

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Oczyszczanie wody popłucznej z instalacji basenowej w jednostkowym membranowym procesie ultrafiltracji oraz w układzie zintegrowanym napowietrzanie-ultrafiltracja

EDYTA ŁASKAWIEC, MARIUSZ DUDZIAK, JOANNA WYCZARSKA-KOKOT
INSTYTUT INŻYNIERII WODY I ŚCIEKÓW, POLITECHNIKA ŚLĄSKA W GLIWICACH

Słowa kluczowe: popłuczyny, woda basenowa, ultrafiltracja, ciśnieniowe procesy membranowe, oczyszczanie strumieni wód odpadowych

STRESZCZENIE:

W pracy przedstawiono możliwość wykorzystania membranowego procesu ultrafiltracji do oczyszczania popłuczyn z instalacji basenowych. Badania obejmowały proces jednostkowy ultrafiltracji oraz zintegrowany układ napowietrzanie-ultrafiltracja, który pozwolił na częściowe usunięcie zanieczyszczeń występujących w nadawie. Porównano membrany o zróżnicowanym materiale polimerowym oraz różnej wartości granicznej masy molowej *cut-off*. Określono wpływ zastosowanego procesu wstępnego na zdolności transportowo-separacyjne membran o różnych właściwościach fizyczno-chemicznych. Uzyskano wysoką wydajność hydrauliczną we wszystkich prowadzonych filtracjach (w zakresie od $1,23 \cdot 10^{-5}$ do $1,40 \cdot 10^{-7}$ m³/m²·s). W zakresie usuwania mętności badane układy charakteryzowały się współczynnikiem usunięcia przekraczającym 90%. Odnotowano znaczące usunięcie grupy zanieczyszczeń opisanych przez wskaźnik ogólny, tj. absorbcję w nadfiolecie UV₂₅₄. Przeprowadzone badania wykazały możliwość wykorzystania ultrafiltracji do odzysku wody basenowej z popłuczyn poprocesowych.

Treatment of aqueous rinsing liquids of the pool water installation in a unit process of membrane ultrafiltration and in the airing-ultrafiltration integrated system

Keywords: washings, pool water, ultrafiltration, pressure driven membrane processes, treatment of streams of the wastewater

ABSTRACT:

The paper presents the possibility of using the membrane ultrafiltration process for the treatment of washings from pool water systems. The tests included a unit ultrafiltration process and airing-ultrafiltration integrated system which partly removed contamination from the feed material. Membranes of various polymere materials and molar mass cut-off were compared. This helped to determine the influence of the used initial process on transport and separation abilities of the membranes of different physical and chemical features. High hydraulic performance was obtained in all performed filtration actions ($1.23 \cdot 10^{-5} \div 1.40 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$). In respect of fighting turbidity, all tested systems had a removal rate of more than 90%. It was also noted that a significant amount of contamination described by the general indicator, which is specific UV_{254} absorbance, was removed. The tests proved that ultrafiltration can be used for recovery pool water from post-process washings.

1. WSTĘP

Popłuczyny z instalacji wody basenowej stanowią strumień odpadowy, który zazwyczaj jest odprowadzany bezpośrednio do kanalizacji. W przypadku dużych obiektów o łącznej powierzchni niecek powyżej 200 m², których liczba w Polsce przekroczyła już 100 [1], sam proces płukania złoża filtracyjnego generuje miesięczne zapotrzebowanie na wodę w zakresie od 600 do 900 m³ (dla układu 4 filtrów o średnicach 1800 mm) [2]. Z uwagi na fakt, że Polska jest krajem o stosunkowo niewielkich zasobach wodnych, konieczne jest poszukiwanie technologii pozwalających na ograniczenie jej zużycia lub skuteczną odnowę. Na szczególną uwagę zasługują procesy, które nie wykorzystują dodatkowych chemicznych reagentów lub potrzeba taka jest stosunkowo niewielka. Do takich procesów można zaliczyć ciśnieniowe procesy membranowe.

