

VYUŽITÍ FILTROVANIA PRI ÚPRAVE A ČISTENÍ RIEČNEJ VODY

**Ing. Lenka Detvanová¹⁾, Ing. Jitka Přichystalová¹⁾, Ing. Lenka Dostálová¹⁾,
Ing. Libor Kalhotka. PhD.¹⁾, Ing. Michal Došek^{1,2)}, Ing. Jaroslav Lev, PhD.²⁾**

¹⁾ Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno,
lenka.detvanova@mendelu.cz

²⁾ ASIO spol. s r.o., Kšírova 552/45, 619 00 Brno

Neustále znečisťovanie vôd podporuje rozvoj inovatívnych postupov, vďaka ktorým môžeme takto znehodnotenú zdrojovú pitnej vody opätovne využívať. Cieľom tohto experimentu bolo odskúšanie mikrofiltračných membrán a nových membrán na báze nanovláken pri úprave riečnej vody. Testované boli súčasné mikrofiltračné materiály a experimentálne vyrobený mikrofiltračný materiál tvorený nanovláknennou polymérou štruktúrou s veľkosťou pórov 0,22 až 0,45 μm. Testovanie bolo vykonané na filtračnom zariadení, v ktorom vzorky riečnej vody (200 ml) boli filtrované cez membrány pri tlaku 0,5 bar. Vo vzorkách sa stanovovali platňovou metódou nasledovné skupiny mikroorganizmov: celkové počty mikroorganizmov kultivovateľné pri 22 °C na kultivačnom médiu PCA (Biokar Diagnostic, Francúzsko) počas 72 h, celkové počty mikroorganizmov kultivovateľné pri 36 °C na kultivačnom médiu PCA (Biokar Diagnostic, Francúzsko) počas 48 h. Metódou membránovej filtrácie sa stanovovali koliformné baktérie na Endovom agare (HiMedia, India) počas 72 h a enterokoky kultivované na Slanetz-Bartley agare (Merck KGaA, Nemecko) počas 72 h pri teplote 37 °C. Vo filtrátoch boli detekované celkové počty mikroorganizmov kultivovateľné pri 22 °C a celkové počty mikroorganizmov kultivovateľné pri 36 °C. Prítomnosť koliformných baktérií a enterokokov nebola zistená. Testovaním bola preukázaná účinnosť membrán. Metodika experimentu vychádza z ČSN EN ISO 9308-1, ČSN EN ISO 7899-2, ČSN 75 7841 a ČSN 75 7842. Z výsledkov našej práce vyplýva, že účinnosť membrán sa pohybovala v rozmedzí 82,86-100 %. Tieto hodnoty sú porovnateľné s komerčnými materiálmi používanými v súčasnosti

Úvod

Voda je nevyhnutnou podmienkou na život pre všetky organizmy existujúce na Zemi. Svetová zdravotnícka organizácia (WHO) odhaduje, že v súčasnosti nemá prístup k nezávadnej pitnej vode viac než 1 miliarda ľudí. Požívaním hygienicky nevyhovujúcej vody zomrie ročne viac než 2 milióny ľudí predovšetkým z rozvojových krajín. Z toho dôvodu je spoločenský dopyt po zdravotne nezávadnej vode a obavy z nedostatku zdrojov pitnej vody enormný (WHO, 2006). Znečistenie môže byť odstránené chemicky, fyzikálne, prípadne kombináciou týchto dvoch postupov. V poslednej dobe sa do popredia dostáva odstraňovanie znečistenia za pomoci membránovej filtrácie.

