $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$). Natomiast dla membrany o *cut-off* 300 kDa przy tych samych warunkach w procesie zintegrowanym uzyskano 84,0 % zmniejszenie barwy i 83,5 % absorbancji.



Rysunek 89. Porównanie skuteczności obniżenia intensywności a) barwy i b) absorpcji 254 nm w procesach wymiany jonowej, ultrafiltracji i w procesie zintegrowanym wymiana jonowa / osadzenie / filtracja membranowa (woda z Odry)

Analizie poddano także zmiany stężenia rozpuszczonego węgla organicznego w próbach wody z Odry poddanej uzdatnianiu w rozważanym procesie zintegrowanym. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 90.

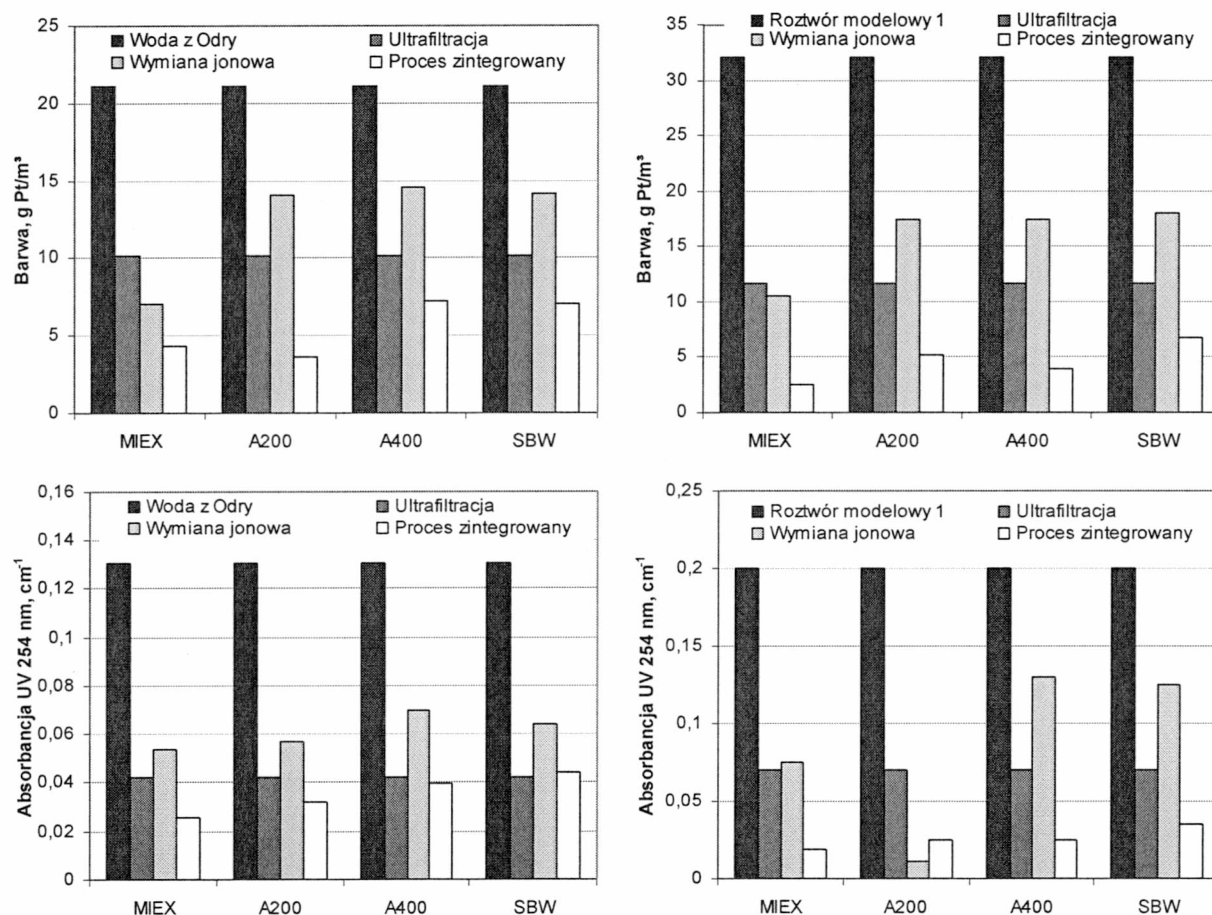


Rysunek 90. Wpływ typu membrany na zawartość RWO w próbach wody z Odry uzdatnianej w zintegrowanym procesie membranowym dla dawek żywicy a) 2,5 cm³/dm³ i b) 15 cm³/dm³ ($\Delta p = 0,2$ MPa)

Analogenicznie jak w przypadku wcześniej omówionych zmian intensywności barwy i absorpcji wody stwierdzono, że wzrost dawki żywicy jonowymiennej użytej na etapie wstępnego oczyszczania wody pozwala na zmniejszenie końcowego stężenia RWO. Zastosowanie dawki żywicy 15 cm³/dm³ pozwalało dla membran o *cut-off* 15, 50 i 150 kDa uzyskać wodę o stężeniu RWO ok. 2 g C/m³, a wartość ta uważana jest za zalecaną ze względu na

ilość powstających związków chloroorganicznych w wyniku końcowego chlorowania wody. Największy stopień zmniejszenia stężenia RWO uzyskano przy zastosowaniu do wstępnego oczyszczania makroporowatej żywicy MIEX® - stężenie RWO w wodzie po procesie zintegrowanym zawierało się w przedziale 1,3 - 2,7 g C/m³ przy dawce żywicy 2,5 cm³/dm³ (rysunek 90 a) i 0,6 – 1,6 g C/m³ przy dawce żywicy 15 cm³/dm³ (rysunek 90 b).

Celowym była także ocena wpływu składu roztworu poddawanego oczyszczaniu w procesie zintegrowanym na końcową jakość wody. W tym celu porównano efekt oczyszczania wody z Odry oraz roztworu modelowego 1 o porównywalnej zawartości substancji organicznych (rysunek 91).

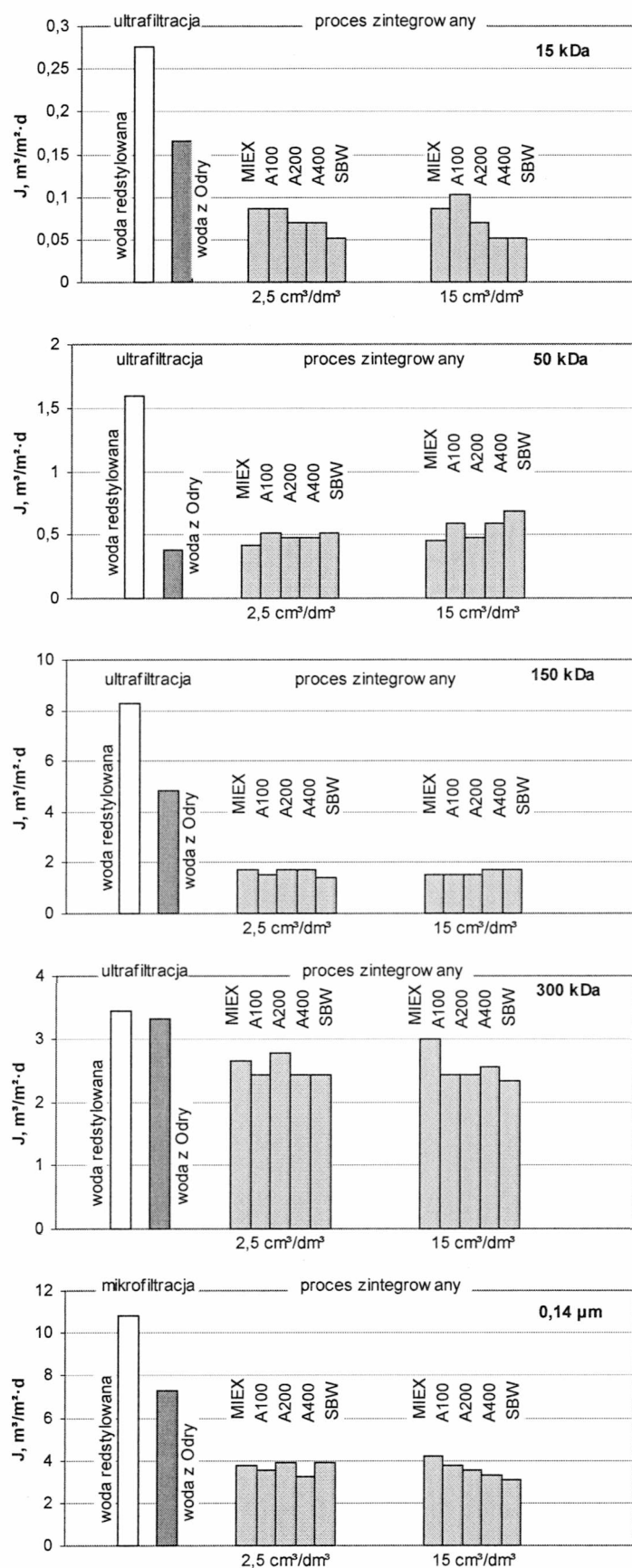


Rysunek 91. Porównanie skuteczności oczyszczania w procesie zintegrowanym wody z Odry oraz roztworu modelowego 1 (dawka żywicy 2,5 cm³/dm³, membrana o *cut-off* 50 kDa)

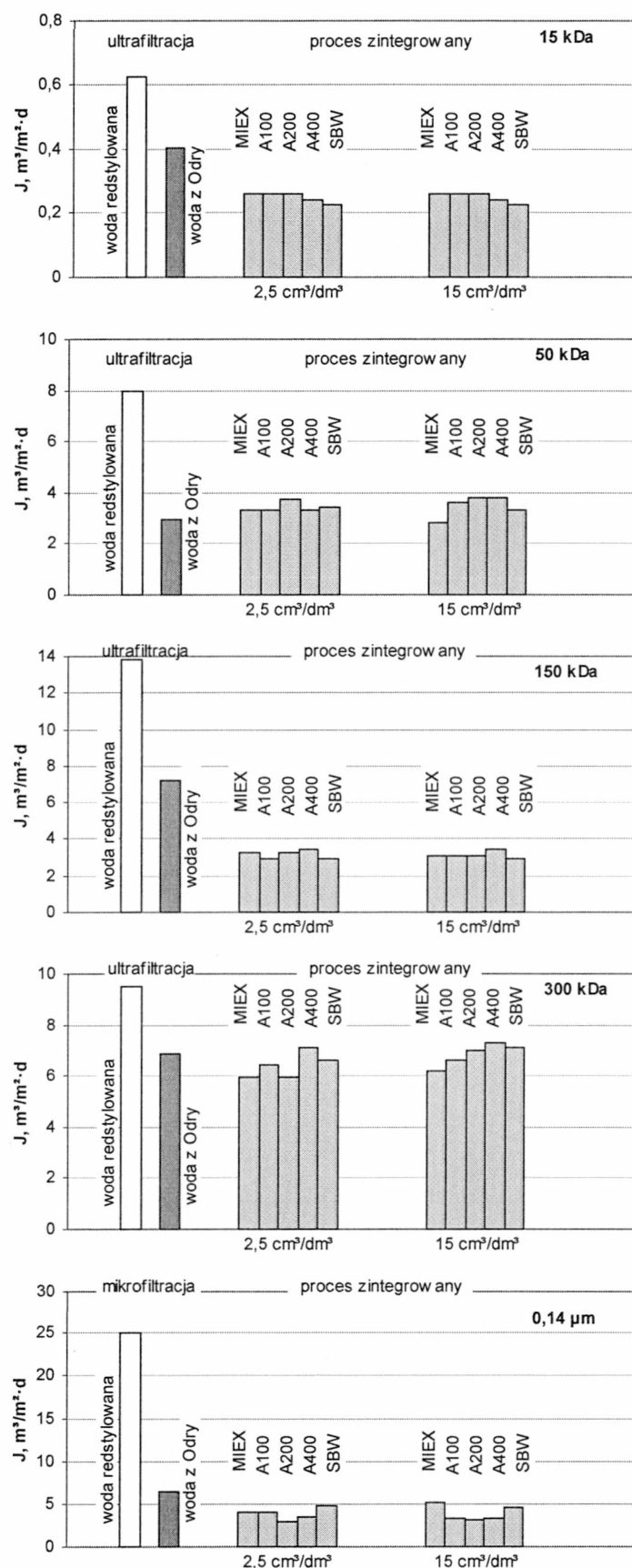
Analizując zmiany intensywności barwy oraz absorbancji UV 254 nm dla wody z Odry oraz roztworu modelowego 1 można stwierdzić, że o ile w przypadku stosowania samodzielnych procesów filtracji membranowej lub wymiany jonowej efekt oczyszczania był lepszy dla roztworu modelowego niż dla wody z Odry, to w przypadku procesu zintegrowanego różnice te nie były już tak znaczące. Można zatem stwierdzić, że poprzez połączenie dwóch analizowanych procesów, tj. wymiany jonowej oraz filtracji membranowej, można

zniwelować wpływ zawartości innych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych na skuteczność oczyszczania wody.

Łączenie technik separacji membranowej z innymi procesami jednostkowymi ma na celu, poza podniesieniem skuteczności separacji, także ograniczenie intensywności blokowania membran przez substancje znajdujące się w oczyszczanym roztworze. Jak wykazano we wcześniejszych rozdziałach, intensywność tego zjawiska w przypadku filtracji roztworów modelowych oraz wody z Odry na membranach ceramicznych jest bardzo znacząca. Dlatego też analizie poddano zmiany wielkości strumienia permeatu podczas filtracji roztworów wstępnie oczyszczonych metodą wymiany jonowej. Omówione wcześniej wyniki analiz pokazują, że wymiana jonowa pozwoliła na wyeliminowanie z wody znacznej ilości substancji organicznych, które wg powszechnej wiedzy są odpowiedzialne za spadek przepuszczalności membran. Zmiany wydajności membran podczas filtracji oraz procesu zintegrowanego przedstawiono na rysunkach 92 - 93.



Rysunek 92. Wpływ uzdatniania wody w procesie zintegrowanym wymiana jonowa / sedymantacja / filtracja membranowa na zmiany strumienia permeatu przy ciśnieniu transmembranowym 0,2 MPa (woda z Odry)



Rysunek 93. Wpływ uzdatniania wody w procesie zintegrowanym wymiana jonowa / sedimentacja / filtracja membranowa na zmiany strumienia permeatu przy ciśnieniu transmembranowym 0,5 MPa (woda z Odry)

Z wyników badań wynika, że zastosowanie wstępnego oczyszczania wody z użyciem żywic jonowymiennych nie spowodowało polepszenia wydajności hydraulicznej membran. Jedynie w przypadku membrany 50 kDa zastosowanie procesu wymiany jonowej przed procesem ultrafiltracji poprawiło nieznacznie wydajność hydrauliczną testowanej membrany. Przykładowo dla ciśnienia 0,2 MPa średnia wartość strumienia permeatu dla procesu zintegrowanego jest równa $0,52 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$, zaś dla samodzielnej filtracji wartość ta wynosi odpowiednio $0,38 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$. Podobny efekt stwierdzono podczas filtracji przy ciśnieniu 0,5 MPa, gdzie średnia wartość strumienia permeatu wynosiła $3,44 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ i $2,94 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$, odpowiednio dla procesu zintegrowanego i dla procesu samodzielnej filtracji membranowej.

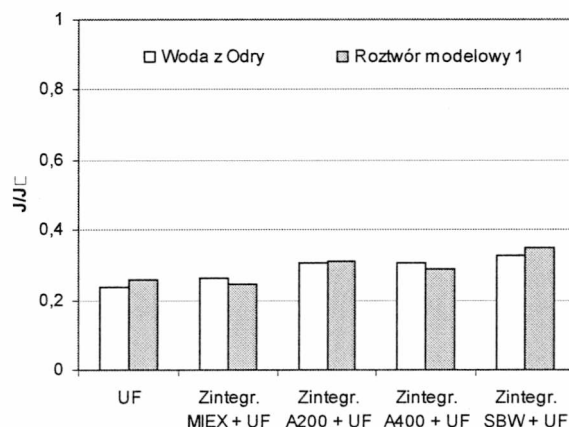
Pogorszenie właściwości transportowych zaobserwowano w przypadku membran o granicznej rozdzielczości 15, 150, 300 i $0,14 \mu\text{m}$. Przykładowo, dla membrany o *cut-off* 15 kDa przy ciśnieniu 0,2 MPa wartości strumienia permeatu wynoszą około $0,17 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ dla procesu ultrafiltracji i około $0,07 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ dla procesu zintegrowanego, natomiast przy ciśnieniu 0,5 MPa wynosiły odpowiednio około $0,40 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ i $0,25 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$.

Wyniki badań wskazują również, że rodzaj i dawka żywicy wykorzystanej do procesu zintegrowanego nie miały istotnego znaczenia dla wielkości strumienia permeatu. Można zatem przypuszczać, że w wymianie jonowej usuwane są z wody te frakcje substancji organicznych, których obecność nie ma istotnego wpływu na intensywność blokowania membran. Przeprowadzona w rozdziale 5.2.1 analiza zmian wartości wskaźnika SUVA podczas oczyszczania wody w procesie wymiany jonowej wskazała, że z wody usuwane były przede wszystkim frakcje hydrofobowe zaś w roztworze poddawany filtracji membranowej nadal pozostały hydrofilowe frakcje NOM. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi [193, 194, 195, 196], za nieodwracalne blokowanie membran odpowiedzialna jest właśnie hydrofilowa frakcja naturalnych substancji organicznych.

