

Mgr inż. Dorota Szałol

PKE SA Elektrownia Łagisza, Wydział Wodno-Chemiczny,  
dr hab. inż. Krystyna Konieczny prof. nzw. PŚI.  
Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków

## Zastosowanie węgla aktywnego we wstępnym uzdatnianiu wody przed mikrofiltracją

Procesy membranowe, jako techniki separacji nie wymagające dużych nakładów energii oraz zużycia stężonych chemikaliów stanowiących zagrożenie dla środowiska naturalnego, znajdują coraz częściej zastosowanie do produkcji wody do celów przemysłowych. Proces zmiękczenia lub demineralizacji wody, prowadzony na membranach odwróconej osmozy, często bywa poprzedzony mikrofiltracją.

Rozwiązanie takie, zastosowane m.in. w *Elektrowni Łagisza*, zapewnia właściwą jakość wody podawanej na membrany odwróconej osmozy [1–4]. Proces mikrofiltracji realizowany jest przy przepływie jednokierunkowym. Łączna wydajność instalacji składającej się z trzech ciągów technologicznych wynosi 150 m<sup>3</sup>/h. Instalacja jest jedną z nielicznych na świecie wykorzystujących odsoliny z obiegu chłodzącego do produkcji wody zdemineralizowanej zasilającej kotły wysokoprężne. Tak rozumiane skrajzenie obiegów wodnych elektrowni przyczyniło się do zmniejszenia strugi ścieków przemysłowych odprowadzanych do odbiornika powierzchniowego [2].

Należy jednak pamiętać, że zdolność membran do usuwania zanieczyszczeń powoduje z czasem wzrost oporu przepływu przez membranę. Opisywane zjawisko nosi nazwę „foulingu”, czyli blokowania przepływu wskutek odkładania się na powierzchni membran cząstek o rozmiarach większych od ich porów (powstanie tzw. placka filtracyjnego) lub też na zatykaniu porów membran od wewnątrz cząstkami o rozmiarach zbliżonych (blokowanie) lub mniejszych (adsorpcja) od średnicy porów membrany.

Zjawisko, o którym mowa, zachodzi zazwyczaj etapowo. W pierwszym etapie następuje blokowanie porów, a w etapie następnym dominującym staje się opór pochodzący z powstałego placka filtracyjnego [5, 6], przy czym mikrofiltracja prowadzona przy przepływie jednokierunkowym jest znacznie bardziej podatna na „fouling” niż mikrofiltracja przy przepływie krzyżowo-prądowym [7].

Spośród przyczyn zjawiska „foulingu” wymienić należy zarówno wzajemne oddziaływanie zanieczyszczeń znajdujących się w nadawie z materiałem membran, jak i sposób prowadzenia procesu pod względem hydraulicznym.

Substancje powodujących zjawisko „foulingu” membran stosowanych w technikach ciśnieniowych, to [8]:

- związki organiczne pochodzenia biologicznego i niebiologicznego (kwasy humusowe i fulwowe, związki aromatyczne, polisacharydy),
- związki nieorganiczne (wodorotlenki żelaza, glinu, krzemionka, glinokrzemiany),
- cząstki zawieszane,
- mikroorganizmy (bakterie, grzyby, pierwotniaki).

Wyniki badań potwierdzające znaczny udział związków nieorganicznych w procesie „foulingu” polipropylenowych membran mikrofiltracyjnych o średnicy porów 0,2 μm, pracujących przy przepływie jednokierunkowym, przedstawiono w pracach [9, 10]. W poprzednich pracach, posługując się testami statystycznymi, określono substancje odpowiedzialne za zjawisko „foulingu” [9] oraz wykazano wpływ uzdatniania wstępnego na obniżenie stężenia zawiesiny i substancji odpowiedzialnych za tworzenie układów dyspersyjnych (m.in. żelazo og., krzemionka og., glin) [10].

Proces uzdatniania wstępnego prowadzono etapowo. Za etap I przyjęto tzw. wodę surową, czyli odsoliny z obiegu chłodzącego. W etapie II wodę poddano procesowi koagulacji z użyciem chlorku żelaza (III) z dodatkiem polielektrolitu anionowego o nazwie handlowej *Koaret P35* jako flokulanta oraz sedymentacji w odstojniku. Stosowane dawki wynosiły odpowiednio dla chlorku żelaza (III) 30ppm oraz dla *Koaretu* – 0,2 ppm w przeliczeniu na produkt handlowy. Etap III to koagulacja z dodatkiem koagulantu glinowego Nalco 71228, kationowego oligomeru epichlorohydryny i dimetyloaminy oraz polichlorku glinu, dawkowanego bezpośrednio przed filtry wielowarstwowe w ilości 3 ppm w przeliczeniu na produkt handlowy.

