

Mariusz DUDZIAK<sup>1</sup> i Edyta KUDLEK<sup>1</sup>

## OBNIŻANIE TWARDOSCI ODPLYWÓW Z OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW KOMUNALNYCH ZA POMOCĄ FILTRACJI MEMBRANOWEJ

### REDUCING THE HARDNESS OF EFFLUENTS FROM URBAN WASTEWATER TREATMENT PLANT BY USE MEMBRANE FILTRATION

**Abstrakt:** Odplyw z oczyszczalni ścieków komunalnych może charakteryzować się wysokim stężeniem zarówno soli wapnia, jak i magnezu, powodującym twardość tego strumienia wodnego. Będzie to dotyczyło głównie lokalizacji, gdzie występują systemy dystrybucji wody bazujące na ujęciach wód podziemnych. Wykorzystywanie twardej wody m.in. w gospodarstwach domowych powoduje, że powstające w wyniku działalności bytowej ścieki będą również charakteryzować się twardością. Twardość ścieków nie jest wskaźnikiem normatywnym. Jest to jednak istotny aspekt badawczy w obszarze odzyskiwania wody ze ścieków. W pracy podjęto badania nad obniżeniem twardości ogólnej odpływu z wybranej oczyszczalni ścieków zlokalizowanej na Górnym Śląsku w Polsce. W badaniach wstępnych określono, że odpływ z badanej oczyszczalni ścieków, według powszechnej klasyfikacji twardości wód, jest jak woda twarda (350-550 mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>). Do obniżenia twardości odpływu ścieków zaproponowano filtrację membranową, w tym nanofiltrację i odwróconą osmozę. Procesy prowadzono porównawczo z wykorzystaniem rurowych membran kompozytowych firmy PCI Membrane System Inc. Do nanofiltracji zastosowano membranę AFC-30, a do odwróconej osmozy AFC-80. W obu przypadkach ciśnienie transmembranowe wynosiło 2,0 MPa, a temperatura i prędkość liniowa nadawy odpowiednio 20 °C i 3,4 m/s. Wykazano, że ścieki oczyszczone zarówno w procesie odwróconej osmozy, jak i w nanofiltracji były bardzo miękkie. Można więc rozważyć ich wykorzystanie np. na potrzeby gospodarcze. Jednak pod względem wydajności membrany korzystniejszy był proces nanofiltracji.

**Słowa kluczowe:** odpływ z oczyszczalni ścieków komunalnych, twardość ścieków, filtracja membranowa

### Wprowadzenie

Miarą zawartości soli wapnia i magnezu jest twardość wody. Generalnie, wody powierzchniowe charakteryzują się mniejszą twardością niż wody podziemne. Wodę o twardości do 100 mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> określa się jako bardzo miękką, powyżej 100 do 200 mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> - jako miękką, powyżej 200 do 350 mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> - jako średnio twardą, powyżej 350 do 550 mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> jako twardą i powyżej 550 mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> jako bardzo twardą [1].

Również odpływ z oczyszczalni ścieków komunalnych może charakteryzować się wysokim stężeniem, zarówno soli wapnia, jak i magnezu, powodującym twardość tego strumienia wodnego [2]. Będzie to dotyczyło głównie lokalizacji, gdzie występują systemy dystrybucji wody bazujące na ujęciach wód podziemnych. Wykorzystywanie twardej wody m.in. w gospodarstwach domowych powoduje, że powstające w wyniku działalności bytowej ścieki będą również charakteryzować się twardością. Twardość ścieków nie jest wskaźnikiem normatywnym. Jest to jednak istotny aspekt badawczy w obszarze odzyskiwania wody ze ścieków.