Stwierdzone pogorszenie wydajności hydraulicznej membran podczas oczyszczania wody poddanej wstępnemu uzdatnianiu z wykorzystaniem żywic może także wskazywać, że obecność drobnych frakcji wymienniczy, które pozostały w wodzie po etapie sedymentacji, zwiększa intensywność blokowania membran. Uzyskany efekt jest zgodny z doniesieniami literaturowymi, w których można znaleźć informacje mówiące zarówno o poprawie wydajności hydraulicznej membran w wyniku wstępnego oczyszczania wody z wykorzystaniem żywic jonowymiennych [169] jak i o negatywnym wpływie tej metody na wydajność membran [163].

Jak pokazano na rysunku 94, właściwości roztworu oczyszczanego też nie mają znaczącego wpływu na intensywność blokowania membran. Porównując wartość J/J_0 dla mem-

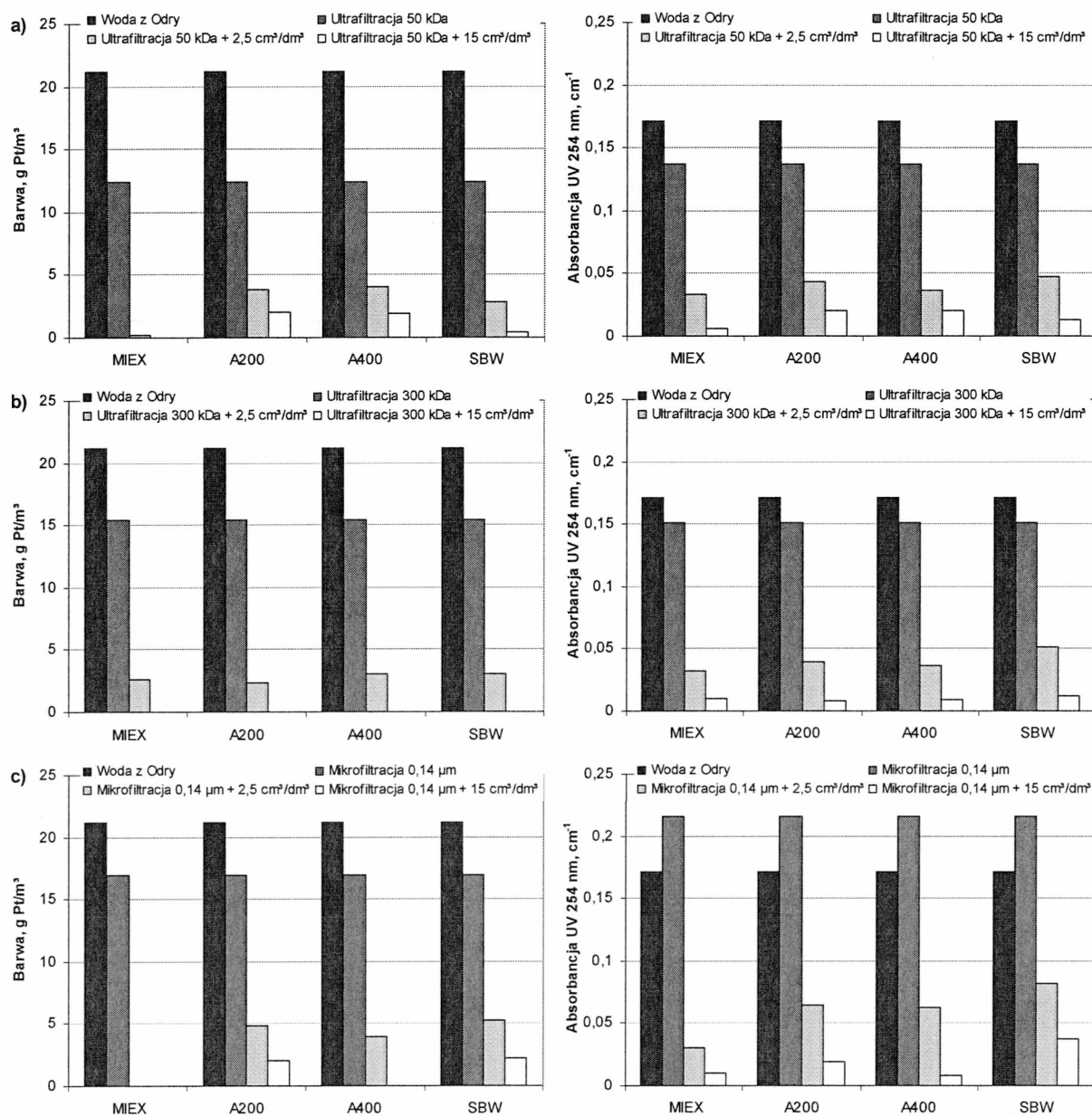
brany 50 kDa przy oczyszczaniu wody rzecznej oraz roztworu modelowego 1 stwierdzono bardzo porównywalne wielkości względnej przepuszczalności. Nie stwierdzono zatem wpływu innych zanieczyszczeń organicznych lub nieorganicznych na podatność blokowania membran podczas realizacji analizowanego procesu zintegrowanego.



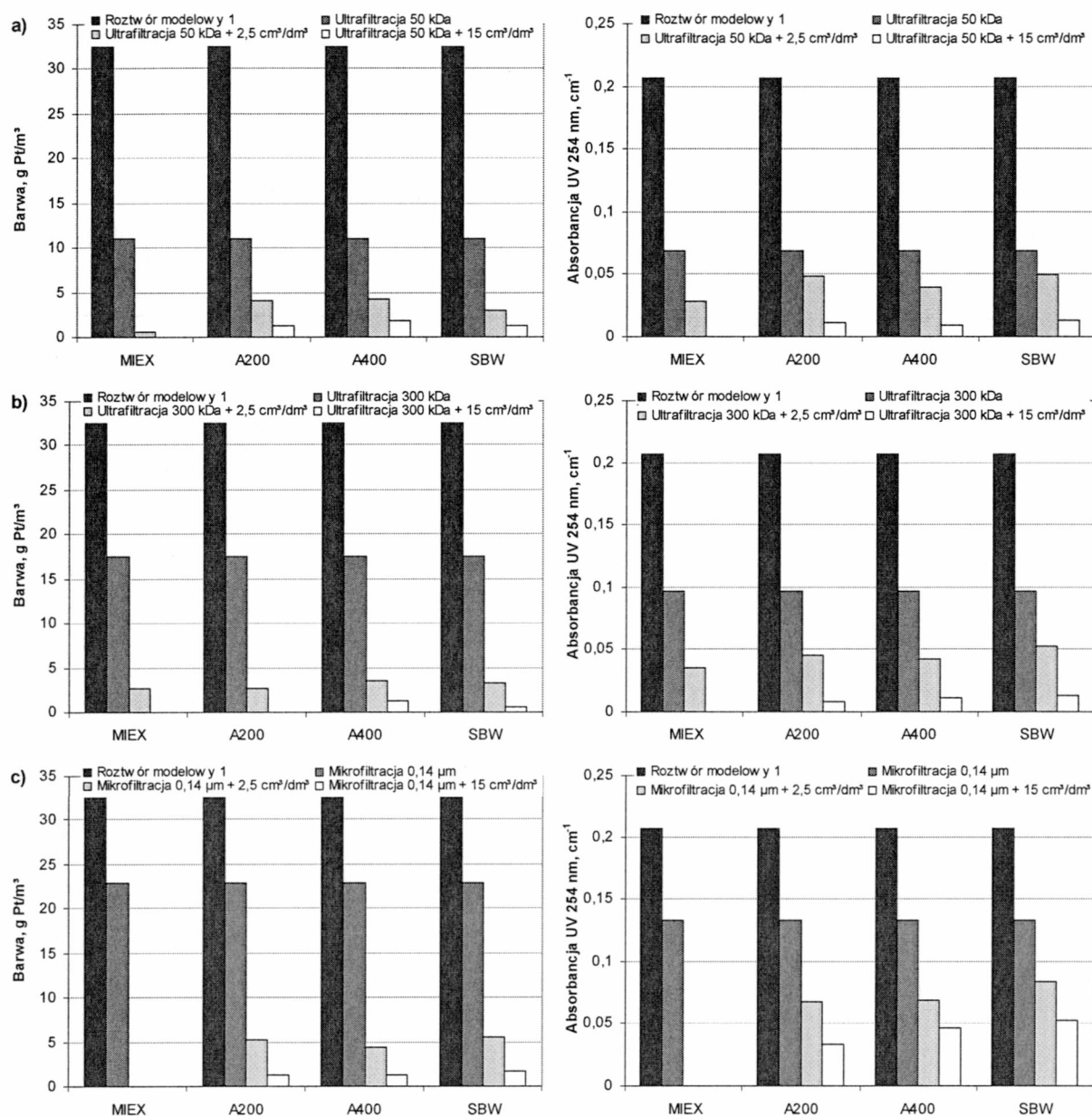
Rysunek 94. Wpływ właściwości roztworu na względną przepuszczalność membran przy ciśnieniu transmembranowym 0,2 MPa (membrana 50 kDa, dawka żywicy 2,5 cm³/dm³)

5.3.2. Skuteczność oczyszczania wody w układzie hybrydowym wymiana jonowa / filtracja membranowa

Skoro zastosowanie układu zintegrowanego wymiana jonowa / sedymentacja / filtracja na membranach ceramicznych, pozwala na wzrost skuteczności usuwania z wody naturalnych substancji organicznych (w porównaniu do efektu osiąganego przy zastosowaniu samodzielnej filtracji membranowej lub wymiany jonowej), ale nie przyczynia się do zmniejszenia intensywności blokowania membran, w kolejnych seriach badawczych postanowiono sprawdzić, czy zastosowanie procesu hybrydowego wymiana jonowa / filtracja membranowa pozwoli na osiągnięcie obu celów stawianych procesom zintegrowanym, tj.: wzrost wydajności hydraulicznej membran oraz poprawę skuteczności separacji zanieczyszczeń. Efekty oczyszczania wody z Odry i roztworu modelowego 1 przy zastosowaniu takiego procesu przedstawiono na rysunkach 95 i 96.



Rysunek 95. Wpływ rodzaju i dawki żywicy na zmianę intensywności barwy i absorbancji UV 254 nm wody z Odry oczyszczanej w procesie samodzielnej filtracji na membranach ceramicznych oraz w procesie hybrydowym wymiana jonowa / filtracja membranowa dla membran o wartości granicznej rozdzielczości a) 50 kDa, b) 300 kDa, c) 0,14 µm ($\Delta p = 0,09$ MPa)



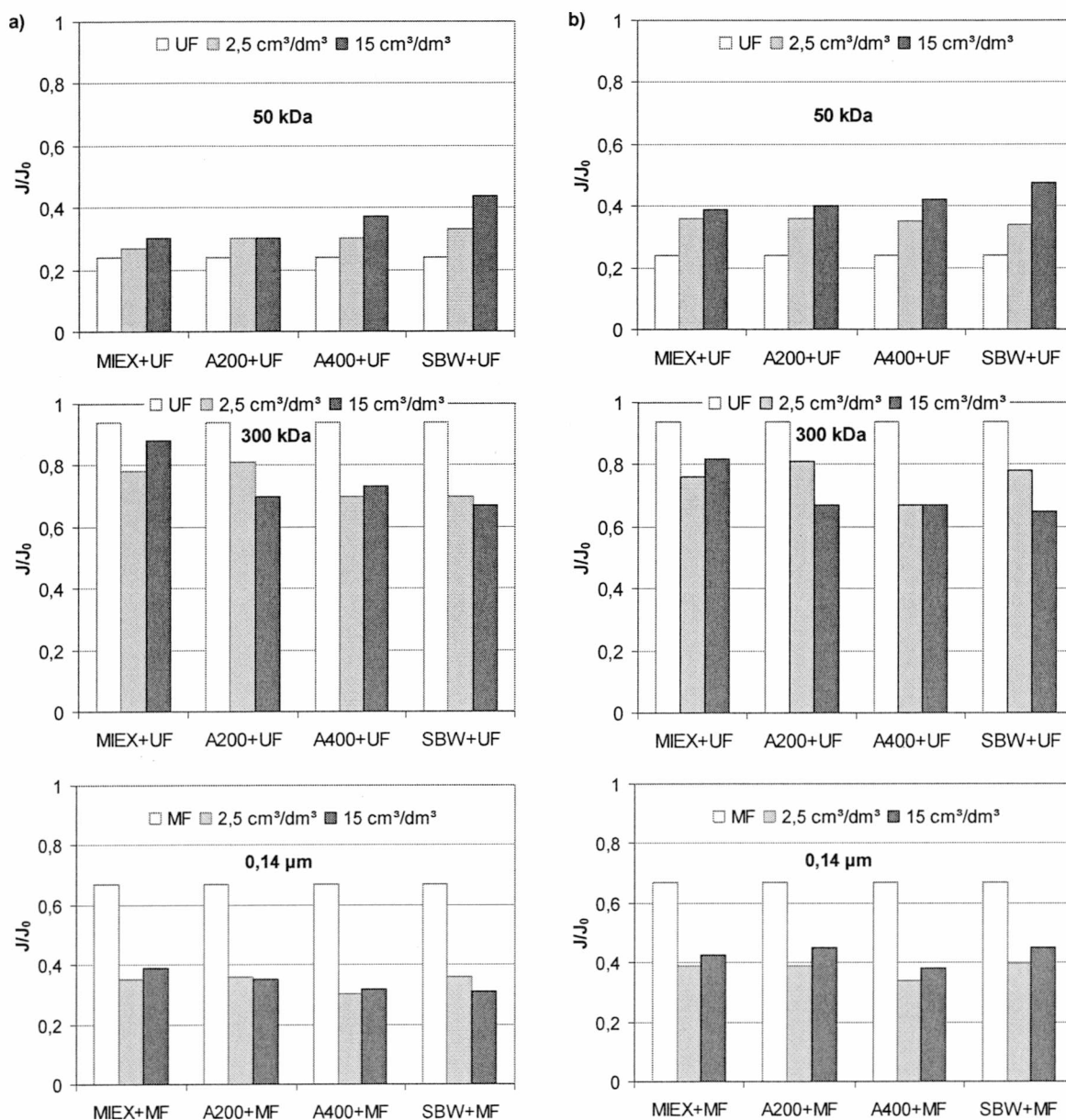
Rysunek 96. Wpływ rodzaju i dawki żywyca na zmianę intensywności barwy i absorpcji UV 254 nm roztworu modelowego 1 oczyszczanego w procesie samodzielnej filtracji na membranach ceramicznych oraz w procesie hybrydowym wymiana jonowa / filtracja membranowa dla membran o wartości granicznej rozdzielczości a) 50 kDa, b) 300 kDa, c) 0,14 µm ($\Delta p = 0,09$ MPa)

Analizując skuteczność usuwania z wody naturalnych substancji organicznych (rysunek 95 i 96) można stwierdzić, że zastosowanie układu hybrydowego wymiana jonowa / filtracja na membranach ceramicznych pozwala na znaczny wzrost efektywności oczyszczania wody w porównaniu do efektów uzyskiwanych dla samodzielnej filtracji membranowej. Jest to widoczne zwłaszcza dla membrany ultrafiltracyjnej o *cut-off* 300 kDa oraz dla membrany mikrofiltracyjnej. Można zaobserwować znaczącą poprawę skuteczności usuwania NOM nawet dla najmniejszej dawki żywyca ($2,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$). Przykładowo, w samodzielnym procesie filtracji membranowej, intensywność barwy wody z Odry wynosiła przy zastosowaniu mem-

bran o *cut-off* 50 kDa, 300 kDa i 0,14 μm odpowiednio 12,4, 15,4, 17,0 g Pt/m³. Gdy zastosowano proces hybrydowy z dawką żywicy 2,5 cm³/dm³, intensywność barwy zmalała, w zależności od rodzaju żywicy, w zakresie 0,2 - 5,3 g Pt/m³. Dla wszystkich badanych typów membran i żywic, wzrost dawki żywicy skutkował polepszeniem efektywności usuwania NOM. Przy dawce żywicy wynoszącej 15 cm³/dm³ uzyskano obniżenie intensywności barwy wody z Odry i roztworu modelowego 1 do wartości znacznie poniżej 5 g Pt/m³. Podobne tendencje zaobserwowano również dla wartości absorbancji UV 254 nm. Przy zastosowaniu najwyższej dawki żywicy, wartość absorbancji została obniżona do wartości z zakresu 0,006 – 0,038 cm⁻¹ (w zależności od rodzaju żywicy). Cyrkulująca przy powierzchni membrany żywica jonowymienna pozwala na zmniejszenie grubości warstwy polaryzacyjnej, co przekłada się na poprawę jakości permeatu. Dodatkowo, prowadzenie procesu w warunkach ciągłej cyrkulacji wody wraz z żywicą zwiększa szybkość wymiany.

Analizując wpływ typu żywicy na wydajność procesu hybrydowego można stwierdzić, że najlepszy efekt oczyszczania wody osiągnięto stosując żywicę MIEX[®]. Dla wszystkich testowanych membran użycie tej żywicy pozwalało na prawie całkowite usunięcie związków organicznych z wody. Droбноziarnista struktura żywicy MIEX[®] pozwala na szybszą dyfuzję makrocząsteczek organicznych w kierunku miejsc aktywnych, co zwiększa skuteczność oczyszczania wody.

Analizie poddano także zmiany względnej przepuszczalności membran w procesie hybrydowym wymiana jonowa / filtracja. Porównanie wartości względnej przepuszczalności membran dla zintegrowanego procesu wymiana jonowa / sedymentacja / filtracja membranova oraz dla procesu hybrydowego przedstawiono na rysunku 97.



