

Daniela SZANIAWSKA<sup>1</sup>, Małgorzata BONISŁAWSKA<sup>2</sup>, Konrad ĆWIRKO<sup>1</sup>, Marcin WOROBEĆ<sup>2</sup>

e-mail: d.szaniawska@am.szczecin.pl

<sup>1</sup> Zakład Chemii i Inżynierii Środowiska, Wydział Mechaniczny, Akademia Morska, Szczecin<sup>2</sup> Zakład Zoologii Wód, Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

## Badanie stopnia odzysku permeatu w dwustopniowym procesie oczyszczania wody z wylęgarni ryb z zastosowaniem membran nieorganicznych

### Wstęp

Stopień odzysku wody (permeatu) jest bardzo ważnym parametrem procesowym w oczyszczaniu wód z zastosowaniem technik membranowych. Najczęściej stosowanym sposobem prowadzenia procesu membranowego, pozwalającym na kontrolę stopnia odzysku jest system periodyczny, w którym cykle filtracji i przemywania są realizowane naprzemiennie. Na stopień odzysku wody,  $S$  w takim systemie mają wpływ dwa główne parametry, wydajność membrany oraz czas pomiędzy dwoma cyklami płukania wstecznego lub mycia membran. W rozwiązaniach przemysłowych, w celu uzyskania wysokiego stopnia odzysku, projektowane są najczęściej dwustopniowe układy filtracji membranowej, pracujące w systemie periodycznym. W stopniu I filtracja prowadzona jest z zastosowaniem modułów o większej powierzchni membran. W stopniu drugim realizowane jest zateżnianie retentatu ze stopnia I przy użyciu modułów o mniejszej powierzchni membran. Taki system pozwala na zwiększenie stopnia odzysku uzyskanego w stopniu I i jednocześnie zmniejszenie ilość retentatu, odpadu z uzdatniania wody poddawanego utylizacji [1].

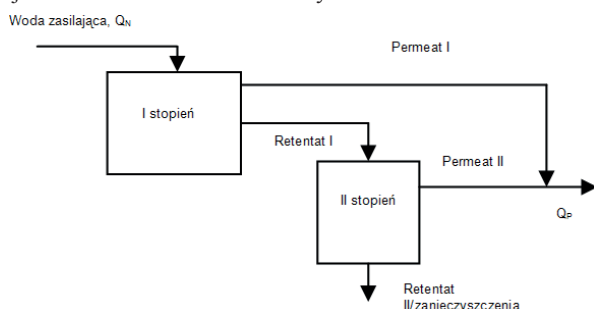
Wcześniejsze badania procesu uzdatniania wód z wylęgarni ryb z zastosowaniem membran ceramicznych 1 kDa, zrealizowane w jedno-stopniowym systemie periodycznym złożonym z trzech cykli – filtracja/mycie membran wodą dejonizowaną wykazały, że w badanym procesie za spadek objętościowego strumienia permeatu w czasie długiej pracy membran w większym stopniu odpowiedzialny jest fouling odwracalny [2]. W takim przypadku celowe jest stosowanie systemów periodycznych dwustopniowych.

W pracy przedstawiono wyniki badań procesu oczyszczania wód opuszczających wylęgarnię ryb w systemie dwustopniowym z zastosowaniem membran ceramicznych oraz modułów 3-rurowego (stopień I) i 1-rurowego (stopień II). Celem badań była analiza wydajności i selektywności membran o *cut-off* 1 kDa oraz wyznaczenie stopnia odzysku permeatu.

### Metodyka badań procesu ultrafiltracji wody

#### Instalacja

Proces ultrafiltracji wód z wylęgarni ryb realizowano w ćwierc-technicznej, ciśnieniowej instalacji membranowej składającej się ze zbiornika nadawy (50 dm<sup>3</sup>), pompy, wymiennika ciepła oraz modułów z trzema i z jedną membraną ceramiczną (Rys. 1). Proces prowadzono w obiegu półotwartym: ciągły odbiór strumienia permeatu oraz recyrkulacja retentatu do zbiornika nadawy.



Rys.1. Schemat realizacji procesu filtracji membranowej w układzie dwustopniowym: I stopień – moduł 3-rurowy; II stopień – moduł 1-rurowy

Stopień I realizowany był z zastosowaniem modułu 3-rurowego o łącznej powierzchni membran  $A_1 = 1,05 \text{ m}^2$ , a stopień II z wykorzystaniem modułu 1-rurowego o powierzchni membran  $A_{II} = 0,35 \text{ m}^2$ .

