

Krystyna Konieczny, Mariola Rajca, Michał Bodzek, Bogusława Gembołyś

## Wpływ właściwości substancji organicznych na blokowanie membran ultrafiltracyjnych

Niskociśnieniowe procesy membranowe od końca lat 80. XX w. weszły do powszechnego użycia w technologii oczyszczania wody [1]. Coraz częściej procesy mikrofiltracji (MF) i ultrafiltracji (UF) wykorzystuje się do produkcji wody przeznaczonej do spożycia. Dzięki zróżnicowanym możliwościom separacyjnym membran MF i UF możliwe jest usuwanie z oczyszczanej wody zarówno koloidów i związków wielcząsteczkowych, jak i zawiesin.

Jednym z poważnych ograniczeń powszechnego stosowania niskociśnieniowych technik membranowych – oprócz niewystarczającej skuteczności separacji zanieczyszczeń małącząsteczkowych – jest blokowanie membran (fouling) [1–3]. Zjawisko to powoduje zmniejszanie strumienia cieczy przepływającej przez membranę lub – w przypadku procesu prowadzonego ze stałą wydajnością – wzrost ciśnienia transmembranowego [1]. Zjawisko blokowania membran warunkuje ich maksymalną wydajność, co wiąże się z zainstalowaną powierzchnią membran oraz wpływa na warunki regeneracji modułów membranowych, które decydują o żywotności membran [4]. Za intensywność blokowania membran odpowiedzialnych jest wiele czynników, takich jak materiał membran, skład oczyszczanej wody oraz sposób eksploatacji systemu membranowego [1,2].

Liczne analizy i badania wykazały, że jednym z głównych czynników powodujących zmniejszenie przepuszczalności membran są substancje organiczne naturalnie występujące w wodach powierzchniowych (NOM – natural organic matter) [5], które są produktami rozkładu organizmów roślinnych i zwierzęcych lub stanowią metabolity drobnoustrojowe [2]. Wśród wielu związków wchodzących w skład naturalnych substancji organicznych znaczącą rolę w blokowaniu membran odgrywają polisacharydy, białka oraz substancje humusowe [6], przy czym te ostatnie stanowią mieszaninę związków aromatycznych i alifatycznych, zawierających w swej strukturze wiązania fenolowe i karboksylowe. Zjawisko blokowania membran ma złożony charakter i zależy od wielkości cząsteczek substancji organicznych i wzajemnych oddziaływań pomiędzy substancjami organicznymi i membraną [4]. Na przebieg filtracji membranowej i intensywność zjawiska blokowania membran istotny wpływ ma także charakter naturalnych substancji organicznych, przede wszystkim ich hydrofilowość i hydrofobowość. Badania przeprowadzone przez wielu autorów wykazały, że za blokowanie membran mogą być odpowiedzialne cząsteczki o większej masie molowej hydrofilowej frakcji substancji organicznych, zaś inni autorzy uważają, że to ich frakcja hydrofobowa powoduje prawie

w całości to niekorzystne zjawisko [4–7,8]. Jeszcze inne badania wykazały, że na blokowanie membran największy wpływ mają najmniejsze cząsteczki substancji organicznych [7]. Rozpuszczone frakcje substancji organicznych stanowią ok. 80-90% ich całkowitej ilości w wodach naturalnych. Ze względu na bardzo szeroki zakres wielkości cząsteczek tworzących mieszaninę naturalnych substancji organicznych (od ok. 1 nm do ok. 0,45  $\mu\text{m}$ ), skuteczność usuwania tych związków z wody zależy znacząco od właściwości membran, przy czym tylko membrany nanofiltracyjne i do odwróconej osmozy całkowicie usuwają substancje organiczne z wody. Najczęściej jednak do usuwania tych substancji z wody stosowane są niskociśnieniowe procesy membranowe (MF, UF), połączone z innymi procesami jednostkowymi (tworząc procesy zintegrowane i hybrydowe) w celu zminimalizowania intensywności zjawiska blokowania membran [1,2]. Spośród możliwych wariantów procesów zintegrowanych i hybrydowych w oczyszczaniu wody zastosowanie znajdują koagulacja–MF/UF, adsorpcja na węglu aktywnym–MF/UF, filtracja biologiczna–MF/UF, ozonowanie–MF/UF, wymiana jonowa–MF/UF oraz bioreaktory membranowe [1–4]. Często stosowaną metodą oczyszczania wody powierzchniowej jest koagulacja, która w procesach zintegrowanych może być prowadzona jako proces wstępny w dwóch rozwiązaniach systemowych, tj. z sedymentacją lub bez (tzw. koagulacja in-line), która zapewni dobrą skuteczność usuwania substancji organicznych oraz dużą wydajność filtracji membranowej, nawet przy mniejszej niż optymalna dawce koagulantu [9]. Układy zintegrowane i hybrydowe pozwalają uzyskać dużą wydajność hydrauliczną membran, a także gwarantują usunięcie z wody małącząsteczkowych frakcji substancji organicznych odpowiedzialnych za blokowanie membran oraz stanowiących prekursorów chlorowcopochodnych organicznych (THM), powstających podczas chlorowania wody. Jednakże wpływ składu fizykochemicznego substancji organicznych na blokowanie membran nie został dotychczas właściwie wyjaśniony, szczególnie w odniesieniu do frakcji odpowiedzialnych za zmniejszanie wydajności membran.

