

VYUŽITÍ NANOFILTRACE A ULTRAFILTRACE K ÚPRAVĚ VODY NA VODU PITNOU

**Ing. Zuzana Honzajková¹⁾, Ing. Eva Podholová²⁾, Ing. Tomáš Patočka¹⁾,
Ing. Martin Podhola¹⁾**

¹⁾ VŠCHT Praha, ÚCHOP, Technická 5, 166 28 Praha 6, zuzana.honzajkova@vscht.cz
tomas.patocka@vscht.cz, martin.podhola@vscht.cz

²⁾ VŠCHT Praha, ÚTVP, Technická 5, 166 28 Praha 6, eva.bezdekova@vscht.cz

ÚVOD

Princip membránové separace si ve světě již našel cestu do širokého spektra průmyslových i jiných technologických procesů. Ve vodárenské praxi nachází tato technologie největší uplatnění při úpravě pitné vody odsolováním mořské vody[1]. V mnoha zemích je již také běžné využívání membránových separačních procesů i pro úpravu pitné vody z vod povrchových [2], v zemích EU je v současné době několik úpraven vod vybavených touto technologií [3]. V ČR pronikly membránové separační procesy do mnohých průmyslových odvětví, používány jsou hojně např. v potravinářství. Jejich aplikace při úpravě pitné vody je mizivá, na své širší uplatnění teprve čekají. Velmi aktuální otázkou z důvodu zvyšující se poptávky po pitné vodě je úprava vody na vodu pitnou z dosud nevyhovujících zdrojů. Tato technologie by mohla mít poměrně zásadní využití pro úpravu vody jak ve velkých úpravnách vod, tak i pro případy humanitární pomoci nebo při havarijních stavech, jako jsou např. povodně, kdy by bylo možné pomocí speciální mobilní membránové jednotky přímo na místě získávat dostatek pitné vody z místních i kontaminovaných vodních zdrojů.

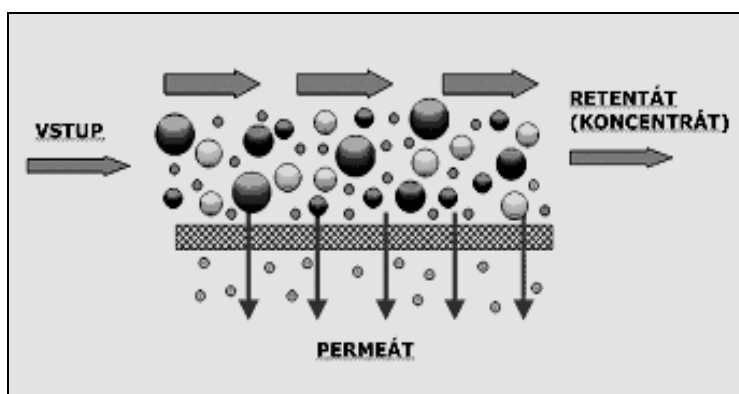
Membránové separační technologie dosahují vysoké účinnosti při odstraňování nerozpuštěných látek, rozpuštěných látek i mikrobiologického znečištění. Výhoda membránových separací oproti klasickým, dosud používaným metodám úpravy pitné vody, je ve schopnosti membrán odstranit z vody i kontaminanty, se kterými si klasická úpravná voda ať již technicky či ekonomicky neporadí. Membránové technologie dokážou odstranit z vody i veškeré mikroorganismy a to tak, že v upravené vodě se po úpravě nenacházejí jejich mrtvé schránky ani buněčný obsah. Pitná voda, která bude získána z kontaminovaného zdroje běžnými vodárenskými postupy může i po úpravě obsahovat zmíněné mikroorganismy, ale voda která bude upravená pomocí membránových technologií nikoli, protože veškeré mikroorganismy budou zadrženy membránou. Proto touto technologií může být upravována voda i ze zdrojů, které jsou pro klasickou úpravu vody na vodu pitnou obtížně akceptovatelné a často i zcela nevyhovující.

