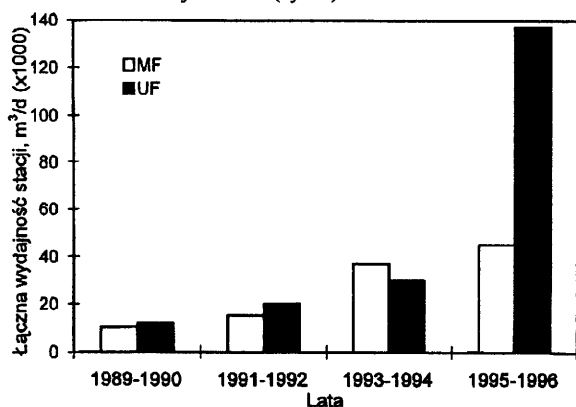


Małgorzata Kabsch-Korbutowicz, Katarzyna Majewska-Nowak

## Analiza zjawiska blokowania membran ultrafiltracyjnych w procesie oczyszczania wód

W związku z rosnącym zapotrzebowaniem na wodę o wysokiej jakości niezbędne jest ciągle ulepszanie istniejących oraz wprowadzanie nowych technologii uzdatniania wód. Wszystkie niedogodności związane z tradycyjnymi technologiami uzdatniania wód otwierają pole do zastosowania nowych technik separacyjnych, wśród których metody membranowe mają najwięcej zalet. Do zasadniczych korzyści wynikających z zastosowania ciśnieniowych procesów membranowych należy zaliczyć przede wszystkim produkcję wody o stałej jakości, niewielkie ilości dodawanych reagentów, małą ilość odpadów wymagających zagospodarowania oraz zwartość instalacji.

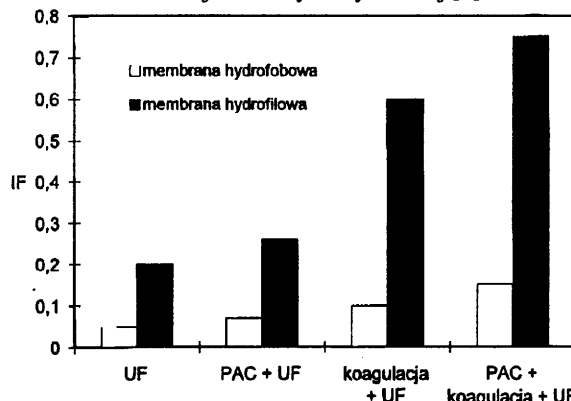
W pracy [1] zestawiono informacje na temat działających na świecie instalacji do ultrafiltracji (UF) i mikrofiltracji (MF) stosowanych do uzdatniania wody i stwierdzono, że całkowita wydajność instalacji membranowych do UF w latach 1995-1996 wynosiła około 140 tys. m<sup>3</sup>/d, natomiast instalacji do MF – około 50 tys. m<sup>3</sup>/d (rys.1).



Rys. 1. Łączna wydajność stacji MF i UF stosowanych do uzdatniania wody na cele bytowo-gospodarcze [1]

W oparciu o dane przedstawione na rysunku 1 można stwierdzić, że zainteresowanie niskociśnieniowymi procesami membranowymi gwałtownie wzrosło w ostatnim 5-leciu. Było to spowodowane m.in. uproszczeniem rozwiązań technicznych, lepszą znajomością parametrów procesowych, wyższymi wymaganiami odnośnie jakości wody do picia oraz obniżeniem cen membran. Przeprowadzając analizę źródeł pochodzenia wody surowej uzdatnianej w instalacjach do UF i MF stwierdzono, że 35% stacji uzdatnia wodę podziemną, natomiast pozostałe 65% stacji uzdatnia różnego typu wody powierzchniowe [1]. Widać zatem, że zastosowanie niskociśnieniowych procesów membranowych nie ogranicza się do źródeł o wysokiej jakości.