<sup>1</sup> Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, fax 32 237 10 47, email: mariusz.dudziak@polsl.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 17, Polanica-Zdrój, 4-7.10.2017

Ogólnie metody zmiękczenia strumieni wodnych można podzielić na pięć rodzajów: destylacja oraz grupy procesów termicznych, fizycznych, chemicznych i fizykochemicznych. Destylacja umożliwia całkowitą demineralizację strumienia wodnego, ponieważ pozbawia go wszystkich soli [3]. W metodzie termicznej rozkład soli wapnia i magnezu następuje pod wpływem temperatury przekraczającej 37 °C [4]. Metody fizyczne obejmują różne procesy wysokociśnieniowej filtracji membranowej, w tym proces nanofiltracji i odwróconej osmozy [5, 6]. Natomiast metody chemiczne polegają na strąceniu na drodze chemicznej nierozpuszczalnych osadów lub wiązania w kompleksowe związki jonów wapnia i magnezu za pomocą różnych reagentów, takich jak np. wodorotlenek wapnia (wapno), wodorowęglan sodu (soda), wodorotlenek sodu (soda kaustyczna), fosforany, sole baru i in. [7, 8]. Metody fizykochemiczne oparte są na zastosowaniu różnych wymienniczy jonowych, które posiadają zdolność wymiany własnych jonów z jonami znajdującymi się w otaczającym je roztworze [9, 10]. Jednak biorąc pod uwagę fakt, że tylko filtracja membranowa daje możliwość obniżenia zarówno twardości ogólnej, jak i innych substancji nieorganicznych oraz organicznych, to ten proces rozważono pod kątem oczyszczania odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych.

Celem niniejszej pracy była ocena stopnia obniżenia twardości ogólnej odpływu z wybranej oczyszczalni ścieków zlokalizowanej na Górnym Śląsku w Polsce za pomocą filtracji membranowej.

### Materiały i metodyka badań

Ocenę jakości badanego odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych przed i po oczyszczaniu w filtracji membranowej przeprowadzono na podstawie analizy wybranych wskaźników fizyczno-chemicznych (tab. 1). Pomiar przewodności właściwej oraz wartości pH próbek wykonano wielofunkcyjnym przyrządem pomiarowym CX-461 (ELMETRON). Absorbancję w nadfiolecie ( $\lambda = 254$  nm) mierzono z użyciem aparatu UV VIS 1000 (Cecil Instruments) przy długości drogi optycznej równej 1 cm. Do określenia mętności próbek zastosowano aparat Turbidimeter TN-100 (Eutech Instruments). Do pomiaru intensywności barwy wykorzystano spektrofotometr UV VIS Spectroquant® Pharo 300 ( $\lambda = 340$  nm) (Merck). Twardość ogólną oznaczono metodą wersenianową.

Tabela 1  
Charakterystyka fizyczno-chemiczna odpływu z oczyszczalni ścieków

Table 1  
The physico-chemical characteristics of effluent from wastewater treatment plant

Wskaźnik	Jednostka	Wartość
pH	[-]	7,41
Barwa	[mg Pt/dm <sup>3</sup> ]	90,00
Mętność	[NTU]	0,86
Przewodność właściwa	[ $\mu$ S/cm]	1031,20
Absorbancja w UV <sub>254</sub>	[l/cm]	0,234
Twardość ogólna	[mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup> ]	358,00

Badany odpływ pochodził z wybranej oczyszczalni ścieków zlokalizowanej na Górnym Śląsku w Polsce. Technologia oczyszczalni oparta jest na procesach mechanicznych i biologicznych z możliwością chemicznego wspomaganie procesu.

Obecnie oczyszczone ścieki z oczyszczalni odprowadzane są do odbieralnika naturalnego, którym jest rzeka. Określono, że odpływ z badanej oczyszczalni ścieków, według powszechnej klasyfikacji twardości wód, jest jak woda twarda ( $350\text{--}550 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ ). Dodatkowo odpływ ścieków charakteryzował się wysoką barwą  $90 \text{ mg Pt}/\text{dm}^3$  i stężeniem substancji organicznych mierzonych przez absorbcję w  $\text{UV}_{254}$  na poziomie  $0,234 \text{ l}/\text{cm}$ .

