

# ÚPRAVA PITNÉ VODY POMOCÍ MEMBRÁNOVÝCH SEPARAČNÍCH PROCESŮ – VÝSLEDKY LABORATORNÍCH EXPERIMENTŮ

**Ing. Zuzana Honzajková, Ing. Radek Vurm, Ing. Eva Podholová,  
Ing. Tomáš Patočka, Ing. Martin Podhola**

VŠCHT, ÚCHOŽP, Technická 5, 166 28 Praha 6, zuzana.honzajkova@vscht.cz

## Úvod

Princip membránové separace si ve světě již našel cestu do širokého spektra průmyslových i jiných technologických procesů. Největší uplatnění nachází tato technologie při výrobě pitné vody odsolováním mořské vody [1]. V mnoha zemích je již běžné využívání membránových separačních procesů i pro úpravu pitné vody z vod povrchových. V zemích EU je v současné době několik úpraven vod vybavených touto technologií [2,3,4], snaha tyto procesy využívat pro úpravu pitné vody je i v rozvojových zemích. Velmi aktuální otázkou je úprava vody na vodu pitnou z dosud nevyhovujících zdrojů. Membránová 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. V ČR pronikly membránové separační procesy do několika průmyslových odvětví, používány jsou hojně např. v potravinářství, jejich aplikace při úpravě pitné vody je však mizivá, na své širší uplatnění teprve čekají.

## Princip membránové 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. Separační 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).

## Volba vhodného typu membrány

Volba vhodné membrány je pro úpravu pitné vody klíčová. Pro výběr membrán hrají hlavní roli tři faktory – účinnost odstranění nežádoucích látek, průtok (permeační výkon) a zanášení (fouling) membrány. Permeační výkon ( $\text{l}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ ) je charakterizován množstvím permeátu, který proteče jednotkovou plochou membrány za stanoveného tlaku za jednotkový čas. Permeační výkon závisí na typu membrány a je zpravidla ovlivněn kvalitou a teplotou surové vody. Zanášení membrány je proces, kdy se díky nečistotám

vstupujícím na membránu předčasně sníží účinnost, případně se membrána úplně odstaví z provozu. Zanášení membrány je závislé na množství organických a anorganických nečistot vstupujících do membránového modulu. Pro výběr vodných membrán slouží následující laboratorní testy, při kterých se sledují všechny výše zmíněné faktory membrán.

Výrobci většinou charakterizují membrány pouze podle materiálu, ze kterého je vyrobena a pomocí dělicího rozsahu 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<sup>®</sup> M20 od firmy Alfa Laval. Plocha každé desky je 0,0174 m<sup>2</sup>. 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 chlazeny vodovodní vodou. Regulace teploty se provádí přes zabudované výměníky nastavením požadovaného průtoku chladící vody.

### **Popis vlastních experimentů**

Za účelem vybrat vhodné membrány pro poloprovodní experimenty jsme testovali několik typů ultrafiltračních, nanofiltračních a reverzně osmotických membrán. Mikrofiltrační membrány jsme nepoužili z toho důvodu, jejich účinnost v odstraňování mikrobiální kontaminace je rozporuplná. Některé studie dokazují že bakterie prochází mikrofiltračními póry i když jsou menší než rozměr bakterie. Např. *Escherichia coli*, která má rozměr cca 1 x 2 μm prochází membránou o velikosti pórů 0,4 μm [5].

Pro experimenty byly odebrány povrchové vody z několika lokalit. Byly cíleně vybrané lokality se zhoršenou kvalitou vody. Vzhledem k obsáhlosti výsledků a omezené kapacitě stran příspěvku je níže uvedena jen část výsledků, ostatní výsledky budou uvedeny v prezentaci. Pro zajímavost byl také proveden experiment porovnávající účinnost membrán a koagulace, k tomuto účelu byl pro separaci vybrán vzorek vody na odtoku z komunální čistírny odpadních vod (lokalita - střední Čechy, 20000 EO).

#### **Membránová separace:**

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 zakoncentrování vstupní vody. 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.