Jednym z głównych ograniczeń związanych ze stosowaniem procesów membranowych do oczyszczania wód naturalnych jest obserwowany w trakcie eksploatacji instalacji membranowych spadek przepuszczalności membran. Ujmowane wody zawierają m.in. glony, bakterie i inne mikroorganizmy, kwasy humusowe oraz inne mikrozanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne, a są to substancje powodujące potencjalne blokowanie membran. W badaniach nad możliwością zastosowania ultrafiltracji do oczyszczania wód zanieczyszczonych naturalnymi substancjami organicznymi zaobserwowano znaczny spadek przepuszczalności membran. Dla dwu typów użytych membran (hydrofilowej i hydrofobowej) stwierdzono (rys.2), że membrany hydrofobowe były znacznie bardziej podatne na blokowanie, a wstępne oczyszczenie wody nieznacznie tylko ograniczyło to niekorzystne zjawisko [2]. Inne badania wykazały, że ultrafiltracja roztworów zawierających kwasy humusowe spowodowała 30-40% spadek przepuszczalności membran, w stosunku do wartości obserwowanej dla wody destylowanej [3].



Rys. 2. Wpływ rodzaju membrany oraz zastosowanego wstępnego uzdatniania wody na zmianę wartości indeksu foulingu (IF) [2]

Spadek przepuszczalności membran, obserwowany podczas ultrafiltracji makrocząstek, przypisywany adsorpcji lub odkładaniu cząstek na membranie, zależy głównie od oddziaływań składników roztworów z membraną i jest związany m.in. z właściwościami materiału użytego do formowania membrany. Jednakże zjawisko to zależy nie tylko od rodzaju membrany, ale także od warunków prowadzenia procesu i właściwości roztworu. Autorzy pracy [4], analizując zjawisko spadku przepuszczalności membran ultrafiltracyjnych na skutek ich foulingu, stwierdzili że może być ono wynikiem jednego z poniższych mechanizmów:

- akumulacji substancji rozpuszczonych przy powierzchni membrany (polaryzacja stężeniowa),
- nieodwracalnych zmian w warstwie polaryzacyjnej (tworzenie placka filtracyjnego),
- adsorpcji substancji rozpuszczonych na membranie.

Stwierdzono [4], że intensywność nieodwracalnego *foulingu* podczas ultrafiltracji roztworów zawierających naturalne substancje organiczne jest największa w pobliżu punktu izoelektrycznego makrocząstek, przy niskiej wartości pH i wysokiej sile jonowej roztworów. W pracy [5] stwierdzono, że membrany hydrofilowe były mniej podatne na *fouling* niż ma to miejsce dla membran hydrofobowych. Równocześnie, w przypadku membran hydrofilowych, płukanie wsteczne membran (*backwash*), pozwoliło na lepsze odmycie membran i przywrócenie ich pierwotnej przepuszczalności. Mniejsza podatność na blokowanie membran hydrofilowych, niż hydrofobowych, podkreślana jest przez większość badaczy.

W przypadku uzdatniania wód zawierających substancje humusowe, adsorpcja i odkładanie się materii organicznej na membranach może zależeć od wielu czynników, spośród których najistotniejsze wydają się być:

- pH wody,
- właściwości membrany,
- rodzaj i stężenie soli mineralnych,
- rodzaj i stężenie substancji humusowych,
- warunki prowadzenia procesu.

## Część doświadczalna

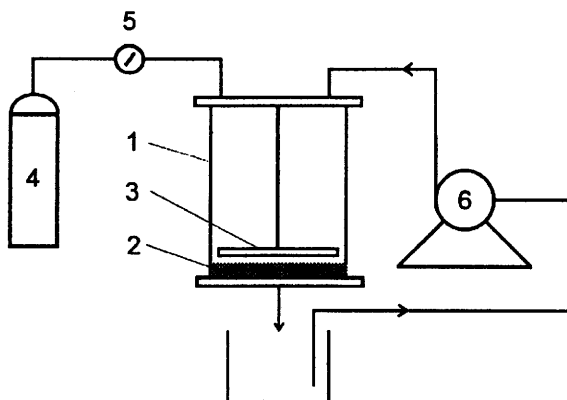
### Materiały i aparatura

W badaniach zastosowano trzy rodzaje komercyjnych płaskich membran ultrafiltracyjnych wytwarzanych przez firmę Intersep Nadir (tab.1), których wartość *cut-off* wynosiła 10000.

