

Využití membránových procesů při úpravě pitné vody

Ing. Petr Dolejš, CSc.^{1,2}, Ing. Nataša Kalousková, CSc.¹, Ing. Zuzana Nogová^{1,2}

¹⁾ W&ET Team, Box 27, Písecká 2, 370 11 České Budějovice

²⁾ Fakulta chemická VUT, Purkyňova 118, 612 00 Brno

e-mail: petr.dolejs@cmail.cz

ÚVOD

Membránové procesy v sobě mají obrovský potenciál využití a jde jen o to tento potenciál odhalit a správně využít i v naší vodárenské praxi. Uvědomujeme si ale, že bez dobrých teoretických, výzkumně-aplikačních i provozních znalostí těchto nových procesů by bylo využití membrán ke škodě naší vodárenské praxe pravděpodobně pomalejší a možná i rozpačité či nejisté.

Hlavní nevýhoda membránových procesů - cena membrán, která se významně uplatňovala ještě zhruba před deseti lety, je dnes již překonána. Membránové procesy jsou dnes již ekonomicky konkurenceschopné klasickým metodám úpravy vody. Důvodem je jednak již zmíněná klesající cena membránových modulů, jednak jsou důvodem na druhé straně zvyšující se náklady na klasické metody úpravy vody, které je třeba vynaložit na zajištění nových požadavků na kvalitu upravené vody. Také provozní trvanlivost membrán je stále lepší a tak není divu, že jejich celosvětový roční prodej se v roce 2002 odhaduje na úrovni ekvivalentu 50 – 60 mld. Kč.

Tradiční vodárenská filtrace, je definována jako proces, při kterém jsou suspendované částice separovány z vody ve filtrech (kolonách) s náplní zrnitého materiálu, jako je například písek. Na rozdíl od toho **membránová filtrace** využívá membránu jako selektivní „bariéru“ mezi vodou a látkami, které je z vody třeba odstranit.

Důvodem rostoucího používání membránových procesů je i to, že tyto postupy mají ve srovnání s klasickou úpravou vody koagulací a filtrací několik základních výhod, a to:

- špičkovou kvalitu upravené vody
- snížení spotřeby chemikálií (např. koagulantu a dezinfekčních látek)
- snížení produkce kalu
- nižší spotřebu energie
- vynikající odstranění mikrobiálních kontaminantů, jakými jsou bakterie, viry a prvoci
- kompaktní modulární systém s nižšími nároky na zastavěnou plochu, který je snáze rozšiřitelný.

Další výhodou je rovněž zjednodušení provozu. Jednou z **nejatraktivnějších výhod** těchto procesů je **prakticky stoprocentní odstranění patogenních organismů** odolných desinfekci chlórem, jakými jsou např. *Cryptosporidium* a *Giardia*, jejichž odstranění běžnými postupy je velmi obtížné.

Je však třeba také uvést, že je nutné sledovat integritu membrány, jelikož i malé defekty mohou potencionálně způsobit průnik značného množství patogenních kontaminantů [1]. Membránové procesy jsou také velmi úspěšné při odstraňování přirozených organických látek (NOM). Tyto látky jsou původci nežádoucího zabarvení vody, pachu, chuti, ale především jsou prekursory vedlejších produktů vznikajících při desinfekci vody.

OBECNÉ ROZDĚLENÍ MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ V TECHNOLOGII ÚPRAVY VODY

Ve vodním hospodářství nejběžněji používanou tlakem řízenou membránovou filtraci charakterizují dva základní parametry, a to provozní tlak a minimální velikost částic odstraňovaných na membránách. Zde uvedeme jenom stručný přehled a pro další podrobnosti odkazujeme například na přehledný příspěvek Barlokové [2]. Podle velikosti odstraňovaných částic lze membránové procesy využívané pro úpravu vody rozdělit na:

mikrofiltraci (MF), *ultrafiltraci* (UF) a *nanofiltraci* (NF) a *reverzní osmózu* (RO).