Zařízení bylo vždy po ukončení série experimentů promyto roztokem Ferrocidu. Tento roztok byl v zařízení ponechán i po dobu nečinnosti zařízení a to proto aby se předešlo nárůstu biofilmu zejména na permeátových částech modulu. Tento biofilm by později způsobil sekundární kontaminaci permeátu.

### Koagulace:

Při koagulaci bylo potřeba zjistit optimální dávku koagulačního činidla, k tomuto účelu byla provedena série experimentů s různými dávkami koagulantu. Na základě hodnoty KNK4,5 surové vody byly zvoleny dávky koagulantu 24; 30; 45; 60; 75; 90 mg.l<sup>-1</sup>. Koagulace byla prováděna v šesti nádobách o objemu 2l, objem vzorku byl 1,5l. Míchání vzorku bylo prováděno šesti míchadly které měli společný pohon aby bylo v každé nádobě dosaženo stejných podmínek míchání. Do nádob se vzorky bylo nadávkováno předem stanovené množství koagulačního činidla Prefloc, jedná se o roztok Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O o koncentraci Fe 15 mg.ml<sup>-1</sup>. Následně byl do každé nádoby přidán 1 ml pomocného činidla Praestol 25 40PR. Po pětiminutovém intervalu rychlého míchání byla rychlost otáček snížena na minimální možnou hodnotu, při které ještě nedocházelo k trhavým pohybům míchadel. Trhavé pohyby by mohly mít destruktivní účinek na již vzniklé makrovločky, což je nežádoucí. Touto rychlostí byly vzorky promíchávány po dobu 20 minut, po uplynutí této doby byla míchadla vypnuta a vločky tak mohli koagulovat a sedimentovat.

### Výsledky a diskuze

Výsledky chemických a mikrobiologických rozborů vstupních roztoků a výsledných permeátů jsou uvedeny v následujících tabulkách. Z těch je patrné, že ultrafiltrační membrány dokáží ve větší míře odstranit jen organické látky, 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. Použitý typ nanofiltrační membrány NF270 se lišil od běžných nanofiltračních membrán nižší účinností odstranění vápníku a hořčíku, při zachování velké účinnosti odstranění ostatních ukazatelů. NF 270 odstranila vápník a hořčík jen z 70-80%, přičemž běžné nanofiltrační membrány odstraňují 95%. Tato skutečnost dělá tuto membránu velice vhodnou pro použití pro úpravu pitné vody.

Jednou z velkých pozitiv membrán je jejich schopnost eliminovat z vody mikrobiální znečištění. Výsledky experimentů toto potvrzují. Při všech experimentech došlo k úplnému odstranění patogenů z vody, produkovaná voda je hygienicky zabezpečena a vyhovuje všem limitním mikrobiologickým ukazatelům, které jsou dané vyhláškou 252/2004 Sb.

**Tabulka 1. Chemický rozbor surové vody a příslušných permeátů, biologický rybník, Vinoř**

Ukazatel	Jednotka	Vstup	Permeát NF 270	Permeát ETNA 01
NO <sup>3-</sup>	mg/l	82,3	76,1	80,6
NO <sup>2-</sup>	mg/l	< 0,5	< 0,5	< 0,5
N-NH <sub>3</sub>	mg/l	< 0,2	< 0,2	< 0,2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	182	< 2	116
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/l	59,3	14,2	53,8
Cl <sup>-</sup>	mg/l	99,4	63,0	98,8
F <sup>-</sup>	mg/l	< 0,1	< 0,1	< 0,1
TOC	mg/l	1,47	< 0,5	0,71
TIC	mg/l	49,97	13,88	42,97
vodivost	μS/cm	954	443	935
Na	mg/l	48,11	19,95	38,68