Mezi další výhody patří i poměrně malá energetická náročnost a také velká technologická odolnost a stálost zařízení. Oproti klasické úpravě vody je membránová technologie konstrukčně a technologicky mnohem jednodušší a nenáročná na obsluhu. Další z předností v porovnání s ostatními metodami úpravy vod je především to, že do zpracovávané vody se nedávkuje žádné chemikálie a v procesu úpravy nevznikají žádné odpady jako např. kaly. Na konci úpravy pitné vody jsou pouze dva výstupní proudy: produkt - tedy vlastní pitná voda a koncentrát, který je v našem případě možno bez problémů vracet do vodního toku, mluvíme tedy v podstatě o bezodpadové technologii.

Zmíněné přednosti jsou dnes většinou považovány za dostatečnou protiváhu nedostatku membránových procesů, jímž jsou vyšší pořizovací náklady.

PRINCIP SEPARACE

Membránové separační procesy se řadí mezi fyzikálně-chemické separační metody v úpravě vod. Prostřednictvím semipermeabilní membrány, která vytváří selektivní bariéru, se přiváděný roztok dělí na retentát (koncentrát) obohacený o složky, které membrána nepropustí a na permeát (tok procházející membránou), který je o tyto látky ochuzen.



Obr. 1. princip membránových separačních technologií

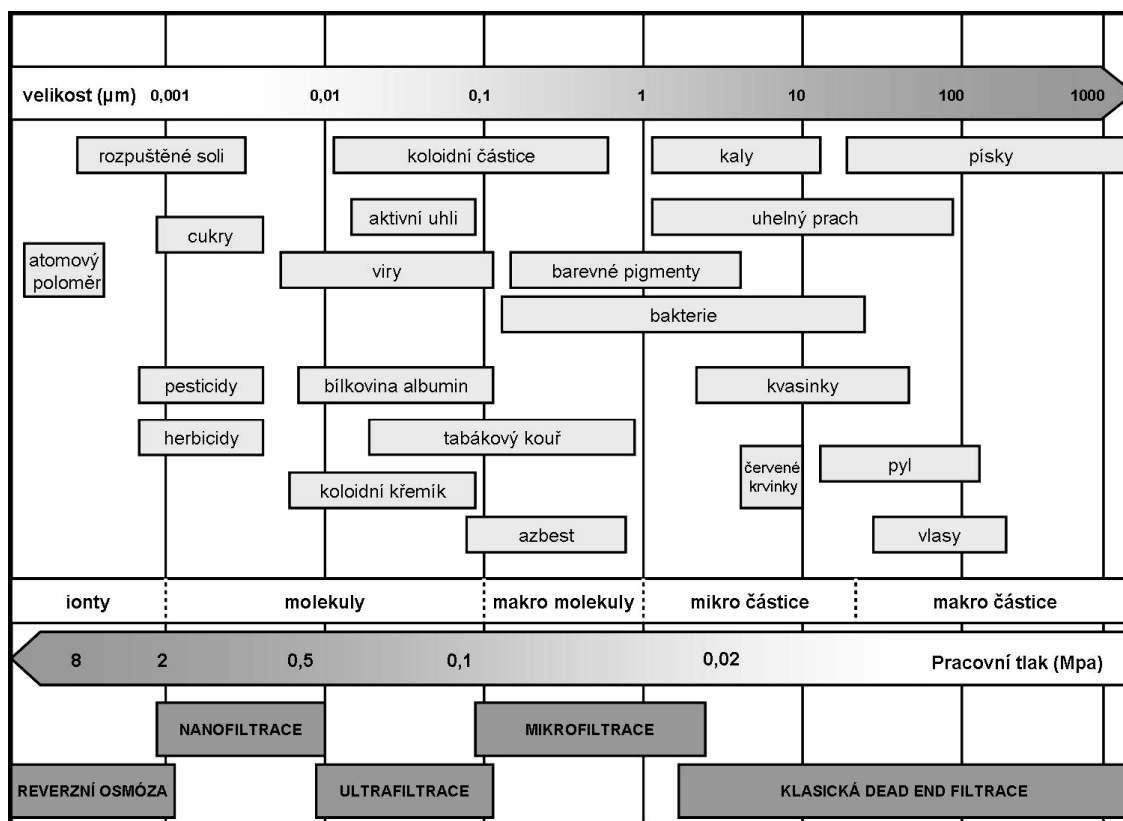
Separací membrána klade průchodu dělených složek odpor, tok dělených složek membránou lze proto vyvolat a udržet jenom tehdy, existuje-li pro něj nenulová hybná síla. Hnací silou každého membránového procesu je transmembránový gradient, v případě tlakových membránových procesů je hnací silou gradient tlaku. Čím menší je velikost pórů membrány, tím je potřeba větší tlak abychom zajistili dostatečný průtok permeátu membránou. Tlakové membránové procesy se dělí podle velikosti pórů membrány a podle velikosti aplikovaného pracovního tlaku na mikrofiltraci (MF), ultrafiltraci (UF), nanofiltraci (NF) a reverzní osmózu (RO). Na obrázku 2 je uveden přehled membránových procesů spolu s příklady jednotlivých skupin látek a organismů, které membrány dokáží odstranit. Z obrázku je patrné, že bakterie jsou všemi membránami zadržovány, tzn. že neprojdou do permeátu, když pomíneme mikrofiltrační membrány můžeme toto říct i o virech.