- **Mikrofiltrace** slouží k separaci částic až o velikosti 0,1 μm a je provozována při tlacích od 30 do 200 kPa. Mohou jí být odstraněny suspendované látky, zejména bakterie, řasy a protozoa jako jsou *Giardia* a *Cryptosporidium* (tzn. částice o velikosti μm i menší), obecně jí však nelze odstranit látky rozpuštěné, pouze ty, které jsou vázány na koloidy.
- **Ultrafiltraci** mohou být separovány makromolekuly nebo částice až o rozměrech 0,002 μm a větší, tj. částečně odstraní i NOM. Rozsah používaných provozních tlaků je zhruba stejný či jen mírně vyšší jako při MF.
- **Nanofiltraci** se dají téměř kompletně odstranit většinu přirozených i syntetických organických látek s molekulovou hmotností vyšší než 400 D a také vápník a hořčík (rozpuštěné částice s rozměry menšími než 1 nm). Membrány jsou provozovány při tlaku 350–850 kPa, tj. 5–20 at).
- **Reverzní osmózou** lze samozřejmě odstranit všechny suspendované částice a také naprostou většinu rozpuštěných látek, avšak neodstraní některé těkavé organické látky jako např. THM. Používá se tlaku 700–8000 kPa. V nižší oblasti tlaků se pracuje při aplikacích na sladkých a brakických vodách, vyšší tlaky jsou používány při odsolování mořské vody.

Velikost nejmenší částice, kterou lze danou membránou odstranit, závisí zejména na jmenovité velikosti pórů membrány [3]. V tabulce 1 je uveden přehled použitelnosti jednotlivých membránových procesů a jimi dosažitelný stupeň odstranění jednotlivých druhů látek a organismů.

Membrána představuje selektivní bariéru mezi dvěma fázemi - fází zachycovaných nečistot (retentát) a fází procházející membránou (permeát). Hlavní hnací silou pro dosažení separace je tlakový gradient (ΔP) na membráně. Separační schopnost membrán je obecně charakterizována mezní hodnotou molekulové hmotnosti vyjádřenou v Daltonech (D [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]), tj. velikostí nejmenší částice - ve vztahu k molekulové hmotnosti - kterou je membrána schopna zachytit (MWCO). Výkon membrány je vyjádřen jako průtok membránou (permeate flux) [$\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$].

Tabulka 1. Látky odstraňované z vody membránovými procesy

Odstraňované látky / Druh filtrace	MF	UF	NF	RO
<i>Suspendované látky</i>	C	C	C	C
<i>Prvoci</i>	C	C	C	C
<i>Bakterie</i>	C	C	C	C
<i>Viry</i>	P	C	C	C
<i>Železo, mangan</i>	D	D	C	C
<i>Huminové látky (NOM)</i>	-	P	C	C
<i>CHSK</i>	-	-	P	C
<i>Syntetické org. látky – pesticidy</i>	-	-	P	C
<i>Ca + Mg</i>	-	-	P	C
<i>Dusičnany</i>	-	-	-	C
<i>Amoniak</i>	-	-	-	C

C – kompletní odstranění, D – v závislosti na chemické formě, P – částečné odstranění

Pro čistou vodu je průtok (J_w) přímo úměrný tlaku (ΔP) na membráně. Pro RO a NF membrány je průtok roztoků (J), obsahujících malé molekuly (např. anorganické soli) zachycované membránou, funkcí rozdílu mezi ΔP a osmotickým tlakem ($\Delta \pi$) vytvářeným v průběhu filtrace.:

$$J = K \cdot (\Delta P - \Delta \pi)$$

kde K je koeficient propustnosti vody a je charakteristický pro danou membránu.

Účinnost membrány se snižuje vlivem zanášení a koncentrační polarizace (jev, při němž se zachycené rozpuštěné látky akumulují na povrchu membrány v koncentracích vyšších než jaké obsahuje filtrovaný roztok). Materiál nahromaděný na povrchu nebo uvnitř membrány může být částečně nebo úplně odstraněn mechanickým nebo chemickým čištěním membrány.

Zadržování rozpuštěných látek membránou závisí na velikosti a tvaru (lineární nebo sférický, flexibilní či neohebný) částic těchto látek vzhledem k velikosti pórů membrány. Může být ovlivněno rovněž chemickými vlastnostmi roztoku a interakcemi mezi membránou a rozpuštěnou látkou, např. adsorpcí, koncentrační polarizací, ucpáváním či vylučováním iontů.