Ultrafiltracja stanowi niskociśnieniowy proces (zakres stosowanych ciśnień transmembranowych ΔP wynosi od 0,1 do 1,0 MPa) zdolny do usuwania koloidów, zawiesin, związków wielkocząsteczkowych oraz pierwotniaków, bakterii i wirusów, przez co może sprostać wysokim wymaganiom jakościowym stawianym wodzie basenowej [3]. Ponadto pozwala na usunięcie w wysokim stopniu produktów ubocznych, których powstawanie wiąże się z procesem chemicznej dezynfekcji stosowanej w obiegach wody basenowej [4].

Celem pracy była ocena możliwości wykorzystania procesu ultrafiltracji (UF) w oczyszczaniu popłuczyn z instalacji wody basenowej. Badania prowadzono z zastosowaniem jednostkowego procesu UF oraz w układzie zintegrowanym z napowietrzaniem, wybranym jako proces nie wymagający dawkowania dodatkowych chemikaliów. Badano wydajność hydrauliczną membran ultrafiltracyjnych oraz ich efektywność w usuwaniu zanieczyszczeń na podstawie wybranych wskaźników fizyko-chemicznych.

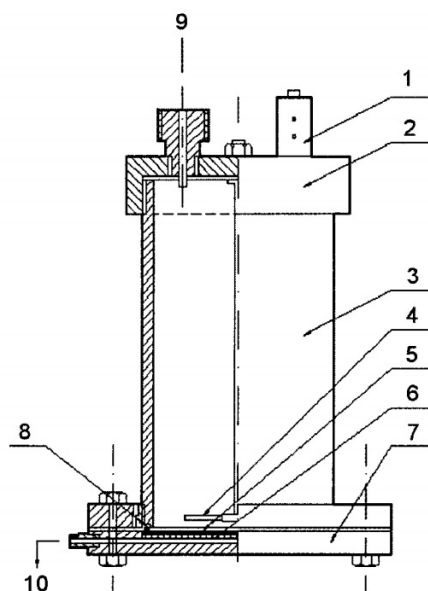
2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przedmiot badań stanowiły popłuczyny pobrane bezpośrednio po płukaniu złożów filtrów ciśnieniowych z odstojnika wykonanego dla obiegów basenu sportowego (powierzchnia niecki 313 m²) i strefy rekreacyjnej, obejmującej basen rekreacyjny, brodzik dla dzieci, dwie wanny z hydromasażem oraz dwa baseny hamowne przy zjeżdżalniach rekreacyjnych (o łącznej powierzchni niecek przekraczającej 150 m²). Całość zlokalizowana jest w krytej pływalni o obciążeniu około 490 osób na dobę.

2.1 Membrany i metodyka prowadzenia filtracji membranowej

W badaniach zastosowano komercyjne membrany ultrafiltracyjne firmy Osmonics Inc. (USA)

różniące się materiałem polimerowym oraz wartością granicznej masy molowej *cut-off* (Tabela 1). Proces ultrafiltracji prowadzono w stalowej komorze o pojemności 350 cm³ i powierzchni filtracyjnej 37,5 cm², zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne (Rysunek 1), w stałej temperaturze 20°C. Zastosowany układ umożliwił prowadzenie procesu w układzie filtracji jednokierunkowej do odbioru 50% objętości nadawy.



Rysunek 1 Schemat aparatu do testowania membran w systemie jednokierunkowym:

- 1 – zawór bezpieczeństwa, 2 – pokrywa górna, 3 – cylinder ciśnieniowy, 4 – mieszadło magnetyczne, 5 – membrana, 6 – płyta perforowana, 7 – pokrywa dolna, 8 – uszczelka, 9 – doprowadzenie gazu, 10 – doprowadzenie permeatu)

Proces oczyszczania prowadzono w trzech cyklach jeden po drugim, bez wymiany membrany. Po każdym z cykli wykonano płukanie membrany wodą zdejonizowaną, w trakcie którego określono zmiany wydajności hydraulicznej membrany. Miało to na celu udokumentowanie występowania niekorzystnych zjawisk towarzyszących filtracji membranowej, takich jak blokowanie porów i tworzenie placka filtracyjnego. Oceny parametrów transportowo-separacyjnych membran ultrafiltracyjnych dokonano wykorzystując równania (1) i (2). Wydajność hydrauliczną określono na podstawie objętościowego strumienia wody zdejonizowanej J_w (w trakcie kondycjonowania membrany wodą) oraz permeatu J_v (dla właściwego procesu filtracji) z równania dla J_w lub J_v (1).