Rysunek 97. Wpływ sposobu realizacji zintegrowanego procesu oczyszczania wody z Odry na względną przepuszczalność membran: a) proces zintegrowany wymiana jonowa / sedymentacja / filtracja membranowa; b) proces hybrydowy wymiana jonowa / filtracja membranowa ($\Delta p = 0,12$ MPa)

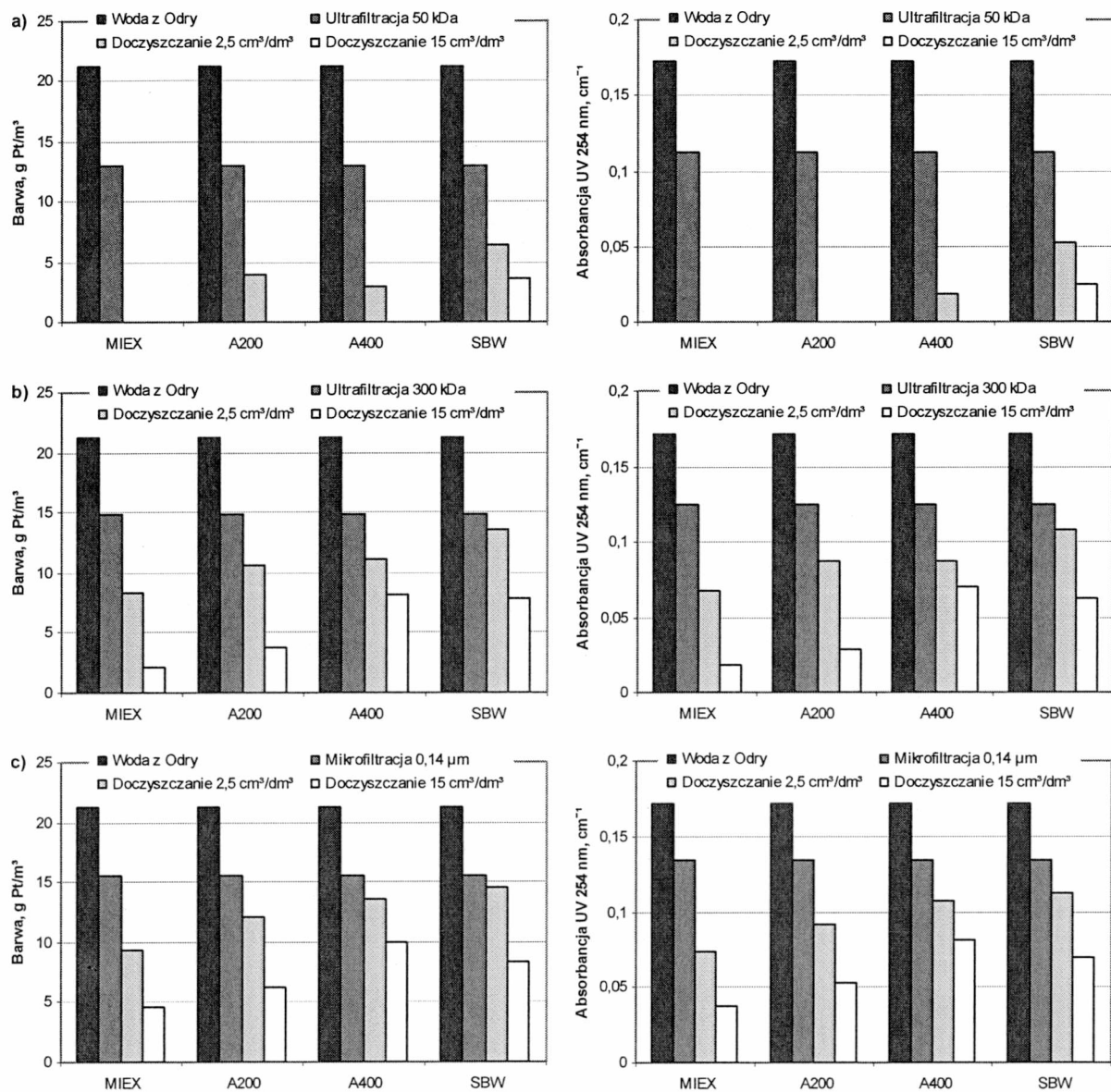
Porównanie wartości wskaźnika J/J_0 uzyskanych podczas oczyszczania wody w układzie wymian jonowa / sedymentacja / filtracja membranowa z wyznaczonymi dla układu hybrydowego wymiana jonowa / filtracja membranowa pozwala zauważyć, że w obydwu wariantach oczyszczania wody na membranie 50 kDa uzyskuje się efekt zmniejszenia intensywności blokowania membran. Równocześnie w przypadku zastosowania membran 300 kDa i 0,14 μm , niezależnie od sposobu oczyszczania wody, stwierdzano wzrost intensywności ich blokowania, aczkolwiek *fouling* był silniejszy gdy stosowano układ zintegrowany. Analiza uzyskanych wyników pozwala przypuszczać, że w przypadku bardziej zwartej membrany ultrafiltracyjnej (50 kDa), zastosowanie wymiany jonowej pozwala usunąć z roztworu związ-

ki, które przy braku wstępnego oczyszczania osadzają się na powierzchni membrany i ją blokują. Wymian jonową zastosowaną jako wspomaganie filtracji na membranach 300 kDa i 0,14 μm nie powoduje poprawy właściwości transportowych membran, gdyż pozostałe w wodzie frakcje wnikać w pory membrany dalej przyczyniają się do ich blokowania. Przewodzenie oczyszczania wody w układzie hybrydowym, we wszystkich analizowanych przypadkach zmniejsza intensywność blokowania membran, gdyż żywica działa jako „materiał ścierny” usuwający osadzające się na membranie zanieczyszczenia. Wzrost ilości żywicy cyrkulującej wraz z wodą skutkuje pewnym zwiększeniem wartości wskaźnika J/J_0 .

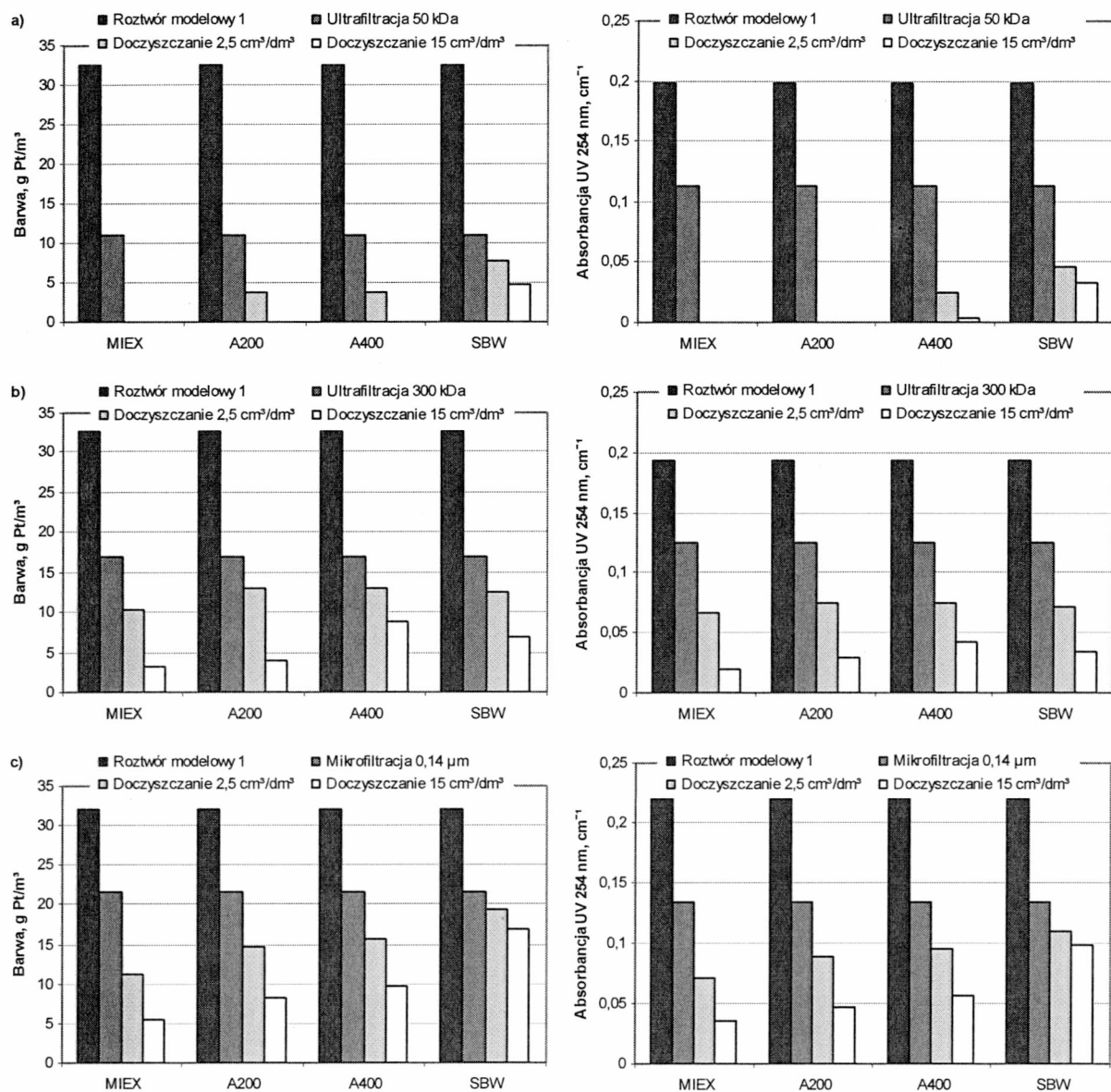
Oczyszczanie wody w procesie hybrydowym łączącym wymianę jonową z filtracją membranową eliminuje również niebezpieczeństwo wtórnego zanieczyszczenia wody przez drobne frakcje ścierającej się żywicy jonowymiennej, gdyż dzięki wystarczająco małym porom membran nie przechodzą one do permeatu. Dodatkowymi korzyściami wynikającymi z zastosowania proponowanego procesu hybrydowego mogą być: zmniejszenie kosztów inwestycyjnych, ograniczenie strat żywic oraz lepsze wykorzystanie pojemności jonowymiennej żywic.

5.3.3. Doczyszczanie wody po filtracji membranowej z wykorzystaniem żywic jonowymiennych

Coraz wyższe wymagania stawiane wodzie przeznaczonej do spożycia powodują, że ciągle trwają prace nad opracowaniem takich technologii oczyszczania wody aby ich produkt charakteryzował się jak najwyższą jakością. Jak pokazano w rozdziale 5.1.2 zastosowanie separacji na membranach ultra- lub mikrofiltracyjnych nie zawsze pozwala na uzyskanie wody o wystarczającej jakości pod względem zawartości naturalnych substancji organicznych, stąd też może zaistnieć konieczność doczyszczania permeatu. Spośród wielu procesów, które mogą do tego celu być użyte na uwagę zasługuje proces wymiany jonowej na żywicach anionowymiennych. Stąd w kolejnych seriach badawczych dokonano oceny jakości wody uzyskanej w wyniku doczyszczania permeatu po membranach ceramicznych stosując wymianę jonową. Zmiany jakości wody (intensywności barwy i absorbancji UV) podczas doczyszczania wody z Odry oraz roztworu modelowego 1 przedstawiono na rysunkach 98 i 99.



Rysunek 98. Zmiany jakości wody z Odry podczas doczyszczania z wykorzystaniem wymiany jonowej dla membran ceramicznych o granicznej rozdzielczości: a) 50 kDa, b) 300 kDa, c) 0,14 μm



Rysunek 99. Zmiany jakości roztworu modelowego 1 podczas doczyszczania z wykorzystaniem wymiany jonowej dla membran ceramicznych o granicznej rozdzielczości: a) 50 kDa, b) 300 kDa, c) 0,14 µm

Przedstawione na rysunkach 98 i 99 porównanie zmian jakości wody podczas jej doczyszczania wykazało, iż zastosowanie procesu wymiany jonowej po procesie filtracji membranowej znacznie zwiększa skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych, w stosunku do efektów zaobserwowanych dla pojedynczych procesów jednostkowych. Stwierdzono, że końcowa jakość permeatu zależy od dawki i rodzaju zastosowanej żywicy oraz od wartości granicznej rozdzielczości membrany po której to badany roztwór poddawano doczyszczaniu w procesie wymiany jonowej. Spośród analizowanych membran ceramicznych, najlepszy efekt usuwania NOM stwierdzono w przypadku wstępnego oczyszczania wody na membranie o *cut-off* 50 kDa. Doczyszczanie permeatu po tej membranie przy użyciu

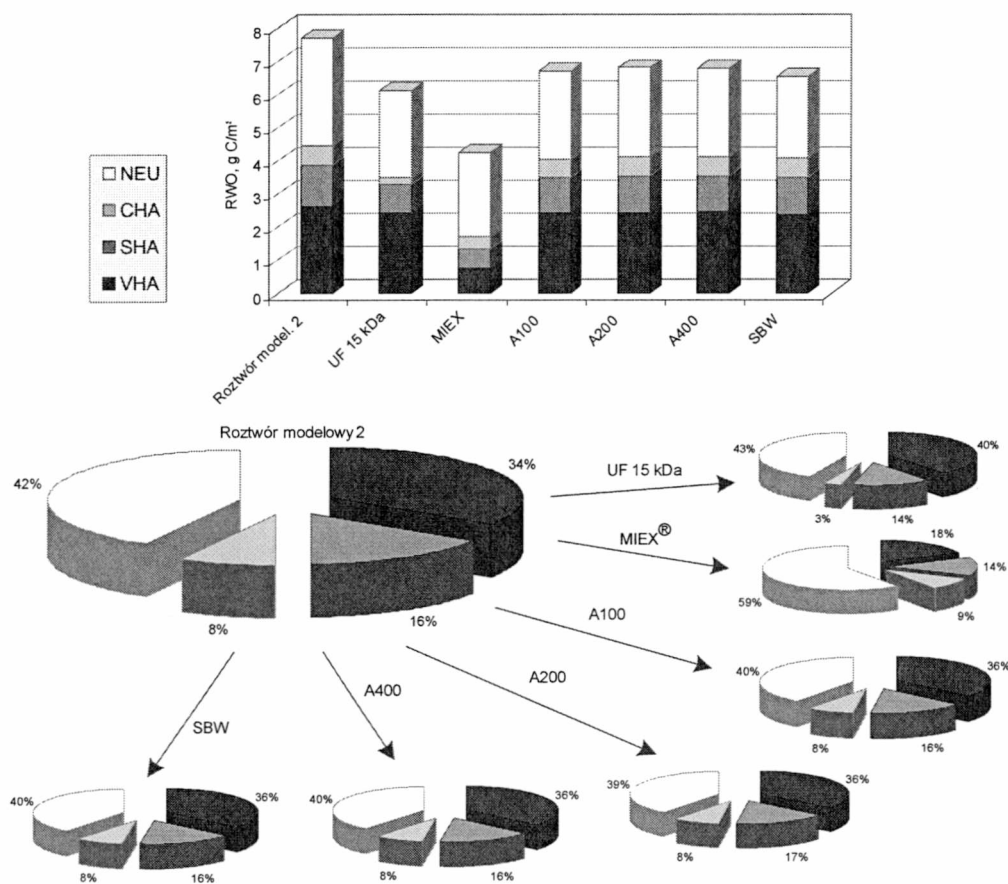
żywicy MIEX[®] lub A400 pozwoliło na całkowite usunięcie z wody z Odry i roztworu modelowego 1 barwnych substancji organicznych. Nieznacznie gorsze efekty stwierdzono w przypadku żywicy A200 lub SBW. Wraz ze zwiększeniem wartości *cut-off* membrany (300 kDa i 0,14 μm) obserwowano większą ilość substancji organicznych w badanym roztworze, aczkolwiek ich ilość (wyrażana jako intensywność barwy) była znacznie poniżej wartości uznawanych za dopuszczalne dla wody do picia. Zaobserwowano także, że zwiększenie dawki żywicy dodawanej do oczyszczanej wody po procesie filtracji membranowej z 2,5 cm^3/dm^3 do 15 cm^3/dm^3 , powodowało zwiększenie całkowitej skuteczności oczyszczania wody. Najwyższa dawka żywicy (15 cm^3/dm^3) pozwoliła osiągnąć najlepsze rezultaty usuwania związków organicznych. Przykładowo, dla roztworu modelowego 1, zastosowanie żywicy MIEX[®] w ilości 2,5 cm^3/dm^3 pozwoliło uzyskać 100 % obniżenie barwy i absorbancji dla membrany o *cut-off* 50 kDa, 68,4 % obniżenie barwy i 65,8 % obniżenie absorbancji dla membrany o *cut-off* 300 kDa oraz 65,4 % i 67,7 % obniżenie barwy i absorbancji dla membrany o *cut-off* 0,14 μm . Wzrost dawki żywicy MIEX[®] do 15 cm^3/dm^3 skutkował wzrostem wartości R_B do 90,5 % i R_{Abs} do 89,6 % dla membrany o *cut-off* 300 kDa oraz R_B do 83,3 % i R_{Abs} do 83,6 % dla membrany mikrofiltracyjnej 0,14 μm . Widać zatem, że zastosowanie bardziej zwartych membran, na etapie wstępnego oczyszczania wody, pozwala na usunięcie frakcji NOM o większych masach cząsteczkowych, które są słabiej eliminowane na żywicach jonowymiennych.

Zastosowanie analizowanego wariantu oczyszczania wody, tj. doczyszczanie wody po jej wstępnym uzdatnianiu na membranach ceramicznych, pozwala na uzyskanie produktu o bardzo wysokiej jakości – najmniejszej zawartości związków organicznych – porównywalnej do uzyskanej w wariantcie hybrydowym. Jednakże, jak wykazano w rozdziale 5.2.2, zastosowanie takiego wariantu procesu zintegrowanego może powodować wtórne zanieczyszczenie wody przez ścierające się frakcje żywicy jonowymiennych, co wskazuje na konieczność zastosowania po procesie wymiany jonowej dodatkowej filtracji, np. na filtrach świecowych.