Dělicí rozsah membrán charakterizují výrobci pomocí tzv. MWCO (molekular weight cut off), jež udává molekulovou hmotnost molekul, které již membránou neprojdou vyjádřenou v daltonech ($1 \text{ D} = 1,66053 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$).

EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ

Pro realizaci experimentů byla použita membránová separační jednotka LAB M240, která se skládá ze zásobní nádrže na 50 litrů, pístomembránového čerpadla Wanner G10XK, s motorem Siemens 1LA7, deskového membránového modulu LabStak[®] M20 od firmy Alfa Laval. (obr. 3). Pro účely této práce byl modul sestaven ze tří typů ultrafiltračních membrán: GR61PP (20000 D), RC70PP (10000 D), ETNA01PP (1000 D) a z nanofiltrační membrány NF 45, přičemž od každého typu bylo v modulu šest kusů membrán. Dodavatelem membrán je firma Alfa Laval. Plocha každé membrány je 0,0174 m², pracují v rozmezí pH 1 - 12 a tlaku max. 10 bar. Požadovaný pracovní tlak se nastavuje regulací ventilu. Průtok upravované vody je zajišťován čerpadlem, nastavením frekvenčního měniče na 17- 50 Hz lze volit průtok v rozsahu 5 - 15 l/min. Chlazení modulu a upravované vody zajišťují dva zabudované výměníky tepla kapalina-

kapalina, oba výměníky jsou průtočně chlazený vodovodní vodou. Regulace teploty se provádí přes zabudované výměníky nastavením požadovaného průtoku chladicí vody.



