

Anna MARSZAŁEK^{1*} i Mariusz DUDZIAK¹

ZASTOSOWANIE PROCESU ULTRAFILTRACJI DO PODCZYSZCZANIA WÓD OPADOWYCH

APPLICATION OF THE ULTRAFILTRATION PROCESS TO PRETREAT RAINWATER

Abstrakt: Celem badań była ocena możliwości zastosowania procesu ultrafiltracji do oczyszczenia wybranych wód opadowych pochodzących z dachu domku jednorodzinnego z miasta Wodzisław Śląski. Proces membranowy prowadzono w komorze ciśnieniowej amerykańskiej firmy Osmonics typu GH-100-400 o pojemności 350 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne zapewniającej warunki dead-end. W badaniach zastosowano cztery płaskie membrany ultrafiltracyjne o symbolach MT, ST, V3 i BN różniące się materiałem membranotwórczym i graniczną masą molową (MWCO). W trakcie filtracji ciśnieniowej wyznaczono zależność objętościowego strumienia permeatu od czasu prowadzenia procesu. Określono również właściwości transportowe stosowanych membran dla wody zdejonizowanej, grubość membrany oraz kąt zwilżalności. Efektywność procesu oceniano również w oparciu o zmianę ładunku zanieczyszczeń organicznych, takich jak ChZT, OWO, OW, NW, barwę oraz absorbancję UV₂₅₄. Na podstawie otrzymanych wyników badań można stwierdzić, że najlepszą membraną pod względem własności transportowych była membrana ST wykonana z polietersulfonu (10 kDA), chociaż w przypadku tej membrany zjawiska foulingu było najbardziej intensywne. Uzyskano również wysokie usunięcie zanieczyszczeń organicznych oraz barwy wód opadowych.

Słowa kluczowe: wody opadowe, ultrafiltracja, techniki membranowe

Wprowadzenie

Woda deszczowa stanowi mieszaninę opadu atmosferycznego z innymi substancjami chemicznymi oraz pyłami znajdującymi się w powietrzu. Według nowego Prawa Wodnego z 1 stycznia 2018 roku, woda opadowa nie jest już kwalifikowana jako ściek, aktualnie definiuje się ją jako wodę będącą skutkiem opadów atmosferycznych [1]. Na jakość wody deszczowej zebranej z dachu wpływa wiele czynników. Woda opadowa ulega zanieczyszczeniu nawet w trakcie samego kontaktu z powietrzem. Wynikiem opadu jest spływ powierzchniowy, który w dalszym ciągu ulega zanieczyszczeniu w dużo większym stopniu niż w atmosferze. Do głównych czynników wpływających na jej jakość można zaliczyć między innymi intensywność i długość opadu, rodzaj zanieczyszczeń w powietrzu, rodzaj oraz kondycję materiału, z którego wykonany jest dach, a także bardzo ważna jest lokalizacja samego obiektu. Zgromadzone zanieczyszczenia wprowadzane są do gleb i wód powierzchniowych. W składzie wód opadowych można wykryć m.in.: zawiesiny, metale ciężkie, węglowodory, środki ochrony roślin oraz wiele innych. Prowadzone badania wód opadowych wykazują zawartość wysokich stężeń zanieczyszczeń fizykochemicznych oraz bakteriologicznych [2, 3]. Zdeb i inni [4, 5] przeprowadzili badania dotyczące zawartości bakterii w wodach deszczowych spływających z dachów, które mogą być potencjalnym zagrożeniem dla życia i zdrowia ludzi. Dowiedziono, że zużycie wody deszczowej bez jej wcześniejszego oczyszczenia jest niebezpieczne dla potencjalnych konsumentów. Woda

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice

* Autor do korespondencji: anna.marszalek@polsl.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 19, Polanica-Zdrój, 9-12.10.2019

deszczowa może zawierać patogenne mikroorganizmy, które są wymywane z atmosfery i pokryć dachowych. Niektóre mikroorganizmy znajdujące się w powietrzu po dostaniu się do wody mają zdolność do życia w środowisku wodnym. W składzie wody deszczowej stwierdzono obecność wielu patogenów. Stwierdzono, że przyczyną złego stanu sanitarnego wody deszczowej zbieranej z płaskich powierzchni może być tworzenie minizagłębień okresowo wypełnionych wodą, w których może zachodzić namnażanie bakterii, a nawet tworzenie się biofilmu [4, 5].