5.4. Charakterystyka substancji organicznych usuwanych w poszczególnych procesach oczyszczania wody

Naturalne substancje organiczne obecne w wodach są mieszaniną substancji o różnych właściwościach. W tej mieszaninie występują zarówno związki hydrofilowe jak i hydrofobowe obdarzone lub pozbawione ładunku. Ze względu na różne właściwości poszczególnych frakcji NOM ich eliminacja w poszczególnych procesach oczyszczania wody jest różna. Stąd też przeanalizowano skuteczność usuwania 4 zasadniczych frakcji NOM:

VHA, SHA, CHA i NEU. Szczegółową charakterystykę poszczególnych frakcji przedstawiono w rozdziale 4.6.2. Analizie frakcyjnej poddano roztwór modelowy 2, permeat po membranie o *cut-off* 15 kDa, oraz próby wody po wymianie jonowej realizowanej dawką 2,5 cm³/dm³. Uzyskane wyniki udziału poszczególnych frakcji NOM przedstawiono na rysunku 100.



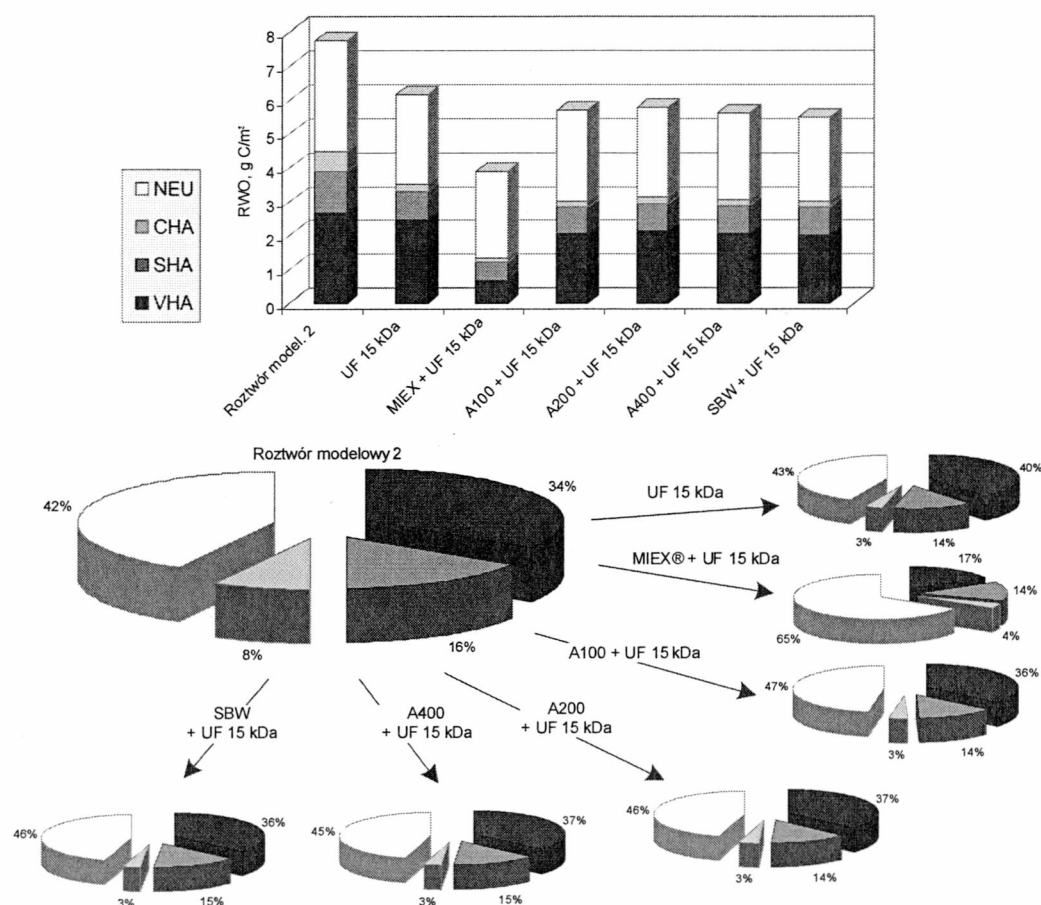
Rysunek 100. Zawartość poszczególnych frakcji naturalnych substancji organicznych w roztworze oczyszczanym na membranie 15 kDa oraz w procesie wymiany jonowej (dawka żywicy 2,5 cm³/dm³)

Analizując wyniki analiz przedstawione na rysunku 100 można stwierdzić, że w roztworze modelowym frakcje VHA i SHA, charakteryzujące zawartość kwasów huminowych i fulwowych, stanowią ok. 50 % całkowitej zawartości naturalnych substancji organicznych. Udział frakcji CHA wynosi ok. 8 %, zaś frakcja NEU, w skład której wchodzi małowcząsteczkowe substancje hydrofilowe, obojętne elektrycznie, stanowi 42 %. W wyniku filtracji na membranie o *cut-off* 15 kDa o ok. 70 % maleje zawartość frakcji CHA, podczas gdy zawartość pozostałych frakcji NOM maleje średnio o 10 %. Można także zauważyć, że proces wymiany jonowej z użyciem żywicy MIEX[®] pozwala na preferencyjne usuwanie substancji z frakcji VHA, SHA i CHA, podczas gdy zawartość frakcji neutralnej nie ulega prawie zmianie. W przypadku użycia żywic A100, A200, A400 i SBW stwierdzono, że zawartość poszczególnych frakcji NOM uległa obniżeniu o 10 - 15 %. Można zatem stwierdzić, że wymia-

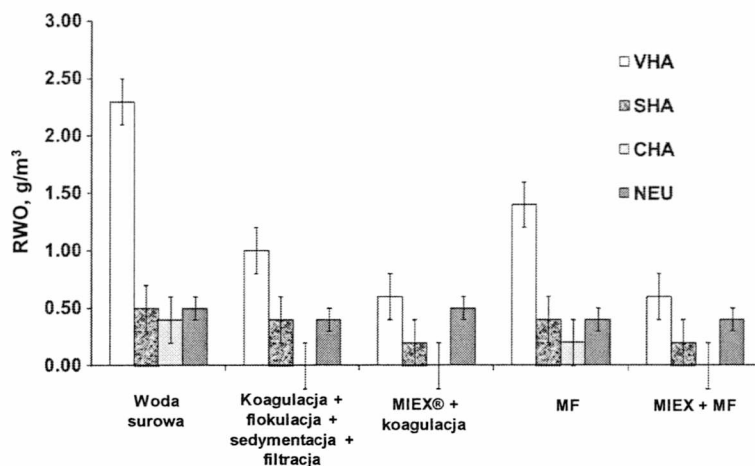
na jonowa na żywicach anionowymiennych oraz filtracja membranowa powoduje przede wszystkim usunięcie z wody frakcji hydrofobowych o większych masach cząsteczkowych. Procesy te nie są efektywne w przypadku eliminacji hydrofilowych frakcji NOM.

Uzyskane wyniki analizy frakcyjnej pozwalają także na wyjaśnienie wcześniejszych obserwacji, w wyniku których stwierdzono, że zastosowanie wymiany jonowej do wstępnego oczyszczania wody nie przyczynia się do spadku intensywności blokowania membran. W wodzie po wymianie jonowej pozostają ciągle obojętne hydrofilowe, małocząsteczkowe związki organiczne, które mają największy potencjał blokowania membran [194].

Analizie poddano też zawartość poszczególnych frakcji NOM w próbach wody po oczyszczaniu w zintegrowanym procesie wymiana jonowa (dawka $2,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$) /sedymentacja/ filtracja na membranie o *cut-off* 15kDa. Jak pokazano na rysunku 101 połączenie dwu mechanizmów separacji nie wpływa znacząco na skuteczność usunięcia frakcji NEU (zawartość tej grupy związków jest podobna jak stwierdzana po samodzielnej filtracji membranowej), podczas gdy – szczególnie w przypadku użycia żywicy MIEX[®] – znacząco maleje zawartość związków z frakcji VHA, SHA i CHA. Usunięcie grupy związków obdarzonych ładunkiem elektrycznym pozwala sądzić, że mechanizm wymiany jonowej odgrywa znaczącą rolę podczas uzdatniania wody w analizowanym procesie zintegrowanym. W rozważanym wariancie procesu zintegrowanego, w wyniku oczyszczania wody rośnie udział małocząsteczkowych związków organicznych, które ze względu na mały wymiar przestrzenny lub brak ładunku powierzchniowego są w niewielkim stopniu usuwane w stosowanych procesach. Do podobnych wniosków doszli Parsons i in. [197] analizując przydatność różnych procesów fizyczno-chemicznych do uzdatniania wody zawierającej naturalne substancje organiczne. Także Dixon i in. [84] pokazali (rysunek 102), że wymiana jonowa z użyciem żywicy MIEX[®] zmniejsza zawartość frakcji hydrofobowych oraz hydrofilowych obdarzonych ładunkiem.



Rysunek 101. Zawartość poszczególnych frakcji naturalnych substancji organicznych w roztworze oczyszczanym na membranie 15 kDa oraz w procesie zintegrowanym wymiana jonowa (dawka żywicy 2,5 cm³/dm³) / sedimentacja / filtracja membranowa



Rysunek 102. Skład frakcji NOM w wodzie uzdatnianej w różnych procesach, w tym także procesie zintegrowanym MIEX® - mikrofiltracja [84]

5.5. Oczyszczanie solanek poregeneracyjnych

Stosowanie procesu wymiany jonowej do usuwania substancji organicznych z wody wiąże się z koniecznością rozwiązania problemu zagospodarowania roztworów poregeneracyjnych. Najbardziej pożądanym jest zastosowanie takich metod, które pozwolą na odzyskiwa-

nie soli z tych roztworów. Stąd też dokonano oceny przydatności elektrodializy oraz filtracji membranowej do oczyszczania solanek poregeneracyjnych.

5.5.1. Elektrodialityczne oczyszczanie roztworów poregeneracyjnych

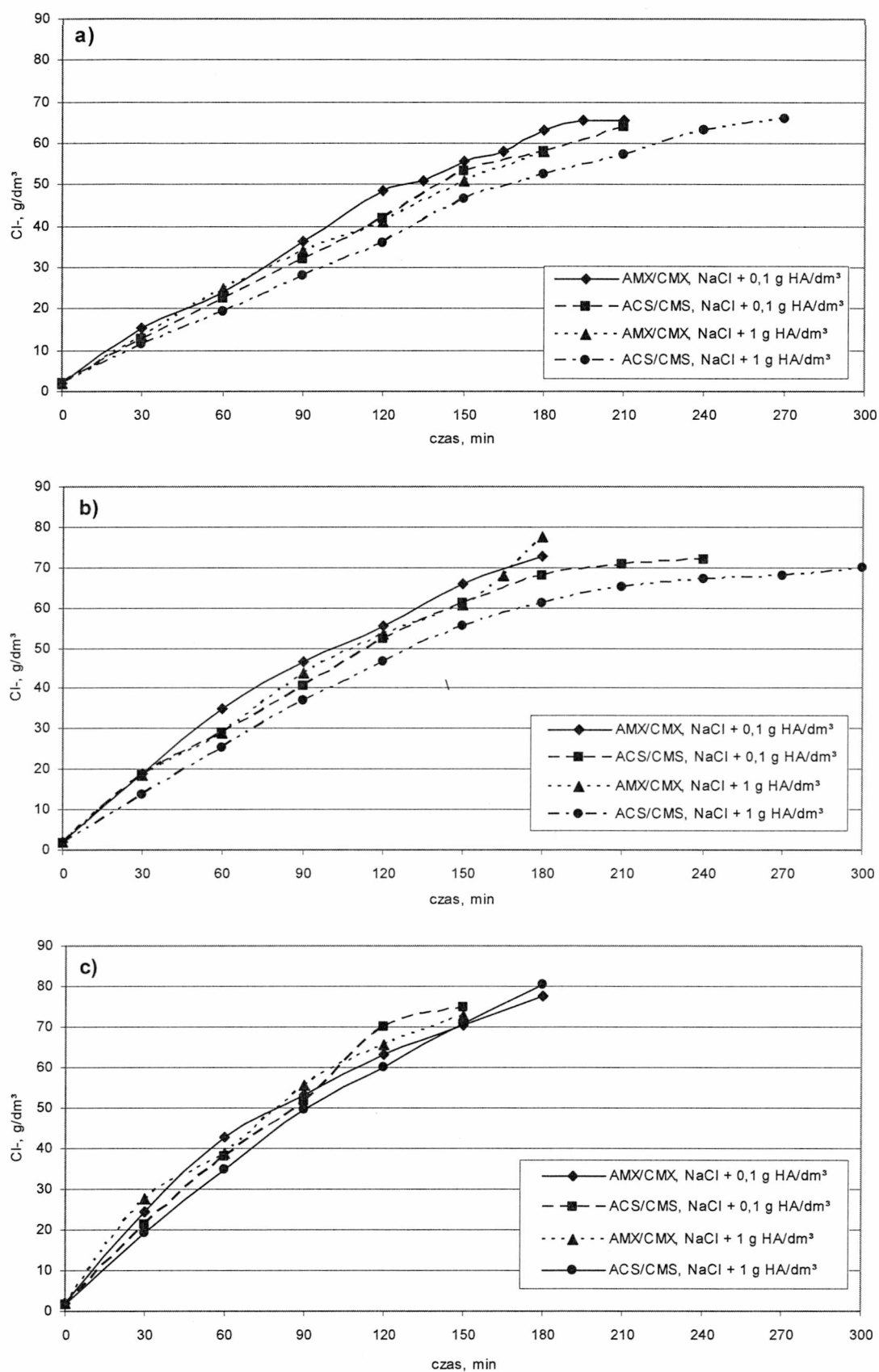
Procesowy elektrodialitycznego oczyszczania solanek poregeneracyjnych poddano roztwory 12 % NaCl zawierające 0,1 lub 1 g HA/dm³.

W pierwszym etapie badań nad elektrodialitycznym oczyszczaniem solanek poregeneracyjnych określono wpływ rodzaju zastosowanej membrany na efektywność odzyskiwania jonów chlorkowych.

Zaobserwowano (rysunek 103), że przyrost stężenia jonów Cl⁻ był szybszy w przypadku zastosowania membran Neosepta AMX/CMX niż w przypadku membran Neosepta ACS/CMS. Jest to ściśle związane z budową membran. Membrana Neosepta ACS jest membraną monoanionoselektywną. Posiada ona na swojej powierzchni cienką, silnie usieciowaną warstwę [186]. Taka struktura membrany utrudnia przepływ anionów, zwłaszcza tych o dużych rozmiarach (np. reszty kwasów humusowych). Natomiast Neosepta AMX jest standardową membraną anionowymienną charakteryzującą się niższymi oporami przepływu anionów. Dzięki temu można zaobserwować szybszy transport jonów chlorkowych do koncentratu. Świadczy o tym średni strumień jonów Cl⁻ odzyskiwany do koncentratu dla obu testowanych membran (tabela 20).

Tabela 20. Średni strumień odzyskiwanych jonów chlorkowych do koncentratu przy różnych stosunkach objętościowych roztworu dla membran AMX/CMX oraz ACS/CMS

Typ membrany, rodzaj roztworu	stosunek objętości diluatu do koncentratu		
	5 dm ³ : 5 dm ³	5 dm ³ : 4 dm ³	5 dm ³ : 3 dm ³
	$J_{sr}^{Cl^-}$ [mol/m ² ·h]	$J_{sr}^{Cl^-}$ [mol/m ² ·h]	$J_{sr}^{Cl^-}$ [mol/m ² ·h]
AMX/CMX, NaCl + 0,1 g HA/dm ³	18,08	18,80	15,05
ACS/CMS, NaCl + 0,1 g HA/dm ³	17,73	13,92	17,43
AMX/CMX, NaCl + 1 g HA/dm ³	18,74	20,11	16,88
ACS/CMS, NaCl + 1 g HA/dm ³	14,19	10,80	15,66



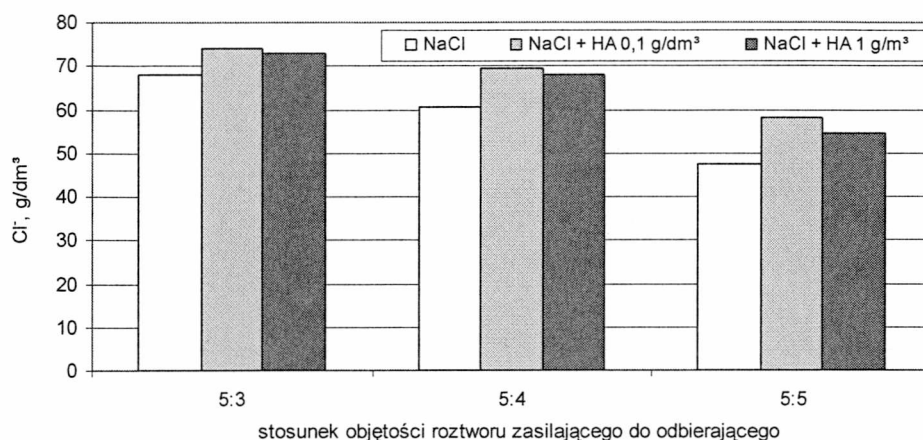
Rysunek 103. Zmiany w czasie stężenia jonów chlorkowych w koncentracji dla membran AMX/CMX i ACS/CMS oraz różnych stężeń substancji humusowych, przy stosunku objętościowym diluatu do koncentratu a) 5 dm³ : 5 dm³, b) 5 dm³ : 4 dm³, c) 5 dm³ : 3 dm³

Stwierdzono, że zarówno w przypadku roztworu bardziej zanieczyszczonego, jak i roztworu mniej zanieczyszczonego związkami organicznymi, średni strumień jonów chlorkowych był wyższy dla membran Neosepta AMX/CMX ($18,80 \text{ mol/m}^2\cdot\text{h}$ i $20,11 \text{ mol/m}^2\cdot\text{h}$ dla stężeń substancji humusowych odpowiednio: $0,1 \text{ g/dm}^3$ i 1 g/dm^3 , przy stosunku objętościowym 5:4) niż dla membran Neosepta ACS/CMS (odpowiednio: $13,92 \text{ mol/m}^2\cdot\text{h}$ i $10,80 \text{ mol/m}^2\cdot\text{h}$). Średni strumień odzyskiwanych jonów chlorkowych jest ściśle związany z czasem trwania procesu. Im wyższy jest średni strumień jonów, tym czas procesu jest krótszy. W związku z tym, zastosowanie membran Neosepta ACS/CMS skutkuje wydłużeniem czasu procesu do momentu osiągnięcia pożądanego stężenia jonów Cl^- w koncentracie.