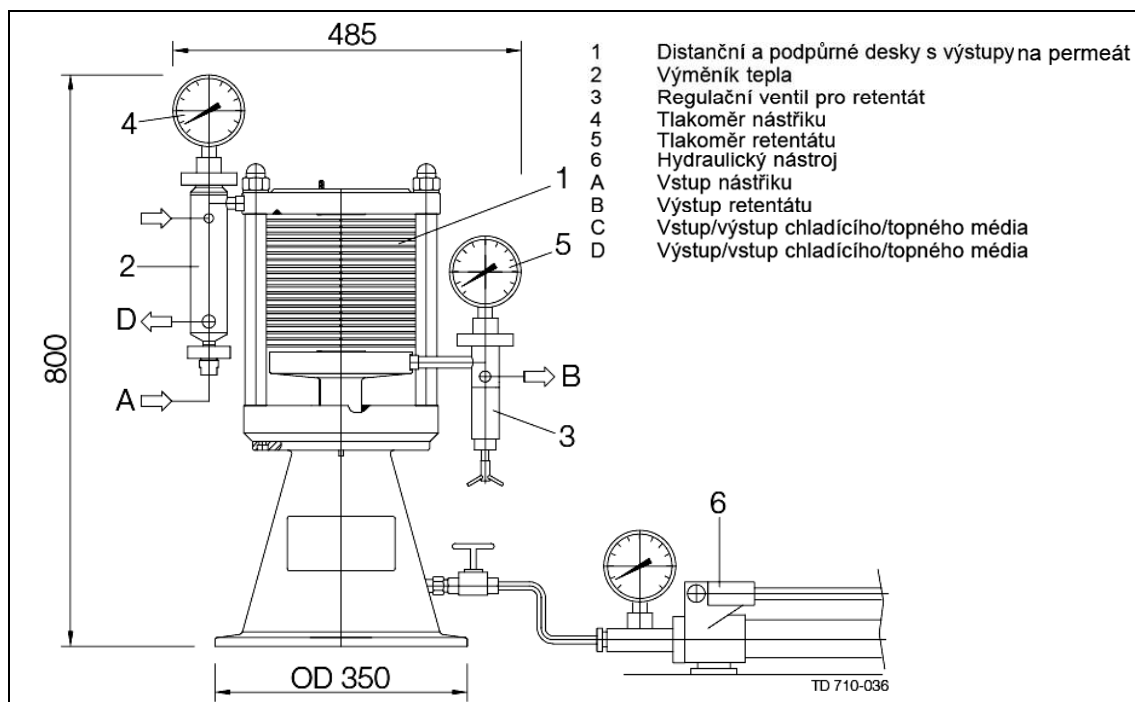
Obr. 2. Membránové separační procesy a jejich filtrační spektrum

POPIS VLASTNÍCH EXPERIMENTŮ

Experimenty byly zaměřené na zjištění schopnosti různých typů membrán eliminovat chemické a mikrobiologické znečištění vody s cílem vybrat vhodný typ membrán na následné poloprovodní experimenty. Níže uvedené testy navazují na první již publikovanou sérii experimentů.[4]

Všechny experimenty probíhaly ve vsádkovém režimu, objem vstupní vody byl vždy 15l. Voda byla nalita do zásobní nádrže zařízení, byl odebrán vzorek pro analýzy a vstupní roztok byl konstantním průtokem 8l/min cirkulován přes deskový modul. Permeát se kontinuálně odváděl ze systému, tím docházelo k postupnému zakonzentrování vstupní vody. Experimenty byly ukončeny po dosažení koncentračního faktoru 2, což znamená že 50 % vstupního objemu vody bylo zpracováno na permeát. Pracovní tlak byl nastaven na 8 bar v průběhu všech experimentů. Teplota byla udržována na konstantní úrovni kolem 20 °C. V průběhu testu byl ve zvolených intervalech měřen průtok a parametry vstupu (koncentrát) a okamžitého permeátu. Sledovanými veličinami byly: teplota, vodivost, pH a permeační výkon membrány. Na konci testu byl odebrán vzorek permeátu pro chemický a mikrobiologický rozbor.

Během prvotních již publikovaných experimentů[4] nesplňoval permeát požadavky z hlediska mikrobiálního znečištění. Příčinou však nebyla neúčinnost membrán, kontaminace pocházela ze zařízení, které bylo nutné vydezinfikovat, zejména pak permeátové strany membrány a výstupní hadičky, kterými proudí permeát. Po několika neúspěšných pokusech vyčistit zařízení různými chemikáliemi jsme přistoupili k použití průmyslového činidla Ferrocid 8583. Byl použit roztok Ferrocidu o koncentraci 100mg/l.



Obr. 3. Deskový membránový modul Labstak M20

Zařízení bylo za účelem výměny membrán rozebráno a vyčištěno. Před prvním experimentem bylo provedeno testování k ověření úspěšnosti desinfekce, výsledky rozboru permeátu jsou uvedeny v tab.1. Zařízení bylo vždy po každém experimentu promyto roztokem Ferrocidu, který se v zařízení ponechal i po dobu nečinnosti zařízení, aby se předešlo nárůstu biofilmu zejména na permeátových částech modulu, který by později způsobil sekundární kontaminaci permeátu, jako tomu bylo v první sérii experimentů. Před každými následujícími experimenty pak bylo opět provedeno testování k ověření úspěšnosti dezinfekce, aby se zjistilo zda je Ferrocid opravdu účinný. Výsledky všech těchto testů byly uspokojivé, počty kolonií v permeátu se pohybovaly do 10 KTJ/ml.