Celem badań była ocena możliwości wykorzystania procesu ultrafiltracji do podczyszczenia wód opadowych. Jest to metoda mająca na celu oddzielenie zawieszin, koloidów czy też makromolekuł, zatrzymuje także substancje niejonowe, w związku z tym może być stosowana również jako oczyszczanie wstępne. Ultrafiltracja może zarówno wspomóc, jak i polepszyć proces dezynfekcji wody metodami tradycyjnymi ze względu na to, iż membrana stanowi barierę dla wirusów, bakterii i pierwotniaków [6]. Jednak, jak wiadomo, ciśnieniowej filtracji membranowej towarzyszą nieodłączne zjawiska przyczyniające się do zmniejszania przepuszczalności membran wskutek wzrostu oporu układu filtracyjnego, zwłaszcza w przypadku stosowania takich polimerowych membran porowatych, jak mikrofiltracyjne i ultrafiltracyjne. Dlatego poza efektywnością usuwania zanieczyszczeń z wód deszczowych rozpatrywano również intensywności blokowania membran. Czynniki wpływające na występowanie zjawiska foulingu to np. charakterystyka nadawy (m.in. stężenia poszczególnych zanieczyszczeń, pH, temperatura roztworu), właściwości materiału membranotwórczego (charakter hydrofilowo-hydrofobowy, powierzchniowy ładunek elektryczny, graniczna masa molowa (cut-off), parametry procesowe (m.in. wybór sposobu realizacji filtracji, ciśnienie transmembranowe) [7].

Materiały i metody

Substratem badań była woda opadowa, która została pobrana w maju z dachu wykonanego z gontu bitumicznego z miasta Wodzisław Śląski. Zawartość pyłów w powietrzu w tym okresie kształtowała się na poziomie $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a wielkość opadu wynosiła 99 mm. Gont bitumiczny to nowoczesna wersja papy dachowej. Składa się zazwyczaj z pięciu warstw, a w środku umieszczany jest welon z włókna szklanego. Czasami znajdują tam również wypełniacze mineralne i modyfikatory. Kolejno, po obu stronach nakładany jest asfalt-bitum. W ochronie przed słońcem zewnętrzna warstwa składa się z gruboziarnistej posypki.

Skuteczność oczyszczania wody opadowej oceniona była poprzez monitorowanie typowych parametrów jakości, takich jak: pH, przewodnictwo, ChZT (chemiczne zapotrzebowanie tlenu), związki węgla, absorbancja UV_{254} , barwa. Wartość ChZT oznaczono spektrofotometrycznie zgodnie z metodyką podaną przez firmę Merck. Barwę i absorbancję mierzono spektrofotometrycznie przy długości fali 254 nm. Wartości parametrów OWO (ogólny węgiel organiczny), OW (węgiel ogólny) oraz NW (węgiel nieorganiczny) zostały oznaczone za pomocą analizatora węgla Shimadzu. Charakterystykę badanej wody deszczowej przedstawiono w tabeli 1.

Proces ultrafiltracji prowadzono w komorze ciśnieniowej amerykańskiej firmy Osmonics typu GH-100-400 o pojemności 350 cm^3 zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne. Proces prowadzono w układzie filtracji jednokierunkowej dead-end.

Pierwszym etapem badań była filtracja wstępna, to jest proces wpracowania membrany, który prowadzono z użyciem wody destylowanej pod ciśnieniem transmembranowym 0,3 MPa i wyznaczono objętościowy strumień wody dejonizowanej J_w . Następnie prowadzono filtrację wód opadowych. Wykonano 10 serii pomiarowych. W trakcie procesu mierzono czas, w którym odbierano określoną objętość filtratu, to jest 25 cm³, co pozwoliło obliczyć wartość strumienia wody zdejonizowanej J_w oraz strumienia filtratu J_v z ogólnej zależności:

$$J = V / (A \cdot t)$$

gdzie: A - powierzchnia membrany [m²], t - czas odbioru filtratu [s], V - objętość filtratu w czasie t [m³].