Biorąc pod uwagę własności sorpcyjne węgli aktywnych można podejrzewać, że zastosowanie ich w procesie wstępnego uzdatniania przed membranami mikrofiltracyjnymi mogłoby wpłynąć na wielkość współczynników retencji substancji rozpuszczonych w uzdatnianej wodzie. W literaturze opisano wykorzystanie węgla aktywnego w układzie hybrydowym z membranami mikrofiltracyjnymi [11–12].

W pracach [11] i [12] porównano skuteczność zastosowania pylistego węgla aktywnego (PAC) i granulowanego węgla aktywnego (GAC) w procesie usuwania zanieczyszczeń.

Wykazano, że stosując pylisty węgiel aktywny w układzie hybrydowym z ceramiczną membraną mikrofiltracyjną o średnicy porów  $0,1 \mu\text{m}$  usunąć można z wody aż 99% ogólnego węgla organicznego [11]. W przypadku kapilarnych membran polimerowych najlepsze efekty uzyskano dla membrany polieterosulfonowej (zatrzymanie ChZT, absorbancji, ogólnego węgla organicznego, a także żelaza (III) i mętności powyżej 90%) [12].

Celem niniejszego artykułu jest wykazanie, że zastosowanie węgla aktywnego we wstępnym procesie przygotowania wody może przyczynić się do dalszego spadku stężenia niektórych substancji, zwłaszcza organicznych w wodzie, oraz odpowiedź na pytanie czy obniżenie zawartości substancji organicznych w wodzie może rzeczywiście przyczynić się do opóźnienia zjawiska „foulingu” membran mikrofiltracyjnych.

## Metodyka

W celu zbadania zasadności stosowania filtracji na węglu aktywnym we wstępnym uzdatnianiu wody przed membranami mikrofiltracyjnymi skonstruowano stanowisko badawcze przedstawione na rysunku 1.

Woda surowa, poddana uprzednio kilkustopniowemu uzdatnianiu wstępnemu opisanemu powyżej, doprowadzona została z kolektora do układu testowego złożonego z dwóch zbiorników, pompy, filtra wypełnionego węglem aktywnym i jednostki testowej przystosowanej do wymiarów jednego modułu membranowego (rys. 1).

Charakterystykę modułu podano w tabeli 1, zaś właściwości węgla aktywnego użytego do badań zamieszczono w tabeli 2. Uzdatnianie wstępne złożone z kilkustopniowej koagulacji i filtracji prowadzono w skali technicznej, a wodę doprowadzoną do instalacji badawczej stanowiła nadawa jednostek mikrofiltracyjnych pracujących w skali technicznej.

Próbki wody do analiz pobierane były dwa razy dziennie. Uzyskano pięć grup wyników, odpowiadających parametrom wody po poszczególnych etapach uzdatniania, oznaczonych na rysunku 1 cyframi rzymskimi. Średnie stężenia wraz z odchyleniami standardowymi zamieszczono w tabeli 3.

W celu pełnego uzasadnienia, które ze średnich stężeń wybranych parametrów w poszczególnych grupach różni się w sposób istotny, wyniki poddano analizie statystycznej.

