

ULTRAFILTRACYJNE DOCZYSZCZANIE ODPŁYWÓW Z OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW KOMUNALNYCH

Mariusz Dudziak¹, Edyta Kudlek¹, Edyta Łaskawiec¹,
Ewa Felis², Katarzyna Kowalska², Leon Garbaczewski³

¹ Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, e-mail: mariusz.dudziak@polsl.pl

² Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Biotechnologii Środowiskowej, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice

³ Talmex sp. z o.o. Chopina 94, 43-600 Jaworzno

STRESZCZENIE

Odpływ z oczyszczalni ścieków komunalnych poddano porównawczo oczyszczaniu w procesie ultrafiltracji z wykorzystaniem membrany ceramicznej i polimerowej. Filtrację prowadzono w systemie cross-flow w warunkach ciśnienia transmembranowego procesu 0,1 MPa – membrana ceramiczna i 0,2 MPa – membrana polimerowa oraz w temperaturze 20°C. Skuteczność procesu oceniono wykonując różne analizy fizyko-chemiczne (m.in. pH, mętność, barwa, absorbancja, OWO i indeks fenolowy). Włączono również ocenę toksykologiczną (stosując jako organizm wskaźnikowy bakterie bioluminescencyjne *Aliivibrio fischeri*) oraz mikrobiologiczną badanych próbek wodnych. Podczas filtracji badano wydajność hydrauliczną membran. Określono, że skuteczność procesu zależy od warunków prowadzenia filtracji membranowej, przy czym lepsze efekty usunięcia zanieczyszczeń organicznych odnotowano w przypadku membrany polimerowej niż ceramicznej. Jednak membrana polimerowa w porównaniu do membrany ceramicznej była bardziej podatna na zjawisko blokowania porów powodujące obniżenie wydajności hydraulicznej. Bez względu na rodzaj membrany permeaty nie były toksyczne jak i nie zawierały mikroorganizmów.

Słowa kluczowe: ultrafiltracja, oczyszczanie ścieków, efektywność procesu

THE MUNICIPAL SEWAGE TREATMENT PLANT EFFLUENT POLISHING IN ULTRAFILTRATION

ABSTRACT

The effluent from the municipal sewage treatment plant was comparatively treated in the ultrafiltration process using ceramic and polymer membranes. Filtration was carried out in the cross-flow system under the conditions of the transmembrane process pressure of 0.1 MPa in the case of the ceramic membrane and 0.2 MPa with the polymer membrane, at a temperature of 20°C. The effectiveness of the process has been assessed by means of various physical and chemical analyses (pH, turbidity, color, absorbance, TOC and phenol index). The toxicological assessment (by applying the bioluminescent bacteria *Aliivibrio fischeri* as an indicator organism) and microbiological assessment of tested samples were included. The hydraulic efficiency of membranes was studied during filtration. It was specified that the efficiency of the process depends on the conditions of membrane filtration, wherein the better effects of the removal of organic pollutants have been noted in the case of polymer membrane than with the ceramic membrane. However, the polymer membrane, in comparison to the ceramic membrane, was more susceptible to pore blocking, which caused the reduction of hydraulic efficiency. Regardless of the type of membrane, the permeates were not toxic and did not contain microorganisms.

Keywords: ultrafiltration, wastewater treatment, efficiency of the process

WSTĘP

Techniki membranowe mogą być stosowane do usuwania zanieczyszczeń ze strumieni wodnych jako procesy pojedyncze lub w połączeniu z innymi procesami, tworząc ciąg technologicznych oczyszczania [Cartagena i in. 2013]. W zakresie wykorzystania ciśnieniowych procesów membranowych do oczyszczania ścieków można wyróżnić następujące obszary [Amar i in. 2009, Bunani i in. 2015, Cartagena i in. 2013, Haberkamp i in. 2007]:

- oczyszczanie ścieków zawierających związki organiczne przy wykorzystaniu bioreaktorów membranowych,
- odzyskiwanie metali ze ścieków,
- produkcja wody przemysłowej w różnych gałęziach przemysłu.