Charakterystyka fizykochemiczna wody opadowej

Tabela 1

Physico-chemical characteristics of rainwater

Table 1

| Oznaczenie | Jednostka | Wartość |
|-------------------------------|--------------------------|---------|
| CHZT | [mg/dm ³] | 219 |
| OWO | [mg/dm ³] | 3,98 |
| OW | [mg/dm ³] | 9,16 |
| NW | [mg/dm ³] | 5,18 |
| Absorbancja UV ₂₅₄ | [1/cm] | 0,086 |
| pH | [-] | 5,94 |
| Przewodnictwo | [μS/cm] | 21,46 |
| Barwa | [mg Pt/dm ³] | 29 |
| Mętność | [NTU] | 4 |

Proces podczyszczania wody opadowej prowadzono z zastosowaniem komercyjnych płaskich membran ultrafiltracyjnych o symbolach MT, ST, V3, BN. Membrany różniły się materiałem membranotwórczym, grubością oraz rozmiarem porów. Zmierzono wielkość kąta zwilżalności membran, która jest miarą ich charakteru hydrofilo-hydrofobowego. Pomiaru dokonano za pomocą goniometru. Objętość kropli pomiarowej dla wody dejonizowanej wynosiła 0,2 mm³, a liczba nanoszonych kropeł każdorazowo 5. Charakterystykę membran ultrafiltracyjnych przedstawiono w tabeli 2.

Charakterystyka komercyjnych polimerowych membran ultrafiltracyjnych

Tabela 2

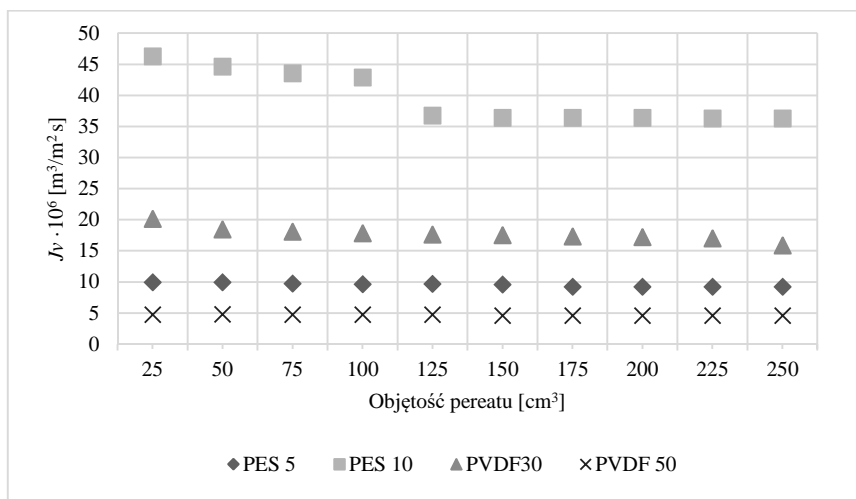
Characteristics of the commercially-available polymer ultrafiltration membranes

Table 2

| Symbol | MT | ST | V3 | BN |
|-----------------------|-----------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| Producent | Synder | Synder | Synder | Synder |
| Materiał | polieterosulfon | polieterosulfon | polifluorek winylidenu | polifluorek winylidenu |
| MWCO [Da] | 5000 | 10000 | 30000 | 50000 |
| Grubość membrany [mm] | 0,19 | 0,12 | 0,15 | 0,20 |
| Kąt zwilżalności | 62 | 60 | 68 | 62 |

Wyniki badań i ich omówienie

W pierwszym etapie badań wyznaczono charakterystykę transportową stosowanych membran ultrafiltracyjnych na wodę dejonizowaną, a następnie przeprowadzono filtrację wody deszczowej na wszystkich testowanych membranach ultrafiltracyjnych. Największym strumieniem objętościowym wody zdejonizowanej charakteryzowała się membrana o cut-off 10 kDa, wykonana z polieterosulfonu, który kształtował się na poziomie $49,38 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, a połowę mniejszy strumień wykazywała membrana wykonana z PVDF (30 kDa) i wynosił on $20,39 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. Z kolei membrany o symbolu MT i BN charakteryzowały się niższymi wartościami J_v , a mianowicie $9,99 \cdot 10^{-6}$ i $4,82 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. Można stwierdzić, że różnice w wydajnościach membran obserwowanych podczas tej pracy mogą wynikać z takich właściwości, jak wielkość porów, ładunek powierzchniowy, właściwości hydrofobowe lub hydrofilowe czy ich grubość. Na podstawie pomiaru kąta zwilżalności można stwierdzić, że wszystkie membrany miały pośrednie właściwości hydrofilowo-hydrofobowe. Przyjmuje się, że membrana ma silnie hydrofilowe właściwości, jeśli kąt zwilżania wodą dejonizowaną jest mniejszy od 45° , pośrednie dla kąta $45-90^\circ$, natomiast silnie hydrofobowe w przypadku kąta większego od 90° .