Membránová filtrácia je proces, ktorý sa využíva na úpravu a čistenie vôd. Membránové filtre poskytujú fyzikálnu bariéru, ktorá účinne odstraňuje mikroorganizmy, pevné látky a ďalšie nežiaduce molekuly. Rôzne typy membrán sa využívajú na zmäkčenie, odsolovanie, či dezinfikovanie všetkých typov vôd. Výhoda tejto metódy spočíva v jej využiteľnosti aj v relatívne malých zariadeniach, čím sa znižujú prevádzkové náklady. Medzi základné typy membránovej filtrácie patrí ultrafiltrácia (UF) a nanofiltrácia (NF). Ultrafiltrácia je proces riadený tlakom, ktorý

odstraňuje predovšetkým látky s vysokou molekulovou hmotnosťou, ako sú kovy, hydroxidy, koloidy, emulzie. Hlavnou výhodou UF je čistenie roztokov, odstraňovanie vírusov, baktérií a vysokých koncentrácií molekúl. Pri výrobe ultrafiltrů sa najčastejšie používa polypropylén, polysulfón, či acetylcelulóza. Keramické ultrafiltre sa uplatňujú pri filtrovaní vo vysokých teplotách. Veľkosť pórov sa udáva v rozmedzí od 0,001-0,05 µm. Nanofiltrácia pracuje na princípe reverznej osmózy so zameraním na odstránenie iónov s valenčným stupňom vyšším než jedna. Monovalentné ióny, ako sú napr. Na⁺ alebo Cl⁻, sú schopné prechádzať cez nanofilter a zapríčiňovať odsolovanie. Pri úprave vody sa NF využíva predovšetkým na zmäkčenie, odstránenie pesticídov a redukciu farby. Nanovláknenné mikrofiltrační materiály sa vyrábajú metódou elektrostatického zvlákňování polymerů s veľkosťou vlákien 50-300 nm (Yacubowicz a Yacubowicz, 2005).

Teoreticky by mali byť vybrané materiály schopné zachytiť všetky alebo aspoň väčšinu mikroorganizmov. Táto hypotéza bola následne overená v laboratórnych podmienkach. Pomocí provedených experimentů jsme chtěli srovnat současné materiály s novým typem materiálu vyrobeného z nanovláknenné struktury (M383). Mikrobiální znečištění filtrátu byly srovnány s požadavky norem na čistotu vody dle daného použití. (pro zavlažování, pro úpravu vody na pitnou apod. Ak by bola potvrdená naša hypotéza o zachytávaní zdraviu škodlivých mikroorganizmov, ponúkala by sa ďalšia možnosť relatívne lacnej a ľahkej úpravy kontaminovanej vody bez použitia chemických prostriedkov.

Materiál a metodika

Pre experiment boli použité vybrané materiály (vid' tab. 1), ktoré boli pred použitím zmáčané v destilovanej vode. Ako testovaná vzorka bola použitá voda z rieky Svitavy. Voda bola vliata do filtračného zariadenia v hornej časti aparatury. Tlak bol privádzaný cez plniaci ventil a počas celého experimentu bol korigovaný prostredníctvom manometra. Filtračný materiál bol ukotvený do filtračnej hlavice. Vzorka vody bola transportovaná cez filter a po vypustení 200 ml vzorky bol vypúšťací ventil uzavretý. Počas experimentu bol zaznamenaný čas prietoku filtrátu. Následne boli vykonané mikrobiologické analýzy podľa ČSN EN ISO 9308-1, ČSN EN ISO 7899-2, ČSN 75 7841 a ČSN 75 7842. Vo vzorkách sa stanovovali platňovou metódou nasledovné skupiny mikroorganizmov: celkové počty mikroorganizmov kultivovateľné pri 22 °C na kultivačnom médiu PCA (Biokar Diagnostics, Francúzsko) počas 72 h, celkové počty mikroorganizmov kultivovateľné pri 36 °C na kultivačnom médiu PCA (Biokar Diagnostic, Francúzsko) počas 48 h, koliformné baktérie na Endovom agare (HiMedia, India) počas 72 h a enterokoky kultivované na Slanetz-Bartley agare (Merck KGaA, Nemecko) počas 72 h pri teplote 37 °C.