Filtrację membranową prowadzono w układzie krzyżowym z wykorzystaniem instalacji TMI 14 firmy J.A.M. INOX Produkt. W badaniach wykorzystano dwie rurowe membrany kompozytowe firmy PCI Membrane System Inc., których charakterystykę przedstawiono w tabeli 2. Do nanofiltracji zastosowano membranę AFC-30, a do odwróconej osmozy AFC-80. W obu przypadkach ciśnienie transmembranowe ( $\Delta P$ ) wynosiło  $2,0 \text{ MPa}$ , a temperatura i prędkość liniowa nadawy odpowiednio  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $3,4 \text{ m/s}$ .

Tabela 2

Charakterystyka membran (dane producenta)

Table 2

Characteristics of the membranes (manufacturer data)

Proces	Symbol membrany	Materiał membrany	Graniczna masa molowa (GMM) [Da]	Maksymalne ciśnienie transmembranowe [MPa]	pH [-]	Maksymalna temperatura [ $^\circ\text{C}$ ]	Współczynnik retencji soli [%]
Nanofiltracja	AFC-30	Membrana kompozytowa (warstwa naskórkowa - poliamid)	200	6,0	1,5-9,5	60	75,0 $\text{CaCl}_2$
Odwrócona osmoza	AFC-80		-		1,5-10,5	70	80 $\text{NaCl}$

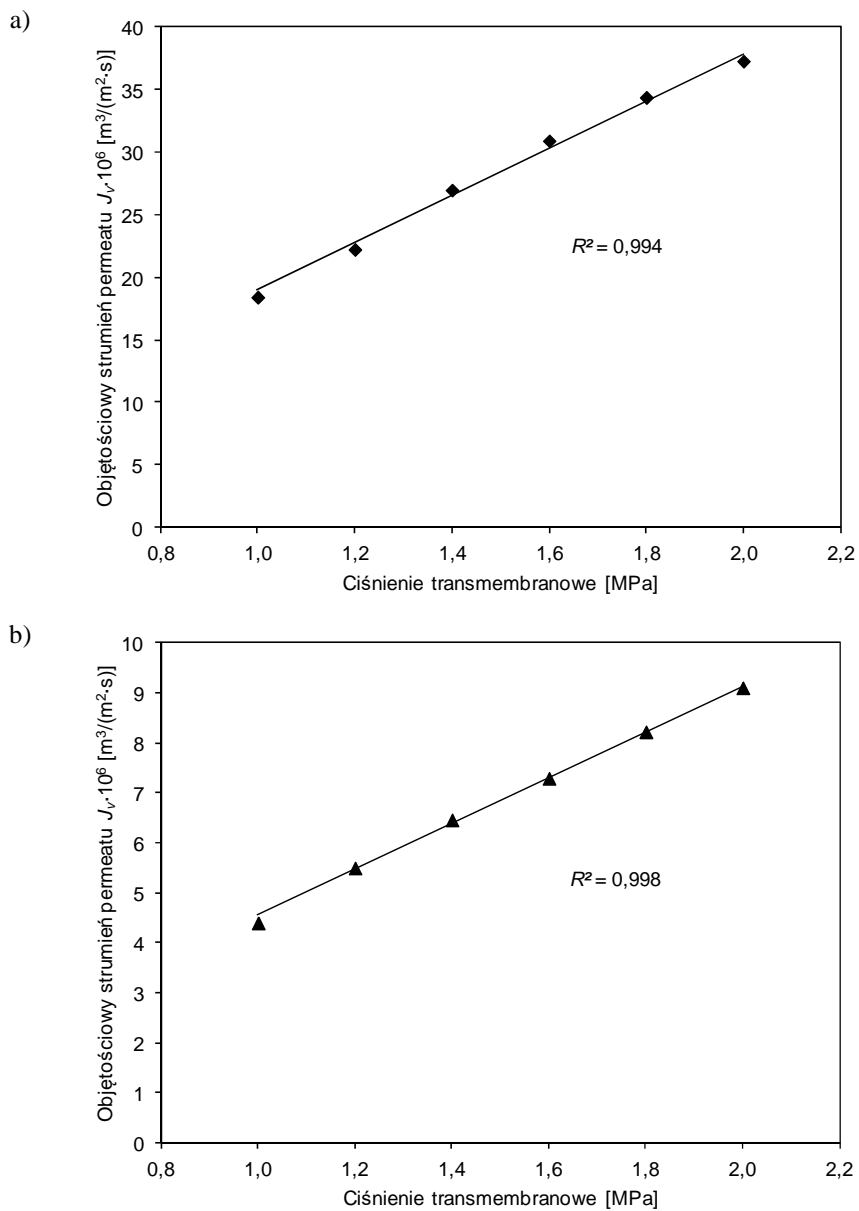
Membrany przed rozpoczęciem procesu filtracji poddano procesowi kondycjonowania. W tym celu filtrowano wodę zdejonizowaną przy ciśnieniu od  $1,0$  do  $2,0 \text{ MPa}$  do uzyskania stałej wartości objętościowego strumienia permeatu ( $J_v$ ), który wyznaczono zgodnie z równaniem:

$$J_v = \frac{V}{F \cdot t} \quad (1)$$

gdzie:  $V$  - objętość permeatu [ $\text{m}^3$ ],  $F$  - powierzchnia membrany [ $\text{m}^2$ ],  $t$  - czas filtracji [s].

Badano również liniową zależność objętościowego strumienia permeatu w funkcji ciśnienia transmembranowego procesu (rys. 1). Określono, że wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego procesu zwiększał się objętościowy strumień permeatu, przy czym wartość tego parametru zależała od rodzaju procesu membranowego. Obserwowana zależność pomiędzy badanymi parametrami miała charakter liniowy. Wydajność membrany do nanofiltracji była 4-krotnie wyższa niż do odwróconej osmozy. Dla przykładu, objętościowy strumień permeatu  $J_v$  wyznaczony dla  $\Delta P = 2,0 \text{ MPa}$  wynosił  $37,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$  w przypadku membrany do nanofiltracji AFC-30 i  $9,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$  dla membrany do odwróconej osmozy AFC-80.

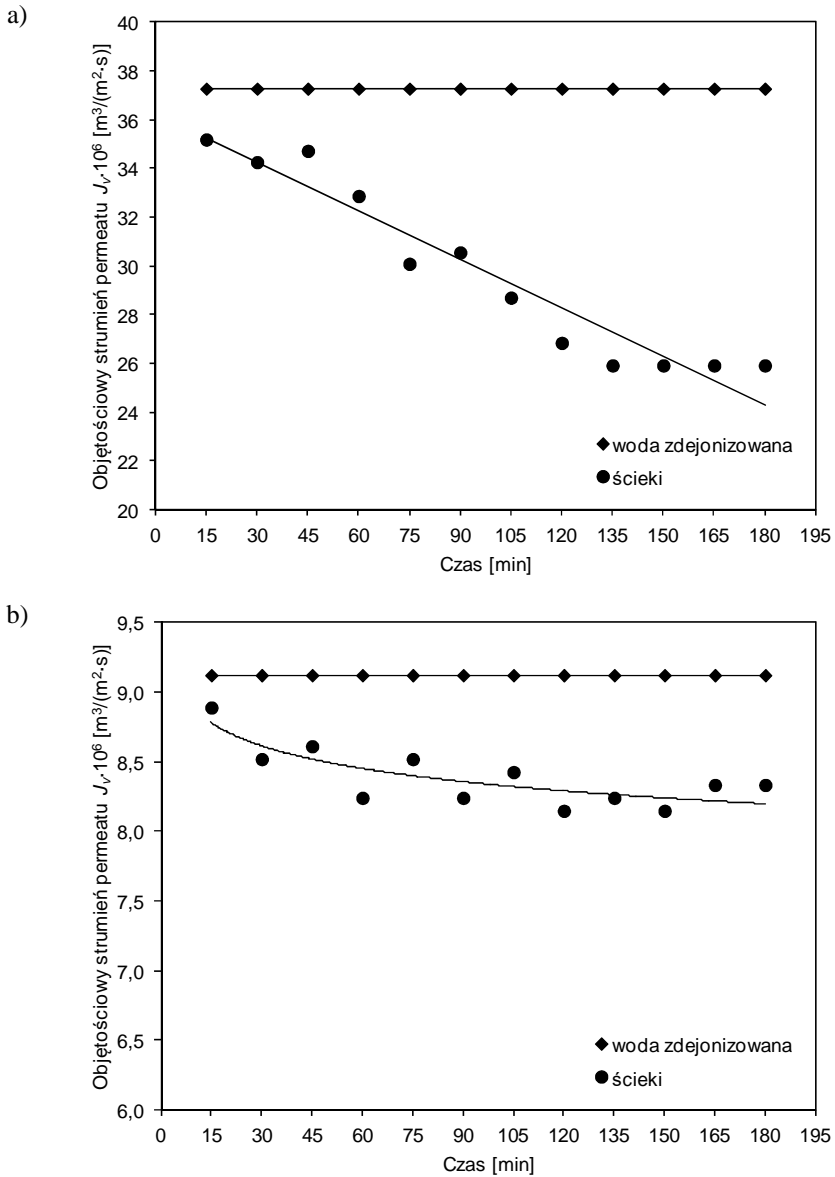
Intensywność obniżenia wydajności hydraulicznej membrany określono, wyznaczając względny objętościowy strumień permeatu  $\alpha$ , będący ilorazem strumieni określonych podczas filtracji odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych i wody zdejonizowanej (kondycjonowanie membrany).