Współczesne technologie oczyszczania ścieków dążą do ograniczenia zanieczyszczeń odprowadzanych do środowiska wodnego, czy też zmniejszenia zużycia wody poprzez jej odzysk. Tak więc coraz większą popularnością cieszą się ciśnieniowe techniki membranowe, które pozwalają na uzyskanie strumieni wodnych o wysokim stopniu oczyszczenia. W obszarze oczyszczania ścieków komunalnych powszechnie jest zastosowanie bioreaktorów membranowych wykorzystujących proces ultrafiltracji [Filloux i in. 2016]. Istnieje również możliwość zastosowania tego procesu w ramach końcowego stopnia oczyszczania ścieków [Haberkamp i in. 2007].

Ultrafiltracja zatrzymuje drobne zawiesiny, koloidy, bakterie i wirusy. Mechanizm transportu ma charakter sitowy, co powoduje, że przez membranę nie przechodzą cząstki o rozmiarach większych od średnicy porów. Stosowane ciśnienie transmembranowe procesu jest w zakresie od 0,1–1,0 MPa. Do wytworzenia membran stosuje się zarówno ceramiczne jak i polimerowe materiały membranotwórcze [Haberkamp i in. 2007].

Biorąc powyższe pod uwagę w niniejszej pracy podjęto badania dotyczące doczyszczania odpływów z oczyszczalni ścieków komunalnych w procesie ultrafiltracji z wykorzystaniem dwóch różnych membran tj. ceramicznej i polimerowej.

MATERIAŁY I METODY

Badania prowadzono z wykorzystaniem rzeczywistego odpływu z oczyszczalni ścieków po biologicznym oczyszczaniu. Próbkę ścieków

przed i po procesie oczyszczania oceniono stosując analizy fizyko-chemiczne, toksykologiczne i mikrobiologiczne.

W ramach analiz fizyko-chemicznych dokonano pomiarów parametrów ogólnych tj. pH, mętność i barwa oraz parametrów związanych z obecnością substancji organicznych w ściekach (absorbancja UV₂₅₄, ogólny węgiel organiczny OWO i indeks fenolowy).

Do pomiarów parametrów ogólnych oraz przewodności właściwej stosowano laboratoryjny miernik wieloparametrowy inoLab[®] 740 wyprodukowany przez WTW, Pomiarowy i Analityczny Sprzęt Techniczny. Absorbancję mierzono przy długości fali 254 nm z użyciem UV VIS Cecil 1000 firmy Analytik Jena AG, a stężenie ogólnego węgla organicznego określano analizatorem Analyser TOC-L firmy Shimadzu. Do określenia mętności próbek zastosowano mętnościomierz Instruments model Turbidimeter TN-100 firmy EUTECH. Pomiar barwy przeprowadzono przy użyciu spektrofotometru UV VIS Spectroquant[®] Pharo 300 przy wykorzystaniu długości fali 340 nm firmy Merck. Spektrometr UV VIS był wykorzystany również do pomiarów azotu ogólnego i amonowego oraz indeksu fenolowego do których wykorzystano komercyjne testy również firmy Merck.

Toksyczność ścieków oceniono na podstawie wyników komercyjnego testu enzymatycznego Microtox[®]. Test wykorzystuje luminescencyjny szczep bakterii morskich *Aliivibrio fischeri*. Ekspozycja bakterii na działanie substancji toksycznych prowadzi do zmian w procesach metabolicznych, co równocześnie powoduje zróżnicowanie natężenia światła emitowanego przez mikroorganizmy [Hsieh i in., 2004]. Badania przeprowadzono z użyciem systemu MicrotoxOmni w analizatorze Microtox model 500 firmy Tigret Sp. z o.o. (Polska) pełniącego funkcję zarówno inkubatora jak i fotometru. Po 5 i 15 minutach ekspozycji wyznaczono procent inhibicji bioluminescencji względem próby kontrolnej (2% NaCl). Do klasyfikacji toksyczności zastosowano powszechnie stosowany przez wielu badaczy system [Hsieh i in., 2004; Werle i Dudziak, 2013], oparty na wielkości obserwowanego efektu wywoływanego w przypadku stosowanego organizmu wskaźnikowego (tabela 1).