Nie bez znaczenia pozostaje również wartość stężenia substancji humusowych w roztworze zasilającym oraz zastosowany stosunek objętościowy diluatu do koncentratu. Stwierdzono, że szybkość odzyskiwania jonów chlorkowych w koncentracie jest mniejsza dla roztworu zasilającego o wyższym stężeniu substancji humusowych. Przyczyną tego może być zjawisko fizycznej adsorpcji związków organicznych na powierzchni membrany. Im roztwór zasilający jest bardziej zanieczyszczony tym więcej substancji humusowych może odkładać się na powierzchni membrany.

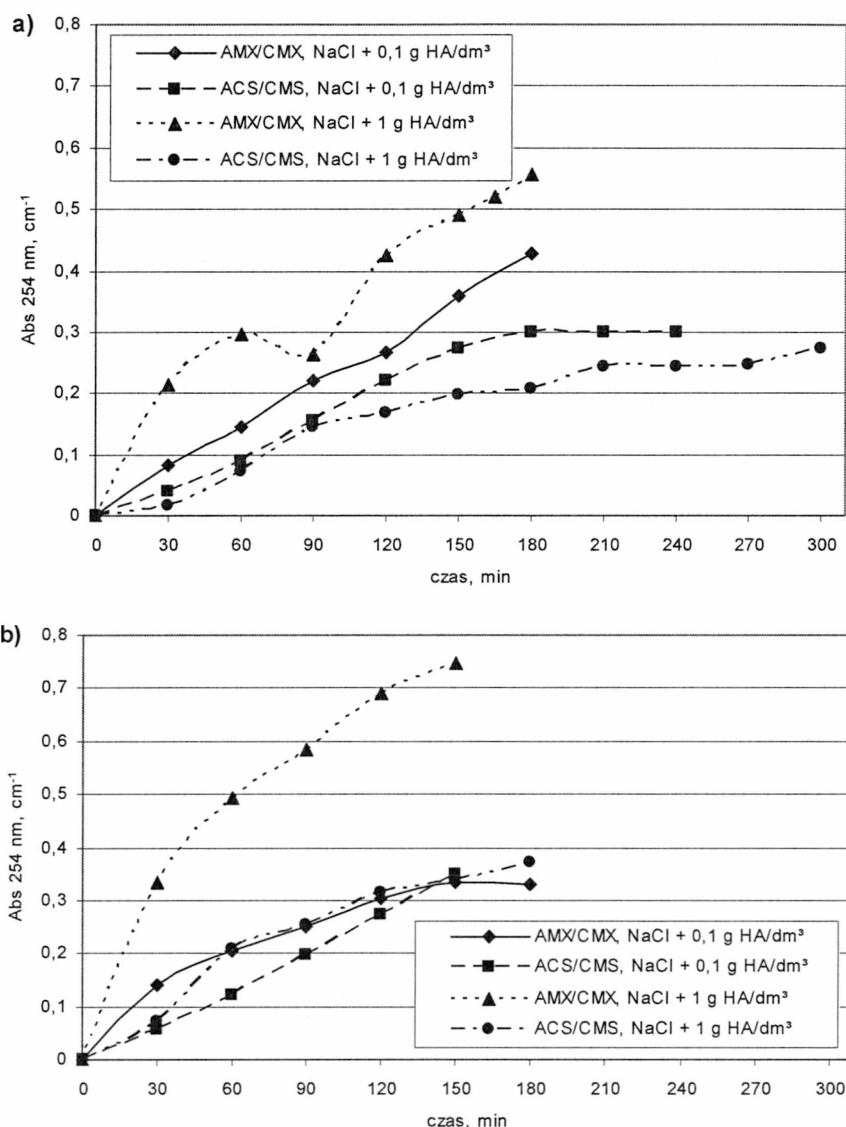
Biorąc pod uwagę różne stosunki objętościowe obu roztworów zaobserwowano, że w przypadku zastosowania takich samych objętości diluatu i koncentratu, tj. stosunku objętości $5 \text{ dm}^3 : 5 \text{ dm}^3$, nie uzyskano wymaganego stężenia jonów chlorkowych w koncentracie (tj. ok. $70 \text{ g Cl}^-/\text{dm}^3$). Przyczyną tego jest ograniczona skuteczność odsalania diluatu oraz brak możliwości zateżenia jonów Cl^- w roztworze odbierającym. W tym przypadku zaobserwowano, że końcowe stężenie jonów chlorkowych w koncentracie wynosiło około $65 \text{ g Cl}^-/\text{dm}^3$ (rysunek 103 a). W związku z tym celowym okazało się zastosowanie mniejszych objętości roztworu odbierającego (stosunki objętości: $5 \text{ dm}^3 : 4 \text{ dm}^3$ oraz $5 \text{ dm}^3 : 3 \text{ dm}^3$). Przy takich konfiguracjach procesu następowało zateżanie jonów Cl^- w koncentracie, co pozwoliło na uzyskanie wymaganego stężenia jonów chlorkowych (rysunek 103 b i 103 c).

Stwierdzono także (rysunek 104), że transport NaCl do roztworu odbierającego był nieznacznie szybszy, gdy w roztworze zasilającym obecne były substancje humusowe. Może to być efektem przyspieszonego transportu małych jonów nieorganicznych w warunkach, gdy makroaniony organiczne były zatrzymywane przez membranę anionowymienną.



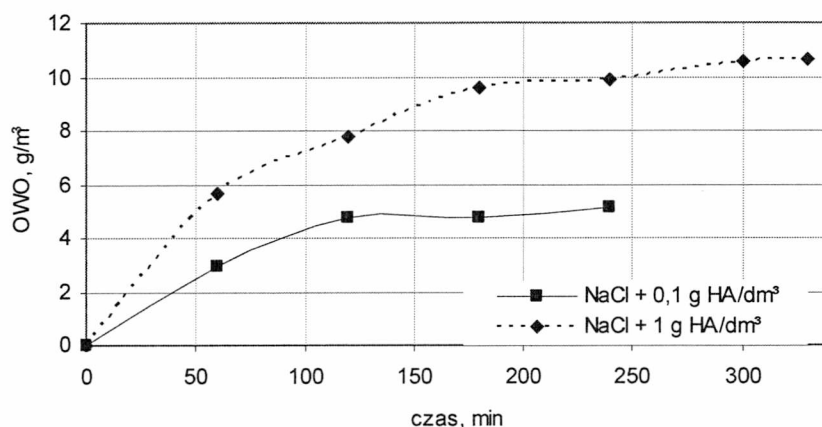
Rysunek 104. Wpływ obecności substancji humusowych na transport jonów Cl^- do roztworu odbierającego (membrany AMX/CMX; po 2h 45min)

Analizując zmiany stężenia substancji humusowych w koncentracie (których miarą była wartość absorpcji UV 254 nm) stwierdzono, że najwyższe stężenie końcowe uzyskano przy stosunku objętościowym diluatu do koncentratu równym $5 \text{ dm}^3 : 3 \text{ dm}^3$ (rysunek 105b). Zastosowanie takiego stosunku objętości pozwoliło w najkrótszym czasie osiągnąć wymagane stężenie jonów Cl^- w koncentracie, jednak przy jednoczesnym wysokim zanieczyszczeniu koncentratu substancjami humusowymi. W związku z tym uznano, że najkorzystniejszym stosunkiem objętościowym diluatu do koncentratu jest $5 \text{ dm}^3 : 4 \text{ dm}^3$ (rysunek 105a), przy której można uzyskać stosunkowo wysoką szybkość odzyskiwania NaCl z diluatu i relatywnie niską ilość substancji humusowych w koncentracie. Efekt ten zaobserwowano zarówno w przypadku membran Neosepta AMX/CMX jak i dla membran Neosepta ACS/CMS oraz dla obu badanych stężeń substancji humusowych w diluacie ($0,1 \text{ g HA/dm}^3$ i 1 g HA/dm^3).



Rysunek 105. Zmiany wartości absorbancji UV 254 nm w czasie w koncentracie dla membran AMX/CMX i ACS/CMS oraz różnych stężeń substancji humusowych, przy stosunku objętościowym diluatu do koncentratu a) 5 dm³ : 4 dm³, b) 5 dm³ : 3 dm³

Podobną tendencję można zauważyć analizując zmiany stężenia OWO w przypadku użycia membran Neosepta ACS/CMS (rysunek 106). Wraz z czasem zauważalna była migracja zanieczyszczeń organicznych z diluatu do koncentratu, przy czym szybkość migracji zależała od stężenia tych substancji w diluacie: im wyższe było stężenie substancji humusowych w roztworze zasilającym, tym wyższe było ich stężenie w roztworze odbierającym. Można również zauważyć znaczne zwolnienie migracji zanieczyszczeń po ok. 120 min procesu dla stężenia substancji humusowych w diluacie równego 0,1 g HA/dm³ oraz po ok. 180 min dla stężenia 1 g HA/dm³.



Rysunek 106. Zmiany w czasie stężenia ogólnego węgla organicznego w koncentracje dla membran ACS/CMS oraz różnych stężeń substancji humusowych, przy stosunku objętościowym diluatu do koncentratu $5 \text{ dm}^3 : 4 \text{ dm}^3$

Warto także zwrócić uwagę na wskaźnik zużycia energii na transport jonów (W_e) w badanych procesach (tabela 21). Odzyskanie wymaganej ilości soli z diluatu do koncentratu wymaga znacznie większego zużycia energii w procesie elektrodializy z membranami monoselektywnymi ACS/CMS, niż w przypadku zastosowania standardowych membran AMX/CMX. Przyczyną tego jest zwarta struktura powierzchniowa membran Neosepta ACS/CMS stwarzająca większe opory podczas przepływu jonów przez membranę monoselektywną. Ponadto, na zużycie energii wpływa także czas trwania procesu, który jest ściśle związany ze stosunkiem objętościowym diluatu i koncentratu. Przy zastosowaniu objętości $5 \text{ dm}^3 : 3 \text{ dm}^3$, zużycie energii jest mniejsze, niż dla objętości $5 \text{ dm}^3 : 4 \text{ dm}^3$, gdyż czas procesu jest znacznie krótszy (dla osiągnięcia wymaganego stężenia soli w roztworze odbierającym).

Tabela 21. Zużycie energii w procesie elektrodializy przy różnych stosunkach objętościowych roztworów dla membran AMX/CMX oraz ACS/CMS

Typ membrany, rodzaj roztworu	stosunek objętości diluat : koncentrat	
	$5 \text{ dm}^3 : 4 \text{ dm}^3$	$5 \text{ dm}^3 : 3 \text{ dm}^3$
	W_e , kWh/m ³	W_e , kWh/m ³
AMX/CMX, NaCl + 0,1 g HA/dm ³	0,331	0,346
ACS/CMS, NaCl + 0,1 g HA/dm ³	0,728	0,459
AMX/CMX, NaCl + 1 g HA/dm ³	0,343	0,294
ACS/CMS, NaCl + 1 g HA/dm ³	1,056	0,541

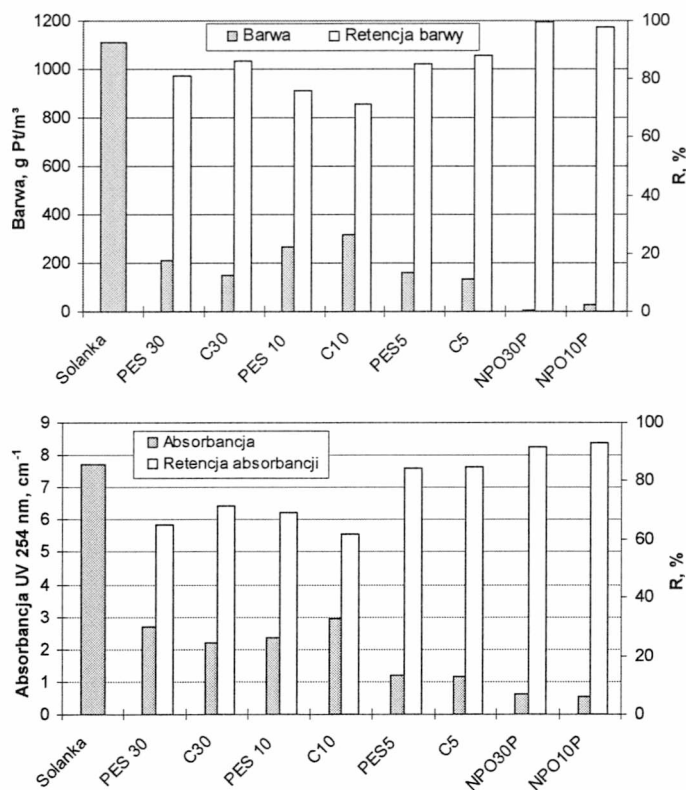
Wyniki badań wskazują, iż najlepsze efekty odzyskiwania soli w koncentracje występują przy zastosowaniu membran monoselektywnych, dla stosunku objętościowego $5 \text{ dm}^3 : 4 \text{ dm}^3$. Proces prowadzony w takich warunkach wymaga dłuższego czasu (do osiągnięcia wymaganego stężenia odzyskanej soli) oraz zużywa więcej energii, jednak stężenie

substancji humusowych w roztworze odbierającym jest najniższe. Ilość substancji humusowych w odzyskanej solance jest bardzo ważna, ponieważ w istotny sposób wpływa na efektywność regeneracji żywic jonowymiennych zanieczyszczonych makrocząsteczkami organicznymi.

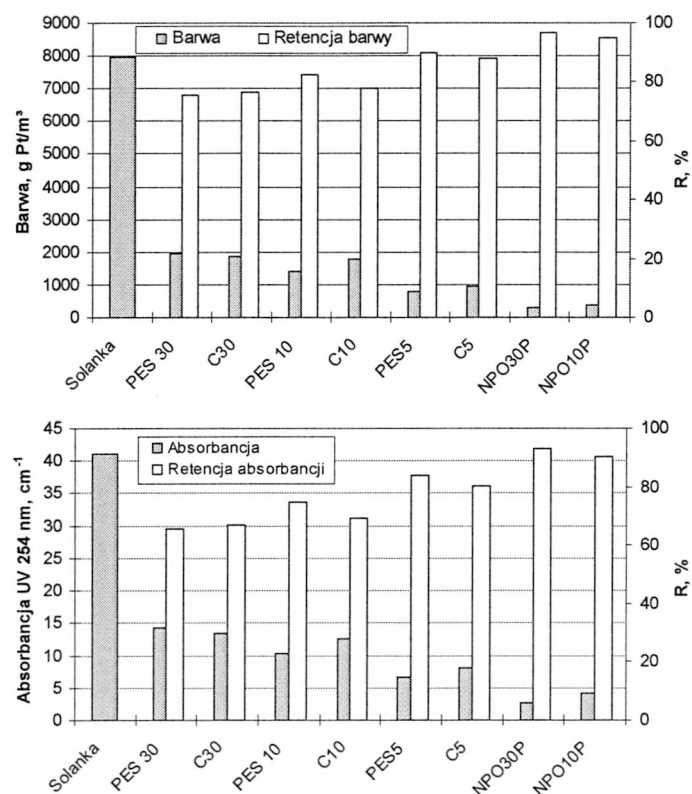
5.5.2. Oczyszczanie solanek poregeneracyjnych z wykorzystaniem ciśnieniowych procesów membranowych

W kolejnych seriach badawczych dokonano oceny przydatności polimerowych membran ultra- i nanofiltracyjnych do oczyszczania roztworów po regeneracji żywic jonowymiennych. Badania przeprowadzono dla roztworów modelowych zawierających 12 % NaCl oraz 1, 5 i 10 g HA/dm³ oraz dla roztworu rzeczywistego uzyskanego po procesie MIEX[®]DOC. Testy separacji przeprowadzono przy użyciu membran UF o *cut-off* 5, 10 i 30 kDa (wykonanych z polietersulfonu i regenerowanej celulozy) oraz 2 typów membran nanofiltracyjnych.