Głównym celem pracy była analiza zjawiska blokowania membran podczas oczyszczania wody zawierającej naturalne substancje organiczne w procesie UF oraz w procesach zintegrowanym i hybrydowym – koagulacja/UF. Określenie rodzaju frakcji substancji organicznych w wodzie surowej miało wskazać na właściwy wybór procesu oczyszczania wody, biorąc pod uwagę skuteczność usuwania związków organicznych, przy jednocześnie dużym objętościowym strumieniu permeatu. Wyznaczenie mas cząsteczkowych substancji organicznych w wodzie surowej i oczyszczanej miało natomiast potwierdzić rolę wielkości cząstek odpowiedzialnych za blokowanie/powlekanie membrany UF zanieczyszczeniami.

## Część doświadczalna

W badaniach zastosowano wodę modelową zawierającą naturalne substancje organiczne (oznaczane jako OWO) w postaci kwasów humusowych (Sigma-Aldrich) rozpuszczonych w wodzie wodociągowej w ilości ok. 10 gC/m<sup>3</sup>. Wodę modelową filtrowano przez układ do MF o nominalnej wielkości porów 0,22 µm, w wyniku czego otrzymano wodę zawierającą tylko substancje rozpuszczone (<0,22 µm, oznaczane jako RWO). Zakres badań obejmował określenie wydajności membrany oraz skuteczności usuwania zanieczyszczeń w procesie bezpośredniej UF oraz w układach zintegrowanym koagulacja/sedymentacja/UF i hybrydowym koagulacja/UF, a także wyizolowanie frakcji substancji organicznych różniących się hydrofilowością/hydrofobowością z wody modelowej i permeatu. W poszczególnych frakcjach wyznaczono również rozkład mas cząsteczkowych za pomocą membran UF z regenerowanej celulozy o granicznej masie cząsteczkowej (cut-off) 1 kDa, 3 kDa i 10 kDa.

Frakcjonowanie substancji organicznych przeprowadzono na żywicach Amberlite XAD-7HP i XAD-4 (Rohm&Haas), otrzymując frakcję hydrofobową (HFO), pośrednią (transfilową – TFI) i hydrofilową (HFI) [4]. Rozkład mas cząsteczkowych oznaczono poprzez analizę RWO w poszczególnych strumieniach, co pozwoliło na określenie procentowej zawartości frakcji o masie cząsteczkowej <1 kDa, 1÷3 kDa, 3÷10 kDa oraz >10 kDa.

Do badania procesu filtracji membranowej zastosowano zestaw Millipore CDS10 (Millipore&Amicon) z tzw. przepływem dead-end, przystosowanym do pracy z membranami płaskimi o powierzchni 38,5 cm<sup>2</sup> [4]. Schematy i szczegółowe procedury frakcjonowania oraz stosowaną aparaturę przedstawiono w pracach [4,9,10]. Do UF zastosowano membrany z celulozy (Nadir) o granicznej masie cząsteczkowej 30 kDa, pracujące pod ciśnieniem transmembranowym 0,05 MPa i 0,1 MPa. Intensywność blokowania membran oceniono w 1-godz. testach na podstawie tzw. przepuszczalności względnej, obliczonej jako stosunek strumienia badanej wody po czasie t do strumienia wody zdejonizowanej ( $\alpha = J_t/J_0$ ). Koagulację przeprowadzono siarczanem glinu w ilości 4,1 gAl/m<sup>3</sup> przy pH=7,0 (warunki wyznaczone w teście naczyniowym [11]). Skuteczność membrany określono na podstawie współczynnika retencji w odniesieniu do OWO, RWO, absorbancji w UV<sub>254nm</sub> i mętności, oznaczonych w wodzie modelowej i uśrednionym permeacie. W tabeli 1 podano charakterystykę membran zastosowanych w badaniach.