Cd	mg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
Fe	mg/l	0,5	< 0,2	< 0,2	
Ca	mg/l	117,9	32,17	91,4	
Mg	mg/l	32,84	6,55	23,9	
Mn	mg/l	< 0,2	< 0,2	< 0,2	
K	mg/l	13,58	7,64	10,55	
<b>Ukazatel</b>		<b>Jednotka</b>	<b>Vstup</b>	<b>Permeát NF</b>	<b>Permeát ETNA</b>
Koliformní bakterie		[KTJ/100 ml]	7700	0	0
<i>Escherichia coli</i>		[KTJ/100 ml]	2282	0	0
Intestinální enterokoky		[KTJ/100 ml]	800	0	0
<i>Clostridium perfringens</i>		[KTJ/100 ml]	700	0	0
Kultivovatelné bakterie při 22 °C		[KTJ/1 ml]	12200	1	2
Kultivovatelné bakterie při 36 °C		[KTJ/1 ml]	2785	1	1
Mikroskopický obraz – abioseston		[%]	10	2	3

**Tabulka 2. Mikrobiologický rozbor, ČOV, membránová separace**

Ukazatel	Jednotka	Odtok ČOV	ETNA	NF270	GR
Koliformní bakterie	[KTJ·100 ml <sup>-1</sup> ]	48400	0	0	0
Termotolernatní koliformní bakterie	[KTJ·100 ml <sup>-1</sup> ]	43000	0	0	0
<i>Escherichia coli</i>	[KTJ·100 ml <sup>-1</sup> ]	17328	0	0	0
Intestinální enterokoky	[KTJ·100 ml <sup>-1</sup> ]	3000	0	0	0
<i>Clostridium perfringens</i>	[KTJ·100 ml <sup>-1</sup> ]	1800	0	0	0

**Tabulka 3. Mikrobiologický rozbor, ČOV, koagulace**

Ukazatel	Jednotka	Odtok ČOV	koag. 4	koag. 5	koag. 6
Koliformní bakterie	[KTJ·100 ml <sup>-1</sup> ]	48400	1564	1047	867
Termotolernatní koliformní bakterie	[KTJ·100 ml <sup>-1</sup> ]	43000	190	150	90
<i>Escherichia coli</i>	[KTJ·100 ml <sup>-1</sup> ]	17328	291	185	192
Intestinální enterokoky	[KTJ·100 ml <sup>-1</sup> ]	3000	50	50	50
<i>Clostridium perfringens</i>	[KTJ·100 ml <sup>-1</sup> ]	1800	0	4	12

**Tabulka 4. Porovnání účinnosti koagulace a membránové separace, chemický rozbor, ČOV**

	Jednotka	Vstup (odtok z ČOV)	Koagulace						NF270	ETNA 01	GR 61
			1	2	3	4	5	6			
<b>Dávka Fe</b>	[mg·l <sup>-1</sup> ]	0	24	30	45	60	75	90			
<b>pH</b>		6,7	6,2	6,3	6,2	6,1	5,9	5,7	7,3	7,8	7,8
<b>KNK<sub>4,5</sub></b>	[mmol·l <sup>-1</sup> ]	6,4	4,7	4,4	3,6	2,8	2,0	1,3	2,5	5,5	5,7
<b>vodivost</b>	[μS·cm <sup>-1</sup> ]	1189	1190	1195	1202	1212	1226	1233	434	943	1007
<b>RL</b>	[mg·l <sup>-1</sup> ]	792	793	796	801	807	817	821	289	628	671
<b>NL</b>	[mg·l <sup>-1</sup> ]	13	63	65	96	125	148	190	0	0	0
<b>CHSK<sub>Mn</sub></b>	[mg·l <sup>-1</sup> ]	7,3	5,6	5,4	5,0	4,5	4,7	4,0	1,1	4,7	6,1
<b>CHSK<sub>Cr</sub></b>	[mg·l <sup>-1</sup> ]	15,6	5,0	< 2,0	7,1	< 2,0	< 2,0	5,6	< 2,0	< 2,0	< 2,0
<b>ΣCa+Mg</b>	[mmol·l <sup>-1</sup> ]	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4	1,3	3,6	3,8
<b>NPOC</b>	[mg·l <sup>-1</sup> ]	10,0	7,3	8,9	7,9	5,9	5,5	6,8	1,2	3,3	5,0
<b>BSK<sub>5</sub></b>	[mg·l <sup>-1</sup> ]	1,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	[mg·l <sup>-1</sup> ]	37	35	33	35	34	31	32	32	40	37
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	[mg·l <sup>-1</sup> ]	228	303	326	385	427	460	525	4,1	147	209
<b>Cl<sup>-</sup></b>	[mg·l <sup>-1</sup> ]	107	104	110	105	99	94	97	72	106	105
<b>N-NH<sub>3</sub></b>	[mg·l <sup>-1</sup> ]	0,9	0,9	0,9	1,0	0,9	1,0	0,9	0,8	0,9	1,0
<b>Ca</b>	[mg·l <sup>-1</sup> ]	133	131	129	130	137	141	153	45	119	131
<b>Fe</b>	[mg·l <sup>-1</sup> ]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,18	0,18	< 0,05	< 0,05	< 0,05
<b>K</b>	[mg·l <sup>-1</sup> ]	20	19	20	19	20	19	20	14	19	20
<b>Na</b>	[mg·l <sup>-1</sup> ]	79	80	82	82	83	84	84	49	74	84
<b>g</b>	[mg·l <sup>-1</sup> ]	29	31	31	32	33	34	34	5	28	29