Tabela 1. Charakterystyka membran [6,7]

Symbol	Materiał membrany	Kąt zwilżania, °	Polarność %	Promień porów nm
PS	Polisulfon	67,6	37,2	3,2
C	Regenerowana celuloza	54,8	49,9	5,0
PA	Aromatyczny poliamid	66,2	41,5	1,9

Badania określające podatność membran na blokowanie oraz zmianę ich właściwości transportowych prowadzono z wykorzystaniem instalacji, której schemat przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Schemat stanowiska do testowania membran (1 – komora filtracyjna Amicon 8400, 2 – membrana, 3 – mieszadło magnetyczne, 4 – butla z gazem, 5 – reduktor, 6 – pompa recyrkulacyjna)

Średnica testowanej membrany wynosiła 76 mm, a całkowita pojemność komory filtracyjnej – 350 cm<sup>3</sup>. W celu utrzymania stałego stężenia substancji w roztworze zasilającym stosowano recyrkulację permeatu do komory.

### Roztwory badawcze

Do badań mających na celu określenie podatności membran na blokowanie zastosowano kwasy humusowe (SH) produkcji firmy Aldrich. Roztwory robocze przygotowywano rozpuszczając kwasy humusowe w wodzie destylowanej w ilości 20 gSH/m<sup>3</sup>.

Badania mające na celu określenie wpływu soli mineralnych na analizowane zjawisko prowadzono dawkując do roztworów modelowych chlorek wapnia w ilości odpowiadającej stężeniom 50 gCa/m<sup>3</sup> i 100 gCa/m<sup>3</sup>. Korektę odczynu roztworów wykonywano dawkując 0,1 n HCl lub 0,1 n NaOH, korygując pH roztworów modelowych do wartości 4,6 i 7,0.

### Testy sorpcyjne

Miarą podatności membran na blokowanie była wartość indeksu *foulingu* (IF), który obliczono ze wzoru:

$$IF = \frac{J_h}{J_o} \quad (1)$$

gdzie:

$J_h$  – strumień wody destylowanej po określonym czasie kontaktu membrany z roztworem substancji humusowych, m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d

$J_o$  – strumień wody destylowanej nowej membrany, m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d

Strumień objętościowy permeatu wyznaczono ze wzoru:

$$J = \frac{V}{t A} \quad (2)$$

gdzie:

$J$  – strumień objętościowy permeatu, m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d

$V$  – objętość próbki permeatu zebrana w czasie  $t$ , d

$A$  – powierzchnia czynna membrany, m<sup>2</sup>

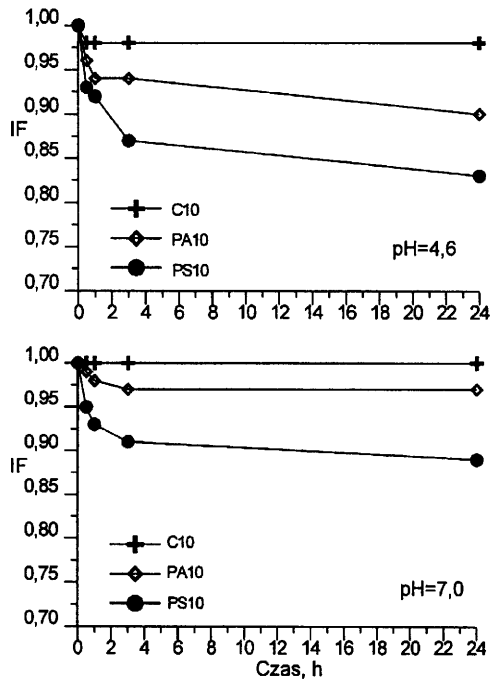
W celu wyznaczenia wartości IF membranę umieszczono na 0,5 oraz 1, 3 i 24 godziny w odpowiednim roztworze substancji humusowych. Po upływie określonego czasu membranę dokładnie przepłukano wodą destylowaną i następnie zmierzono strumień wody destylowanej przy ciśnieniu 0,1 MPa.