Tabela 1. Charakterystyka membran zastosowanych w badaniach  
Table 1. Characteristics of the membranes used in the study

Membrana	MF Millipore Express plus	UF Nadir	UF Millipore&Amicon
Nr katalogowy	GPWP09050	FM UC030	PL A/B/G C07610
Materiał	polieterosulfon	celuloza	regenerowana celuloza
Wielkość porów, µm	0,22	–	–
Graniczna masa cząsteczkowa (cut-off), kDa	–	30	1, 3, 10
Zwilżalność	membrana hydrofilowa	membrana hydrofilowa	membrana hydrofilowa

## Dyskusja wyników

### Charakterystyka substancji organicznych w wodzie

Rozpuszczone substancje organiczne (oznaczone jako RWO) stanowiły 41% ogólnych substancji organicznych zawartych w wodzie. Kwasy humusowe, zdefiniowane jako związki hydrofobowe zaadsorbowane na żywicy XAD-7HP, stanowiły 71,9% rozpuszczonych związków organicznych. Stwierdzono również niewielki udział (15,6%) frakcji transfilowej (słabo hydrofobowej) zatrzymanej na żywicy XAD-4, a najmniejszy frakcji hydrofilowej (12,5%) niezaadsorbowanej na żadnej z żywic. Frakcja hydrofobowa (HFO) charakteryzowała się dużą intensywnością barwy, natomiast frakcja hydrofilowa (HFI) była bezbarwna.

Wskaźnikiem charakteryzującym związki organiczne zawarte w wodzie jest absorbancja właściwa w nadfiolecie – SUVA (UV<sub>254nm</sub><sup>1</sup>/RWO), która pozwala na określenie korelacji pomiędzy aromatycznością związku a jego hydrofilowością. Wody o wartościach SUVA większych od 4 m<sup>3</sup>/gC·m cechuje znaczna zawartość hydrofobowych, aromatycznych i wielkocząsteczkowych, frakcji RWO, zaś wody o wartościach SUVA mniejszych od 2 m<sup>3</sup>/gC·m zawierają przede wszystkim hydrofilowe substancje niehumusowe o małej masie cząsteczkowej [12,13]. Wyniki analiz wody modelowej (tab. 2) wyraźnie określają zależność pomiędzy aromatycznością i hydrofilowością związków organicznych.

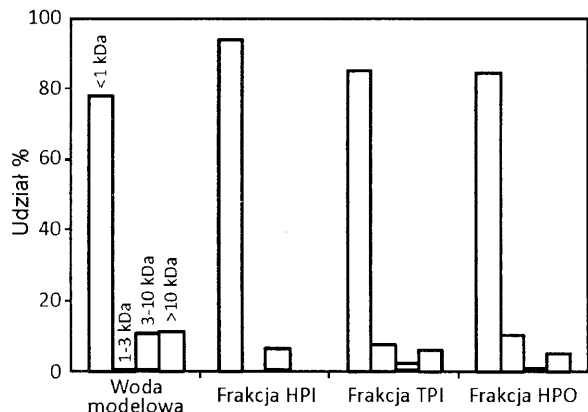
Tabela 2. Charakterystyka frakcji badanych substancji organicznych  
Table 2. Characteristics of the NOM fractions examined

Frakcja	RWO gC/m <sup>3</sup>	Absorbancja w UV <sub>254nm</sub> <sup>1</sup>	SUVA m <sup>3</sup> /gC·m
Rozpuszczona (<0,22 µm)	4,41	19,4	4,40
Hydrofobowa (HFO)	8,78	39,0	4,44
Transfilowa (TFI)	1,88	4,2	2,23
Hydrofilowa (HFI)	0,48	0,4	0,83

Największą wartością absorbancji właściwej charakteryzowała się frakcja hydrofobowa, zaś najmniejszą frakcja hydrofilowa. Absorbancja właściwa frakcji rozpuszczonej (<0,22 µm) wynosząca 4,40 m<sup>3</sup>/gC·m reprezentuje wartość pośrednią pomiędzy wartością SUVA frakcji hydrofobowej a transfilowej i hydrofilowej, jest bowiem mieszaniną wszystkich wyizolowanych frakcji. Świadczy to jednocześnie o hydrofobowych właściwościach substancji organicznych zawartych w wodzie modelowej. Oprócz analiz RWO, również pomiar absorbancji w UV przedstawia zawartość związków organicznych w badanej wodzie. Duża wartość absorbancji w UV wskazuje na obecność cząstek organicznych z pierścieniami aromatycznymi [13].