W ramach oceny mikrobiologicznej w ściekach badano:

- obecność bakterii kałowych z grupy *coli* – badanie wykonane zgodnie z normą PN-EN ISO 9308–1:2014,

Tabela 1. System klasyfikacji toksyczności [Hsieh i in., 2004; Werle i Dudziak, 2013]

Table 1. Toxicity classification system [Hsieh i in., 2004; Werle i Dudziak, 2013]

Efekt, %	Klasa toksyczności
<25	nietoksyczna
25–50	niska toksyczność
50,1–75	toksyczna
75,1–100	wysoka toksyczność

- obecność bakterii *Escherichia coli* – badanie wykonane zgodnie z normą PN-EN ISO 9308–1:2014,
- obecność bakterii chorobotwórczych z gatunku *Pseudomonas aeruginosa* – badanie wykonane zgodnie z normą PN-EN ISO 16266:2009,
- ogólną liczbę mikroorganizmów hodowanych na agarze odżywcym w temp. $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ po 72 h inkubacji – badanie wykonane zgodnie z normą PN-EN ISO 6222:2004,
- ogólną liczbę mikroorganizmów hodowanych na agarze odżywcym w temp. $36\pm 2^{\circ}\text{C}$ po 48 h inkubacji – badanie wykonane zgodnie z normą PN-EN ISO 6222:2005.

W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę wykorzystanego rzeczywistego odpływu ścieków.

Badany odpływ stanowił mieszaninę średniodobowego odpływu ścieków. Odpływ pobrano z komunalnej oczyszczalni ścieków zlokalizowanej w województwie śląskim. Ścieki surowe trafiające do oczyszczalni stanowiły mieszaninę ścieków bytowo-gospodarczych oraz przemysłowych. Mechaniczno-biologiczny ciąg oczyszczania oparty był o separacje części stałych i zawieszonych na kratkach oraz biologiczny rozkład związków organicznych w procesach predenitryfikacji, defosfatacji oraz nityfikacji z symultaniczną denitryfikacją.

Na podstawie analiz fizyko-chemicznych określono, że w badanym odpływie ścieków występowały zarówno zanieczyszczenia organiczne jak i nieorganiczne oraz związki azotu (tabela 2). Na podstawie wyników wykonanych analiz toksyczności stwierdzono, że badany odpływ ścieków był nietoksyczny. Bez względu na czas ekspozycji bakterii w próbce ścieków inhibicja bioluminescencji była poniżej 25% (tabela 2). W badanych ściekach stwierdzono obecność różnych mikroorganizmów, w tym bakterii chorobotwórczych z gatunku *Pseudomonas aeruginosa*.

Filtrację membranową prowadzono w dwóch układach pracujących w systemie krzyżowym z ang. cross-flow stosując membrany rurowe wy-

Tabela 2. Charakterystyka ścieków

Table 2. The characteristics of wastewater

Parametr	Jednostka	Wartość
Analiza fizyko-chemiczna		
pH	–	7,2
Mętność	NTU	0,95–3,03
Barwa	mgPt/dm ³	91–157
Absorbancja	1/cm	0,220–0,239
Ogólny węgiel organiczny	mg/dm ³	20,37–22,00
Indeks fenolowy	mg/dm ³	0,18–0,22
Przewodność	μS/cm	768,5–822,5
Azot ogólny (Nog)	mg/dm ³	11,0–16,0
Azot amonowy (NNH ₄)	mg/dm ³	1,4–2,7
Toksyczność		
Inhibicja bioluminescencji		
– czas ekspozycji 5 min	%	– 10,0
– czas ekspozycji 15 min		– 11,6
Analiza mikrobiologiczna		
Bakterie grupy coli	jtk/100 cm ³	309
<i>Escherichia coli</i>	jtk/100 cm ³	93
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	jtk/100 cm ³	0
Ogólna liczba mikroorganizmów na agarze odżywcym w $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ po 72 h	jtk/100 cm ³	>300
Ogólna liczba mikroorganizmów na agarze odżywcym w $36\pm 2^{\circ}\text{C}$ po 48 h	jtk/100 cm ³	>300

konane z różnych materiałów membranotwórczych (tabela 3). Zastosowano membranę ceramiczną 23-kanalową i cut-off 8 kDa oraz membranę polimerową z polieterosulfonu 1-kanalową i cut-off 25 kDa.