Poměr mezi průtokem permeátu (Q_p) a původním průtokem (Q_F) v procentech se nazývá výtěžnost vody (WR).

$$WR = \left(\frac{Q_p}{Q_F} \right) \cdot 100$$

ODSTRAŇOVÁNÍ NĚKTERÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK MEMBRÁNAMI

Mezi organické látky, které jsou potencionálním **zdrojem zápachu vody** a její chuti patří např. dva metabolity řas (geosmin a methylisoborneol) či specifické halogenanisol (2,4,6-trichlor- či tribromanisol). Odstraňováním těchto látek UF, UF s adsorpcí na PAC, NF a nízkotlakou RO se zabývali Laine a kol. [4]. Prokázali, že samotným nízkotlakým membránovým procesem (UF) nelze tyto látky z vody eliminovat. Velmi efektivní byla však kombinace UF s adsorpcí na PAC, účinek dalších procesů je třeba dále zkoumat.

Důležitým parametrem účinnosti NF membrán je jejich schopnost odstraňovat asimilovatelný organický uhlík (AOC) a biologicky rozložitelný organický uhlík (BDOC), což jsou hlavní indikátory biologické stability upravené vody. Bylo zjištěno, že NF je velmi efektivní pro odstraňování BDOC (97 %), ale nedochází při ní k významnému odstraňování AOC [5]. Agbekodo a kol. [6] (1994) zjistili, že NF byly odstraněny téměř veškeré huminové látky, ale aminokyseliny pouze ze 60 %.

POUŽITÍ MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ V KOMBINACI S JINÝMI POSTUPY

Mikrofiltrace nebo ultrafiltrace mohou být využívány pro odstraňování částic a mikroorganismů u řady povrchových vod. Tímto uspořádáním procesu úpravy vody se však dostatečně neodstraní NOM. Za účelem dosažení lepšího odstranění organických látek či snížení obsahu prekursorů vedlejších produktů desinfekce lze tento proces úpravy spojit s dávkováním koagulantu nebo adsorbentu (práškového aktivního uhlí).

Většina fungujících **UF provozů** a poloprovozů nepoužívá jinou předúpravu než filtraci na odstranění velkých částic [7]. Tito autoři uvádějí přehled MF a UF provozů v USA i dalších zemích o výkonu $72 - 4\,920 \text{ m}^3 \cdot \text{den}^{-1}$, z nichž první úpravna vody (MF) byla zprovozněna v r. 1987 (Keystone, CO, USA) a má kapacitu $28\,000 \text{ gpd}$ ($106 \text{ m}^3 \cdot \text{den}^{-1}$).

Největší membránové provozy (UF) pracují ve Francii a mají kapacitu $120 \text{ tis. m}^3 \cdot \text{den}^{-1}$ (360 modulů Aquasource o ploše 125 m^2). Tyto úpravny vody upravují jak vodu povrchovou (z řek, nádrží i jezer) tak podzemní. Minegishi a kol. [8] uvádějí, že z 120 UF a NF provozů, pracujících v Japonsku, jich většina filtruje přímo surovou vodu bez předúpravy.

Pro dosažení co nejlepší kvality produkované vody a zvýšení životnosti membrán jsou vyvíjeny různé postupy, při nichž jsou membránové procesy **kombinovány s některými jinými fyzikálně-chemickými procesy** úpravy vody (koagulace, aerace, adsorpce - GAC, PAC, úprava pH, ozonizace atd.). Cílem těchto kombinovaných postupů je odstranění alespoň části látek způsobujících ucpávání membrán před samotnou membránovou filtrací.

Řada výzkumníků se věnuje vlivům různé předúpravy na snížení zanášení membrán, odstraňování DBP a syntetických organických látek. Zjišťují například **vliv předúpravy na výkon membrány** vzhledem ke kvalitě upravené vody, provozním nákladům a ekonomické výhodnosti.