Tab. 2. a Tab. 3. porovnává účinnost eliminace mikrobiálního znečištění koagulací a membránovou separací. Účinnost koagulace je v tomto ohledu samozřejmě nedostačující i při nejvyšší použité dávce koagulantu došlo ke snížení počtu bakterií jen o dva až tři řády, přičemž voda upravená membránami je dokonale zbavena veškerých patogenů. V Tab. 4 jsou uvedeny výsledky chemického rozboru porovnávající koagulaci a membránovou separaci. Podle očekávání bylo membránovou separací dosaženo lepších výsledků. Problém se kterým si neporadí koagulace, ale ani ultrafiltrace a nanofiltrace, jsou dusičnany a amoniakální dusík. Pokud by surová voda obsahovala nadlimitní obsah těchto látek nebo další kontaminanty jako např. těžké kovy je vhodné k její úpravě na vodu pitnou využít reverzní osmózu, pomocí které se z vody odstraní až 99% všech rozpuštěných solí. Tento proces má ovšem nevýhodu v tom že je do upravené pitné vody nutné zpětně dávkovat nezbytné minerály. Výsledky experimentů s reverzně osmotickými membránami budou znázorněny v prezentaci.

Jak již bylo uvedeno výše důležitou vlastností membrán je také permeační výkon. Permeační výkony membrán budou uvedeny v prezentaci ve formě grafů. V průběhu všech experimentů byl permeační výkon použitých membrán po celou dobu separace téměř konstantní. Ani u jedné z použitých membrán nedošlo k prudkému snížení permeačního výkonu, což znamená, že nedocházelo k zanášení a ucpávání pórů membrány. Při použití těchto membrán lze tedy očekávat stabilní průběh experimentů i v poloprovozním měřítku.

## **Závěr**

Experimenty přinesly podklady pro aplikované výstupy, zejména pro plánované poloprovozní experimenty. Na základě výsledků experimentů budou navrženy poloprovozní experimenty, zaměřené na úpravu pitné vody ze znečištěných a nevyhovujících zdrojů. K tomuto účelu byla navržena speciální mobilní membránová separační jednotka se spirálně vinutými moduly.

## **Poděkování**

Tento příspěvek vznikl s podporou MVCR v rámci projektu MVO/VG VG20112015016 a s podporou specifického vysokoškolského výzkumu MŠMT(Rozhodnutí č. 21/ 2011).

---

## **Literatura**

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 147*, 69 (2002).
4. Khalik A., Praptowidodo V. S.: Nanofiltration for drinking water production from deep well water. *Desalination 132*, 287 (2000).
5. Lebleua N., Roquesb Ch., Almara P., Causseranda Ch.: Role of the cell-wall structure in the retention of bacteria by microfiltration membranes. *Journal of Membrane Science 326*, 178 (2009).