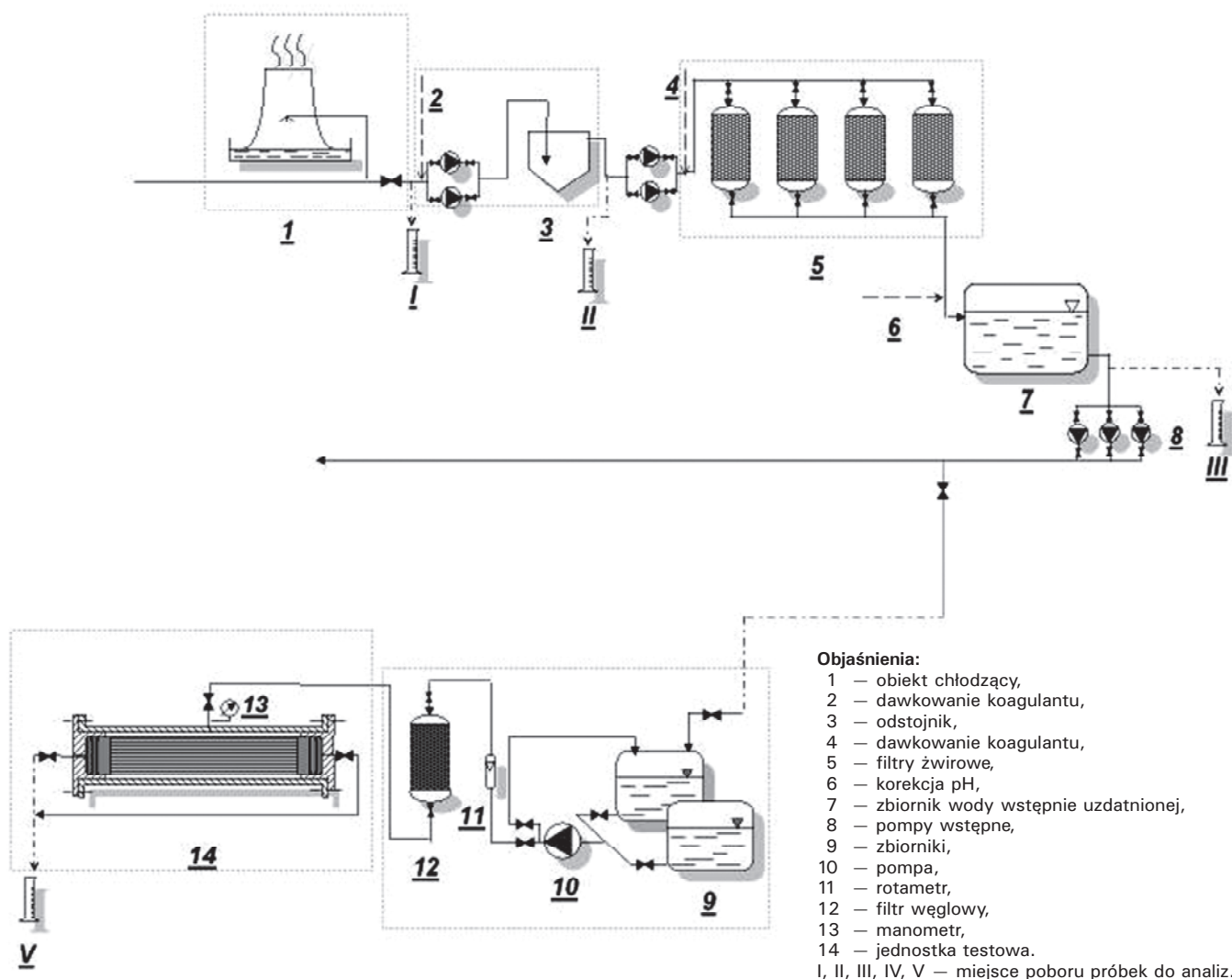


Tabela 1  
Charakterystyka modułu membranowego

Typ membrany	kapilarna, hydrofobowa
Kierunek filtracji	od zewnątrz do środka, przepływ jednokierunkowy („dead end”)
Cutoff	0,2 $\mu\text{m}$
Materiał membrany	polipropylen
Średnica wewnętrzna membrany	0,31 mm
Długość modułu	115,5 cm
Średnica modułu	12 cm
Powierzchnia filtracyjna modułu (zewn.)	30 $\text{m}^2$
Ilość membran w module	ok. 6700 szt.

Tabela 2  
Własności węgla aktywnego użytego do badań

Liczba jodowa, minimum	850 mg/g
Liczba metylenowa, minimum	22 $\text{cm}^3$
Uziarnienie, [mm]	> 2,0 mm max 5%; < 0,75 mm max 5%
Masa nasypowa, [g/dm <sup>3</sup> ]	400–480 g/dm <sup>3</sup>
Powierzchnia właściwa (BET, N <sub>2</sub> ), [m <sup>2</sup> /g]	950–1050 m <sup>2</sup> /g
Adsorpcja fenolu wg DIN 19603, [%]	4–5%

Przeprowadzono test jednorodności wielu średnich, gdy spełnione były założenia normalności rozkładu populacji wyników analiz w poszczególnych grupach (test Shapiro-Wilka) oraz jednorodności wariancji (test Bartletta). W przypadku, gdy powyższe założenia nie zostały spełnione, przeprowadzono test sumy rang Kruskala-Wallisa, uznany za nieparametryczny odpowiednik testu jednorodności wielu średnich [15–16]. W obydwu przypadkach hipoteza zerowa ( $H_0$ ) zakłada równość średnich w poszczególnych grupach, podczas gdy hipoteza alternatywna ( $H_1$ ) mówi, że nie wszystkie średnie są równe.

Brak różnic pomiędzy średnimi w grupach wskazywałby na nieskuteczność danej metody uzdatniania wody w usuwaniu badanego składnika. W przypadku populacji o rozkładach normalnych, gdy test jednorodności wariancji wykazał istotną statystycznie różnicę pomiędzy średnimi, przeprowadzono test „post hoc” Tukeya, aby określić, które średnie różnią się między sobą. We wszystkich testach przyjęto poziom istotności  $\alpha = 0,05$ .