Pierwszy układ do filtracji wykonany został w całości ze stali i wyposażony w moduł rurowy przystosowany do membran polimerowych o aktywnej powierzchni 240 cm², zbiornik pośredni o objętości 15 dm³, pompę wysokociśnieniową o wydajności od 0,5 do 3,0 m³/h (typ CRN 3) firmy Grundfos oraz aparaturę kontrolno-pomiarową. Manometry kontrolujące ciśnienie umieszczono przed i za modułem membranowym a przepływomierz zainstalowano na przewodzie retentatu. Ciśnienie procesu regulowano stosując falownik, a żadaną temperaturę utrzymywano dzięki wymiennikowi ciepła umieszczonemu w ściankach zbiornika i na całej długości przewodu odprowadzającego. Drugi układ do filtracji miał podobną konstrukcję jak pierwszy, ale przystosowany był do membran ceramicznych. W układzie tym zastosowano pompę niskociśnieniową o wydajności od 1,50 do 3,50 m³/h (typ CRN 1) firmy Grundfos.

Badania filtracji membranowej prowadzono w sekwencji kondycjonowanie membrany z użyciem wody zdejonizowanej i filtracja oczyszczanych ścieków. Proces prowadzono w warunkach ciśnienia transmembranowego 0,1 MPa – membrana ceramiczna i 0,2 MPa – membrana polimerowa. Temperatura filtrowanych ścieków w obu przypadkach wynosiła 20°C.

W celu oceny efektywności procesu membranowego określano wydajność wyznaczając objętościowy strumień permeatu (J_v , m³/m²·s) oraz retencję/obniżenie (R, %) wybranych zanieczyszczeń, czy też wskaźników ogólnych związanych z obecnością poszczególnych grup zanieczyszczeń. Zjawisko blokowania powierzchni membrany określono poprzez wyznaczenie jej względnej

przepuszczalności (α) będącej ilorazem strumieni wyznaczonych dla membrany nowej podczas jej kondycjonowania z użyciem wody zdejonizowanej (J_{wv}) i po procesie oczyszczania ścieków (J_v).

WYNIKI BADAŃ

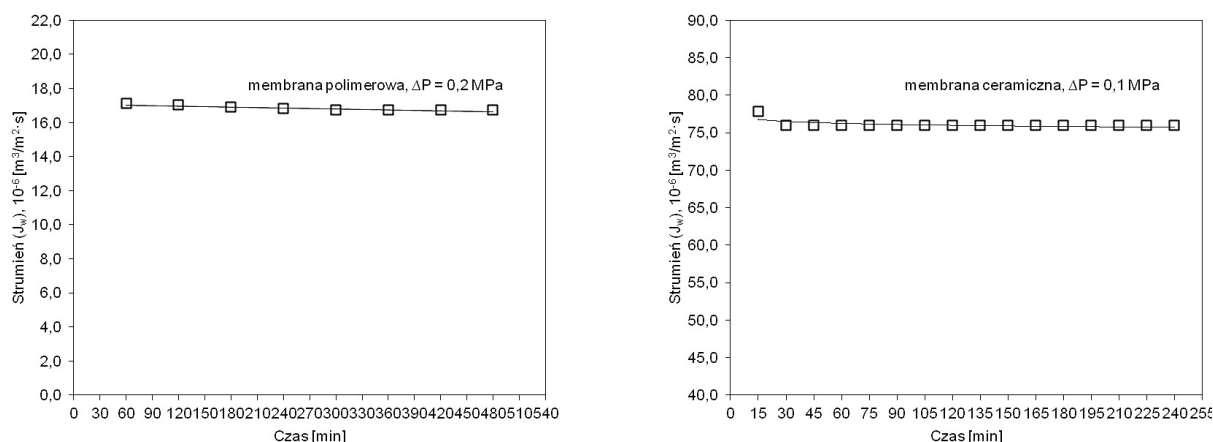
Początkowa wydajność hydrauliczna membrany polimerowej w odniesieniu do membrany ceramicznej była blisko pięciokrotnie niższa (rys. 1). Średni objętościowy strumień permeatu wody zdejonizowanej membrany ceramicznej wynosił $76,0 \cdot 10^{-6}$ m³/m²·s a membrany polimerowej $16,8 \cdot 10^{-6}$ m³/m²·s. Wynika to przede wszystkim z charakterystyki użytych membran, w tym przede wszystkim materiału membranotwórczego (tabela 3).