Tabulka 1. Charakterizácia vybraných membrán

Názov materiálu	Veľkosť pórov	Priemer membrány
S-pack	0,22 µm	47 mm
M 383	0,25 µm	47 mm
Whatman RC 58	0,2 µm	47 mm
Whatman 111106	0,2 µm	47 mm
Pragopor 6	0,3 µm	50 mm

Výsledky a diskusia

Experiment bol opakovaný dvakrát, prvý odber bol realizovaný 28.1.2014 pri teplote ovzdušia -2 °C. Nízke, resp. nulové hodnoty sledovaných skupín mikroorganizmov v kontrole môžu byť zapríčinené nízkou teplotou vzduchu a samotnej vody. Z toho dôvodu sa v kontrole nevyskytovali mezofilné mikroorganizmy (CPM₃₆), pre ktoré sa ako teplotné optimum pre rast a rozmnožovanie udáva 36°C. Testované materiály preukázali pomerne vysokú filtračnú účinnosť. Priemerná účinnosť membrán sa pohybovala v rozmedzí od 99,76-100 %. V tabuľkách 2-5 je uvedený prehľad vybraných parametrov zvolených membrán vzhľadom k sledovaným skupinám mikroorganizmov.

Tabulka 2. Charakteristika filtračných materiálov a výsledky kultivácie CPM₂₂

Názov filtračného materiálu	Čas filtrácie [s]	Množstvo mikroorganizmov pred filtráciou [KTJ.ml ⁻¹]	Množstvo mikroorganizmov po filtrácii [KTJ.ml ⁻¹]	Účinnosť membrán [%]	Priemerná účinnosť membrán [%]
S-pack	66,79	2883	2	99,94	99,86
	65,71	2883	5	99,83	
M 383	1080*	2883	7	99,76	99,76
Whatman RC 58	-				
Whatman 111106	42,1	2883	ND	100	100
Pragopor	1255,6*	2883	ND	100	100

* prefiltrované množstvo 40 ml, ND- nedetekované

Tabulka 3. Charakteristika filtračných materiálov a výsledky kultivácie koliformných baktérií

Názov filtračného materiálu	Čas filtrácie [s]	Množstvo mikroorganizmov pred filtráciou [KTJ.ml ⁻¹]	Množstvo mikroorganizmov po filtrácii [KTJ.ml ⁻¹]	Účinnosť membrán [%]	Priemerná účinnosť membrán [%]
S-pack	66,79	23	ND	100	100
	65,71	23	ND	100	
M 383	1080*	23	ND	100	100
Whatman RC 58	-				
Whatman 111106	42,1	23	ND	100	100
Pragopor	1255,6*	23	ND	100	100

* prefiltrované množstvo 40 ml, ND- nedetekované

Tabulka 4. Charakteristika filtračných materiálov a výsledky kultivácie pre enterokoky

Názov filtračného materiálu	Čas filtrácie [s]	Množstvo mikroorganizmov pred filtráciou [KTJ.ml ⁻¹]	Množstvo mikroorganizmov po filtrácii [KTJ.ml ⁻¹]	Účinnosť membrán [%]	Priemerná účinnosť membrán [%]
S-pack	66,79	1	ND	100	100
	65,71	1	ND	100	
M 383	1080*	1	ND	100	100
Whatman RC 58	-				
Whatman 111106	42,1	1	ND	100	100
Pragopor	1255,6*	1	ND	100	100

* prefiltrované množstvo 40 ml, ND- nedetekované

Druhý odber bol prevedený 10.3.2014 pri teplote ovzdušia 9 °C. Pri tomto odbere pozorujeme zvýšený nárast mikroorganizmov v kontrole vzhľadom k zvýšenej teplote vonkajšieho prostredia a vody. Aj v druhom prípade sa potvrdila vysoká filtračná účinnosť (82,86-100 %). V tabuľkách 5-7 je uvedený prehľad vybraných parametrov zvolených membrán vzhľadom k sledovaným skupinám mikroorganizmov.

Tabuľka 5. Charakteristika filtračných materiálov a výsledky kultivácie CPM₂₂

Názov filtračného materiálu	Čas filtrácie [s]	Množstvo mikroorganizmov pred filtráciou [KTJ.ml ⁻¹]	Množstvo mikroorganizmov po filtrácii [KTJ.ml ⁻¹]	Účinnosť membrán [%]	Priemerná účinnosť membrán [%]
S-pack	174,02	8091	ND	100	99,90
	164,33	8091	16	99,81	
M 383	156,3	8091	ND	100	99,70
	119,57	8091	53	99,35	
	27,56	8091	19	99,77	
Whatman RC 58	-				
Whatman 111106	-				
Pragopor	391,6*	8091	41	99,50	97,9
	266,5*	8091	300	96,30	