Tab. 1. Výsledky mikrobiologického rozboru, ověření úspěšnosti desinfekce

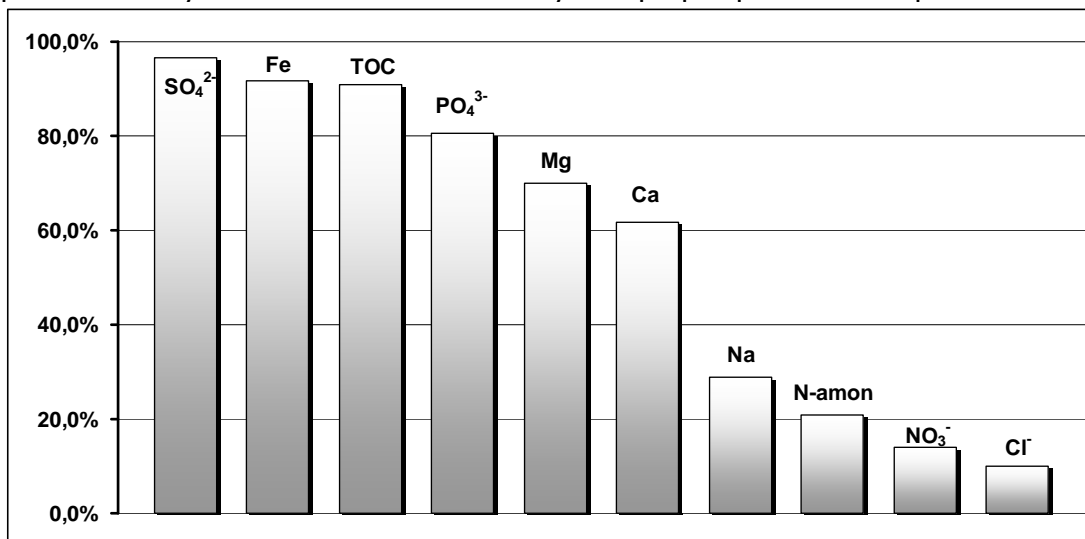
Ukazatel	Vstup [KTJ/ml]	Výstup (permeát) [KTJ/ml]
Počty kolonií při 22°C	0	1
Počty kolonií při 36°C	0	2

Tab. 2. Výsledky mikrobiologického rozboru , test UF membrány GR61

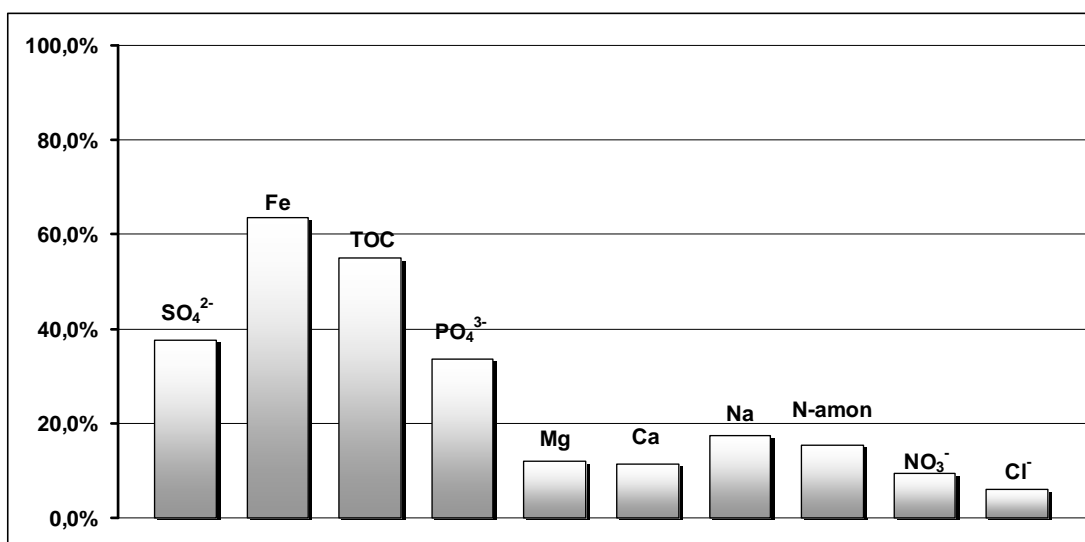
Ukazatel	Vstup [KTJ/ml]	Výstup (permeát)GR61 [KTJ/100ml]
<i>Escherichia coli</i>	$5,48 \cdot 10^4$	0
<i>Enterococcus faecalis</i>	$2,42 \cdot 10^3$	0
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	$2,56 \cdot 10^4$	0
<i>Clostridium perfringens</i>	$6,06 \cdot 10^3$	0