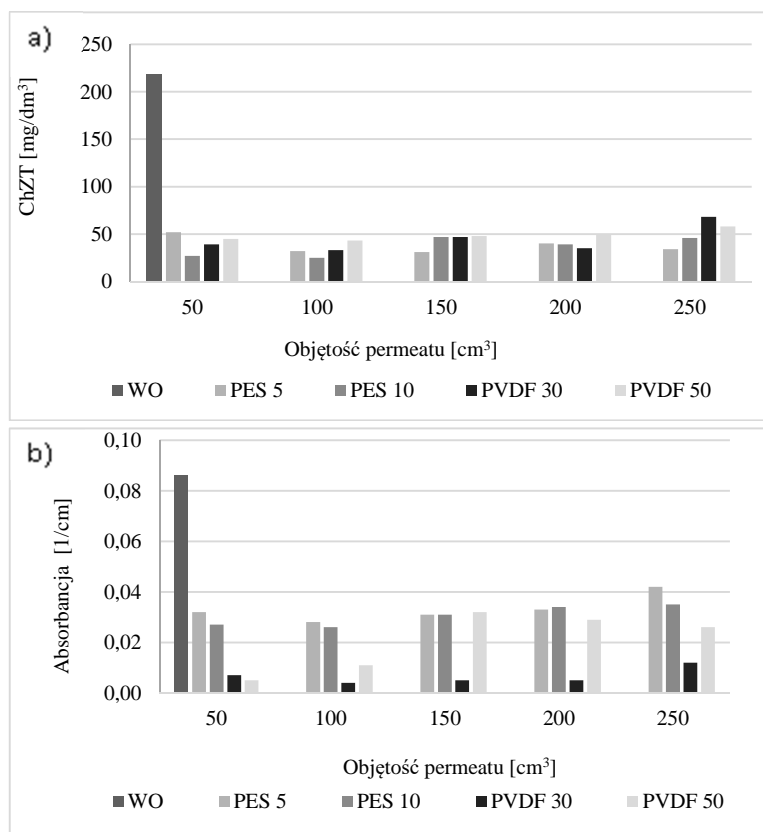
Rys. 1. Zmiana objętościowego strumienia wody opadowej w zależności od stosowanej membrany i objętości odebranego filtratu w czasie prowadzenia procesu

Fig. 1. The dependence of the volumetric flux of rainwater on of the studied membranes and the volume of filtrate during the process

W procesie ultrafiltracji odbierano 85 % obj. oczyszczonej wody deszczowej. Czas filtracji był różny dla każdej z testowanych membran, dlatego na rysunku 1 przedstawiono wartości objętościowego strumienia filtratu J_v w zależności od odebranej objętości. Membrana z PES o cut-off 10 kDa okazała się najlepszą membraną pod względem własności transportowych. Mogło to być związane z grubością tej membrany, która wśród

testowanych membran była najniższa i kształtowała się na poziomie 0,12 mm. Natomiast w przypadku tej membrany wykazano, że w czasie prowadzenia procesu następowało nasilenie zjawiska blokowania ich powierzchni. A mianowicie, wartość objętościowego strumienia permeatu zmniejszyła się z $46,30 \cdot 10^{-6}$ do $36,31 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. Z drugiej strony czas odbioru filtratu o objętości 250 cm^3 był najkrótszy i wynosił 28 min. Filtracja przez membranę wykonaną z PES o cut-off 50 kDa trwała 16 min, a przez membrany z PVDF 62 min (PVDF 30 kDa) i 237 min (PVDF 50 kDa). Jak przedstawia rysunek, najmniejsze zmiany zauważono dla pozostałych membran wykonanych z PES i PVDF, których to objętościowy strumień permeatu nieznacznie się zmniejszył w czasie filtracji.