Podczas oczyszczania ścieków wydajność membrany ceramicznej obniżała się wraz z czasem filtracji (rys. 2). Było to spowodowane zjawiskiem blokowania porów membrany przez zanieczyszczenia obecne w ściekach. Podobną zależność obserwowano w przypadku membrany polimerowej z tego względu porównano średnie wartości względnego strumienia permeatu α obu badanych membran (tabela 4). Parametr ten jest miarą intensywności zjawiska blokowania porów membrany. Stwierdzono, że wartość α była niższa w przypadku membrany polimerowej niż ceramicznej. Dowodzi to, że membrana polimerowa w porównaniu do membrany ceramicznej była bardziej podatna na zjawisko blokowania porów powodujące obniżenie jej wydajności hydraulicznej. Udokumentowane zjawisko określane foulingiem membrany zawsze towarzyszy filtracji membranowej i trudno jest go wyeliminować [Hong i in. 2016, Kasi i in. 2017, Zhou i in. 2015]. W celu ograniczenia skutków foulingu stosuje się okresowe czyszczenie membran z wykorzystaniem różnych metod, które najczęściej wskazywane są przez ich producenta [Zhou i in. 2015].

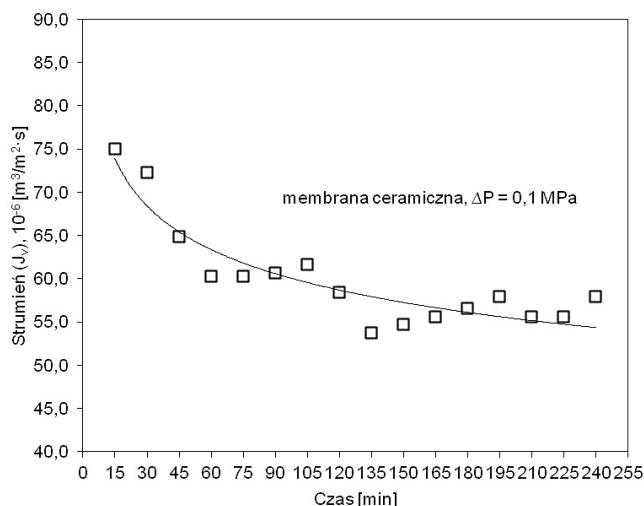
Tabela 3. Charakterystyka membran

Table 3. The characteristics of membranes

Typ membrany	–	ES625
Producent	TAMI Industries	PCI Membrane System Inc.
Materiał membranotwórczy	TiO ₂	polieterosulfon
Maksymalna temperatura, °C	150	80
Maksymalne ciśnienie, MPa	9,0	1,5
Zakres pH	0–14	1,5–12
Graniczna masa molowa (cut-off), Da	8000	25000
Powierzchnia membrany, m ²	0,350	0,024