Na rysunku 1 przedstawiono procentowy udział frakcji wyizolowanych z rozpuszczonej części substancji organicznych obliczony z zawartości RWO. Analiza rozkładu wielkości cząstek pokazuje, że we wszystkich frakcjach dominowały cząsteczki <1 kDa (78,1% w wodzie zawierającej substancje rozpuszczone <0,22 µm, 94% we frakcji HPI i 84÷85% we frakcjach TPI i HPO), natomiast cząsteczki z zakresu >1 kDa występowały w znacznie mniejszych ilościach. Frakcja hydrofilowa nie zawierała cząstek z zakresów 1÷3 kDa i >10 kDa, natomiast frakcja hydrofobowa z zakresu 3÷10 kDa. Pewien udział w rozkładzie cząstek >10 kDa miała mieszanina frakcji hydrofobowej i pośredniej. Można zatem powiedzieć,

ze rozpuszczona część substancji organicznych (<0,22  $\mu\text{m}$ ) zawierała głównie związki (RWO) o masie cząsteczkowej <1 kDa (prawie 80%), natomiast większe cząsteczki występowały w znacznie mniejszych ilościach. Podobny obraz rozkładu mas cząsteczkowych otrzymano w przypadku frakcji HPI, HPO i TPI.

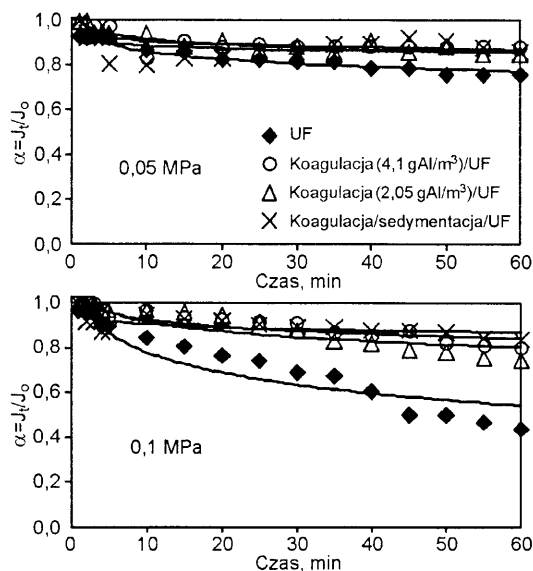


Rys. 1. Rozkład mas cząsteczkowych substancji organicznych obliczonych z zawartości RWO

Fig. 1. Molecular weight distribution calculated from the DOC content

### Blokowanie membrany w procesach UF oraz hybrydowym i zintegrowanym z koagulacją

Zmiany wydajności membrany z celulozy podczas filtracji wody modelowej w procesie jednostkowym UF oraz hybrydowym i zintegrowanym z koagulacją przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Zmiana przepuszczalności względnej membrany UF (30 kDa) podczas bezpośredniej UF oraz procesach skojarzonych z koagulacją  
Fig. 2. Variations in relative permeability of the UF membrane (30 kDa) during direct UF and UF combined with coagulation

Przepuszczalność względna membrany ( $J_t/J_0$ ) podczas procesu UF zależała od ciśnienia transmembranowego oraz zastosowanego procesu dodatkowego. Intensywność blokowania membrany była mniejsza w przypadku UF z koagulacją oraz pod ciśnieniem 0,05 MPa. Znacznie większy spadek wydajności membrany zaobserwowano podczas prowadzenia procesu bezpośredniej UF w porównaniu do procesu zintegrowanego lub hybrydowego. Stwierdzono zmniejszenie przepuszczalności względnej do 0,44 (po godzinnej UF pod