#### Membrany

Badania doświadczalne prowadzono stosując przemysłowe membrany TAMI o *cut-off* 1 kDa.

Były to membrany ceramiczne (warstwa aktywna  $\text{TiO}_2$ , nośnik  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ ), 23-kanalowe o niekołowym przekroju kanałów i wydajności wynoszącej  $30 \text{ l H}_2\text{O} / \text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}$ .

Długość membran wynosiła 1178 mm, a średnica hydrauliczna kanału – 3,5 mm.

#### Parametry procesowe

Badania przeprowadzono w stałej temperaturze,  $T = 20,0^\circ\text{C}$  oraz przy stałej prędkości nadawy nad powierzchnią membran  $u = 4 \text{ m/s}$ . Badania wykonano w warunkach ciśnienia transmbranowego w zakresie  $\text{TMP} = 0,015 \div 0,125 \text{ MPa}$ .

### Analiza jakości wody (nadawy) odprowadzanej z wylęgarni ryb

Nadawę w procesie ultrafiltracji stanowiła woda odprowadzana z wylęgarni ryb do rzeki Wiśniówki (zlewnia rzeki Iny, województwo Zachodniopomorskie), pobrana do badań dwukrotnie, w miesiącu styczniu i lutym 2011 r. Schemat przepływu wody zasilającej i opuszczającej wylęgarnię oraz miejsce poboru wody do badań, a także wykaz norm, zgodnie z którymi wykonano analizy próbek permeatów i retentatów przedstawiono w publikacjach [3, 6].

Monitoring wód zasilających i wypływających z wylęgarni ryb, przeprowadzony w latach 2005–2009 wykazał, że w świetle *Rozporządzenia Min. Środowiska* w sprawie warunków, jakie należy spełniać przy odprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, przekroczone są wskaźniki jakości wód, tj. zawiesina ogólna, ChZT i BZT<sub>5</sub> oraz fosfor ogólny, [2–5].

Zgodnie z tym rozporządzeniem wody wykorzystane na potrzeby chowu lub hodowli ryb spełniają wymagane warunki, jeśli wzrost wymienionych wskaźników w wodach odprowadzanych do środowiska, nie przekracza dopuszczalnych wartości określonych, w zał. 9 czyli 3 i 7 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> dla BZT<sub>5</sub> i ChZT, 6 mg/dm<sup>3</sup> dla zawiesiny ogólnej i 0,1 mg P/dm<sup>3</sup> dla fosforu ogólnego [4].

W związku z tym analizie poddano wymienione wskaźniki jakości wód oraz żelazo ogólne, wskaźnik nie wykazany w rozporządzeniu, ale bardzo ważny z pktu widzenia embriogenezy ryb.

Uzyskane wartości wskaźników jakości wód w styczniu i lutym 2011 porównano z wartościami średniorocznymi uzyskanymi podczas monitoringu tych wód w latach wcześniejszych, 2005–2009 i zestawiono w tab. 1 [2].

Jak wynika z tab. 1 w badanych miesiącach 2011 jakość wody opuszczającej wylęgarnię pogorszyła się w przypadku wskaźników BZT<sub>5</sub> i ChZT<sub>C<sub>6</sub></sub>, a także fosforu ogólnego. Zaobserwowano również wzrost zawiesiny ogólnej w styczniu 2011.

Jest to spowodowane zarówno metabolitami z procesu embriogenezy jak i rosnącym zanieczyszczeniem wód powierzchniowych, które zasilają badaną wylęgarnię, pracującą w systemie przepływowym, wyposażoną tylko w oczyszczanie wstępne (filtr keramzytowy). Zawartość

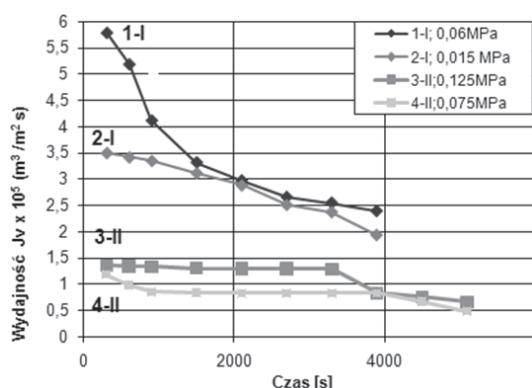
żelaza ogólnego w styczniu i lutym 2011 na poziomie 0,20±0,25 mg/dm<sup>3</sup> przekracza dopuszczalnej wartości dla ryb, wynoszącej 0,35 mg/dm<sup>3</sup> [7]