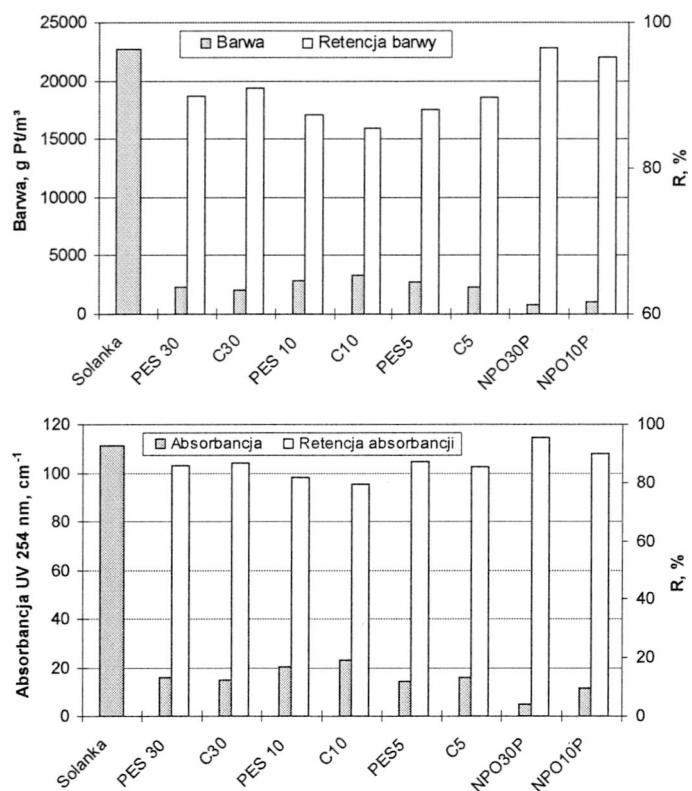
Oceniając przydatność ciśnieniowych procesów membranowych do oczyszczania solanek poregeneracyjnych dokonano analizy wpływu właściwości membran na skuteczność separacji substancji organicznych oraz na ewentualne zmiany zawartości NaCl w permeacie. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunkach 107 - 110.



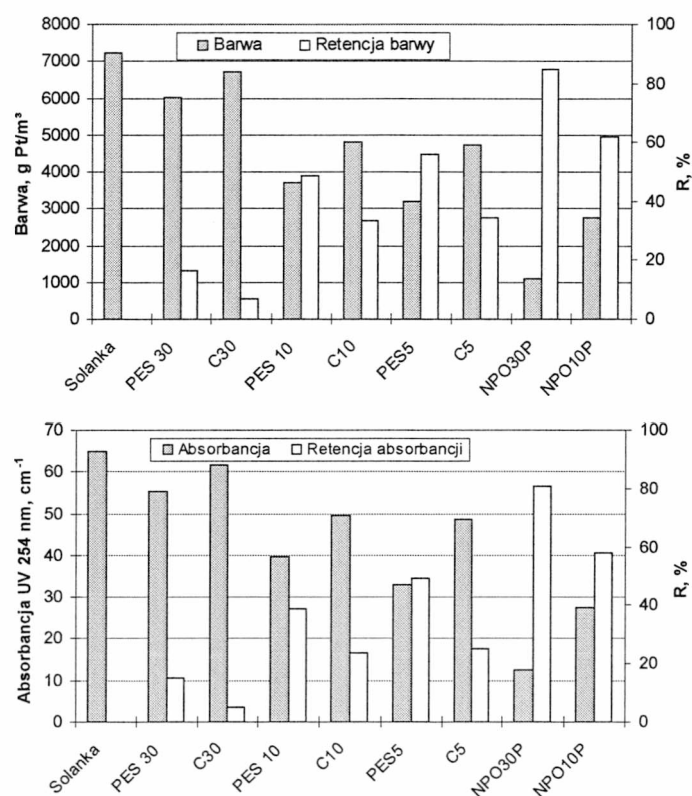
Rysunek 107. Wpływ typu membrany na skuteczność separacji zanieczyszczeń organicznych dla 12 % roztworu NaCl zawierającego 1 g HA / dm³ ($\Delta p = 0,2$ MPa)



Rysunek 108. Wpływ typu membrany na skuteczność separacji zanieczyszczeń organicznych dla 12 % roztworu NaCl zawierającego 5 g HA / dm³ ($\Delta p = 0,2$ MPa)



Rysunek 109. Wpływ typu membrany na skuteczność separacji zanieczyszczeń organicznych dla 12 % roztworu NaCl zawierającego 10 g HA / dm³ ($\Delta p = 0,2$ MPa)



Rysunek 110. Wpływ typu membrany na skuteczność separacji zanieczyszczeń organicznych dla roztworu rzeczywistego uzyskanego w procesie MIEX[®]DOC ($\Delta p = 0,2$ MPa)

Analiza tej części wyników badań pozwala stwierdzić, że zastosowanie membran o bardziej zwartej strukturze pozwala na uzyskanie permeatu o mniejszej zawartości związków organicznych. Dla wszystkich badanych roztworów stopień zmniejszenia intensywności barwy i absorbancji przy zastosowaniu membran ultrafiltracyjnych wahał się odpowiednio dla barwy w przedziale 7 % - 99 % i absorbancji 5 % - 95 % (w zależności od *cut-off* membrany i stopnia zanieczyszczenia solanki kwasami humusowymi).

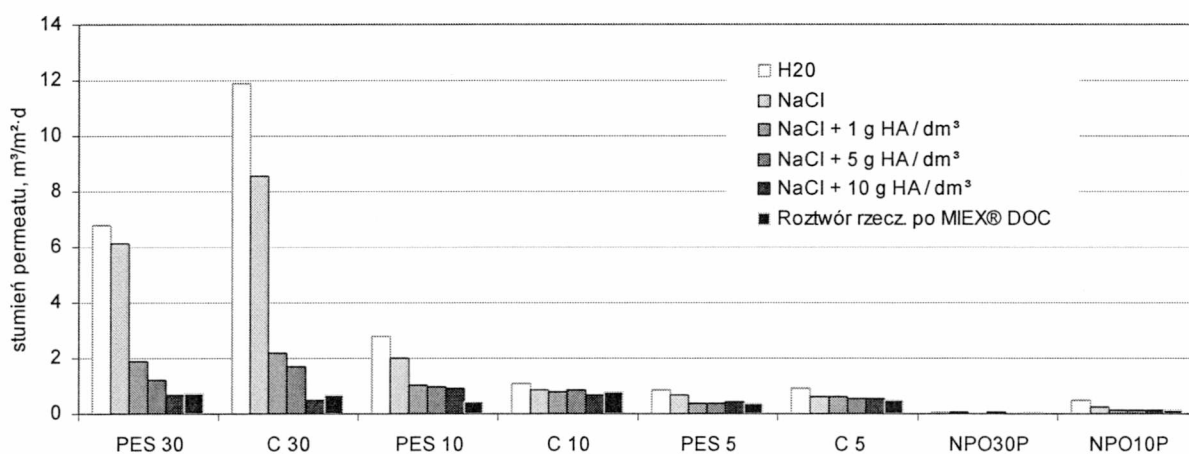
Zastosowanie membran nanofiltracyjnych pozwoliło na uzyskanie znacznie wyższych wartości współczynników retencji zarówno dla barwy jak i absorbancji. W przypadku nanofiltracji o efekcie separacji makrocząstek organicznych decyduje zarówno mechanizm sitowy, jak też mechanizm rozpuszczania i dyfuzji oraz oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy membraną i składnikami roztworu. Zwarta struktura użytych membran NF pozwalała na bardzo skuteczne usunięcie substancji humusowych z roztworów.

Oczyszczanie na membranie NP010P roztworu zawierającego kwasy humusowe w stężeniu 1 g/dm³ pozwoliło obniżyć intensywność barwy permeatu do 25,5 g Pt/m³, zaś dla membrany NP030P do 6 g Pt/dm³. Przy tych samych warunkach absorbancja wynosiła odpowiednio 0,53 cm⁻¹ i 0,63 cm⁻¹. Użycie membran ultrafiltracyjnych o *cut-off* 5 kDa skutkowało uzyskaniem permeatu o intensywności barwy 163 lub 132 g Pt/m³ i absorbancji 1,21 lub

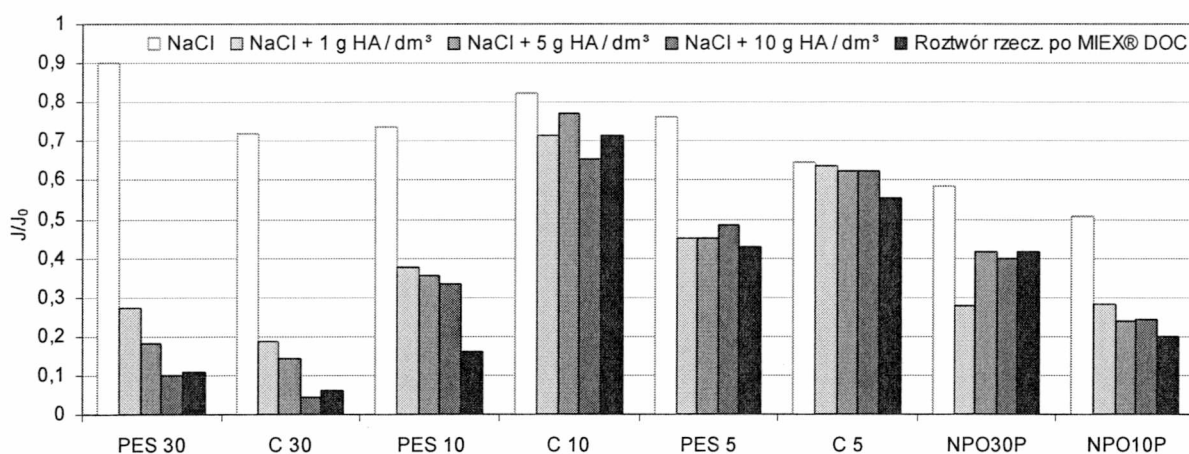
1,16 cm⁻¹ odpowiednio dla membrany wykonanej z polietersulfonu i regenerowanej celulozy (rysunek 107).

Można także zauważyć, że efekty usuwania substancji organicznych dla roztworu rzeczywistego były znacznie gorsze niż dla roztworu modelowego o zbliżonych parametrach, tj. roztworu zawierającego 5 g HA/dm³. Może to świadczyć o tym, że właściwości substancji humusowych użytych do sporządzenia roztworów różniły się od właściwości naturalnych substancji organicznych występujących w roztworze rzeczywistym.

Rozważając możliwość zastosowania ciśnieniowych procesów membranowych do odzyskiwania solanek poregeneracyjnych należy także brać pod uwagę wydajność hydrauliczną membran oraz ich podatność na blokowanie (rysunki 111 i 112).



Rysunek 111. Wpływ rodzaju oraz składu oczyszczanego roztworu na właściwości transportowe membran ultra- i nanofiltracyjnych stosowanych do oczyszczania solanek poregeneracyjnych ($\Delta p = 0,2$ MPa).



Rysunek 112. Wpływ rodzaju oraz składu oczyszczanego roztworu na intensywność blokowania membran ultra- i nanofiltracyjnych stosowanych do oczyszczania solanek poregeneracyjnych ($\Delta p = 0,2$ MPa).

Analiza przedstawionych na rysunku 111 wyników badań pozwala stwierdzić, że analogicznie jak to obserwowano dla wody redestylowanej oraz roztworu NaCl, w przypadku

filtracji roztworów zawierających substancje organiczne, wzrost wartości *cut-off* powoduje wzrost strumienia permeatu. Natomiast analizując wpływ ilości substancji humusowych na właściwości transportowe badanych membran stwierdzono, że wraz ze wzrostem ich ilości w oczyszczanych roztworach maleje strumień objętościowy permeatu. Spowodowane to jest występowaniem zjawiska polaryzacji stężeniowej czego konsekwencją jest blokowanie membran. Szczególnie podatne na blokowanie były membrany o granicznej rozdzielczości 30 kDa oraz membrany nanofiltracyjne (rysunek 112). W przypadku membran UF znaczący spadek wydajności membran należy przypisać wewnętrznemu blokowaniu porów membrany przez makrocząsteczki organiczne, zaś w przypadku membran NF może być to związane ze spadkiem oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy membraną i makrocząsteczkami, będących efektem wysalania makroanionów w obecności jonów Cl^- . Natomiast w przypadku pozostałych badanych membran tworzące się aglomeraty substancji humusowych będą tworzyły placek filtracyjny na powierzchni membran. Porównując materiał, z którego wykonane były membrany – polietersulfon i regenerowana celuloza – można zauważyć, że dla membran o tej samej wartości *cut-off* mniejszą podatnością na blokowanie charakteryzują się membrany wykonane z regenerowanej celulozy, co wynika z silnych właściwości hydrofilowych tego polimeru.

6. WNIOSKI

Analiza wyników badań nad oceną przydatności filtracji na membranach ceramicznych, wymiany jonowej na żywicach syntetycznych oraz układów zintegrowanych łączących oba wymienione wcześniej procesy jednostkowe do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody pozwala na sformułowanie następujących wniosków:

- właściwości transportowe membran ceramicznych istotnie zależą od ciśnienia transmembranowego, granicznej rozdzielczości membrany, czasu eksploatacji membran oraz liniowej prędkości przepływu cieczy w module. Wzrost ciśnienia transmembranowego oraz *cut-off* membran ultrafiltracyjnych powoduje wzrost wartości strumienia permeatu. Wraz ze wzrostem prędkości liniowej, strumień permeatu rośnie, natomiast wraz z upływem czasu pracy wydajność hydrauliczna membran sukcesywnie maleje;
- ciśnienie transmembranowe oraz czas prowadzenia procesu filtracji membranowej, w przypadku membran ultrafiltracyjnych, nie mają istotnego wpływu na jakość permeatu. Jedynie w przypadku membrany mikrofiltracyjnej wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego jakość permeatu ulega znaczącemu pogorszeniu. Wzrost liniowej prędkości przepływu cieczy przy powierzchni membrany skutkuje nieznaczną poprawą skuteczności separacji zanieczyszczeń z roztworu;
- porównanie wydajności hydraulicznej membran ceramicznych i polimerowych o zbliżonej wartości *cut-off* pokazuje, że wbrew doniesieniom literaturowym, strumień permeatu dla membran nieorganicznych jest mniejszy niż mierzony dla membran organicznych. Ponadto membrany nieorganiczne charakteryzują się większą, niż ma to miejsce w przypadku membran organicznych, podatnością na blokowanie przez naturalne substancje organiczne;
- zastosowanie wymiany jonowej z użyciem żywic anionowymiennych pozwala na bardzo skuteczne usunięcie z wody naturalnych substancji organicznych. O efektywności tego procesu decydują: właściwości użytej żywicy, jej dawka oraz czas mieszania żywicy z oczyszczaną wodą. Najwyższa skuteczność eliminacji substancji organicznych uzyskano stosując silnie zasadowe żywice anionowymienne typu I, spośród których najwyższy stopień usunięcia makrocząsteczek organicznych stwierdzono dla żywicy MIEX®;

- dawkowanie do wody żywicy jonowymiennej może powodować wtórne zanieczyszczenie wody przez drobne frakcje żywicy, które pozostają w wodzie po procesie sedymentacji;
- zastosowanie do oczyszczania wody zintegrowanego procesu łączącego wymianę jonową i filtrację na membranach ceramicznych pozwala na znacznie skuteczniejsze, niż stwierdzone dla samodzielnej filtracji lub wymiany jonowej, usunięcie naturalnych substancji organicznych. Poprawę końcowej jakości wody uzyskać można niezależnie od sposobu realizacji procesu zintegrowanego, tj. w konfiguracjach:
 - wymiana jonowa / sedymentacja / filtracja membranowa,
 - proces hybrydowy, w którym filtracji poddawana jest woda wraz z żywicą jonowymienną,
 - układ w którym doczyszczaniu na żywicach poddawana jest woda po filtracji na membranach ceramicznych;
- skuteczność oczyszczania wody w procesach zintegrowanych jest większa dla membran ultrafiltracyjnych (w porównaniu do stwierdzonej przy użyciu membran mikrofiltracyjnych) i rośnie wraz ze wzrostem dawki żywicy jonowymiennej. Analogicznie jak w przypadku samodzielnego procesu wymiany jonowej, najwyższy stopień usunięcia substancji organicznych stwierdzono w przypadku użycia w procesie zintegrowanym żywicy MIEX[®];
- oczyszczanie wody w układzie zintegrowanym wymiana jonowa/sedymentacja/filtracja membranowa lub hybrydowym wymiana jonowa/filtracja membranowa pozwala wyeliminować problem wtórnego zanieczyszczenia wody przez drobne frakcje żywic jonowymiennych;
- integracja wymiany jonowej z filtracją na membranach ceramicznych jedynie w przypadku bardziej zwartych membran ultrafiltracyjnych nieznacznie zmniejsza intensywność ich blokowania. W przypadku użycia membran ultrafiltracyjnych o dużych średnicach porów lub membran mikrofiltracyjnych, zastosowanie wymiany jonowej powoduje wzrost intensywności blokowania membran. Nieznacznie mniejsza intensywność foulingu membran można uzyskać oczyszczając wodę w procesie hybrydowym, gdy cyrkulująca żywica usuwa częściowo substancje osadzające się na membranie;
- blokowanie membran przez substancje organiczne obecne w wodzie po procesie wymiany jonowej wynika z faktu, iż żywice jonowymienne nie eliminują z roz-

tworów obojętnych, hydrofilowych frakcji naturalnych substancji organicznych, którym przypisuje się odpowiedzialność za fouling membran;