Podobnie jak w poprzednich pracach [9, 10] badano zmienność następujących parametrów:

- ogólnych parametrów opisujących własności badanej wody (pH, przewodność, mętność),
- parametrów świadczących o obecności związków nieorganicznych (twardość, chlorki, siarczany), w tym związków odpowiedzialnych za tworzenie się układów dyspersyjnych (żelazo, glin, krzemionka),
- parametrów związanych z obecnością substancji organicznych w wodzie (azot azotanowy, azot amonowy, utlenialność  $\text{KMnO}_4$ , absorbancja UV).

Tabela 3  
Średnie stężenia substancji rozpuszczalnych w wodzie poddawanej procesowi uzdatniania wstępnego przed membranami mikrofiltracyjnymi

Parametr	Liczba pomiarów	ETAP I woda surowa		ETAP II woda po koagulacji I i sedymentacji		ETAP III woda po koagulacji II i filtracji		ETAP IV woda po filtrze węglowym		ETAP V permeat	
		średnia	$\sigma$	średnia	$\sigma$	średnia	$\sigma$	średnia	$\sigma$	średnia	$\sigma$
pH		8,5–8,7		8,3–8,6		7,2–8,2		7,2–8,0		7,2–8,0	
Przewodność [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]		850–1000		800–950		750–900		750–850		750–850	
Mętność [NTU]	35	30	14	15	6	3	3	1	2	0	1
Twardość [ $\text{mg}/\text{dm}^3 \text{CaCO}_3$ ]	35	369	28	343	30	318	25	313	26	313	27
Chlorki [ $\text{mg}/\text{dm}^3 \text{Cl}$ ]	35	77	5	79	5	79	8	78	8	78	8
Siarczany [ $\text{mg}/\text{dm}^3 \text{SO}_4$ ]	35	183	32	181	32	167	28	161	28	158	29
Żelazo og. [ $\text{mg}/\text{dm}^3 \text{Fe}$ ]	34	0,116	0,033	0,065	0,017	0,043	0,016	0,009	0,009	0,005	0,006
Glin [ $\text{mg}/\text{dm}^3 \text{Al}$ ]	34	0,103	0,049	0,189	0,088	0,024	0,001	0,082	0,043	0,074	0,033
Krzem. og. [ $\text{mg}/\text{dm}^3 \text{SiO}_2$ ]	35	16,1	1,4	14,2	1,4	12,3	1,4	11,5	1,3	11,2	1,3
Azot azotan. [ $\text{mg}/\text{dm}^3 \text{N}_{\text{NO}_3}$ ]	35	7,54	0,71	7,05	0,78	6,41	0,72	5,89	1,30	5,82	1,09
Azot amon. [ $\text{mg}/\text{dm}^3 \text{N}_{\text{NH}_4}$ ]	34	0,314	0,172	0,220	0,136	0,058	0,066	0,026	0,051	0,059	0,089
Utl. $\text{KMnO}_4$ [ $\text{mg}/\text{dm}^3 \text{O}_2$ ]	35	9,0	2,3	7,6	1,9	5,4	1,2	3,2	0,8	3,1	0,9
Absorbancja UV [ $\lambda = 254\text{nm}$ ]	35	0,300	0,081	0,250	0,064	0,154	0,036	0,065	0,018	0,054	0,020

W celu określenia zdolności badanej wody do powlekania membran substancjami koloidalnymi prowadzono pomiary wartości testu SDI (ang. Silt Density Index) na poszczególnych etapach uzdatniania. Test ten uznany jest za najodpowiedniejszy do praktycznej oceny wód pod kątem zagrożenia zjawiskiem odkładania się substancji koloidalnych na powierzchni membran [14]. Wyniki testu poparto analizą statystyczną jak wyżej.

Tabela 4a  
Wyniki testu jednorodności wielu średnich dla parametrów spełniających założenia o normalności rozkładu (test Shapiro-Wilka  $p > 0,05$ ) i jednorodności wariancji (test Bartletta  $p > 0,05$ )

Parametr	Wynik testu jednorodności wielu średnich		
	n	F	p
Twardość [mg/dm <sup>3</sup> CaCO <sub>3</sub> ]	175	28,636	$3,41 \times 10^{-18}$
Siarczany [mg/dm <sup>3</sup> SO <sub>4</sub> ]	175	5,2098	$5,54 \times 10^{-4}$

Wyjaśnienia:  
p – poziom prawdopodobieństwa, n – liczebność całkowita, F – wartość statystyki F