Následující testy byly zaměřeny na odstranění mikrobiální a chemické kontaminace vody. Testovány byly různé ultrafiltrační a nanofiltrační membrány. Jako vstupní roztok byla použita tzv. modelová voda, tj. vodovodní voda do níž byly nadávkovány v určitém množství bakterie a chemikálie. Na každé ze sad membrán byla provedena stejná série experimentů. Pro jednotlivé testy v sérii experimentů byly připraveny modelové roztoky vod o různém chemickém složení (obsah níže zmíněných složek v rozmezí cca 10-100mg/l) a o různé mikrobiální kontaminaci (řádově 10^3 - 10^5 KTJ/ml). Mikrobiální kontaminace byla prováděna pomocí bakteriálních disků dodávaných Českou sbírkou mikroorganismů. V tab. 2 je pro názornost příklad výsledků mikrobiologického rozboru jednoho z experimentů. Ostatní výsledky budou prezentovány v prezentaci.

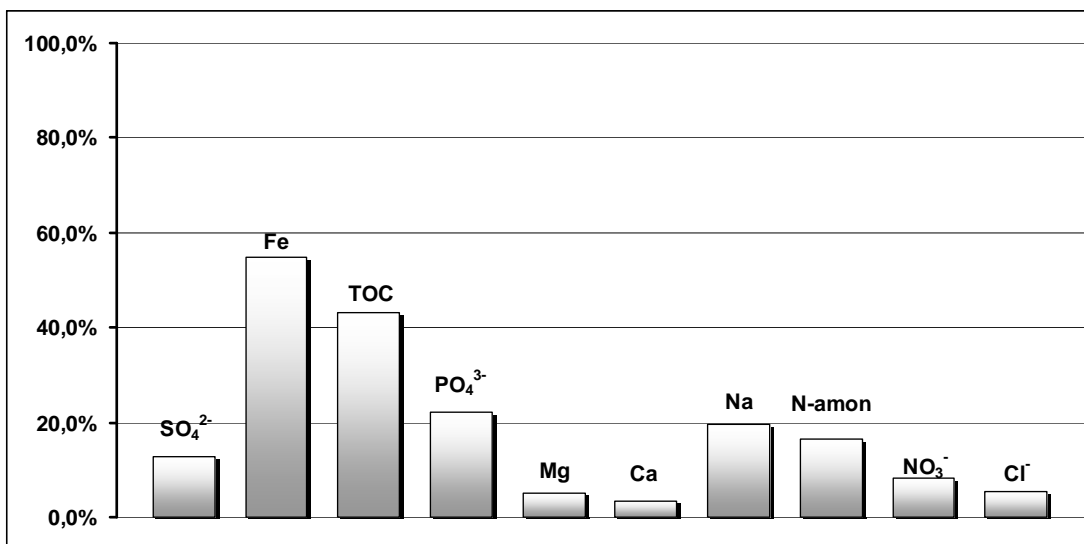
Shrnutí výsledků všech chemických rozborů je znázorněno pomocí níže uvedených grafů. Z těch je patrné, že ultrafiltrační membrány dokáží ve větší míře odstranit jen organické látky a železo, proto se budou dát v praxi použít jen pro úpravu vody, která v ostatních uvedených parametrech splňuje nebo jen mírně překračuje limity pro pitnou vodu. Nejlepších výsledků dosáhla nanofiltrační membrána NF45, ta ovšem eliminuje z 60% vápník a 70% hořčík čímž je nevhodná pro úpravu vod s nízkým obsahem těchto minerálů. Tato membrána vyhovuje i svým dostatečně velkým permeačním výkonem $75 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ a bude využita při poloprovozních experimentech.