Rys. 1. Wpływ ciśnienia transmembranowego procesu na objętościowy strumień permeatu: a) nanofiltracja, b) odwrócona osmoza

Fig. 1. Effect of transmembrane pressure on volumetric permeate flux of the membrane: a) nanofiltration, b) reverse osmosis

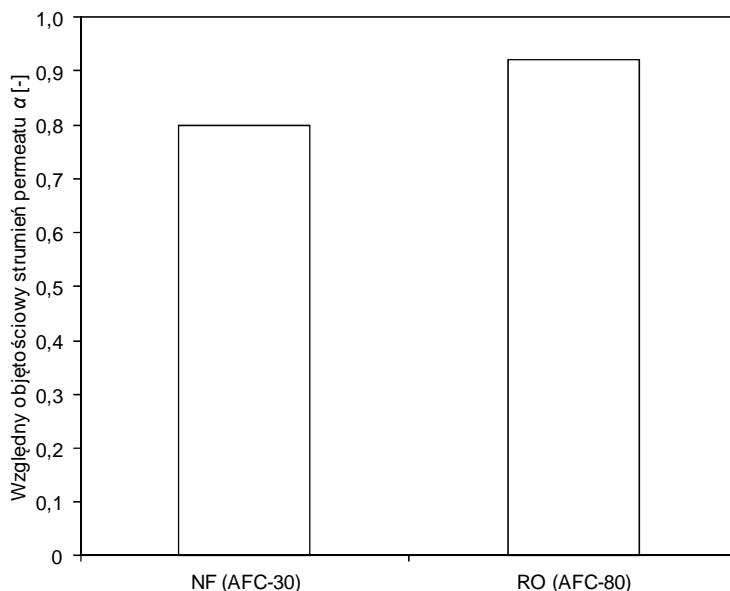
**Wyniki badań i ich dyskusja**



Rys. 2. Zmiany objętościowego strumienia permeatu podczas filtracji wody zdejonizowanej oraz ścieków: a) nanofiltracja, b) odwrócona osmoza

Fig. 2. Change of volumetric permeate flux during deionized water and wastewater filtration: a) nanofiltration, b) reverse osmosis