$$J_w (J_v) = \frac{V}{F \cdot t} \cdot \frac{m^3}{m^2 \cdot s} \quad (1)$$

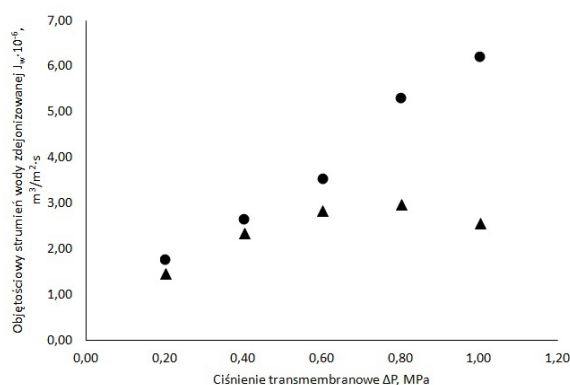
gdzie: V – objętość wody zdejonizowanej lub permeatu, m³; F – powierzchnia aktywna membrany, m²; t – czas filtracji, s.

W celu oceny właściwości separacyjnych membran wyznaczono retencję (R), której wartość określono na podstawie obniżenia wartości zastosowanych wskaźników zanieczyszczeń:

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_n}\right) \cdot 100, \% \quad (2)$$

gdzie: c_p – stężenie (wartość wskaźnika) zanieczyszczeń w strumieniu permeatu, c_n – stężenie (wartość wskaźnika) zanieczyszczeń w nadawie. Intensywność obniżenia wydajności hydraulicznej membrany określono wyznaczając parametr pośredni – względny objętościowy strumień permeatu (α), będący ilorazem strumieni określonych podczas filtracji oczyszczanych roztworów i wody zdejonizowanej (proces kondycjonowania membrany). Parametr ten stanowi miarę niekorzystnych zjawisk, które towarzyszą filtracji membranowej. Określa on stopień zanieczyszczenia powierzchni membrany substancjami organicznymi i/lub nieorganicznymi.

W ramach etapu wstępnego, dotyczącego określenia parametrów operacyjnych procesu ultrafiltracji, przeprowadzono ocenę właściwości transportowych membran w zakresie ciśnień od 0,20 do 1,00 MPa. Na Rysunku 2 przedstawiono wartość objętościowego strumienia wody zdejonizowanej w zależności od wielkości ciśnienia transmembranowego. Na tej podstawie do filtracji właściwej wybrano ciśnienie transmembranowe procesu 0,6 MPa w przypadku membrany z polifluorku winylidenu (V5) i 1,0 MPa dla membrany z poliamidu (GE). Przy ustalonych wartościach ciśnień wykonano kondycjonowanie membran, a następnie prowadzono właściwe procesy filtracji.



Rysunek 2 Właściwości transportowe membran ultrafiltracyjnych (GE i V5) w zależności od ciśnienia transmembranowego

Tabela 1. Właściwości membran oraz parametry operacyjne procesu ultrafiltracji membranowej

| Membrana | Materiał polimerowy | Graniczna masa molowa <i>cut-off</i> (MWCO), Da | Ciśnienie filtracji ΔP , MPa | Objęściowy strumień $J_w \cdot 10^{-6}$, m ³ /m ² ·s |
|----------|------------------------|---|--------------------------------------|---|
| GE | Poliamid | 1000 | 1,00 | 4,404,90 |
| V5 | Polifluorek winylidenu | 200000 | 0,60 | 11,9012,70 |