Tabela 4b  
Wyniki testu sumy rang Kruskala-Wallisza dla pozostałych parametrów

Parametr	Wynik testu sumy rang Kruskala-Wallisza		
	n	$\chi^2$	p
Mętność [NTU]	175	144,362	$3,28 \times 10^{-30}$
Chlorki [mg/dm <sup>3</sup> Cl]	175	0,7417	0,9461
Żelazo og. [mg/dm <sup>3</sup> Fe]	170	145,547	$1,83 \times 10^{-30}$
Glin [mg/dm <sup>3</sup> Al]	170	51,412	$1,83 \times 10^{-10}$
Krzemionka og. [mg/dm <sup>3</sup> SiO <sub>2</sub> ]	175	109,400	$9,57 \times 10^{-23}$
Azot azotan. [mg/dm <sup>3</sup> N <sub>NO3</sub> ]	175	66,071	$1,53 \times 10^{-13}$
Azot amon. [mg/dm <sup>3</sup> N <sub>NH4</sub> ]	170	86,298	$8,04 \times 10^{-18}$
Utlenialność KMnO <sub>4</sub> [mg/dm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> ]	170	133,513	$6,90 \times 10^{-28}$
Abs.UV [ $\lambda = 254$ nm]	175	148,799	$3,68 \times 10^{-31}$

Wyjaśnienia:  
 $\chi^2$  – wartość statystyki  $\chi^2$ , p – poziom prawdopodobieństwa, n – liczebność całkowita

## Wyniki badań i dyskusja

### Wyniki analiz parametrów fizykochemicznych badanych wód

Wyniki analiz stężeń substancji rozpuszczalnych w wodzie zestawiono w tabeli 3. Przedstawiono wartości średnie obliczone z wykonanych pomiarów wraz z odchyleniami standardowymi  $\sigma$ .

W tabeli 4a przedstawiono wyniki testu jednorodności wielu średnich, a w tabeli 4b w przypadkach, gdy wynik testu normalności rozkładu wskazywał, że badaną zmienną charakteryzuje rozkład różny od normalnego, testu sumy rang Kruskala – Wallisa. Testy statystyczne wykazują istotność różnic pomiędzy średnimi dla każdego badanego parametru z wyjątkiem stężenia chlorków. Z bardzo dużym prawdopodobieństwem ( $p \cong 0,95$ ) można przyjąć, że wyniki pomiarów stężenia chlorków należą do jednej populacji, czyli stężenie chlorków nie ulega zmianie na poszczególnych etapach uzdatniania.

W tabeli 5 zawarto wyniki testu „post hoc” Tukeya dla tych parametrów, dla których spełnione zostało założenie normalności rozkładu, a wynik testu jednorodności wielu średnich wskazuje na istotność różnic pomiędzy średnimi (twardość i stężenie jonów siarczanowych (VI)).

Z tabeli wynika, że obniżenie twardości wody nastąpiło na wszystkich etapach z wyjątkiem dwóch ostatnich, czyli filtracji na węglu aktywnym i mikrofiltracji. W przypadku siarczanów (VI) istotną statystycznie różnicę zaobserwować można dopiero pomiędzy etapem I i IV, co sugeruje, że zmiany stężenia następują bardzo powoli.

### Wyniki obserwacji zmienności indeksu SDI badanych wód

W tabeli 6 pokazano zmianę wartości SDI w wodzie po poszczególnych etapach uzdatniania, potwierdzoną wynikami testów statystycznych zamieszczonymi w tabeli 7.

Ponieważ w etapie I i II woda posiada zbyt dużą ilość substancji odpowiedzialnych za powlekanie powierzchni filtracyjnej warstwą substancji koloidalnych, testy statystyczne przeprowadzono jedynie w celu wykazania różnic pomiędzy etapami III–V. Różnica pomiędzy pierwszymi trzema etapami jest ewidentna ze względu na przejście z zakresu niemierzalnego w zakres odpowiadający mierzalnym wartościom SDI.

Tabela 5  
Wyniki testu „post hoc” Tukeya

Parametr	Etap I / II	Etap I / III	Etap I / IV	Etap I / V	Etap II / III	Etap II / IV	Etap II / V	Etap III / IV	Etap III / V	Etap IV / V
Twardość [mg/dm <sup>3</sup> CaCO <sub>3</sub> ]	$5,72 \times 10^{-4}$	$1,72 \times 10^{-5}$	$1,72 \times 10^{-5}$	$1,72 \times 10^{-5}$	$1,2010^{-3}$	$4,7 \times 10^{-5}$	$0,5110^{-5}$	0,9233	0,9378	0,9999
Siarczany [mg/dm <sup>3</sup> SO <sub>4</sub> ]	0,9973	0,1530	0,0147	0,0037	0,2966	0,0406	0,0118	0,9102	0,7113	0,9945