## Wyniki badań

### Podatność membran na blokowanie

W celu określenia podatności membran na blokowanie przez cząsteczki substancji humusowych przeprowadzono testy sorpcji statycznej. Oceniano wpływ materiału membrany, pH roztworu oraz czasu kontaktu na stopień blokowania membrany przez cząsteczki substancji humusowych. Uzyskane wartości indeksu *foulingu* membran Intersep Nadir przedstawiono na rysunku 4.

Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić, że przy pH=4,6 *fouling* był najniższy w przypadku membran z regenerowanej celulozy, mającej najsilniejsze właściwości hydrofilowe (tab.1). Potwierdza to informacje prezentowane przez innych autorów [4,5], że zastosowanie membran silnie hydrofilowych pozwala na ograniczenie akumulacji materiału na granicy roztwór–membrana i wydłuża cykl pracy membrany. W wypadku materiałów silnie hydrofobowych (polisulfon i poliamid) spadek przepuszczalności membran był większy i wartości indeksu *foulingu* po 24 godzinach sorpcji wynosiły odpowiednio 0,83 i 0,9. Jednocześnie największą intensywność blokowania membran zaobserwowano w pierwszych



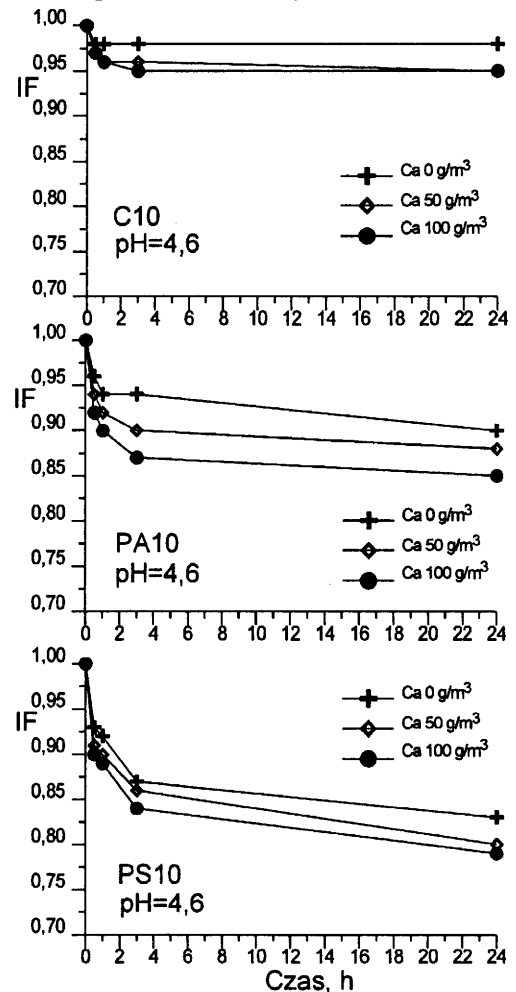
Rys. 4. Wpływ czasu sorpcji na wartość indeksu foulingu membran Intersep Nadir

trzech godzinach prowadzenia procesu sorpcji. Po tym czasie obserwowano stabilizację przepuszczalności membran i indeks foulingu utrzymywał się na prawie stałym poziomie. Może to świadczyć o tym, że w ciągu pierwszych trzech godzin następuje obsadzenie wszystkich miejsc aktywnych na powierzchni membrany, co wyczerpuje jej pojemność sorpcyjną. Wyniki te potwierdzają badania opisane w pracy [8], w której stwierdzono, że zjawisko adsorpcji było najintensywniejsze w początkowym czasie prowadzenia ultrafiltracji (od 1 do 15 min od rozpoczęcia procesu).