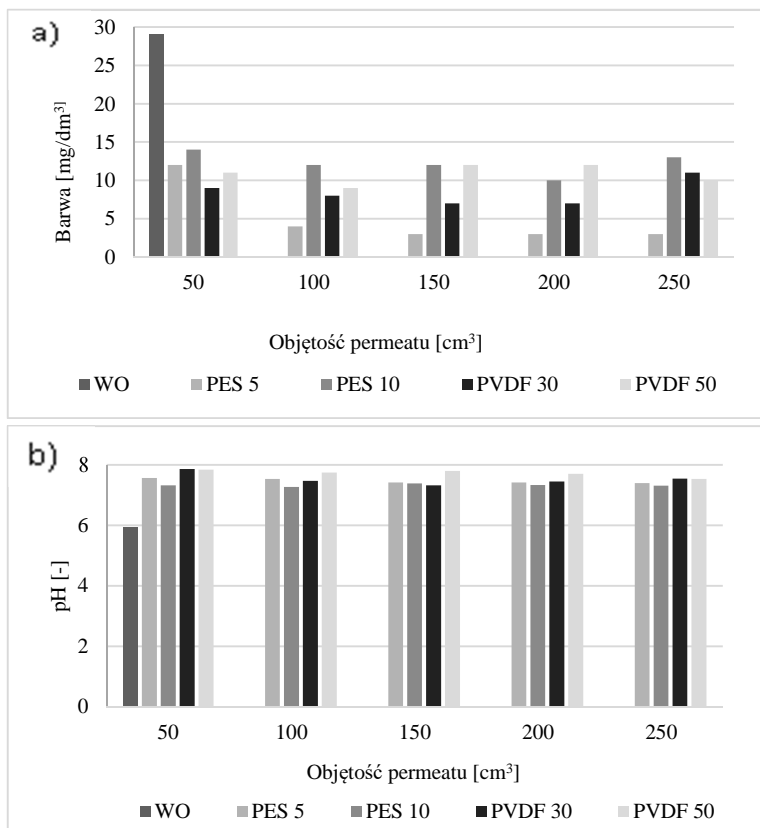
Otrzymane wyniki badań przedstawiono na rysunkach 2a i 2b, to jest kolejno zmianę wartości wskaźnika ChZT i zmianę absorbancji w wodzie opadowej w zależności od stosowanych membran i czasu prowadzenia procesu.



Rys. 2. Zależność wartości wskaźnika ChZT i absorbancji w wodzie opadowej od stosowanych membran i czasu prowadzenia procesu

Fig. 2. The dependence of the COD index value and absorbance in rainwater from the membranes used and the duration of the process

Każdorazowo mierzono czas odbioru 25 cm³ filtratu, a oznaczenia fizykochemiczne wykonano w 5 filtratach po 50 cm³ ze względu na objętość potrzebną do analizy. Efektywność podczyszczania wody opadowej oceniono między innymi w oparciu o zawartość związków organicznych. Wartość wskaźnika ChZT w surowej wodzie opadowej (WO) kształtowała się na poziomie 219 mg/dm³, a absorbancja UV₂₅₄ 0,086 m⁻¹. Zaobserwowano wysoką efektywność obniżenia ładunku zanieczyszczeń organicznych w procesie ultrafiltracji dla wszystkich stosowanych membran. Stopień obniżenia wskaźnika ChZT oraz absorbancji UV₂₅₄ był wysoki w przypadku wszystkich stosowanych membran. Jednak najlepsze efekty uzyskano dla membran wykonanych z PES, to jest 85 % obniżenia wartości tego parametru. Natomiast, biorąc pod uwagę absorbancję, najlepsza okazała się membrana z PVDF o cut-off 30 kDa, gdzie efektywność procesu ultrafiltracji wynosiła 95 %. Nie stwierdzono też dużych zmian w zależności od czasu filtracji, nastąpił jedynie niewielki wzrost wartości stężenia badanych parametrów.



Rys. 3. Zależność wartości barwy i pH w wodzie deszczowej od stosowanych membran i czasu prowadzenia procesu

Fig 3. The dependence of the colour value and pH in rainwater on the membranes used and the duration of the process

Kolejnymi analizowanym parametrami była barwa i odczyn wody opadowej, a otrzymane wyniki badań przedstawiono na rysunku 3a i 3b. Stężenie barwy wody opadowej wynosiło 29 mg Pt/dm³. W przypadku membrany o symbolu MT (PES 5) osiągnięto bardzo wysoki stopień usunięcia barwy z oczyszczanej wody deszczowej, a mianowicie aż 89 %. Barwa po procesie ultrafiltracji wynosiła jedynie 3 mg Pt/dm³. Dla pozostałych membran wartość ta mieściła się w przedziale od 7 do 14 mg Pt/dm³. Całkowite usunięcie barwy stwierdzono również w pracy dotyczącej ultrafiltracji reszkowych solanek fermentacyjnych z produkcji oliwek stołowych [8], gdzie proces prowadzono na membranie z PES o MWCO 5 kDa. Poza tym badacze odnotowali 50 % obniżenie wartości wskaźnika ChZT i całkowite usunięcie mętności.