Tabela 6

Wartości indeksu osadu SDI w wodzie po poszczególnych etapach uzdatniania

Liczba pomiarów	ETAP I woda surowa	ETAP II woda po koagulacji I i sedymentacji	ETAP III woda po koagulacji II i filtracji		ETAP IV woda po filtrze węglowym		ETAP V permeat	
			średnia	$\sigma$	średnia	$\sigma$	średnia	$\sigma$
19	nie mierzalne	nie mierzalne	4,97	0,48	4,57	0,24	2,52	0,45

Ponieważ rozkład wartości indeksu SDI w etapie III nie spełnia warunków rozkładu normalnego ( $p = 0,0184$ ), w celu stwierdzenia różnic pomiędzy wartością SDI w poszczególnych trzech populacjach posłużono się testem sumy rang Kruskala – Wallisa. Wynik wskazuje jednoznacznie na istotną statystycznie różnicę pomiędzy badanym parametrem po poszczególnych etapach uzdatniania (tab. 7).

Tabela 7

Wyniki testu sumy rang Kruskala-Wallisa dla indeksu osadu SDI

n	$\chi^2$	p
57	40,4119	$1,68 \times 10^{-9}$

### Omówienie wyników i wnioski

W tabeli 8 przedstawiono wartości współczynników retencji oznaczanych zanieczyszczeń w wodzie po poszczególnych etapach uzdatniania dla tych parametrów, dla których statystycznie potwierdzono istnienie różnicy pomiędzy stężeniami w badanych grupach.

Obliczono współczynniki retencji w odniesieniu do każdego etapu uzdatniania oraz współczynnik retencji całkowitej wskazujący na obniżenie stężenia danego parametru w czasie przebiegu całego procesu uzdatniania.

Jakkolwiek test jednorodności wielu średnich wykazał istnienie różnic pomiędzy stężeniem siarczanów, to wynik testu Tuckeya uniemożliwia wskazanie, na którym z etapów nastąpiło obniżenie. Dlatego w tabeli nie ujęto cząstkowych współczynników retencji tego parametru.

Ze względu na specyficzność indeksu SDI oraz fakt, że w wodzie surowej jego wartość przekracza zakres mierzalności, zaniechano liczenia współczynnika retencji dla tego parametru. Spadek jego wartości po filtracji na węglu aktywnym sugeruje zmniejszenie zagrożenia powlekaniami membrany mikrofiltracyjnej substancjami koloidalnymi.

Z przeprowadzonych analiz i obserwacji wynika, że zastosowanie filtracji na węglu aktywnym przed membranami mikrofiltracyjnymi przyczynia się do podwyższenia współczynnika retencji niektórych substancji.

Tabela 8

Współczynniki retencji substancji rozpuszczonych w wodzie na poszczególnych etapach uzdatniania

Parametr	Stężenie w wodzie surowej	Stężenie po koagulacji I i sedymentacji	Współczynnik retencji [%]	Stężenie po koagulacji II i filtracji	Współczynnik retencji [%]	Stężenie po filtrze węglowym	Współczynnik retencji [%]	Stężenie w permeacie	Współczynnik retencji [%]	Współczynnik retencji całkowitej [%]
Mętność [NTU]	30	15	50	3	80	1	67	0	100	100
Tward. [mg/dm <sup>3</sup> CaCO <sub>3</sub> ]	369	343	7	318	7	313	—	313	—	15
Siarczany [mg/dm <sup>3</sup> SO <sub>4</sub> ]	183	181	—	167	—	161	—	158	—	14
Żelazo og. [mg/dm <sup>3</sup> Fe]	0,116	0,065	44	0,043	34	0,009	79	0,005	44	96
Glin [mg/dm <sup>3</sup> Al]	0,103	0,189	—	0,024	87	0,082	—	0,074	10	28
Krzem.og. [mg/dm <sup>3</sup> SiO <sub>2</sub> ]	16,1	14,2	12	12,3	13	11,5	6,5	11,2	3	30
Azot azotan. [mg/dm <sup>3</sup> N <sub>NO3</sub> ]	7,54	7,05	6	6,41	9	5,89	8	5,82	1	23
Azot amon. [mg/dm <sup>3</sup> N <sub>NH4</sub> ]	0,314	0,220	30	0,058	74	0,026	55	0,059	—	81
Utl. KMnO <sub>4</sub> [mg/dm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> ]	9,0	7,6	16	5,4	29	3,2	41	3,1	3	66
Absorb. UV [ $\lambda = 254$ nm]	0,300	0,250	17	0,154	38	0,065	58	0,054	17	82

Wyniki testów statystycznych wskazują na obniżenie stężenia następujących parametrów w czasie przebiegu wstępnego uzdatniania wody:

- substancje nieorganiczne – glin, żelazo, krzemionka ogólna, twardość, azot azotanowy, azot amonowy oraz siarczany (słaby wynik testu na zadanym poziomie istotności),
- substancje organiczne, których miarą jest utlenialność  $\text{KMnO}_4$  oraz absorbancja UV,
- mętność, która może być spowodowana zarówno przez związki nieorganiczne jak i organiczne.