- przeprowadzone badania nad przydatnością procesów membranowych do oczyszczania roztworów po regeneracji żywic jonowymiennych pokazały, że najwyższą skuteczność usuwania substancji organicznych z solanek poregeneracyjnych można uzyskać stosując proces nanofiltracji lub elektrodializy z użyciem membran monojonoselektywnych.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. Nr 72, poz. 466)
- [2] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. 2007 nr 61 poz. 417)
- [3] Zularisam A. W., Ismail A. F., Salim M. R., Sakinah M., Ozaki H., *The effects of natural organic matter (NOM) fractions on fouling characteristics and flux recovery of ultrafiltration membranes*, Desalination 212 (1-3) (2007), 191-208
- [4] Thurman E. M., *Organic geochemistry of natural waters*, Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, 1985
- [5] Kördel W., Dassenakis M., Lintelmann J., Padberg S., *The importance of natural organic material for environmental processes in waters and soils (Technical Report)*, Pure and Applied Chemistry 69 (7) (1997), 1571-1600
- [6] Dojlido J. R., *Chemia wody*, Arkady, Warszawa 1987
- [7] Kögel-Knabner I., *The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter*, Soil Biology & Biochemistry 34 (2002), 139-162
- [8] Lehtonen T. P., *Molecular composition of aquatic humic substances: Analytical pyrolysis and capillary electrophoresis*, Dissertation Abstracts International 68 (2) (2005)
- [9] McDonald S., Bishop A. G., Prenzler P. D., Robards K., *Analytical chemistry of freshwater humic substances*, Analytica Chimica Acta 527 (2004), 105-124
- [10] Stevenson F. J., *Humus chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1994
- [11] Kononowa M., *Substancje organiczne gleby, ich budowa, właściwości i metody badań*, PWRiL, Warszawa 1968
- [12] Trojanowski J., *Przemiany substancji organicznych w glebie*, PWRiL, Warszawa 1973
- [13] Zawadzka H., Zerbe J., *Oznaczanie substancji humusowych w wodach naturalnych*, Gospodarka Wodna (1981/2), 47
- [14] Kowal A. L., Świdorska-Bróż M., *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007
- [15] Kalmykova Y., Strömvall A.-M., Steenari B.-M., *Adsorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn on Sphagnum peat from solutions with low metal concentrations*, Journal of Hazardous Materials 152 (2008), 885-891
- [16] Nawrocki J., Biłozor S., *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Poznań 2000
- [17] Sutzkover-Gutman I., Hasson D., Semiat R., *Humic substances fouling in ultrafiltration processes*, Desalination 261 (2010), 218-231
- [18] Samios S., Lekkas T., Nikolau A., Golfinopoulos S., *Structural investigations of aquatic humic substances from different watersheds*, Desalination 210 (2007), 125-137
- [19] Shon H.-K., Kim S.-H., Erdei L., Vigneswaran S., *Analytical methods of size distribution for organic matter in water and wastewater*, Korean Journal of Chemical Engineering, 23 (4) (2006), 581-591
- [20] Shulten H. R., Plage B., Shnitzer M., *A chemical structure for humic substances*, Naturwissenschaften 78 (1991), 311-312
- [21] Felbeck G. T., *Structural Hypotheses of Soil Humic Acids*, Soil Science 111 (1) (1971), 42-48

- [22] Maitland J. Jr., *Organic Chemistry (4th edition)*, W. W. Norton & Company, Inc., 2009
- [23] Dojlido J. R., *Chemia wód powierzchniowych*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995
- [24] Huang W.-J., Chen L.-Y., Peng H.-P., *Effect of NOM characteristics on brominated formation by ozonation*, Environmental International 29 (2004), 1049-1055
- [25] Yan M., Wang D., Qu J., Ni J., Chow C. W. K., *Enhanced coagulation for high alkalinity and micro-polluted water: The third way through coagulant optimization*, Water Research 42 (2008), 2278-2286
- [26] Kim E. K., Walker H. W., *Effect of cationic polymer additives on the adsorption of humic acid onto iron oxide particles*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 194 (2001), 123-131
- [27] Nissinen T. K., Miettinen I. T., Martikainen P. J., Vartiainen T., *Disinfection by-products in Finnish drinking waters*, Chemosphere 48 (1) (2002), 9-20
- [28] Bolto B., Abbt-Braun G., Dixon D., Eldridge R., Frimmel F., Hesse S., King S., Toifl M., *Experimental evaluation of cationic polyelectrolytes for removing natural organic matter from water*, Water Science and Technology 40 (9) (1999), 71 - 79
- [29] Marhaba T. F., Pipada N. S., *Coagulation: Effectiveness in Removing Dissolved Organic Matter Fractions*, Environmental Engineering Science 17 (2) (2000), 107-115
- [30] Gregor J. E., Nokes C. J., Fenton E., *Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation*, Water Research 31 (12) (1997), 2949-2958
- [31] Leeuwen J. V., Daly R., Holmes M., *Modeling the treatment of drinking water to maximize dissolved organic matter removal and minimize disinfection by-product formation*, Desalination 176 (2005), 81-89
- [32] Volk C., Bell K., Ibrahim E., Verges D., Amy G., Lechevallier M., *Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water*, Water Research 34 (12) (2000), 3247-3257
- [33] Chow C., van Leeuwen J., Drikas M., Fabris R., Spark K., Page D., *The impact of the character of natural organic matter in conventional treatment with alum. Proceedings of the IAWQ/IWSA International Conference on the removal of humic substances from water, Trondheim, Norway, June 1999*, Water Science and Technology 40 (9) (1999), 97-104
- [34] Cheremisinoff N. P., *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*, Elsevier, 2001
- [35] Masschelein W. J., *Unit processes in drinking water treatment*, Marcel Dekker, New York 1992
- [36] Matsui Y., Knappe D. R., Takagi R., *Pesticide Adsorption by Granular Activated Carbon Adsorbents. I. Effect of Natural Organic Matter Preloading on Removal Rates and Model Simplification*, Environmental Science & Technology 36 (15) (2002), 3426-3431
- [37] Gottschalk C., Libra J. A., Saupe A., *Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications, 2nd Edition*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (Niemcy), 2010
- [38] Vahala R., Långvik V.-A., R. Laukkanen R., *Controlling AOX and THM formation by ozonation and two-step GAC filtration*, Water Science and Technology 40 (9) (1999), 249-256
- [39] Singer P. C., *Assessing ozonation research needs in water treatment*, Journal AWWA 82 (10) (1990), 78-88

- [40] Hyung H., Kim J.-H., *Natural Organic Matter (NOM) Adsorption to Multi-Walled Carbon Nanotubes: Effect of NOM Characteristics and Water Quality Parameters*, Environmental Science & Technology 42 (2008), 4416-4421
- [41] Faust S. D., Aly O. M., *Chemistry of Water Treatment, Second Edition*, Lewis Publishers, Boca Raton, London, New York, Washington, DC 1999
- [42] Daifullah A. A. M., Girgis B. S., Gad H. M. H., *A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 235 (1-3) (2004), 1-10
- [43] Win Y. Y., Kumke M. U., Specht C. H., Schindelin A. J., Kolliopoulos G., Ohlenbusch G., Kleiser G., Hesse S., Frimmel F.H., *Influence of oxidation of dissolved organic matter (DOM) on subsequent water treatment processes*, Water Research 34 (2000), 2098 - 2104
- [44] Gallard H., Gunten U., *Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation*, Water Research, 36 (2002), 65-74
- [45] Rook J. J., *Halofoms in drinking water*, Journal AWWA 68 (3) (1976), 168-172
- [46] Black & Veatch Corporation, *White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2010
- [47] Gordon G., *Is All Chlorine Dioxide Created Equal?*, Journal AWWA 93 (4) (2001), 163-174
- [48] Ahmad S., *Essentials of water treatment in hemodialysis*, Hemodialysis International 9 (2005), 127-134
- [49] Richardson S. D., Thruston A. D., Collette T. W., Patterson K. S., Lykins B. V., *Chemical by-products of chlorine and alternative disinfectants*, Food Technology, 52 (4) (1998), 58-61
- [50] Ivancev-Tumbas I., Dalmacija B., *Effects of coagulation processes on aldehydes formation in groundwater treated with common oxidative agents*, Water Research, 35 (16) (2001), 3950-3958
- [51] Chang C.-Y., Hsieh Y.-H., Lin Y.-M., Hu P.-Y., Liu C.-C., Wang K.-H., *The organic precursors affecting the formation of disinfection by-products with chlorine dioxide*, Chemosphere 44 (5) (2001), 1153-1158
- [52] Patil S., Cullen P. J., Kelly B., Frias J. M., Bourke P., *Extrinsic control parameters for ozone inactivation of Escherichia coli using a bubble column*, Journal of Applied Microbiology 107 (3) (2009), 830-837
- [53] Boulestreau M., Miehe U., *State of the art of the effect of coagulation and ozonation on membrane fouling*, Kompetenzzentrum Wasser Berlin, Berlin 2010
- [54] Rodríguez A., Rosal R., Perdígón-Melón J. A., Mezcua M., Agüera A., Hernando M. D., Letón P., Fernández-Alba A. R., García-Calvo E., *Ozone-Based Technologies in Water and Wastewater Treatment*, The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 5 Part S/2 (2008), 127-175
- [55] Langlais B., Reckhow D. A., Brink D. E., *Ozone in water treatment - Application and engineering*, Lewis Publishers, 1991
- [56] Rajagopaul R., Mbongwa N. W., Nadan C., *Guidelines for the selection and effective use of ozone in water treatment*, WRC Report No 1596/01/08, ISBN 978-1-77005-740-1, 2008
- [57] Weinberg H. S., *Disinfection By-Products in Drinking Water – The Analytical Challenge*, Analytical Chemistry 71 (10) (1999), 801A-808A
- [58] Richardson S. D., Simmons J. E., Rice G., *Disinfection byproducts: the next generation*, Environmental Science & Technology 36 (2002), 199A-205A

- [59] Gracia R., Aragües J. L., Ovelheiro J. L., *Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their ozonation byproducts*, Ozone Science Engineering 18 (1996), 195-208
- [60] Thompson H.S.M., *On the Absorbent Power of Soils*, Journal of the Royal Agricultural Society of England, 11 (1850), 68-74
- [61] Way J.T., *On the Power of Soils to Absorb Manure*, Journal of the Royal Agricultural Society of England, 11 (1850), 313-379
- [62] Bolto B., Pawlowski L., *Wastewater Treatment by Ion Exchange*, E. & F. N. Spon., London 1987
- [63] Anderson C. T., Maier W. J., *Trace organics removal by anion exchange resins*, Journal AWWA 71 (5) (1979), 278-283
- [64] Bolto B., Dixon D., Eldridge R., *Removal of natural organic matter by ion exchange*, Water Research, 36 (2002), 5057 – 5065
- [65] Bolto B., Dixon D., Eldridge R., King S., *Removal of THM precursors by coagulation or ion exchange*, Water Research 36 (2002), 5066-5073
- [66] Croué J-P., Viollaeu D., Bodaire C., Legube B., *Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin*, Water Science & Technology 40 (9) (1999), 207-214
- [67] Tan Y., Kilduff J. E., *Factors affecting selectivity during dissolved organic matter removal by anion-exchange resins*, Water Research 41 (2007), 4211-4221
- [68] Karpińska A., Szerszeń P., Biłyk A., Mołczan M., *Proces MIEX[®] DOC jako metoda usuwania substancji organicznych z wody*, Ekotechnika 3 (2006), 12-17
- [69] Slunjski M., Biłyk A., Celer K., *Usuwanie substancji organicznych z wody na makroporowatych namagnetyzowanych żywicach anionowych MIEX[®]*, Ochrona Środowiska 2 (2004), 11-14
- [70] Blesing N. V., Bolto B. A., Ford D. L., McNeill R., Macpherson A. S., Melbourne J. D., Mort F., Siudak R., Swinton E. A., Weiss D. E., Willis D., *Some ion exchange processes for partial demineralization*, w: *Ion Ex-change Processes in Pollution Control*, Society of Chemical Industry, Londyn (1970), 371-381
- [71] Slunjski M., Cadde K., O'Leary B., *MIEX[®] Resin Water Treatment Process*, (2000), <http://www.miexresin.com/files/publishedPapers/AquatechNL2000.pdf>
- [72] Bourke M., *Use of a continuous ion exchange process (MIEX[®]) to remove TOC and sulfides from Florida water supplies*, (2001), www.miexresin.com/files/publishedPapers/JacksonvilleFLFWRC01.pdf
- [73] Mołczan M., Biłyk A., Slunjski M., Siciński T., Stróż J., *Badania pilotowe skuteczności oczyszczania wody w procesie MIEX[®] DOC*, Ochrona Środowiska, 4 (2005), 19-26
- [74] Humbert H., Gallard H., Suty H., Croué J-P., *Performance of selected anion exchange resins for the treatment of high DOC content surface water*, Water Research 39 (2005), 1699-1708
- [75] Hongve D., Baann J., Becher G., Beckmann O., *Experiences from operation and regeneration of an anionic exchanger for natural organic matter (NOM) removal*, Water Science & Technology 40 (9) (1999), 215-221
- [76] Boyer T.H., Singer P.C., *Bench-scale testing of magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by-product precursors*, Water Research 39 (7) (2005), 1265-1276
- [77] Hongve D., *Anionic exchange as a potential method for removal of humus in drinking water treatment*, Science of Total Environment, 81/82 (1989), 249-256
- [78] Mergen M. R. D., Jefferson B., Parsons S.A., Jarvis P., *Magnetic ion-exchange resin treatment: Impact of water type and resin use*, Water Research 42 (2008), 1977-1988

- [79] Boyer T. H., Singer P. C., *A pilot-scale evaluation of magnetic ion exchange treatment for removal of natural organic material and inorganic anions*, Water Research 40 (2006), 2865-2876
- [80] Kitis M., Harman B. I., Yigit N. O., Beyhan M., Hguyen H., Adams B., *The removal of natural organic matter from selected Turkish source waters using magnetic ion exchange resin (MIEX[®])*, Reactive and Functional Polymers 67 (12) (2007), 1495-1504
- [81] Fearing D. A., Banks J., Guyetand S., Monforte Eroles C., Jefferson B., Wilson D., Hillis P., Campbell A. T., Parsons S. A., *Combination of ferric and MIEX[®] for the treatment of humic heach water*, Water Research 38 (10) (2004), 2551-2558
- [82] Cornelissen E. R., Moreau N., Siegers W. G., Abrahamse A. J., Rietveld L. C., Graft A., Dignum M., Wessels L. P., *Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions*, Water Research 42 (2008), 413-423
- [83] Mergen M. R. D., Adams B. J., Vero G. M., Price T. A., Parsons S. A., Jefferson B., Jarvis P., *Characterisation of natural organic matter (NOM) removed by magnetic ion exchange resin (MIEX[®] Resin)*, Water Science & Technology: Water Supply, 9 (2) (2009), 199-205
- [84] Drikas M., Dixon M., Morran J., *Long term case study of MIEX pre-treatment in drinking water; understanding NOM removal*, Water Research 45 (4) (2010), 1539-1548
- [85] Zagorodni A. A., *Ion exchange materials. Properties and applications*, Elsevier Science & Technology, 2007
- [86] Tan Y., Kilduff J. E., Kitis M., Karanfil T., *Dissolved organic matter removal and disinfection byproduct formation control using ion exchange*, Desalination 176 (2005), 189-200
- [87] Gottlieb M., *The Reversible Removal of Naturally Occurring Organics Using Resins Regenerated with Sodium Chloride*, Ultrapure Water, Nov 1996, 53-58
- [88] McAdam E. J., Judd S. J., *Biological treatment of ion-exchange brine regenerant for re-use: A review*, Separation and Purification Technology 62 (2008), 264-272
- [89] Sengupta A. K., Li P., Murray B. J., Harrison S. D., Vero G. M., *Process for treating concentrated salt solutions containing DOC*, US Patent No.: US 7,540,965 B2. Date of Patent: Jun. 2, 2009
- [90] *Nanofiltration treatment of MIEX[®] process waste*, http://www.miexresin.com/files/pdfs/TechNote_Waste_Treatment-NF_V0508.pdf
- [91] Gibbs S., *Ion exchange system helps removing DOC, limit DBPs*, WaterWorld 5 (2009)
- [92] Neale P. A., Schäfer A. I., *Magnetic ion exchange: Is there potential for international development?*, Desalination 248 (2009), 160-168
- [93] Puetter H., Roske E., *Concentrating aqueous solutions of organic compounds which contain salts, with simultaneous reduction of the salt content*, US Patent No.: 4,802,965, Date of Patent: Feb. 7, 1989
- [94] Voss H., *Removal of salts by electrodialysis*, US Patent No.: 5,089,102, Date of Patent: Feb. 18, 1992
- [95] L'A. Nollet, *Recherches sur les causes du bouillonnement des liquides*, Mémoires de Mathématique et de Physique, tirés des registres de l'Académie Royale des Sciences de l'année 1748 (1748), 57-104
- [96] Koltuniewicz A. B., Drioli E., *Membranes in Clean Technologies, Theory and Practice*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2008
- [97] Loeb S., Sourirajan S., *High flow porous membranes for separating water from saline solutions*, U.S. Patent 3,133,132, Patented May 12, 1964