* prefiltrované množstvo 40 ml, ND- nedetekované

Tabuľka 6. Charakteristika filtračných materiálov a výsledky kultivácie pre CPM₃₆

Názov filtračného materiálu	Čas filtrácie [s]	Množstvo mikroorganizmov pred filtráciou [KTJ.ml ⁻¹]	Množstvo mikroorganizmov po filtrácii [KTJ.ml ⁻¹]	Účinnosť membrán [%]	Priemerná účinnosť membrán [%]
S-pack	174,02	4818	1	99,98	99,99
	164,33	4818	ND	100	
M 383	156,3	4818	1	99,98	94,21
	119,57	4818	10	99,80	
	27,56	4818	826	82,86	
Whatman RC 58	-				
Whatman 111106	-				
Pragopor	391,6*	4818	6	99,88	99,94
	266,5*	4818	ND	100	

* prefiltrované množstvo 40 ml, ND- nedetekované

Tabuľka 7. Charakteristika filtračných materiálov a výsledky kultivácie pre enterokoky

Názov filtračného materiálu	Čas filtrácie [s]	Množstvo mikroorganizmov pred filtráciou [KTJ.ml ⁻¹]	Množstvo mikroorganizmov po filtrácii [KTJ.ml ⁻¹]	Účinnosť membrán [%]	Priemerná účinnosť membrán [%]
S-pack	174,02	2560	ND	100	99,98
	164,33	2560	1	99,97	
M 383	156,3	2560	ND	100	100
	119,57	2560	ND	100	
	27,56	2560	ND	100	
Whatman RC 58	-				
Whatman 111106	-				
Pragopor	391,6*	2560	ND	100	99,98
	266,5*	2560	1	99,97	

* prefiltrované množstvo 40 ml, ND- nedetekované

V této fázi experimentu jsme nezistili preukazné výsledky při detekci koliformních bakterií, protože v kontrolnej vzorke nebol zaznamenaný výskyt tejto skupiny mikroorganizmov.

V súčasnosti sa čistenie vody skladá z koagulácie, flokulácie a sedimentácie. Je možné v blízkej budúcnosti nahradit' tieto zdĺhavé kroky využitím membrán. Tieto technológie možno využit' aj na predčistenie za účelom minimalizovania znečistenia a kontaminácie mikroorganizmami a malými molekulami.

Nanovlákná zaznamenávajú v súčasnosti veľký rozvoj. Je to z toho dôvodu, že sú relatívne lacnou, rýchlou a účinnou alternatívou k súčasným filtračným materiálom pro čistenia vôd. Viacero štúdií potvrdilo inhibíciu mikroorganizmov po kontakte s nanovláknými membránami s funkcionalizovanými povrchmi (Botes a Cloete, 2010).

Lev et al. (2011 a 2013) v štúdiu uvádza, že pripravené nanovlákné polymérne materiály s veľkosťou pórov 0,22 μm boli schopné znížit' mikrobiálne znečistenie modelového či reálneho znečistenia o 2-6 rádo.

Chiemchaisri et al. (2011) za účinný spôsob odstraňovania mikroorganizmov z vody považuje kombináciu mikrofiltrácie a tzv. plastických pre-filtrov pri rýchlosti filtrácie 5 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$. Rýchlosť filtrácie 15 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ odstraňuje riasy a fekálne koliformné baktérie. Táto metóda je vhodná aj na odstraňovanie zákalu.

Podľa Phelps et al. (2008) filter s veľkosťou pórov 6,2 μm odstraňuje až 99 % častíc a organizmov o veľkosti 0,5 μm , kde táto membrána môže byť použitá ako hĺbkový filter. Vo svojej práci tiež uvádza, že hrubšie filtre sú zodpovedné za zvýšený protitlak pri ďalšom použití a pravdepodobne aj za menšiu schopnosť regenerácie.