W tabelach 9–10 porównano wartości współczynników retencji uzyskanych w wyniku uzdatniania wstępnego bez zastosowania węgla aktywnego (proces czteroetapowy, [10]) a uzdatnianiem wody z włączoną filtracją na węglu aktywnym (omawiany tu proces pięcioetapowy). Wartości współczynników retencji zamieszczone w tabeli 9 informują o obniżeniu stężeń badanych parametrów pomiędzy wodą surową a nadawą dla procesu mikrofiltracji, czyli wodą po ostatnim etapie uzdatniania. W tabeli 10 zestawiono współczynniki retencji pomiędzy wodą surową a permeatem mikrofiltracyjnym.

W przypadku żelaza ogólnego zastosowanie węgla aktywnego przyczynia się do znacznie lepszego zabezpieczenia przed „foulingiem” (zmiana różnic współczynników retencji uzdatniania wstępnego z 63% na 92%), lecz jednocześnie pogarsza się proces zatrzymywania glinu przed membranami mikrofiltracyjnymi. Ponadto zmniejszeniu ulega retencja azotu amonowego.

Dzięki zastosowaniu filtracji na węglu aktywnym znacznemu zwiększeniu ulega spadek wartości parametrów wody świadczących o obecności substancji organicznych, jak utlenialność  $\text{KMnO}_4$ , absorbancja UV, a także żelazo ogólne.

Dzięki zastosowaniu węgla aktywnego współczynnik retencji dla utlenialności wzrasta o 24%, zaś dla absorbancji UV – o 29% (tabele 9–10).

Biorąc jednak pod uwagę, że zarówno w jednym jak i w drugim przypadku spadek utlenialności na membranie mikrofiltracyjnej wynosi 2%, zaś absorbancji UV zmienia się z 6% na 4% można stwierdzić, że w obydwu przypadkach na membranach mikrofiltracyjnych zatrzymuje się bardzo niewielka ilość rozpuszczonych substancji organicznych, możliwych do oznaczenia omawianymi w artykule metodami.

I tak np. dla utlenialności  $\text{KMnO}_4$  następuje obniżenie stężenia na membranie mikrofiltracyjnej z zastosowaniem czteroetapowego uzdatniania wody i wynosi  $0,2 \text{ mg/dm}^3 \text{ O}_2$  (nadawa  $5,4 \text{ mg/dm}^3 \text{ O}_2$  permeat  $5,2 \text{ mg/dm}^3 \text{ O}_2$ ) [10], zaś dla pięcioetapowego uzdatniania  $0,1 \text{ mg/dm}^3 \text{ O}_2$  (nadawa  $3,2 \text{ mg/dm}^3 \text{ O}_2$  permeat  $3,1 \text{ mg/dm}^3 \text{ O}_2$ ). Dla absorbancji UV różnice wynoszą odpowiednio  $0,018 \text{ cm}^{-1}$  (nadawa  $0,065 \text{ cm}^{-1}$  permeat  $0,054 \text{ cm}^{-1}$ ) [10] i  $0,011 \text{ cm}^{-1}$  (nadawa  $0,154 \text{ cm}^{-1}$  permeat  $0,136 \text{ cm}^{-1}$ ).

Oznacza to, że zastosowana metoda przyczynia się nie tyle do zabezpieczenia membran mikrofiltracyjnych przed zjawiskiem „foulingu” pochodzącym od substancji organicznych, co poprawia jakość permeatu mikrofiltracyjnego. Ma to olbrzymie znaczenie zwłaszcza w przypadku, gdy permeat mikrofiltracyjny staje się nadawą dla procesu odwróconej osmozy.

Fakt ten znajduje uzasadnienie w świetle prac A. D. Levine’a, który wykazuje, że cząstki związków organicznych występujących w wodach naturalnych, jak kwasy humusowe, fulwowe, polisacharydy, kwasy tłuszczowe, posiadają w większości przypadków średnice mniejsze od średnic porów membran mikrofiltracyjnych [17].