Laine a kol. [9] zjistili, že koagulace zlepšuje průtok vody z jezera hydrofilní a hydrofóbní UF membránou. Adsorpce na práškovém aktivním uhlí způsobila, že při UF bylo zachyceno 85 % látek podílejících se na velikosti THMFP. Schäfer a kol. [10] zjistili, že po předchozí koagulaci mohou být organické látky membránovou filtrací odstraněny z 50 – 90 %, v závislosti na typu organických látek. Větší, hydrofóbnější a aromatičtější látky jsou odstraňovány přednostně. Po koagulaci chloridem železitým bylo při MF odstraněno 50 % NOM (tj. i fulvokyselin) a 90 % huminových kyselin. Se zvyšováním dávky koagulantu nedocházelo k výrazným změnám, ačkoli charakter vložek byl zcela odlišný.

Speciální UF provoz byl realizován na konci roku 1997 ve Francii (Vigneux-sur-Seine). Jedná se o **hybridní proces**, při kterém je práškové aktivní uhlí dávkováno před membránu a recyklováno při praní membrány. Kromě toho jsou zde jako předúprava zařazeny koagulace, sedimentace, adsorpce na GAC a ozonizace. Zařízení bylo takto zkonstruováno proto, aby bylo možné minimalizovat sezónní výskyt mikropolutantů (pesticidy, zápach, pachut') a snížit obsah NOM. Výsledkem tohoto uspořádání technologické linky je snížení koncentrace celkového organického uhlíku (TOC) na méně než 0,7 mg.l⁻¹. Hodnoty BDOC po UF jsou pod mezí detekce (<0,2 mg.l⁻¹) a celkový obsah trihalogenmethanů je nižší než 10µg.l⁻¹ [11].

NÁKLADY NA PROVOZ MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ PŘI ÚPRAVĚ VODY

Odhaduje se, že na celém světě se dnes získává nízkotlakými membránovými procesy více než 1 mil. m³.den⁻¹ pitné vody [12]. Zhruba polovině z nich slouží jako zdroj surové vody voda povrchová. Na začátku devadesátých let nemohly UF technologie konkurovat výší nákladů klasickým metodám úpravy vody, srovnatelná byla výše celkových nákladů pouze pro provozy s kapacitou nižší než 20 tis.m³.den⁻¹.

Vzhledem k rozvoji těchto technologií se dnes **srovnatelnost nákladů** přiblížila až ke kapacitě vyšší než 100 tis.m³.den⁻¹. Za plně konkurenční jsou považovány provozy s kapacitou vyšší cca 65 tis.m³.den⁻¹ [11]. Od roku 1989 do roku 1994, tedy za 5 let, se potřebné investiční náklady snížily 2,5krát.

Např. v Amoncourtu dosud funguje - s původními moduly - **ve Francii nejstarší UF úpravna** z roku 1988 (kapacita 290 m³.den⁻¹). Vzhledem k tomu, že na základě laboratorních experimentů se předpokládalo, že životnost membránových modulů se bude pohybovat kolem 5ti let, bylo prokázáno, že v praxi může být významně delší.

Membránové procesy jsou limitovány několika faktory, a to průtokem, spotřebou energie a velikostí plochy povrchu membrány. Náklady spojené s úpravou vody membránovými procesy byly donedávna považovány - ve srovnání s běžně používanými technologickými procesy úpravy - za vysoké. Objevují se ale i opačná tvrzení některých autorů, kteří srovnávají provozní náklady jednotlivých membránových procesů s náklady spojenými s provozem běžných technologií, jež vyžadují dávkování někdy drahých chemikálií a kladou vysoké nároky na obsluhu [3].

Za účelem snížení vysokých provozních nákladů a zvýšení efektivity membránových procesů jsou vyvíjeny různé modifikace, které mají za cíl optimalizovat provoz a prodloužit životnost membrán v souvislosti s jejich ucpáváním. V praxi se jedná o kombinaci membránové filtrace s některým z procesů předúpravy.