Wzrost odczynu roztworu do pH=7 spowodował, dla wszystkich testowanych membran, ograniczenie intensywności blokowania. Dla membrany z regenerowanej celulozy wartość IF po 24 godzinach sorpcji wynosiła 1, podczas gdy dla membran z poliamidu IF=0,97, natomiast dla najsilnie hydrofobowej membrany z polisulfonu – IF=0,89. Uzyskane ograniczenie blokowania membran wraz ze wzrostem pH było zapewne rezultatem wielu czynników. W środowisku o pH=4,6 rozpoczyna się dopiero dysocjacja grup –COOH kwasów humusowych, a zatem ich ładunek powierzchniowy jest bardzo słaby i oddziaływania elektrostatyczne są bardzo ograniczone. W środowisku kwasowym są one ponadto słabiej rozpuszczalne i stąd wynika ich tendencja do silnej sorpcji na materiałach hydrofobowych. Ponadto substancje humusowe są bardziej hydrofobowe przy niskich wartościach pH [4], a zatem bardziej podatne na sorpcję na membranach polisulfonowych – najsilnie hydrofobowych spośród testowanych membran.

Wzrost odczynu do pH=7 powoduje, na skutek dysocjacji grup –COOH i –OH kwasów humusowych, wzrost wartości ich ujemnego ładunku powierzchniowego. Jednocześnie w tych warunkach rozpoczyna się dysocjacja grup sulfonowych membrany polisulfonowej i karboksylowych membrany poliamidowej [9], a zatem membrany te mają ładunek ujemny. Efektem dysocjacji grup funkcyjnych membrany i cząsteczek kwasów humusowych jest intensyfikacja oddziaływań elektrostatycznych i zmniejszenie stopnia blokowania membran.

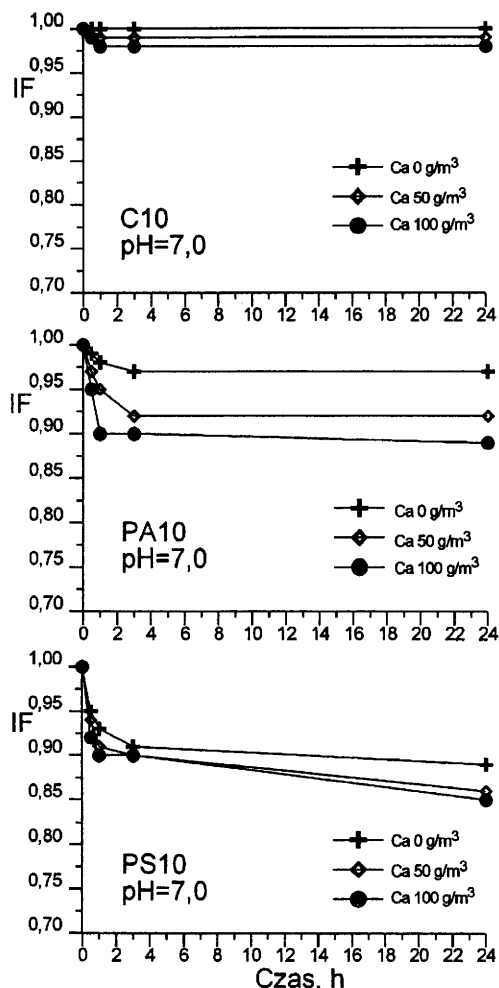
Wobec podkreślanego przez wielu autorów wpływu siły jonowej roztworów na intensywność zjawiska blokowania membran wykonano testy mające na celu ocenę wpływu stężenia jonów wapnia na wielkość analizowanego zjawiska. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 5 i 6.