Rys. 1. Wydajność membrany nowej
 Fig. 1. Capacity for new membrane



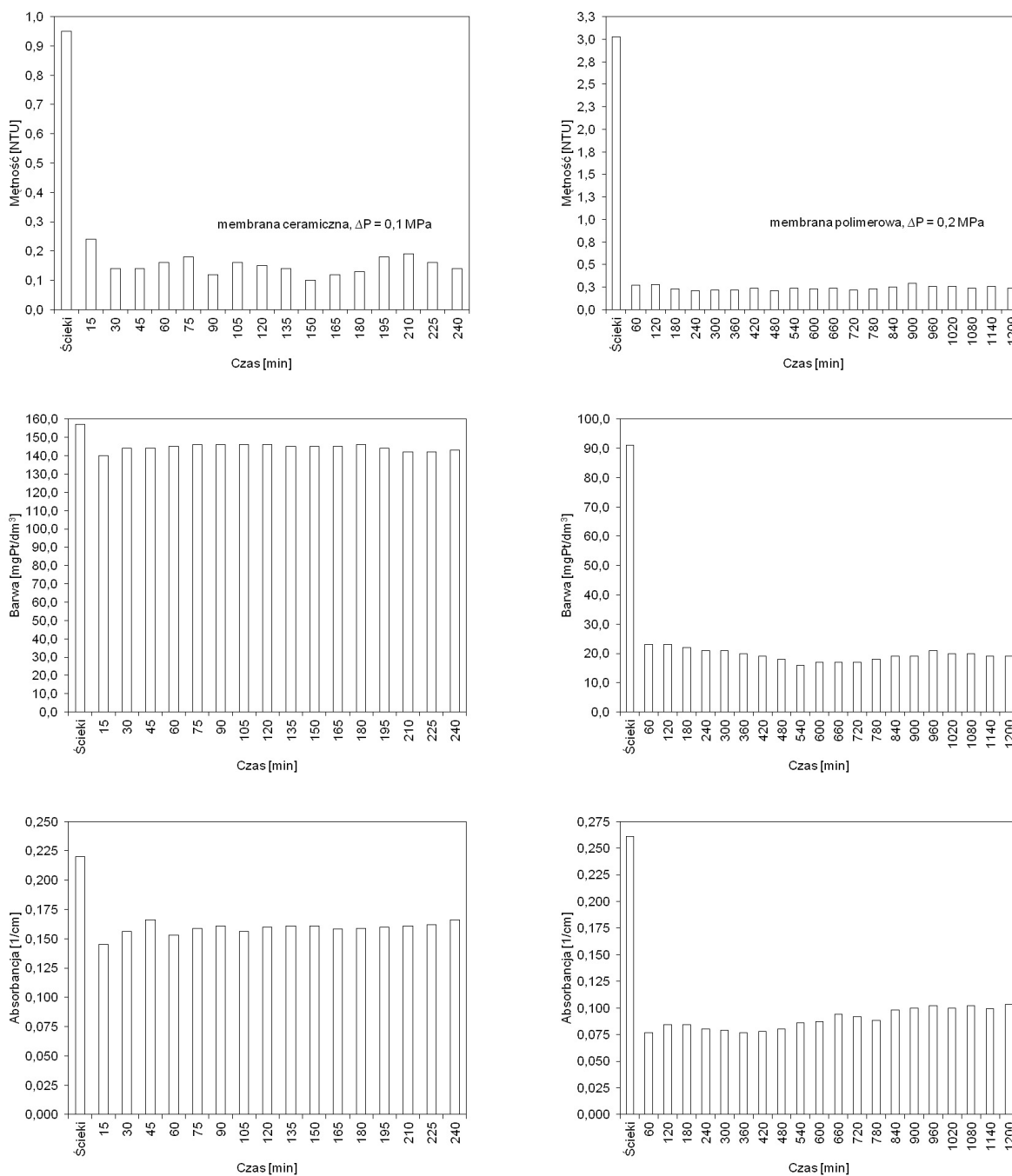
Rys. 2. Wydajność membrany ceramicznej podczas oczyszczania ścieków
 Fig. 2. Capacity of ceramic membrane during wastewater treatment

Tabela 4. Właściwości transportowe membran podczas oczyszczania ścieków
 Table 4. Transport properties of membranes during wastewater treatment

Parametr	Membrana ceramiczna	Membrana polimerowa
Średni objętościowy strumień permeatu J_v , 10^{-6} , $m^3/m^2 \cdot s$	60,0	11,5
Względny objętościowy strumień permetu α , -	0,79	0,68

W dalszej kolejności oceniono skuteczność eliminacji wybranych zanieczyszczeń, czy też wskaźników ogólnych związanych z obecnością poszczególnych grup zanieczyszczeń. Stwierdzono, że eliminacja zanieczyszczeń zależy zarówno od warunków prowadzenia filtracji membranowej jak i rodzaju membrany (rys. 3). Lepsze efekty obniżenia mętności, barwy i absorbancji odnotowano dla membrany polimerowej niż ceramicznej. W przypadku membrany polimerowej w największym stopniu obniżona została mętność tj. >92%. Z kolei obniżenie barwy i absorbancji wynosiło odpowiednio >78% i >65%. Natomiast obniżenie takich wskaźników jak ogólny węgiel organiczny i indeks fenolowy było znacznie mniejsze i nie przekraczało odpowiednio 31% i 21%. Stężenia związków azotu w permeacie były na poziomie zbliżonym do określonego dla ścieków poddawanych oczyszczaniu. Stwierdzono również, że bez względu na rodzaj membrany badane permeaty nie były toksyczne jak i nie zawierały żadnych mikroorganizmów.