Ze srovnání celkové výše nákladů se ukazuje, že jednotkově vyšší náklady na UF jsou způsobeny vyššími investičními náklady. Provozní náklady naopak představují nižší podíl z celkových nákladů než u klasické úpravy vody. Hlavní částí investičních nákladů (cca 55 %) jsou výdaje na vlastní filtrační jednotky. To je právě důvodem, proč při snižující se ceně membránových modulů se stávají tyto procesy stále více ekonomicky zajímavé. Přibližně 10–15 % představují náklady na předúpravu vody. Poměrně nákladnou položkou je přístrojové vybavení a náklady na řízení, poněvadž celý proces je plně automatizován.

Lze předpokládat, že s konstrukcí a výrobou větších jednotkových modulů a celkovým vývojem se náklady na UF budou dále snižovat, tak jako se např. snížily náklady na reverzní osmózu během třech posledních desetiletí. Např. náklady na odsolování mořské vody se za 15 let snížily o 40 %. Náklady na RO a elektrodialýzu brakických vod jsou dnes už v mnoha případech srovnatelné s náklady při klasické úpravě vody z běžných vodních zdrojů.

Poděkování: Tato publikace byla vytvořena s podporou grantů udělených MZe ČR - Národní agenturou pro zemědělský výzkum pod čísly NAZV-QC0255 a NAZV-QD1004.

Použitá literatura

1. Hong S.K., Miller F., Taylor J., Rose J., Owen C., Gibson C., Johnson W.: Removal of microorganisms by MF processes: correlation between membrane integrity test results and microbial removal efficiency. *Proc. AWWA Membrane Technology Conference*, AWWA, Denver, USA, 1999.
2. Barloková D.: Membránové procesy při úpravě vody – ich budoucnost. Ve sborníku konference Pitná voda 2001, str. 127-132. W&ET Team, Č.Budějovice, 2001.
3. Schäfer A. I., Fane A.G. and Waite T.D., Costs factors and chemical pretreatment effects in the membrane filtration of waters containing natural organic matter. *Water Research*, 35 (6), 1509-1517, (2001).
4. Laine J.-M., Glucina K., Malleret L., Bruchet A., Baudin I., Jacangelo J.G.: Assessment of membrane processes for taste and odour removal. *Water Sci.Technol.:Water Supply*, 1 (4), 19-24, (2001).
5. Escobar I.C., Randall A.A., Hong S.K.: Assimilable organic carbon and biodegradable organic carbon removal by nanofiltration: full and bench-scale evaluation. *Water Sci. Technol. :Water Supply*, 1 (4), 35-42, (2001).
6. Agbekodo K., Legube B., Cote P., Bourbigot M.: Performance de la nanofiltration pour l'élimination de la matière organique naturelle. *Essais sur l'usine de Mery sur Oise.Sc. Eau*, 7, 183-200, (1994).
7. Jacangelo J. G., Patania N.L., Laine J.-M., Booe W., Mallevalle J.: Low pressure membrane filtration for particle removal. AWWARF+AWWA, Denver, USA, 1992.
8. Minegishi S., Jang N.-Y., Watanabe Y., Hirata S., Ozawa G.: Fouling mechanism of hollow fiber ultrafiltration membrane with pretreatment by coagulation/sedimentation process. *Water Sci.Technol.:Water Supply*, 1 (4), 49-56, (2001).
9. Laine J.-M., Clark M.M., Mallevalle J.: Ultrafiltration of lake water: effect of pretreatment on the partitioning of organics, THMFP, and flux. *Jour.AWWA*, 82(12), 82-87, (1989).
10. Schäfer A. I., Fane A.G. and Waite T.D.: Chemical addition prior to membrane processes for natural organic matter (NOM) removal. In: *Chemical Water and Wastewater Treatment* (H.H.Hahn, E.Hoffman, H.Ødegaard, eds), Springer, pp 125-137, (1998).
11. Baudin I., Campos C., Laine J.-M.: Removal of organic matter by the PAC-UF process: first two years of a full-scale application. *Water Sci.Technol.:Water Supply*, 1 (4), 253-263, (2001).
12. Laine J.-M., Durand-Bourlier L., Vial D.: Ultrafiltration membrane full-scale experience: status after 10 years of operation and large-scale plant capacity 100,000 m³/day. *Water Sci.Technol.:Water Supply*, 1 (4), 265-270, (2001).