Rys. 5. Wpływ czasu sorpcji i stężenia jonów wapnia na wartość indeksu foulingu membran Intersep Nadir (pH=4,6)

Uzyskane wyniki badań pozwalają stwierdzić, że obecność jonów wapnia miała istotny wpływ na intensywność zjawiska blokowania membran. Najmniejszy był on w wypadku silnie hydrofilowej membrany z regenerowanej celulozy, zaś najsilniejszy w wypadku membrany z polisulfonu. Stwierdzono, że po 24 godzinach kontaktu roztworu z membraną przy pH=4,6 i stężeniu jonów wapnia 100 gCa/m<sup>3</sup> indeks foulingu dla membrany CA wynosił 0,95, podczas gdy dla membrany PS – 0,79. Przy wzroście odczynu roztworu do pH=7 wartości indeksu foulingu w omawianych warunkach wynosiły odpowiednio 0,98 i 0,85.

Wzrost stężenia jonów wapnia w roztworze powoduje wzrost jego siły jonowej, a to ma istotny wpływ na właściwości sferyczne substancji humusowych. W roztworze o dużej sile jonowej cząsteczki kwasów humusowych mają tendencję do kurczenia się [10], co sprzyja ich osadzeniu się na powierzchni membran. Obecność jonów wapnia powoduje także wzrost właściwości hydrofobowych substancji humusowych, czego efektem jest wzrost intensywności blokowania, szczególnie duży w wypadku membran silnie hydrofobowych (PS i PA).



Rys. 6. Wpływ czasu sorpcji i stężenia jonów wapnia na wartość indeksu *foulingu* membran Intersep Nadri (pH=7,0)

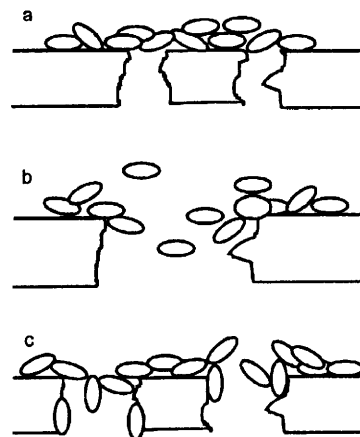
Jak już stwierdzono wcześniej, wzrost pH zmniejszał intensywność blokowania wszystkich testowanych membran, przy czym efekt ten był także widoczny w wypadku roztworów zawierających jony wapnia. Wprawdzie wzrost odczynu roztworów do pH=7 przyczynił się do wzrostu ładunku powierzchniowego cząsteczek kwasów humusowych, który był jednak neutralizowany przez obecne w roztworze jony wapniowe. Ponadto jony te mogą działać jak mostki pomiędzy powierzchnią membrany a ujemnie naładowaną cząsteczką kwasów humusowych, powodując wiązanie cząsteczek organicznych do powierzchni membrany. W pracy [4] zaobserwowano, że w wypadku kwasów fulwowych mostkowanie to nie występowało, gdyż jony wapnia współzawodniczą z cząsteczkami organicznymi o miejsca aktywne na powierzchni membrany. Stąd też nie stwierdzono wzrostu efektu sorpcji kwasów humusowych wraz ze wzrostem stężenia jonów wapnia.

Otrzymane wyniki badań są zbliżone do prezentowanych w pracy [11], której autorzy analizując wpływ pH roztworu i stężenia jonów miedzi na intensywność blokowania membran przez cząsteczki kwasu poliakrylowego zaobserwowali intensyfikację *foulingu* membran wraz ze wzrostem stężenia jonów metalu w roztworze. Intensyfikacja blokowania membrany tłumaczona była powstawaniem kompleksów metalu z cząsteczką polielektrolitu. Powstałe kompleksy zmieniały stan jonizacji cząsteczki lub jej konfigurację oraz powodowały spadek rozpuszczalności makrocząsteczek w roztworach.