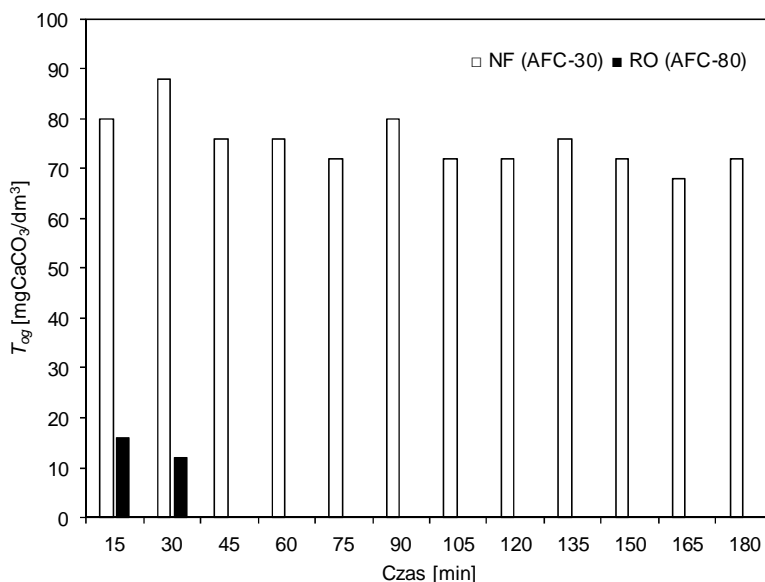
Podczas oczyszczania ścieków zarówno objętościowy strumień permeatu membrany do nanofiltracji, jak i do odwróconej osmozy obniżał się wraz z czasem filtracji (rys. 2). Było to powodowane zjawiskiem blokowania porów membrany przez zanieczyszczenia obecne w ściekach. Zjawisko to określa się mianem foulingu membrany. Z tego względu porównano średnie wartości względnego objętościowego strumienia permeatu  $\alpha$  badanych membran (rys. 3). Parametr  $\alpha$  jest miarą intensywności zjawiska foulingu. Stwierdzono, że jego wartość była mniejsza dla membrany do nanofiltracji ( $\alpha = 0,80$ ) niż do odwróconej osmozy ( $\alpha = 0,92$ ). Było to spowodowane tym, że objętościowy strumień permeatu membrany nanofiltracyjnej był większy niż wyznaczony dla membrany do odwróconej osmozy, co wynika z różnicy w wielkości porów. Z tego też względu membrany nanofiltracyjne są bardziej podatne na zjawisko foulingu [11]. Fouling może mieć charakter odwracalny, jeżeli utworzony na powierzchni membrany osad można całkowicie usunąć i w ten sposób odtworzyć jej początkową wydajność, oraz nieodwracalny. W pracy [12] udokumentowano, że w przypadku nanofiltracji odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych występuje zazwyczaj fouling odwracalny.



Rys. 3. Względny objętościowy strumień permeatu  $\alpha$  badanych membran

Fig. 3. Relative volumetric permeate flux  $\alpha$  of the tested membranes

W dalszej kolejności oceniono poziom twardości ogólnej w permeatach w zależności od czasu filtracji (rys. 4). Określono, że ścieki oczyszczone zarówno w procesie odwróconej osmozy, jak i w nanofiltracji były bardzo miękkie ( $T_{og} < 100 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ ), przy czym po 45 minutach trwania procesu odwróconej osmozy twardość ogólna ścieków została usunięta całkowicie. Oba badane procesy kompletnie usunęły ze ścieków barwę, mętność i substancje organiczne mierzone przez absorbancję w  $UV_{254}$  (tab. 3).



Rys. 4. Poziom twardości ogólnej ścieków w permeacie podczas filtracji membranowej

Fig. 4. The level of hardness of wastewater in permeate during membrane filtration

Skuteczność filtracji membranowej (uśredniony permeat)

Tabela 3

Efficiency of membrane filtration (averaged permeate)

Table 3

Proces	Barwa [ $\text{mg Pt}/\text{dm}^3$ ]	Mętność [NTU]	Przewodność właściwa [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	Absorbancja w $\text{UV}_{254}$ [1/cm]
Nanofiltracja	0	0	380,20	0
Odwrócona osmoza	0	0	157,70	0

## Wnioski

- Ścieki oczyszczone zarówno w procesie odwróconej osmozy, jak i w nanofiltracji były bardzo miękkie. Dodatkowo, oba procesy kompletnie usunęły ze ścieków barwę, mętność i substancje organiczne mierzone przez absorbancję w  $\text{UV}_{254}$ . Można więc rozważyć wykorzystanie oczyszczonego strumienia np. na potrzeby gospodarcze.
- Pod względem wydajności membrany korzystniejszy był proces nanofiltracji niż odwróconej osmozy.