Tabela 9

Porównanie wartości współczynników retencji substancji rozpuszczonych w wodzie przed membranami mikrofiltracyjnymi na podstawie uzdatniania wstępnego bez i z zastosowaniem węgla aktywnego

Parametr	Mętność	Twardość	$\text{SO}_4^{2-}$	Fe og.	$\text{Al}^{3+}$	$\text{SiO}_2$ og.	$\text{N}_{\text{NO}_3}$	$\text{N}_{\text{NH}_3}$	Utl. $\text{KMnO}_4$	Absorb. UV
Uzdatnianie wstępne bez węgla aktywnego	90	14	9	63	77	24	15	81	40	49
Uzdatnianie wstępne z węglem aktywnym	97	15	12	92	20	29	22	92	64	78

Tabela 10

Porównanie wartości współczynników retencji całkowitej substancji rozpuszczonych w wodzie uzyskanych w wyniku 4-etapowego i 5-etapowego uzdatniania wody

Parametr	Mętność	Twardość	$\text{SO}_4^{2-}$	Fe og.	$\text{Al}^{3+}$	$\text{SiO}_2$ og.	$\text{N}_{\text{NO}_3}$	$\text{N}_{\text{NH}_3}$	Utl. $\text{KMnO}_4$	Absorb. UV
4-etapowe uzdatnianie wody	97	14	11	96	77	24	14	80	42	55
5-etapowe uzdatnianie wody	100	15	14	96	28	30	23	81	66	82

## LITERATURA

- [1] Krain F., Sąkol D., Wawrzyńczyk J., Zsirai I.: Z chłodzi do kotła, Materiały VII Konferencji naukowo-technicznej „Udział chemii energetycznej we wzroście efektywności urządzeń”. Wyd. ZIAD — Katowice, Szczyrk 1998, s. 93—105
- [2] Krain F., Sąkol D.: Wykorzystanie technik membranowych w jednoczesnym procesie produkcji wody zdemineralizowanej i odsalania obiegu chłodzącego. Materiały III Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Membrany i techniki membranowe w ochronie środowiska”, Szczyrk 1999, t.I.s. 83—95
- [3] Sąkol D.: Zależności pomiędzy wybranymi parametrami wody surowej a długością cyklu pracy jednostki mikrofiltracji, Materiały IV Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Membrany i techniki membranowe w ochronie środowiska”. Wyd. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej Seria: Inżynieria Środowiska. Zakopane 2002, z. 46, s. 155—162
- [4] Sąkol D., Urbaś P., Krzyżak W.: Badania nad sposobem wstępnej obróbki wody z układu chłodzącego przed membranami mikrofiltracyjnymi. Materiały IX Konferencji naukowo-technicznej „Udział chemii energetycznej we wzroście efektywności urządzeń”. Wyd. Pro Novum — Katowice, Szczyrk 2002, s. 56—66
- [5] Jacob J., Pradanos P., Calvo J. I., Hernandez A., Jonsson G.: Fouling kinetics and associated dynamics of structural modifications. *Colloids Surf. A*, 1998, 138, s. 173—183
- [6] Belfort G., Davis R. H., Zydney A. L.: The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, *J. Membr. Sci.*, 1994, 96, s. 1—58
- [7] Song L.: Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration mechanisms and modeling of membrane fouling. *J. Membr. Sci.*, 1998, 139, s. 183—200
- [8] Konieczny K.: Ultrafiltracja i mikrofiltracja w uzdatnianiu wód do celów komunalnych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria: Inżynieria Środowiska*, z. 42, Gliwice 2000
- [9] Sąkol D., Konieczny K.: Badanie zjawiska „foulingu” polipropylenowej membrany mikrofiltracyjnej pracującej przy przepływie jednokierunkowym (praca w druku)
- [10] Sąkol D., Konieczny K.: Badania nad zastosowaniem koagulacji i filtracji konwencjonalnej we wstępnym uzdatnianiu wody przed mikrofiltracją (praca w druku)
- [11] Konieczny K., Klomfas G.: Using activated carbon to improve natural water treatment by porous membranes. *Desalination* 2002, 147, s. 109—116
- [12] Konieczny K., Klomfas G., Dytkyńska E.: Procesy filtracji membranowej z zastosowaniem węgla aktywnego do usuwania substancji organicznych z wód naturalnych. Materiały IV Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Membrany i techniki membranowe w ochronie środowiska”. Wyd. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria: Inżynieria Środowiska. Zakopane 2002, z. 46, s. 191—199
- [14] Bodzek M., Konieczny K.: Metody określania zdolności wód i ścieków do powlekania membran substancjami koloidalnymi. *Gospodarka Wodna* 1990, 2, s. 37—40
- [15] Maliński M., Szymaszal J.: Współczesna statystyka matematyczna w medycynie. Śl. Akademia Med., Katowice 1999
- [16] Siegel S., Castellan N. J., *Nonparametric statistics for the behavioral sciences*, McGraw-Hill 1998
- [17] Levine, A. D., Tchobanoglous G., Asano T.: Characterization of the size off contaminants in wastewaters: treatment and reuse implications. *J. WPCF*, 1985, 57(7), s. 805—816