W dalszej kolejności oceniono skuteczność eliminacji wybranych zanieczyszczeń, czy też wskaźników ogólnych związanych z obecnością poszczególnych grup zanieczyszczeń. Stwierdzono, że eliminacja zanieczyszczeń zależy zarówno od warunków prowadzenia filtracji membranowej jak i rodzaju membrany (rys. 3). Lepsze efekty obniżenia mętności, barwy i absorbancji odnotowano dla membrany polimerowej niż ceramicznej. W przypadku membrany polimerowej w największym stopniu obniżona została mętność tj. >92%. Z kolei obniżenie barwy i absorbancji wynosiło odpowiednio >78% i >65%. Natomiast obniżenie takich wskaźników jak ogólny węgiel organiczny i indeks fenolowy było znacznie mniejsze i nie przekraczało odpowiednio 31% i 21%. Stężenia związków azotu w permeacie były na poziomie zbliżonym do określonego dla ścieków poddawanych oczyszczaniu. Stwierdzono również, że bez względu na rodzaj membrany badane permeaty nie były toksyczne jak i nie zawierały żadnych mikroorganizmów.



Rys. 3. Wydajność membrany ceramicznej podczas oczyszczania ścieków
 Fig. 3. Capacity of ceramic membrane during wastewater treatment

WNIOSKI

Przedstawione badania prowadzone w kierunku porównania efektywności ultrafiltracyjnego doczyszczania odpływów z oczyszczalni ścieków komunalnych na membranie ceramicznej i polimerowej pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- intensywność zjawiska blokowania porów membrany jest mniejsza na membranie ceramicznej,
- skuteczność procesu zależy od warunków prowadzenia filtracji membranowej, przy czym lepsze efekty usunięcia zanieczyszczeń organicznych odnotowano w przypadku membrany polimerowej,
- ultrafiltracja z wykorzystaniem membrany polimerowej umożliwia skuteczne obniżenie mętności, barwy i absorbancji ścieków,
- bez względu na rodzaj membrany wszystkie permeaty nie były toksyczne jak i nie zawierały mikroorganizmów.

Podziękowanie

Autorzy dziękują Narodowemu Centrum Badań i Rozwoju za wsparcie finansowe w ramach projektu nr POIR.01.01.01-00-0637/15.

LITERATURA

1. Amar N.B., Kechaou N., Palmeri J., Deratani A., Sghaier A. 2009. Comparison of tertiary treatment by nanofiltration and reverse osmosis for water reuse in denim textile industry, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 111–117.
2. Bunani S., Yörükoğlu E., Yüksel Ü., Kabay, N., Yüksel M., Sert G. 2015. Application of reverse osmosis for reuse of secondary treated urban wastewater in agricultural irrigation, *Desalination*, 364, 68–74.
3. Cartagena P., El Kaddouri M., Cases V., Trapote A., Prats D. 2013. Reduction of emerging micropollutants, organic matter, nutrients and salinity from real wastewater by combined MBR-NF/RO treatment, *Separation and Purification Technology*, 110, 132–143.
4. Filloux E., Gernjak W., Gallard H., Croue J.P. 2016. Investigating the relative contribution of colloidal and soluble fractions of secondary effluent organic matter to the irreversible fouling of MF and UF hollow fibre membranes, *Separation and Purification Technology*, 170, 109–115.
5. Haberkamp J., Ruhl A.S., Ernst M., Jekel M. 2007. Impact of coagulation and adsorption on DOC fractions of secondary effluent and resulting fouling behaviour in ultrafiltration, *Water Research*, 41, 3794–3802.
6. Hong Y., Xiao P., Zhang W., Dong W., Wang D. 2016. Membrane fouling and chemical cleaning for wastewater reclamation using submerged ultrafiltration membrane, *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 10, 2495–2500.
7. Hsieh Ch.Y., Meng-Hsiun T., Ryan K., Pancorbo O. 2004. Toxicity of the 13 priority pollutant metals to *Vibrio fischeri* in the Microtox® chronic toxicity test, *The Science of the Total Environment*, 320, 37–50.
8. Kasi M., Simsek H., Ahlschlager S., (...), Hoff J., Khan E. 2017. Impact of operations and cleaning on membrane fouling at a wastewater reclamation facility, *Journal of Environmental Management*, 193, 326–333.
9. Werle S., Dudziak M. 2013. Ocena toksyczności osadów ściekowych oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania, *Przemysł Chemiczny*, 92, 1350–1353.
10. Zhou J., Wandera D., Husson S.M., Husson S.M. 2015. Mechanisms and control of fouling during ultrafiltration of high strength wastewater without pretreatment, *Journal of Membrane Science*, 488, 103–110.