## Podziękowania

Badania zostały sfinansowane z dotacji MNiSW przeznaczonej na działalność statutową Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej.

## Literatura

- [1] Kowal AL, Świdarska-Bróz M. Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN; 2009.
- [2] Sahinkaya E, Sahin A, Yurtsever A, Kitis M. J Environ Manage. 2018;222:420-427. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.05.057.
- [3] Brastad KS, He Z. Desalination. 2013;309:32-37. DOI: 10.1016/j.desal.2012.09.015.
- [4] Gallup DL. Geothermics. 2007;36:473-483. DOI: 10.1016/j.geothermics.2007.07.002.
- [5] Koo CH, Mohammad AW, Suja' F. Desalination. 2011;271:178-186. DOI: 10.1016/j.desal.2010.12.025.
- [6] Song JH, Yeon KH, Cho J, Moon SH. Korean J Chem Eng. 2005;22:108-114. DOI: 10.1007/BF02701471.
- [7] Zarga Y, Ben Boubaker H, Ghaffour N, Elfil H. Chem Eng Sci. 2013;96:33-41. DOI: 10.1016/j.ces.2013.03.028.
- [8] Katz I, Dosoretz CG. Desalination. 2008;222:230-242. DOI: 10.1016/j.desal.2007.01.160.
- [9] Comstock SEH, Boyer TH. Chem Eng J. 2014;241:366-375. DOI: 10.1016/j.cej.2013.10.073.
- [10] Soleimani M, Kaghazchi T. Bioresour Technol. 2008;99: 5374-5383. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.11.021.
- [11] Antony A, Low JH, Gray S, Childress AE, Le-Clech P, Leslie G. J Membrane Sci. 2011;383:1-16. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.08.054.
- [12] Shang W, Sun F, Chen L. Environ Technol. 2018;39:1914-1925. DOI: 10.1080/09593330.2017.1344324.

## REDUCING THE HARDNESS OF EFFLUENTS FROM URBAN WASTEWATER TREATMENT PLANT BY USE MEMBRANE FILTRATION

Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

**Abstract:** The effluents from urban wastewater treatment plant are characterized by high concentrations of both calcium and magnesium salts which contribute to the hardness of this particular water flux. It applies primarily to places where the distribution systems draw water from underground sources. Using hard water, for instance, in households causes the domestic wastewater to be hard as well. The hardness of wastewater is not a normative indicator. However, it is an important scientific aspect in the field of water reclamation. As part of this work, research of the reduction of the overall hardness of effluent from the selected urban wastewater treatment plant in the Upper Silesia (Poland) was commenced. After the preliminary tests it was determined that, according to the common water hardness classification, the hardness of effluent from the researched treatment plant equals the hardness of hard water (350-550 mg CaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>). In order to reduce the hardness of wastewater effluent a membrane filtration, including nanofiltration and reverse osmosis, was proposed. The processes were performed comparatively with the use of composite pipe membranes of PCI Membrane System Inc. (USA). The membrane used for nanofiltration was AFC-30 and the one for reverse osmosis was AFC-80. In both cases the transmembrane pressure was 2.0 MPa, while temperature and feed linear velocity amounted to 20 °C and 3.4 m/s, respectively. It was determined that after both the reverse osmosis and nanofiltration the treated wastewaters were very soft. Therefore, the use of these processes, for instance, for productive purposes, may be considered. It should also be borne in mind that the nanofiltration process was more favorable in terms of membrane effectiveness.

**Keywords:** effluent from wastewater treatment plant, hardness of wastewater, membrane filtration