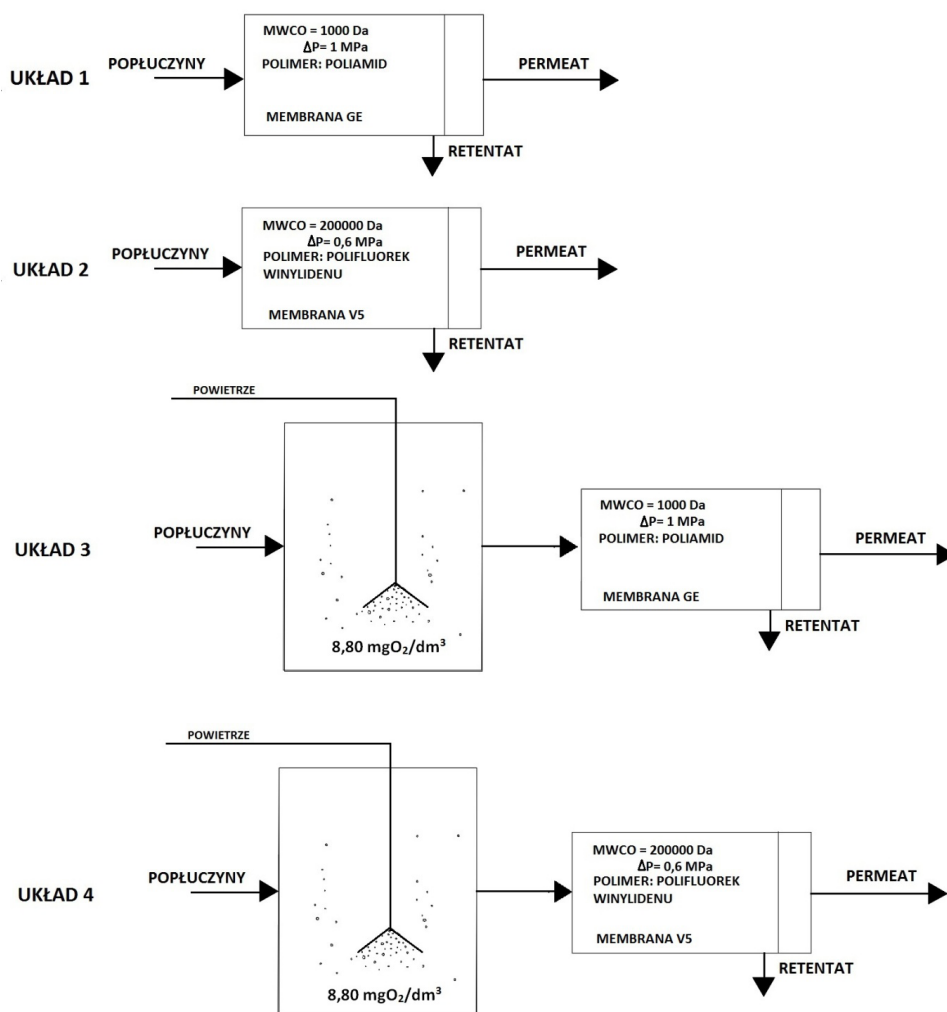
Otrzymane wartości objęściowych strumieni wody zdejonizowanej wraz z pozostałymi właściwościami membran oraz parametrami operacyjnymi procesów przedstawiono w Tabeli 1.

2.2 Proces napowietrzania popłuczyn

Proces napowietrzania popłuczyn prowadzono w laboratoryjnym reaktorze o objętości 400 cm³. Do napowietrzania wykorzystano pompę dwuwyjściową (HAGEN ELITE OPTIMA) o wydajności 1500 cm³/min dla każdego z wyjść. Kontrolę zawartości tlenu rozpuszczonego w popłuczynach w trakcie napowietrzania prowadzono sondą pro-

cesową zanurzeniową z optyczną metodą pomiaru, z czujnikiem LDO (HACH LANGE). Stężenie tlenu w popłuczynach wynosiło 8,80 mgO₂/dm³, a proces prowadzony był przez 2,5 h. Czas ten ustalono na podstawie badań wstępnych.

W trakcie badań testowano cztery układy badawcze. Układy 1 oraz 2 obejmowały jednostkowy proces ultrafiltracji prowadzony z wykorzystaniem membran GE i V5. Natomiast dwa następne układy 3 i 4 testowały procesy ultrafiltracji poprzedzone napowietrzaniem popłuczyn. Zastosowane układy badawcze zostały przedstawione na Rysunku 3.