- [98] Membrane Separation Technologies (US industry forecast for 2014 & 2019). The Freedonia Group Report n°116818. 05/2010
- [99] Furukawa D.H., *A Global Perspective of Low Pressure Membranes. NWRI Final Project Report*, March 2008
- [100] Peter-Varbanets M., Zurbrügg C., Swartz C., Pronk W., *Decentralized systems for potable water and the potential of membrane technology*, Water Research 43 (2) (2009), 245-265
- [101] Zhu B., Clifford D. A., Chellam S., *Virus removal by iron coagulation–microfiltration*, Water Research 39 (2005), 5153–5161
- [102] Bodzek M., Konieczny K., *Comparison of ceramic and capillary membranes in the treatment of natural water by means of ultrafiltration and microfiltration*, Desalination 119 (1998) 191-198
- [103] Sidoligui M., Amy G., Ryan J., Odem W., *Membranes for the control of natural organic matter from surface waters*, Water Research 34 (12) (2000), 3355-3359
- [104] Bodzek M., Konieczny K., *Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody*, Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz 2005
- [105] Betancourt W. Q., Rose J. B., *Drinking water treatment processes for removal of Cryptosporidium and Giardia*, Veterinary Parasitology 126 (2004), 219–234
- [106] Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K., *Techniki membranowe w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997
- [107] Xia S., Nan J., Liu R., Li G., *Study of drinking water treatment by ultrafiltration of surface water and its application to China*, Desalination 170 (2004), 41-47
- [108] Lozier J., Cappucci L., Amy G., Lee N., Jacangelo J., Huang H., Young T., Mysore C., Emeraux C., Clouet J., Croue J.-P., Heijmann B., *Natural Organic Matter Fouling of Low-Pressure Membrane Systems*, AwwaRF Report 91208 (2008)
- [109] Iwashita T., Katayanagi H., Miki N., *Needle-type in situ water content sensor with polyethersulfone polymer membrane*, Sensors and Actuators B: Chemical, 154 (2011), 41-45
- [110] Rodil R., Schrader S., Moeder M., *Non-porous membrane-assisted liquid–liquid extraction of UV filter compounds from water samples*, Journal of Chromatography A, 1216 (2009), 4887–4894
- [111] Verweij H., *Ceramic membranes: Morphology and Transport*, Journal of Materials Science 38 (2003), 4677-4695
- [112] Gillot J., w: *Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Application*. Ed. R.Bhave Van Nostrand Reinhold, New York 1991
- [113] Zeng Z., Xiao X., Gui Z., Li L., *AFM study on surface morphology of Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ composite ceramic membranes*, Journal of Membrane Science 136 (1997), 153-160
- [114] Tsuru T., *Nano/subnano-tuning of porous ceramic membranes for molecular separation*, Journal Sol-Gel Science Technology 46 (2008), 349-361
- [115] Li K., Tan X., Liu Y., *Single-step fabrication of ceramic hollow fibers for oxygen permeation*, Journal of Membrane Science 272 (2006), 1–5
- [116] Heijman S. G. J., Bakker S., *Ceramic microfiltration as the first treatment step in surface water treatment*. TECHNEAU Reports, September 2007
- [117] Goncharuk V. V., Kucheruk D. D., Balakina M. N., Dulneva T. Yu., *Water treatment by baromembrane methods based on ceramic membranes*, Journal of Water Chemistry and Technology, 31 (6) (2009), 396-404
- [118] Cheveraeau E., Zouaoui N., Limousy L., Dutournié P., Bourseau P., *Surface properties of ceramic ultrafiltration TiO₂ membranes: Effect of surface equilibrium on salt retention*, Desalination 255 (2010), 1-8

- [119] Kavanaugh, M. C., *Modified Coagulation for Improved Removal of THM Precursors*, Journal AWWA, 70 (12) (1978), 613 - 620
- [120] Sondhi R., Bhavé R., Jung G., *Applications and benefits of ceramic membranes*, Membrane Technology, 11 (2003), 5-8
- [121] Melin T. Rautenbach R., *Membranverfahren: Grundlagen der Modul – und Anlagenauslegung*, Springer, 2003
- [122] Meinema H. A., Dirrix R. W. J., Brinkman H. W., Terpstra R. A., Jekerle J., Kösters P. H., *Ceramic membranes for gas separation – recent developments and state of the art*, Interceram, 54 (2) (2005), 86-91
- [123] Guizard C., Amblard P., *Current status and prospects for ceramic membrane application*, w: *Handbook of Membrane Separations. Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnological Applications*, ed. Pabby A., Rizvi S., Sastre A. M., CRC Press (2009), 139-179
- [124] *Membrane Separation Technologies to 2012. The Freedonia Group Report. Report #FR2307*, March 2008
- [125] Muller U., Witte M., *Ceramic membrane applications for filter backwash water treatment*, TECHNEAU 2008
- [126] Majewska-Nowak K., Kawiecka-Skowron J., *Badania przydatności membran ceramicznych do usuwania barwników organicznych z roztworów wodnych*, Ochrona Środowiska 31 (2) (2009), 55-60
- [127] Puff Z., *Minimalizacja niebezpiecznych odpadów przemysłowych w technologii chemicznej obróbki powierzchni. Sprawozdanie z realizacji tematu*, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Zespół Ceramiki Specjalnej, Warszawa 2005 (praca niepublikowana)
- [128] Mikulášek P., Kopecký V., Kušnírek O., *Characterization of nanofiltration membranes used in the separation of aqueous dye-salt solutions*, Environment Protection Engineering 3-4 (2005), 169-176
- [129] Miłułka M., *Charakterystyka technologiczna przemysłu włókienniczego w Unii Europejskiej*, Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2003 (praca niepublikowana)
- [130] Yonnekawa H., Tomita Y., Watanabe Y., *Behavior of macroparticles in monolith ceramic membrane filtration with pre-treatment*, Water Science and Technology 50 (12) (2004), 317-325
- [131] Matsushita T., Matsui Y., Shirasaki N., Kato Y., *Effect of membrane pore size, coagulation time, and coagulant dose on virus removal by a coagulation-ceramic microfiltration hybrid system*, Desalination 178 (2005), 21-26
- [132] Lerch A., Panglisch S., Gimbel R., *Research experiences in direct potable water treatment using coagulation/ultrafiltration*, Water Science and Technology 51 (6-7) (2005), 221-229
- [133] Kanaya S., Fujiura S., Tomita T., Yonekawa H., *The World's Largest Ceramic Membrane Drinking Water Plant*, Proc. 2007 AWWA Membrane Technology Conference, 18-21.03.2007 Tampa, Florida, USA
- [134] Yonekawa H., M. Oogink, *Ceramic membranes: the future for drinking water production?*, http://www.rwbwaterservices.nl/docs/54/Keramische_membranaanfiltratie.pdf
- [135] Kołtuniewicz A., *Wydajność ciśnieniowych procesów membranowych w świetle teorii odnawiania powierzchni*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1996
- [136] Lin C.-F., Huang Y.-J., Hao O. J., *Ultrafiltration processes for removing humic substances: effect of molecular weight fractions and PAC treatment*, Water Research, 33 (5) (1999), 1252–1264

- [137] Kwapiński W., *Wpływ rodzaju powierzchni membrany i procesu foulingu na proces ultrafiltracji wodnych roztworów o cząstkach globularnych i linearnych*, VI Ogólnopolskie Seminarium nt. „Rozdzielanie zawiesin ciał stałych w płynach”, Warszawa 1996
- [138] Lee E. K., Chen V., Fane A. G., *Natural organic matter (NOM) fouling in low pressure membrane filtration — effect of membranes and operation modes*, Desalination 218 (2008), 257-270
- [139] Biernacka E., Suchecka T., *Techniki membranowe w Ochronie Środowiska*, Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2004
- [140] Zularisam A. W., Ismail A. F., Salim R., *Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment – a review*, Desalination 194 (2006), 211-231
- [141] Leiknes T., Odegaard H., Myklebust H., *Removal of natural organic matter (NOM) in drinking water treatment by coagulation-microfiltration using metal membranes*, Journal of Membrane Science 242 (2004), 47-55
- [142] Lahoussine-Turcaud V., Wiesner M. R., Bottero J.Y., *Fouling in tangential-flow ultrafiltration: The effect of colloid size and coagulation pretreatment*, Journal of Membrane Science 52 (1990), 173-190
- [143] Qin J.-J., Oo M. H., Kekre K. A., Knops F., Miller P., *Impact of coagulation pH on enhanced removal of natural organic matter in treatment of reservoir water*, Separation and Purification Technology 49 (2006), 295-298
- [144] Choi K. Y., Dempsey B. A., *In-line coagulation with low-pressure membrane filtration*, Water Research 38 (19) (2004), 4271-4281
- [145] Guigui C., Rouch J. C., Durand-Bourlier L., Bonnelyeb V., Aptel P., *Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water production*, Desalination 147 (1-3) (2002), 95-100
- [146] Thiruvenkatachari R., Ngo H. H., Hagare P., Vigneswaran S., Ben Ami R., *Flocculation - cross-flow microfiltration hybrid system for natural organic matter (NOM) removal using hematite as a flocculent*, Desalination 147 (1-3) (2002), 83-88
- [147] Bian R., Watanabe Y., Tambo N., Ozawa G., *Removal of humic substances by UF and NF membrane systems*, Water Science Technology, 40 (9) (1999), 121-129
- [148] Xia S., Li X., Zhang Q., Xu B., Li G., *Ultrafiltration of surface water with coagulation pretreatment by streaming current control*, Desalination 204 (1-3) (2007), 351-358
- [149] Konieczny K., Klomfas G., *Using activated carbon to improve natural water treatment by porous membranes*, Desalination 147 (1-3) (2002), 109-116
- [150] Lee S., Lee C.-H., *Effect of membrane properties and pretreatment on flux and NOM rejection in surface water nanofiltration*, Separation and Purification Technology 56 (1) (2007), 1-8
- [151] Mozia, S., Tomaszewska, M., Morawski, A. W., *Application of an ozonation-adsorption-ultrafiltration system for surface water treatment*, Desalination 190 (1-3) (2006), 308-314
- [152] Huang H., Schwab K., Jacangelo J. G., *Pretreatment for Low Pressure Membranes in Water Treatment: A Review*, 43 (9) (2009), 3011-3019
- [153] Li C.-W., Chen Y.-S., *Fouling of UF membrane by humic substance: Effects of molecular weight and powder-activated carbon (PAC) pre-treatment*, Desalination 170 (1) (2004), 59-57
- [154] Zhao, P., Takizawa, S., Katayama, H., Ohgaki, S., *Factors causing PAC cake fouling in PAC-MF (powdered activated carbon microfiltration) water treatment systems*. Water Science and Technology, 51 (6-7) (2005), 231-240

- [155] Park Y. G., *Effect of ozonation for reducing membrane-fouling in the UF membrane*, Desalination, 147 (2002), 43 – 48
- [156] Schlichter B., Mavrov V., Chmiel H., *Study of a hybrid process combining ozonation and microfiltration/ultrafiltration for drinking water production from surface water*, Desalination, 168 (2004), 307 – 317
- [157] Oh B. S., Jank H. Y., Cho J., Lee S., Lee E., Kim I. S., Hwang T. M., Kang J.-W., *Effect of ozone on microfiltration as a pretreatment of seawater reverse osmosis*, Desalination 238 (2009), 90–97
- [158] Kim J., Shan W., Davies S. H. R., Baumann M. J., Masten S. J., Tarabara V. V., *Interactions of Aqueous NOM with Nanoscale TiO₂: Implications for Ceramic Membrane Filtration-Ozonation Hybrid Process*, Environmental Science & Technology 43 (14) (2009), 5488-5494
- [159] Chen K.-C., Masten S. J., *Effect of combined ozonation-ultrafiltration on membrane fouling and water quality*, Journal of the Chinese Institute of Environmental Engineering, 15 (4) (2005), 263–268
- [160] Karnik B. S., Davies S. H., Baumann M. J., Masten S. J., *The effects of combined ozonation and filtration on disinfection by-product formation*, Water Research, 39 (13) (2005), 2839–2850
- [161] Li X.-Y., Chu H. P., *Membrane bioreactor for the drinking water treatment of polluted surface water supplies*, Water Research 37 (2003) 4781–4791
- [162] Cornelissen E. R., Beerendonk E. F., Nederlof M. N., van der Hoek J. P., Wessels L. P., *Fluidized Ion Exchange (FIEX) to control NOM fouling in ultrafiltration*, Desalination 236 (2009), 334-341
- [163] Cornelissen E. R., Chasseriaud D., Siegers W. G., Beerendonk E. F., van der Kooij D., *Effect of anionic fluidized ion exchange (FIEX) pre-treatment on nanofiltration (NF) membrane fouling*, Water Research 44 (2010), 3283-3293
- [164] Li S., Heijman S. G. J., Verberk J. Q. J. C., van Dijk J. C., *An innovative treatment concept for future drinking water production: fluidized ion exchange – ultrafiltration – nanofiltration – granular activated carbon filtration*, Drinking Water Engineering Science 1 (2009), 41-47
- [165] Fabris R., Lee E. K., Chow C. W. K., Chen V., Drikas M., *Pre-treatments to reduce fouling of low pressure micro-filtration (MF) membranes*, Journal of Membrane Science 289 (2007), 231-240
- [166] Zhang R., Vigneswaran S., Ngo H., Nguyen H., *A submerged membrane hybrid system coupled with magnetic ion exchange (MIEX[®]) and flocculation in wastewater treatment*, Desalination 216 (2007), 325-333
- [167] Humbert H., Gallard H., Jacquement V., Croué J-P., *Combination of coagulation and ion exchange for the reduction of UF fouling properties of high DOC content surface water*, Water Research 41 (2007), 3803-3811
- [168] Bourke M., Harrison S., Long B., Lebeau T., *MIEX resin pretreatment followed microfiltration as an alternative to nanofiltration for DBP precursors removal*, Proc. of 2001 AWWA Membrane Technology Conference, March 4–7, 2001, San Antonio, TX
- [169] Dixon M. B., Morran J. Y., Drikas M., *Extending membrane longevity by using MIEX as pre-treatment*, Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA 59 (2-3) (2010), 92-99
- [170] *Technical Note, Pretreatment to Micro- and Ultrafiltration, Benefits of MIEX[®] Treatment*, [http://miexresin.com/files/caseStudies/MIEX and Membranes V0307.pdf](http://miexresin.com/files/caseStudies/MIEX%20and%20Membranes%20V0307.pdf)
- [171] *Case Study, Big Elk Meadows Water Treatment Plant*, http://www.miexresin.com/files/caseStudies/BigElkMeadows_V0108.pdf

- [172] *National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection Byproducts*, December 16, 1998 (Volume 63, Number 241, pages 69389-69476), <http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/stage1/index.cfm>
- [173] *A-100 Anion Exchange Resin Weak Base Macroporous, Technical Data*, http://www.purolite.com/Customized/CustomizedControls/Products/Resources/rid_50.pdf
- [174] <http://www.purolite.com/default.aspx?RelId=606285&ProductID=234>
- [175] *A-400 Strong-Base Type I Anion Exchange Resin, Technical Data*, http://www.purolite.com/Customized/CustomizedControls/Products/Resources/rid_53.pdf
- [176] Slunjski M., Bourke M., O'Leary B., *MIEX® DOC PROCESS for Removal of Humics in Water Treatment*, 2000, <http://www.miexresin.com/files/publishedPapers/ProcessIHSSAUS99.pdf>
- [177] Kowalska I., *Usuwanie anionowych substancji powierzchniowo czynnych w procesie wymiany jonowej*, *Ochrona Środowiska* 1 (2009), 25 – 29
- [178] Chow C. W. K., Fabris R., Drikas M., *A rapid fractionation technique to characterise natural organic matter for the optimisation of water treatment processes*, *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA* 53 (2) (2004), 85 - 92
- [179] *Amberlite® XAD4 Industrial Grade Polymeric Adsorbent, Product Data Sheet*, http://www.rohmhaas.com/ionexchange/pharmaceuticals/Bioprocessing_doc/english/xad4.pdf
- [180] *Product Data Sheet, Amberlite® IRA958 Cl Industrial Grade Strong Base Anion Exchanger*, http://www.dow.com/assets/attachments/business/ier/ier_for_industrial_water_treatment/amberlite_ira958_cl/tds/amberlite_ira958_cl.pdf
- [181] <http://www.supelco.com.tw/B-11%20%20429-456.pdf>
- [182] <http://www.intermasz.com/prod.html>
- [183] http://www.microdyn-nadir.de/cms/pdf/produkte/en/1_katalog_engl_rz_screen.pdf
- [184] Calvo J.I., Bottino A., Gustavo Capannelli G., Hernandez A., *Pore size distribution of ceramic UF membranes by liquid-liquid displacement porosimetry*, *Journal of Membrane Science* 310 (2008), 531–538
- [185] Tokuyama Corporation: *Neosepta® - grades and properties ion-exchange membrane*. Katalog firmowy
- [186] Strathmann H., *Ion-exchange membrane separation processes*, *Membrane Science and Technology* 9 (2004), Elsevier
- [187] PN-ISO 9297: 1994. *Jakość wody. Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra)*
- [188] Croue J. P., Martin B., Deguin A., Legube B., *Isolation and characterization of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances of a reservoir water*, *American Water Works Association* 1994, Denver, 73
- [189] Mołczan M., Szlachta M., Karpińska A., Biłyk A., *Zastosowanie absorpcji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody*, *Ochrona Środowiska* 4 (2006), 11 - 16
- [190] Edzwald, J.K., Tobiasson, J.E., *Enhanced coagulation: USA requirements in a broader view*, *Water Science Technology* 40 (9) (1999), 63-70
- [191] Barredo-Damas S., Alcaina-Miranda M. I., Bes-Piá A., Iborra-Clar M. I., Iborra-Clar A., Mendoza-Roca J. A., *Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration*, *Desalination* 250 (2010), 623–628

- [192] Elimelech M., Chen W.H., Waypa J.J., *Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer*, Desalination 95 (1994), 269-286
- [193] Cho J., Amy G., Pellegrino J., *Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane*, Journal of Membrane Science 164 (2000), 89-110
- [194] Fan L., Harris J. L., Roddick F. A., Booker N. A., *Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes*, Water Research 35 (18) (2001), 4455-4463
- [195] Kimura K., Hane Y., Watanebe Y., Amy G., Ohkuma N., *Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water*, Water Research, 38 (2004), 3431-3441
- [196] Lee N., Amy G., Croué J-P., Buisson H., *Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM)*, Water Research 38 (2004), 4511-4523
- [197] Parsons S. A., Jefferson B., Jarvis P. J., Sharp E., Dixon D. W., Bolto B., Scale P. J., *Treatment of Waters with Elevated Organic Content*, American Water Works Association, 2007