Stwierdzono również wzrost wartości pH w stosunku do surowej wody opadowej przy wszystkich stosowanych membranach ultrafiltracyjnych. Woda opadowa charakteryzowała się wartością pH na poziomie 5,94, a po procesie ultrafiltracji wartość wzrosła powyżej 7. Jest to bardzo ważne w przypadku wód, których odczyn jest kwaśny, ponieważ kwaśna woda posiada wyraźnie działanie korozyjne. Niszczy nie tylko metale, ale również beton i inne materiały budowlane. W wyniku oddziaływania kwaśnej wody na metale ciężkie dochodzi do procesów ich łatwiejszego rozpuszczenia [9].

Wnioski

- Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że najlepszą membraną pod względem własności transportowych była membrana ultrafiltracyjna o symbolu ST. Natomiast w przypadku tej membrany wykazano, że w największym stopniu następowało nasilenie zjawiska blokowania jej powierzchni.
- Największą efektywność obniżenia wartości ChZT w wodzie opadowej uzyskano dla membrany wykonanej z polietersulfonu. Przy zastosowaniu tej membrany wartość wskaźnika ChZT w oczyszczonej wodzie opadowej wynosiła 34 mg/dm³.
- Barwa wody opadowej została obniżona do 3 mg Pt/dm³ podczas ultrafiltracji z zastosowaniem membrany wykonanej z PES o MWCO 5 kDa.
- Wartość pH wody deszczowej po procesie UF wzrosła z odczynu kwaśnego do lekko zasadowego i kształtowała się w przedziale od 7,27 do 7,86.

Literatura

- [1] Ustawa z dnia 18 lipca 2001 roku - Prawo Wodne (DzU 2005,Nr 130, poz. 1087) <http://prawo.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20051301087>.
- [2] Pavolová H, Bakalár T, Kudelas D, Puškárová P. J Cleaner Prod. 2019;209:1119-25.DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.10.308.
- [3] Cheng Leong JY, Oha KS, Poh PE, Chong MN. J Cleaner Prod. 2017;142:3014-27. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.10.167.
- [4] Zdeb M, Zamorska J, Papiaciak D. Ekonomia Środowisko. 2018;3:73-80. <https://www.ekonomiaisrodowisko.pl/uploads/!%20eis58.pdf>.
- [5] Zdeb M, Zamorska J, Papiaciak D. Studying microbiology of rain water in economy. J Ecol Eng. 2016;17:204-7. DOI: 10.12911/22998993/63314.
- [6] American Water Works Association, Microfiltration and Ultrafiltration Membranes for Drinking Water, 1st ed. Denver: American Water Works Association; 2005. ISBN: 1583213600. <http://arco-hvac.ir/wp-content/uploads/2018/04/AWWA-M53-1st-2005.pdf>.
- [7] Guoa W, Ngoa H, Li J. Bioresource Technol. 2012;122:27-34. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.04.089.

- [8] Carbonell-Alcainaa C, Álvarez-Blanco S, Amparo Bes-Piáa M, Mendoza-Rocaa JA, Pastor-Alcañiz L. *J Cleaner Prod.* 2018;189:662-72. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.04.127.
- [9] Khayan K, Husodo AH, Astuti I, Sudarmadji S, Djoha TS. *J Environ Public Health.* 2019;5:1-10. DOI: 10.1155/2019/1760950.

APPLICATION OF THE ULTRAFILTRATION PROCESS TO PRETREAT RAINWATER

Faculty of Power and Environmental Engineering, Silesian University of Technology
Gliwice, Poland

Abstract: The aim of the study was to assess the applicability of the ultrafiltration process for the treatment of selected rainwater from the roof of a detached house in the city of Wodzisław Śląski. The membrane process was carried out in a pressure chamber produced by Osmonics, an American company, type GH-100-400 with a capacity of 350 cm³ equipped with a magnetic stirrer providing dead-end conditions. Four flat ultrafiltration membranes with PT, PW, V3, BN symbols and of different membrane material and MWCO were used. During the pressure filtration, the relationship between the volumetric permeate flux and the time of the process was determined. The transport properties of the applied membranes for deionized water, membrane thickness and the angle of wettability were also determined. The effectiveness of the process was also evaluated based on the change in organic pollutants load, i.e. *COD*, TOC, TC, IC, colour and absorbance in UV₂₅₄. Based on the obtained test results, it was found that the best membrane in terms of transport properties was the PES membrane (cut-off 10 kDa). However, in the case of this membrane, the phenomenon of fouling was the most intense. It was also obtained high removal of organic impurities and rainwater colour.

Keywords: rainwater, ultrafiltration, membrane techniques