Rysunek 3 Schematy blokowe zastosowanych układów oczyszczania popłuczyn

2.3 Procedura analityczna

W celu oceny jakości popłuczyn surowych, napowietrzonych oraz po procesach ultrafiltracji przeprowadzono pomiar wybranych parametrów fizyczno-chemicznych. Pomiar przewodności właściwej (PWC) oraz odczynu (pH) próbek popłuczyn wykonano miernikiem wieloparametrowym inoLab[®] 740 (WTW, Pomiarowy i Analityczny Sprzęt Techniczny). Absorbancję w nadfiolecie przy długości fali 254 nm mierzono z użyciem spektrofotometru UV VIS Cecil 1000 firmy Analytik Jena AG, przy długości drogi optycznej kuwety równej 1 cm. Wartość UV₂₅₄ wyznaczono w oparciu o metodę pomiaru przedstawioną przez US EPA [5], a ostateczny wynik analizy podano w m⁻¹. Wartość absorbancji w nadfiolecie stanowi parametr zastępczy dla analizy ogólnego węgla organicznego (OWO), dając informację o potencjale tworzenia ubocznych produktów dezynfekcji. Należy jednak pamiętać, że pomiar ten nie jest całkowicie selektywny [6, 7]. Przenośnym urządzeniem Pocket Colorimeter[™] II firmy Hach[®] oznaczono stężenie chloru całkowitego oraz wolnego metodą kolorymetryczną. Wykonano również pomiar stężenia azotu amonowego i azotanowego (V) przy użyciu testera Photolyser 400 (Dinotec). Do określenia

mętności próbek zastosowano mętnościomierz firmy EUTECH Instruments model Turbidimeter TN-100. Barwę pobranych próbek określono przy użyciu spektrofotometru UV VIS Spectroquant[®] Pharo 300 (Merck). Stężenie chlorków oznaczono miareczkową metodą Mohra, a twardość ogólną metodą z wersenianem sodu.

3. WYNIKI BADAŃ

Wykorzystane w badaniach surowe popłuczyny charakteryzowały się przede wszystkim wysoką wartością mętności (Tab. 2). Większość z analizowanych parametrów spełniała wymagania zarówno rozporządzenia odnoszącego się do jakości wody w pływalniach [8], jak i dotyczącego wody do spożycia [9]. Przekroczenie odnotowano w przypadku azotu amonowego – jego stężenie wyniosło 2,37 mgN-NH₄/dm³. Przeprowadzony proces napowietrzania spowodował wyraźną zmianę wartości oznaczanych parametrów. Usunięty został w całości chlor wolny, zmniejszyło się stężenie azotu amonowego i azotanowego. Równocześnie wzrosły wartości pozostałych parametrów, w tym stężenie chlorków, mętność oraz absorbancja w nadfiolecie. Uzyskana zmiana w zakresie jakości popłuczyn była wywołana przez wytrącenie i usunięcie części zanieczyszczeń.

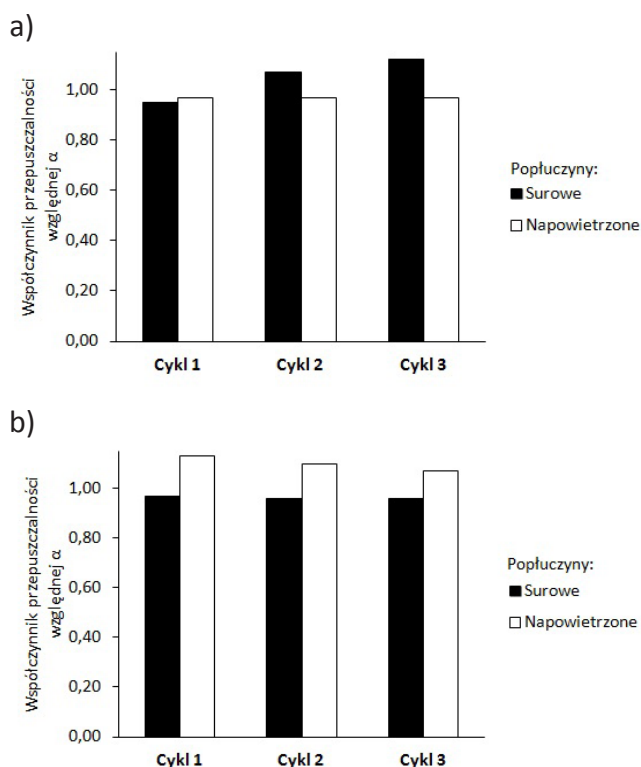
Tabela 2 Parametry fizyczno-chemiczne popłuczyn surowych i po napowietrzaniu