Tab. 1. Zestawienie wyników analiz jakości wód poprodukcyjnych z wylęgarni poddawanych procesowi UF; (\*- wartości średnioroczne) [2]

Wskaźnik	styczeń 2011	luty 2011	2009*	2008*	2007*	2006*	2005*
BZT <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	5,21	4,89	3,2	2,8	3,1	3,3	3,2
ChZT <sub>Cr</sub> [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	99,22	47,67	29,6	15,7	14,1	9,3	11,7
Zawiesina ogólna [mg/dm <sup>3</sup> ]	30	6,0	14,0	16,0	22,0	59,0	48,0
Fosfor Pog [mg P/dm <sup>3</sup> ]	1,13	1,01	0,29	0,35	0,35	0,37	0,35
Żelazo ogólne [mg Fe/dm <sup>3</sup> ]	0,25	0,20	0,31	0,39	0,27	0,25	0,19

### Wyniki badań procesu ultrafiltracji wody

W badaniach analizowano wydajność i selektywność membran, pracujących w systemie dwustopniowym z pktu widzenia możliwości zastosowania do oczyszczania wód z wylęgarni ryb w celu spełnienia wymogów ochrony środowiska [4]. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 2 oraz w tab. 2.



Rys. 2. Zależność objętościowego strumienia permeatu,  $J_v$ , od czasu i TMP w dwustopniowym procesie ultrafiltracji wód odpadowych z wylęgarni

Tab. 2. Zestawienie wyników uzyskanych w dwustopniowym procesie ultrafiltracji wody poprodukcyjnej z wylęgarni ryb (luty 2011)

Wskaźnik jakości wód	WO	PI	PII	P III	RI	R II	RIII
I stopień, moduł 3×1 kD, ciśnienie TMP 0,015 MPa							
BZT <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	4,89	2,99	2,72	2,39	3,60	3,60	3,66
ChZT <sub>Cr</sub> [mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	47,67	40,17	6,81	3,40	71,14	74,90	114,70
Zawiesiny [mg/dm <sup>3</sup> ]	6,0	2,0	0,00	0,00	9,0	12,00	15,00
Fosfor Pog [mgP/dm <sup>3</sup> ]	1,01	0,99	0,99	0,95	1,13	1,11	1,13
Żelazo ogólne [mgFe/dm <sup>3</sup> ]	0,200	0,125	0,113	0,113	0,205	0,213	0,213
II stopień, 1 kD, ciśnienie TMP 0,075 MPa							
BZT <sub>5</sub> [mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	2,57	2,05	1,70	1,34	2,70	2,70	2,80
ChZT <sub>Cr</sub> [mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	63,31	6,13	6,81	4,09	58,6	78,90	92,60
Zawiesiny [mg/dm <sup>3</sup> ]	10,0	0,0	0,0	0,0	19,0	20,0	26,00
Fosfor Pog [mgP/dm <sup>3</sup> ]	0,80	0,78	0,76	0,74	1,26	1,20	1,20
Żelazo ogólne [mgFe/dm <sup>3</sup> ]	0,209	0,050	0,04	0,05	0,20	0,23	0,25

Spadek objętościowego strumienia permeatu,  $J_v$ , w czasie dla I i II stopnia procesu ultrafiltracji przedstawiono graficznie na rys. 2. W stopniu I ultrafiltracji poddawano wody pobrane w styczniu i lutym 2011 pod ciśnieniem TMP wynoszącym, odpowiednio 0,06 i 0,015 MPa. Stopień II realizowano pod zwiększonym ciśnieniem, odpowiednio 0,125 i 0,075 MPa.

Jak wynika z rys.2 w I stopniu ultrafiltracji wody wypływającej z wylęgarni ryb spadek  $J_v$  w czasie jest większy niż w II. W I stopniu  $J_v$  spada w badanym czasie i po ok. 1 h stanowi 40÷50% wydajności początkowej. W stopniu II wpływ czasu na wydajność procesu jest mniejszy, co świadczy o mniejszym foulingu w porównaniu ze stopniem I.