Gdy w roztworze nie występowały jony miedzi, to o kształcie łańcucha polielektrolitu decydowało stężenie jonów  $H^+$ . Przy niskim stężeniu jonów  $H^+$  (wysoka wartość pH) spolaryzowane grupy karboksylowe oddziaływały na siebie, powodując maksymalne rozciągnięcie łańcucha polielektrolitu i jego usztywnienie. Przy wysokim stężeniu jonów  $H^+$  (niska wartość pH) prawie wszystkie grupy karboksylowe były obsadzone przez ten jon, a cząsteczka polielektrolitu była elektrycznie obojętna. W tych warunkach łańcuch polimeru był bardziej giętki i mógł łatwo penetrować w pory membrany. Jeżeli w roztworze występowały jony miedzi (lub inne kationy), wówczas kwas poliakrylowy tworzył kompleksy z tymi jonami, co powodowało spadek ich rozpuszczalności i prowadziło do wytrącania osadów. Przy niskim odczynie łańcuchy polielektrolitu były słabo zjonizowane i ulegały splątaniu. Powstały osad miał charakter amfoteryczny, zbliżony do fazy żelowej, dzięki czemu mógł łatwo penetrować w pory membrany powodując jej silne blokowanie. Cząstki osadu powstałe przy wysokim odczynie, kiedy kompleksowaniu ulegały sztywne łańcuchy polielektrolitu, miały strukturę zbliżoną do krystalicznej i nie penetrowały w głąb membrany. Zbliżone rezultaty uzyskano w badaniach nad wpływem soli oraz odczynu środowiska na efektywność ultrafiltracji roztworów zawierających BSA [12].

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na stwierdzenie, że najbardziej podatne na blokowanie były membrany z polisulfonu. Membrany te, zgodnie z danymi producenta są najsilniej hydrofobowe, co zresztą potwierdzają pomiary kątów zwilżania oraz wartości polarności membran. Ponadto średni promień porów tych membran – wynoszący 3,2 nm – powoduje, że makrocząsteczki kwasów humusowych mogą łatwo penetrować w głąb porów powodując ich silne blokowanie. Mechanizm sorpcji makrocząsteczek na powierzchni i wewnątrz membrany w zależności od rozmiaru porów schematycznie przedstawiono na rysunku 7 [13].

W wypadku, gdy rozmiary porów są znacznie mniejsze od rozmiaru separowanych cząsteczek (rys.7a), to cząsteczki gromadzą się przy powierzchni membrany i opory hydrauliczne warstwy adsorpcyjnej (w czasie procesu UF) wpływają nieznacznie na zmniejszenie przepuszczalności membrany. Jednocześnie nie występuje zjawisko blokowania porów membrany. Z drugiej strony, gdy średnica porów jest znacznie większa od wymiarów separowanych cząsteczek (rys.7b), możliwa jest adsorpcja cząsteczek substancji separowanej w porach membrany i w efekcie zmniejszenie średniego rozmiaru porów, jednakże nie na tyle drastyczne, aby istotnie została ograniczona przepuszczalność membran.



Rys. 7. Mechanizm sorpcji makrocząsteczek na powierzchni i w porach membrany [13] (a – średnica porów jest znacznie mniejsza od wymiarów makrocząsteczek, b – średnica porów jest znacznie większa od wymiarów makrocząsteczek, c – średnica porów jest większa od wymiarów makrocząsteczek)

## Wnioski

♦ Potwierdzono tezę o istotnym wpływie hydrofilowości membran na ich podatność na blokowanie przez sorbujące się zanieczyszczenia mogące występować w wodach naturalnych. Membrany silnie hydrofilowe, wytwarzane z regenerowanej celulozy, charakteryzowały się największą przepuszczalnością i były najmniej podatne na blokowanie. Użycie membran silnie hydrofobowych, z poliamidu lub polisulfonu, powodowało znaczne obniżenie się wydajności hydraulicznej membran na skutek intensywnej sorpcji substancji organicznych na powierzchni i w porach membrany.

♦ Stwierdzono, że wzrost wartości pH roztworu ograniczył intensywność blokowania membran na skutek zmiany właściwości zarówno makrocząstek organicznych, jak i materiału, z którego zostały wytworzone membrany.