Nanovlákná membrána s 5 % WSCP sa prejavila ako účinný filter. Z nemocničných odpadových vôd je schopná odstrániť 5,2 \log_{10} KTJ/100 ml. Táto schopnosť sa zachovala aj pri filtrovaní demineralizovanej vody s inokulom *Staphylococcus aureus* (Daels et al., 2011).

Po 6 hodinovom kontakte nanovlákného materiálu s prídavkom chitosánu a *E. coli* nebolo možné dosiahnuť požadovaný antimikrobiálny efekt z dôvodu pomalej reakcie medzi protónmi chitosánu a elektrónami bunkovej steny. Výsledky kultivácie však preukázali zníženie *E.coli* o 2-3 rády (Desai, 2009).

Odstránenie mikroorganizmov je zrejme možné dosiahnuť pomocou chemických prípravkov. Účinnosť membrán sa pohybovala v rozmedzí 82,86-100 %. Najúčinnějšía membrána bola S-pack s priemernou filtračnou účinnosťou 99,86-100 %. Aj napriek vysokej filtračnej účinnosti sa nepotvrdili naše predpoklady, že póry membrán zachytia všetky mikroorganizmy. Môže to byť z nasledovných príčin: nevhodná veľkosť pórov membrán, poškodený povrch membrán (pri výrobe, transporte, či manipulácii). V prípade membrán Pragopor a M 383 nebolo možné prefiltrovať 200 ml vzorky z dôvodu upchatia pórov. Pri druhom opakovaní experimentu cez membrány Whatman nepretiekla voda, mohlo to byť zapríčinené chybným filtrom alebo krátkou dobou zmáčania.

Záver

V tejto práci boli porovnávané komerčne využívané filtre s novým druhom membrán na báze nanovláknien. Mikrobiologické analýzy vzoriek vody pred a po filtrácii naznačujú vysokú filtračnú účinnosť zvolených materiálov. Zo záverov našej práce vyplýva, že vybrané membrány nie sú účinné na úpravu riečnej vody za účelom prípravy pitnej vody. Z mikrobiologických analýz vyplýva, že takto upravená voda je vhodná na rekreačné účely (podľa Vyhlášky MZ č.135/2004 Sb.).

Naše ďalšie práce budú zamerané na vývoj a testovanie membrán s funkcionalizovanými povrchmi a nanobiocídmi, ktoré by mohli byť účinnou alternatívou pri čistení a úprave vôd.

Táto práca vznikla s podporou projektu TAČR TA 01010356.

Literatura

- BOETS M., CLOETE TE. The potential of nanofibres and nanobiocides in water purification. *Critical reviews in microbiology*. 2010, **36**(1), 68-81 s. ISSN 0045-6454.
- DAELS N. et al. Potential of a functionalised nanofibre microfiltration membrane as an antibacterial water filter. *Desalination*. 2011, **275**(1-3), 285-290 s. ISSN 0011-9164.
- DESAI K. et al. Nanofibrous chitosan non-wovens for filtration applications. *Polymer*. 2009, **50**(15), 3661-3669. ISSN 0032-3861.
- CHIEMCHAI SRI W. et al. Removal of water-borne microorganisms in floating media filter-microfiltration system for water treatment. *Bioresource technology*. 2011, 102(9), 5438-5443. ISSN 09608524.
- LEV J. et al. Nano- and microfibrinous composites for water filtration applications. In *IWA Symposium on environmental nanotechnology 2013*. 1. vyd. NanJing, China: NanJing University, 2013, s. 158
- LEV J. et al. Application of the electrospun nanofibres in wastewater treatment. In *NANOCON 2011*. Brno 21.-23.9.2011. ISBN 978-80-87294-23-9.
- PHHELPS T.J. et al. Micron-pore-sized metallic filter tube membranes for filtration of particulates and water purification. *Journal of Microbiological Methods*. 2008, **74**(1), 10-16. ISSN 01677012.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. Meeting the MDG drinking water and sanitation target the urban and rural challenge of the decade. Geneva: WHO press, 2006. ISBN 978 92 4 156325
- YACUBOWICZ H., YACUBOWICZ J. Nanofiltration: properties nano and uses. *Filtration+separation*. 2005, **42**(7), 16-21. ISSN 0015-1882.