| PARAMETR/WSKAŹNIK | JEDNOSTKA | POPLUCZYNY | |
|---|------------------------|------------|-------------------|
| | | SUROWE | PO NAPOWIETRZENIU |
| Chlor wolny | mgCl ₂ /l | 0,05 | 0,00 |
| Chlor związany | mgCl ₂ /l | 0,34 | 0,40 |
| Chlor całkowity | mgCl ₂ /l | 0,39 | 0,40 |
| pH | - | 7,28 | 8,22 |
| PWC | μS/cm | 1386,00 | 1392,00 |
| Mętność | NTU | 9,05 | 11,20 |
| Barwa | m ⁻¹ | <2,00 | 2,00 |
| Azot amonowy | mgN-NH ₄ /l | 2,37 | 0,14 |
| Azot azotanowy (V) | mgN-NO ₃ /l | 17,00 | 12,00 |
| Twardość ogólna | mval/l | 7,60 | 7,92 |
| Chlorki | mgCl/l | 188,15 | 206,30 |
| Absorbancja w nadfiolecie UV ₂₅₄ | m ⁻¹ | 5,40 | 7,22 |
| Tlen rozpuszczony | mgO ₂ /l | 7,30 | 8,80 |

W dalszej części pracy przedstawiono porównanie efektów oczyszczania popłuczyn surowych i po napowietrzaniu w procesie ultrafiltracji. Na Rysunku 4 przedstawiono wpływ procesu napowietrzania na właściwości transportowe mem-

bran charakteryzujących się różnym materiałem membranowym i wartościami *cut-off*. Przeprowadzony proces wstępnego oczyszczania (napowietrzanie) w zależności od wykorzystanej membrany wpłynął w różny sposób na wartość

współczynnika przepuszczalności względnej α . W przypadku membrany z poliamidu (GE) badany parametr wzrósł w trakcie filtracji popłuczyn surowych i przekroczył wartość 1,00 już po drugim cyklu. Natomiast w trakcie filtracji popłuczyn napowietrzonych we wszystkich cyklach filtracyjnych wartość współczynnika przepuszczalności względnej wyniosła 0,97. Odmiennie obserwacje odnotowano dla membrany z polifluorku winylidenu (V5). W trakcie filtracji popłuczyn surowych wartość α wynosiła około 0,96, z kolei w przypadku popłuczyn napowietrzonych wartość współczynnika mieściła się w zakresie od 1,07 do 1,13.

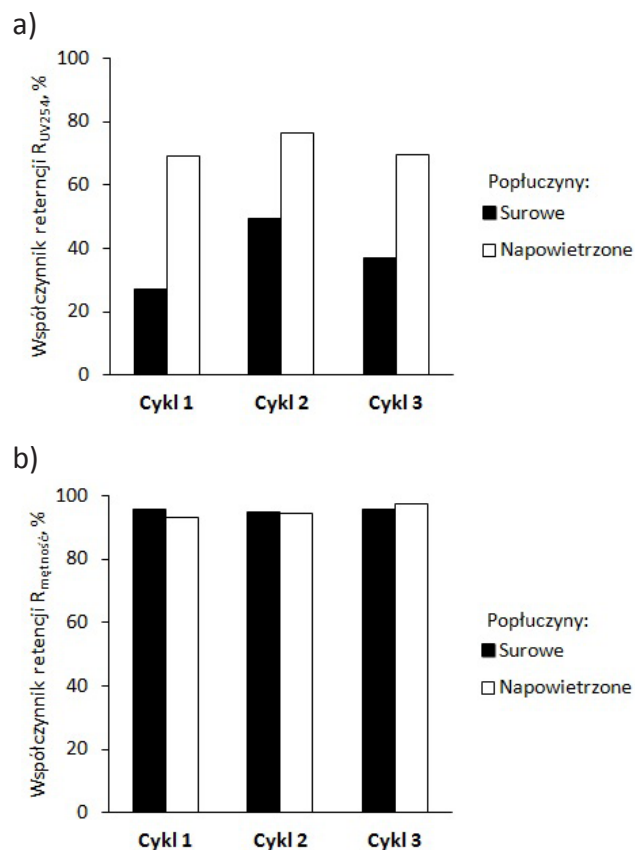


Rysunek 4 Wydajność hydrauliczna membrany a) GE oraz b) V5 w trakcie filtracji popłuczyn surowych oraz po napowietrzeniu