♦ Zaobserwowano, że obecność w roztworze soli mineralnych, na skutek oddziaływania tych związków z cząsteczkami kwasów humusowych oraz z polimerem membranotwórczym, spowodowała intensyfikację niekorzystnego zjawiska blokowania membran.

*Badania wykonano w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej ze środków przeznaczonych na działalność statutową.*

## LITERATURA

1. S. S. ADHAM, J. G. JACANGELO, J. M. LAINÉ: Characteristics and costs of MF and UF plants. *Journal AWWA*, 1996, Vol. 88, No. 1, pp. 22–31.
2. J. M. LAINÉ, M. M. CLARK, J. MALLEVIALLE: Ultrafiltration of lake water: effect of pretreatment on the partitioning of organics, THMP and flux. *Journal AWWA*, 1990, Vol. 82, No. 12, pp. 82–87.

3. M. KABSCH-KORBUTOWICZ, K. MAJEWSKA-NOWAK: Ultrafiltracyjne usuwanie kwasów humusowych z roztworów wodnych w obecności soli mineralnych. *Ochrona Środowiska*, 1996, nr 1(60), ss. 31–34.
4. C. JUCKER, M. M. CLARK: Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes. *Journal Membr. Sci.*, 1994, Vol. 97, pp. 37–52.
5. S. NAKATSUKA, I. NAKATE, T. MIYANO: Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fiber membranes. *Desalination*, 1996, Vol. 106, pp. 55–61.
6. Katalog membran INTERSEP.
7. K. MAJEWSKA-NOWAK, M. KABSCH-KORBUTOWICZ, M. BRYJAK, T. WINNICKI: Separation of organic dyes by hydrophilic ultrafiltration membranes. *Proc. 7th World Filtration Congress*, 1996, pp. 885–889.
8. J. HOWELL: Application of microfiltration. Fouling and cleaning of membranes. *Proc. conf. "Regional courses in membrane processes – module 2"*, Bratislava 1995.
9. M. CHERYAN: *Ultrafiltration Handbook*. Technicom Publ., 1986.
10. A. F. BONNER, C. R. O'MELIA: Some aspects of the fouling of ultrafiltration membranes by natural organic matter in water treatment. *Proc. conf. "Membrane technologies in the water industry"*. AWWA, Orlando 1991.
11. T. B. CHOE, P. MASSE, A. VERDIER, M. J. CLIFTON: Membrane fouling in the ultrafiltration of polyelectrolyte solutions: polyacrylic acid and bovine serum albumin. *Journal Membr. Sci.*, 1986, Vol. 26, pp. 17–30.
12. A. G. FANE, J. D. FELL, A. B. SUKI: The effect of pH and ionic environment on the ultrafiltration of protein solutions with retentive membranes. *Journal Membr. Sci.*, 1983, Vol. 16, pp. 195–210.
13. M. M. DAL-CIN et al.: Effect of adsorptive fouling on membrane performance. Case study with a pulp mill effluent. *Desalination*, 1995, Vol. 101, pp. 155–167.

## Analyzing the Phenomenon of Membrane Fouling in the Course of Water Treatment by Ultrafiltration

*The drop in the permeate flux during ultrafiltration of aqueous solutions containing organic macromolecules was studied, and the intensity of fouling was related to the hydrophilic/hydrophobic properties of the membrane, as well as to the parameters (pH and  $Ca^{2+}$  ion concentration) of the investigated water. In this study, use was made of strongly hydrophilic (cellulose acetate) and strongly hydrophobic (polysulfone or polyamide) membranes. Thus, the strongly hydrophilic membranes were found to be less prone to fouling produced by the sorption of organic*

*macromolecules, whereas the strongly hydrophobic membranes suffered from a considerable drop in permeability, which was associated with their greater proneness to fouling. The increase of pH from 4.6 to 7.0 reduced membrane fouling, which should be attributed to the changes in the colloids, as well as to those in the membrane polymer properties. The presence of mineral salts increased the hydrophobicity of natural organic matter, thus intensifying the phenomenon of membrane fouling, and reducing permeate flux.*