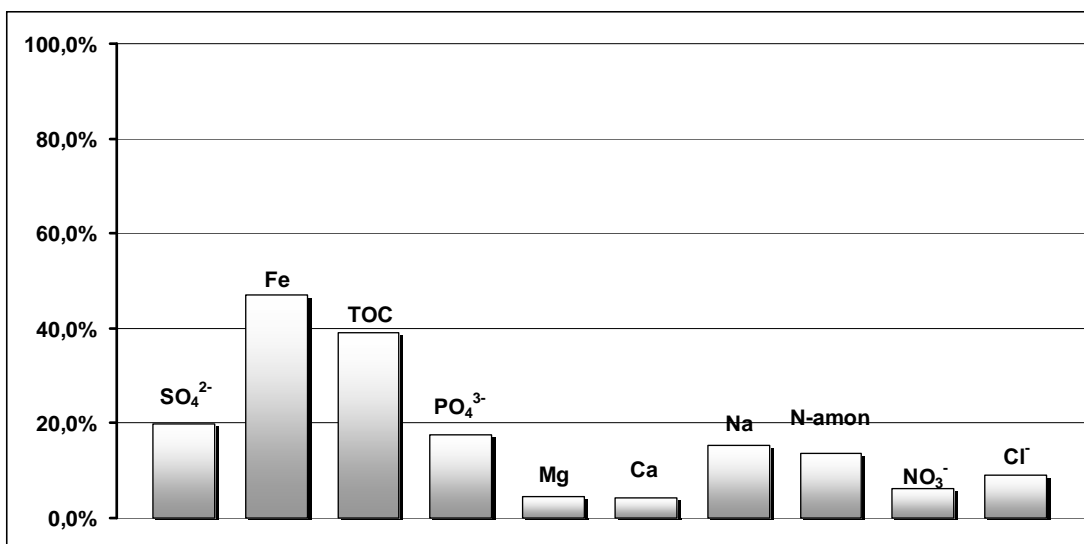
Obr. 4. Procentuální odstranění chemických komponent membránou NF45



Obr. 5. Procentuální odstranění chemických komponent membránou ETNA



Obr. 6. Procentuální odstranění chemických komponent membránou GR61



Obr. 7. Procentuální odstranění chemických komponent membránou RC70

ZÁVĚR

Závěrem lze říci, že ultrafiltrace a nanofiltrace jsou vhodné technologie pro úpravu vody na vodu pitnou. Ovšem praktické použití ultrafiltrace je více než u nanofiltrace limitováno kvalitou surové vody. Experimenty potvrdily, že nanofiltrační a ultrafiltrační membrány dokáží z vody odstranit veškerou bakteriální kontaminaci. V experimentech budeme nadále pokračovat, v nejbližší době budou provedeny laboratorní testy s další nanofiltrační membránou. Následovat budou testy s reálnými vzorky vod na poloprovozním zařízení LAB M1000 se spirálně vinutým modulem.

1. Malek A., Hawlader M.N.A., Ho J.C.: Design and economics of RO seawater desalination, *Desalination* 105, 245 (1996).
2. Jacangelo J. G., Trussell R. R., Watson M.: Role of membrane technology in drinking water treatment in the United States, *Desalination* 113, 119 (1997).
3. Two years of nanofiltration at the Méry-sur-Oise plant, France, *Desalination*, Volume 147, Issues 1-3, 10 September 2002, Pages 69-75.
4. Podholová E., Honzajková Z., Patočka T., Podhola M.: Využití membránových technologií při úpravě vody na vodu pitnou, sborník konference Vodárenská biologie, Praha, 3.- 4.2. 2010.