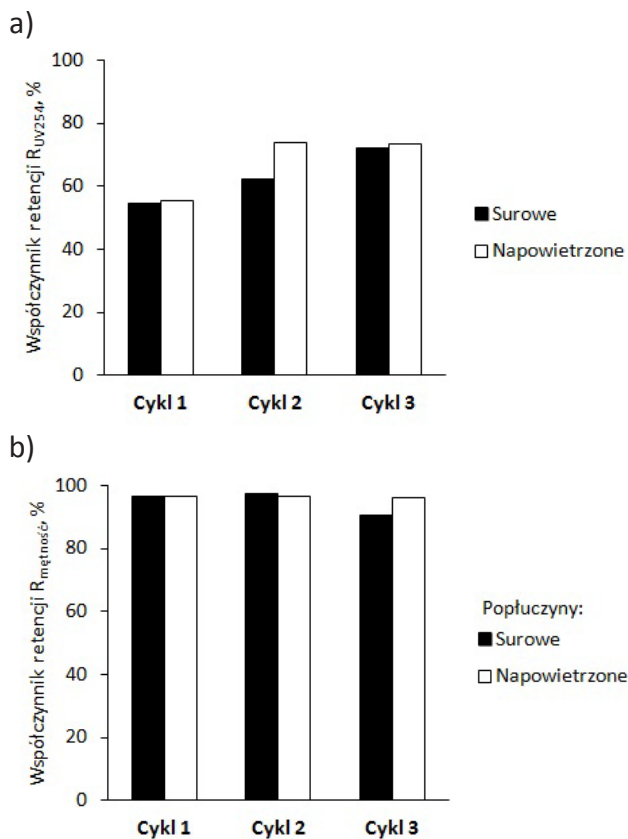
Różne zdolności transportowe membran obserwowane w trakcie filtracji membranowej związane są ze zmianami w rozkładzie wielkości cząstek w popłuczynach. W przypadku membrany o niższej przepuszczalności (GE) wytrącone w trakcie procesu napowietrzania cząstki nie miały znaczącego wpływu na poprawę wydajności hydraulicznej procesu. Natomiast w przypadku membrany V5 o wyższej wartości *cut-off* proces napowietrzania przyczynił się do zwiększenia zdolności transportowych.

Na Rysunkach 5 i 6 przedstawiono zdolności separacyjne membran określone na podstawie

współczynników retencji dla absorbancji w nadfiolecie R_{UV254} oraz mętności $R_{mętność}$. Różnice w zakresie usunięcia zanieczyszczeń, mierzone tymi wskaźnikami w układzie napowietrzanie-ultrafiltracja, były szczególnie wyraźne w przypadku wartości R_{UV254} dla membrany GE (Rys. 5). Proces wstępnego oczyszczania popłuczyn spowodował wzrost wartości współczynnika retencji od 27% do 42%. Membrana V5 charakteryzowała się wyższym współczynnikiem retencji zanieczyszczeń, a zdolność ta wzrastała wraz ze wzrostem liczby prowadzonych cykli filtracyjnych. Mogło to być związane z wytworzeniem na powierzchni membrany tzw. membrany wtórnej, która zmniejszyła porowatość struktury membrany właściwej [10]. Włączenie procesu napowietrzania wpłynęło na poprawę wartości R_{UV254} w zakresie od ok. 1 do 12% (Rys. 6). W zakresie obniżenia mętności wspomaganie procesu ultrafiltracji napowietrzaniem nie przyniosło wyraźnych efektów. Natomiast we wszystkich testowanych przypadkach zastosowanie procesu ultrafiltracji pozwoliło na redukcję mętności na poziomie 90% (poniżej 1 NTU).