W tab. 2 zestawiono monitorowane wskaźniki jakości wody opuszczającej wylęgarnię ryb WO oraz permeatów  $P_i$  i retentatów  $R_i$  po 20 (I), 40 (II) i 60 (III) minutach trwania testu UF uzyskane dla wody poprodukcyjnej pobranej do badań w lutym 2011.

Jak wynika z tab. 2 wartości badanych wskaźników w permeacie zmniejszają się w czasie procesu ultrafiltracji, co oznacza, że jakość permeatu poprawia się. Zależność taką zaobserwowano zarówno w I jak i II stopniu procesu UF.

Jednocześnie wartości wskaźników rosną w retencie, ponieważ następuje zateżnienie nadawy w wyniku realizacji procesu w systemie półotwartym, z ciągłym zawracaniem retentatu i odprowadzaniem permeatu. W dwuetapowym procesie ultrafiltracji wody opuszczającej wylęgarnię ryb uzyskano wysokie stopnie redukcji zanieczyszczeń scharakteryzowanych wskaźnikami tj. zawiesina ogólna, mętność, ChZT<sub>Cr</sub>, żelazo ogólne i BZT<sub>5</sub>, wynoszące odpowiednio: 100, 94, 91, 77 i 73%.

Testy ultrafiltracyjne zrealizowane zgodnie ze schematem przedstawionym na rys.1 pozwoliły na obliczenie stopnia odzysku wody

$$S_i = Q_{pi}/Q_{Ni} \quad (1)$$

gdzie:  $Q_{pi}$ ,  $Q_{Ni}$  – objętość wody przefiltrowanej/permeatu i wody zasilającej/nadawy w m<sup>3</sup> dla I i II stopnia oraz procesu dwustopniowego i wynoszą odpowiednio: 66, 63 oraz 87,5%.

### Podsumowanie i wnioski

Monitoring wód prowadzony przez WIOŚ w województwie Zachodniopomorskim nie obejmuje wód rzeki Wiśniówki, z której badana wylęgarnia pobiera i do której odprowadza wodę z aparatów wylęgarnicznych.

Badania jakości wody tej rzeki prowadzone od 2005 roku oraz w styczniu i lutym 2011 wykazały, że w wodzie opuszczającej wylęgarnię ryb, przekroczone są wskaźniki jakości wód, tj. zawiesina ogólna, BZT<sub>5</sub>, ChZT oraz fosfor ogólny. Zawartość żelaza w wodach w badanym okresie była na poziomie bezpiecznym dla ryb.

Zastosowana membrana umożliwia usunięcie z wody zanieczyszczeń odpowiedzialnych za zawiesiny w 100%, ChZT w 93% i BZT<sub>5</sub> w 73%. Zgodnie z oczekiwaniami nie obniża zawartości fosforu ogólnego.

Stopień odzysku permeatu na poziomie 87,5% uzyskany w czasie ok. 5 h pracy membran oraz zaobserwowane zmiany objętościowego strumienia permeatu w czasie wskazują, że w stopniu pierwszym fouling membran jest większy niż w drugim i są zgodne z wynikami innych badaczy dotyczącymi uzdatniania wody powierzchniowej na wodę do picia.

Uzyskane wyniki badań są doświadczalną weryfikacją tezy badawczej, że możliwe jest zastosowanie membran ceramicznych o cut-off 1 kDa na etapie oczyszczania I stopnia przed oczyszczaniem II stopnia w technologii oczyszczania wody z wylęgarni ryb. Stanowią bazę danych doświadczalnych do systemu ekspertowego wspomagającego projektowanie technologii hybrydowych oczyszczania wód z zastosowaniem technik membranowych w akwakulturze.

### LITERATURA

- [1] P. Cote, B. Liao, J. Madera: Proc. of MDIW 2002, B.37a, 669 (2002).
- [2] M. Bonisławska, D. Szaniawska, M. Szmulka, R. Pender: Monografie PAN, Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska, nr 38 2010.
- [3] M. Bonisławska, M. Szmulka, D. Szaniawska: Przemysł Chemiczny, 87, 5, 416 (2008).
- [4] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. (Dz. U. 137, poz. 984).
- [5] D. Szaniawska, M. Bonisławska, M. Kuca: Inż. Ap. Chem. 48, nr 5, 101 (2009).
- [6] M. Szmulka, D. Szaniawska: Desalination 240, 117 (2009).
- [7] J. A. Szczerbowski: Rybactwo Śródlądowe, Wydawnictwo IRŚ, Olsztyn 2008.