Rysunek 5 Właściwości separacyjne membrany GE ($\Delta P = 1$ MPa) względem obniżenia a) absorbancji R_{UV254} , b) mętności $R_{mętność}$ popłuczyn surowych i po napowietrzeniu



Rysunek 6 Właściwości separacyjne membrany V5 ($\Delta P = 0,6$ MPa) względem obniżenia a) absorpcji R_{UV254} , b) mętności $R_{mętność}$ popłuczyn surowych i po napowietrzaniu

4. WNIOSKI

Wykorzystane w procesie ultrafiltracji membrany charakteryzowały się wydajnością hydrauliczną w zakresie od $1,23 \cdot 10^{-5}$ do $1,40 \cdot 10^{-7}$ $m^3/m^2 \cdot s$. Duże znaczenie dla uzyskanych wyników ma ja-

kość parametrów fizyko-chemicznych surowych popłuczyn i stosunek ilości cząstek zawieszonych do łatwo sedimentujących.

Zarówno membrana poliamidowa (GE), jak i z polifluorku winylidenu (V5) charakteryzowały się wysokim stopniem usunięcia mętności. Z kolei odnotowane różnice w zdolnościach separacyjnych opisanych współczynnikiem retencji absorpcji w nadfiolecie R_{UV254} były szczególnie widoczne w procesie zintegrowanym napowietrzanie-ultrafiltracja z wykorzystaniem membrany GE. Obie zastosowane membrany przyczyniły się do obniżenia wartości absorpcji w nadfiolecie UV₂₅₄ poniżej wartości $3,3 m^{-1}$, przypisanej w literaturze wodzie wodociągowej wprowadzanej do sieci [7].

Ciśnieniowe procesy membranowe stanowią alternatywę dla metod oczyszczania strumieni odpadowych ze względu na ograniczoną potrzebę dozowania chemikaliów. Jednak obecność dużej ilości cząstek zawieszonych może powodować znaczące obniżenie wydajności hydraulicznej membran, dlatego niezbędne jest poprzedzenie filtracji procesem wstępnym oczyszczania nadawcy. W przypadku popłuczyn odprowadzanych z instalacji basenowych zastosowanie ultrafiltracji może pozwolić na odzysk wody i zmniejszenie kosztów eksploatacji tych instalacji.

Niniejsza część badań została wykonana w ramach wydziałowego grantu badawczego dla młodych naukowców (BKM-536/RIE-4/15) „Ocena jakości wody basenowej wspomagana narzędziami z zakresu ekotoksykologii”.

LITERATURA

- [1] Ministerstwo Sportu i Rekreacji, Pływalnie kryte w Polsce. Inwentaryzacja bazy sportowej, Warszawa, kwiecień 2015. Dokument online: <https://s3-eu-west-1.amazonaws.com/fs.siteor.com/msport/files/badania%20i%20analizy/Infrastruktura/Plywalnie.pdf?1447760951> [dostęp: 01.09.2016 r.]
- [2] Piechurski F., Analiza zużycia wody w różnych typach krytych pływalni, Gaz, Woda i Technika Sanitarna 2015, t. 89, nr 9, ss. 318-323.
- [3] Bodzek M., Konieczny K., Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody, Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz 2005.

- [4] McCormick N. J., Porter M., Walsh M. E., Disinfection by-products in filter backwash water: implications to water quality in recycle designs, *Water Research* 2010, nr 44, ss. 4581-4589.
- [5] Potter B., Wimsatt J., Determination of total organic carbon and specific UV absorbance at 254 nm in source water and drinking water 2009, EPA Document, Method 415.3.
- [6] Mołczan M., Szlachta M., Karpińska M., Biłyk A., Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody, *Ochrona Środowiska* 2006, rok 28, nr 4, ss. 11-16.
- [7] Nowacka A., Włodarczyk-Makuła M., Zmiany absorbancji w nadfiolecie (UV254) w procesach uzdatniania, *LAB Laboratoria, Aparatura, Badania* 2012, rok 17, nr 1, ss. 28-31.
- [8] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 9 listopada 2015 r. w sprawie wymagań, jakim powinna odpowiadać woda na pływalniach, *Dz. U.* 2015 poz. 2016.
- [9] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, *Dz. U.* 2015 poz. 1989.
- [10] Dudziak M., *Separacja mikrozanieczyszczeń estrogenicznych wysokociśnieniowymi technikami membranowymi*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.