ciśnieniem 0,1 MPa) podczas bezpośredniej UF, natomiast w przypadku procesu hybrydowego koagulacja/UF parametr  $\alpha$  osiągnął wartość ok. 0,8. Zmniejszenie przepuszczalności względnej membrany było wynikiem odkładania się na jej powierzchni dość zwartego i gęstego placka filtracyjnego oraz wnikiwania cząstek do wnętrza porów membrany. W procesie bezpośredniej UF membrana była w większym stopniu blokowana przez zanieczyszczenia, co wywołało systematyczne zmniejszanie strumienia permeatu. W przypadku procesu zintegrowanego koagulacja/sedymentacja/UF, membrana po niewielkim zmniejszeniu wydajności na początku pracy, po ok. 15 min utrzymywała wydajność na dość stałym poziomie. Wstępna koagulacja przed filtracją membranową doprowadziła do powstania większych cząstek, które były usuwane w sedymentacji, a w procesie koagulacji in-line odkładały się głównie na powierzchni membrany. Powstający placek filtracyjny był bardziej porowaty niż w bezpośredniej UF oraz mniej podatny na łączenie się z powierzchnią membrany, co ograniczało jej blokowanie, zwłaszcza wewnątrz porów. Badania potwierdziły również wpływ ciśnienia transmembranowego na zjawisko blokowania membrany, co wiązało się z szybkością transportu cząstek zawartych w oczyszczanej wodzie w kierunku powierzchni membrany. W procesie hybrydowym prowadzonym pod wyższym ciśnieniem stwierdzono większą intensywność blokowania membrany niż w procesie zintegrowanym. Podobne zjawisko zostało już zaobserwowane podczas badań nad mechanizmem blokowania membran ultrafiltracyjnych [14].

Wyniki badań współczynników retencji poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń organicznych potwierdziły słuszość wstępnego oczyszczania wody modelowej o charakterze hydrofobowym w procesie koagulacji (tab. 3). Proces hybrydowy znacznie poprawił usuwanie zanieczyszczeń organicznych, jednak najbardziej skutecznym rozwiązaniem w oczyszczaniu wody okazał się proces zintegrowany koagulacja/sedymentacja/UF, w przypadku którego uzyskano największe wartości współczynnika retencji związków organicznych, zależnie od ciśnienia transmembranowego. Wartość SUVA wody otrzymanej w tym procesie była mniejsza (3,59  $\text{m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ ) niż wody modelowej, co świadczyło o usunięciu substancji organicznych, a głównie związków aromatycznych i zmniejszeniu hydrofobowości cząstek związków organicznych zawartych w wodzie. We wszystkich procesach uzyskano usunięcie mętności wody powyżej 90%. Otrzymane współczynniki retencji były nieco większe w przypadku procesów prowadzonych pod ciśnieniem 0,05 MPa niż 0,1 MPa.

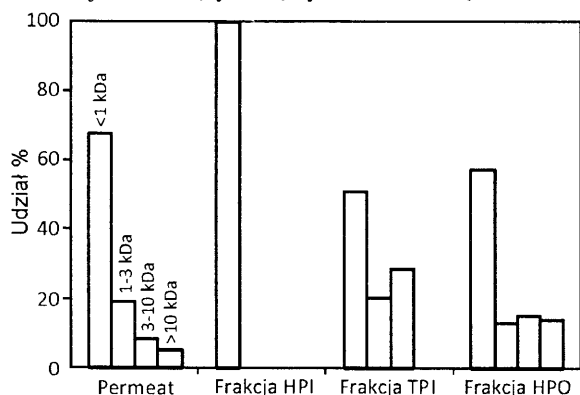
### Wpływ hydrofilowości/hydrofobowości i masy cząsteczkowej związków organicznych na blokowanie membran UF

Po procesie UF ogólna zawartość substancji organicznych w permeacie zmalała, a udział frakcji HPO w wodzie zmniejszył się prawie o 50%. Również zawartość pozostałych frakcji uległa zmniejszeniu: udział frakcji HPI zmalał czterokrotnie, natomiast frakcji TPI, podobnie jak frakcji HPO dwukrotnie. Mimo dosyć dużego stopnia usunięcia poszczególnych frakcji substancji organicznych z wody modelowej, permeat po bezpośredniej UF nadal zawierał cząsteczki o właściwościach hydrofobowych. W procesie hybrydowym koagulacja/UF całkowicie została usunięta frakcja HPI i zaobserwowano niewielkie zmniejszenie udziału frakcji TPI i znacznie większe frakcji HPO (z 72% do 54%). Całkowite zatrzymanie frakcji

Tabela 3. Współczynniki retencji badanych wskaźników zanieczyszczenia (%)  
Table 3. Coefficients of retention for the pollutants examined (%)

Proces	OWO		RWO		Absorbancja w UV <sub>254</sub> nm		Mętność	
	0,05 MPa	0,1 MPa	0,05 MPa	0,1 MPa	0,05 MPa	0,1 MPa	0,05 MPa	0,1 MPa
UF	64,3	63,1	12,5	9,8	18,0	17,0	99,2	94,2
Koagulacja/sedymentacja	64,8		13,8		18,6		48,8	
Koagulacja/UF	72,7	70,8	33,1	28,6	42,3	41,8	99,2	94,2
Koagulacja/sedymentacja/UF	84,2	79,4	61,2	49,4	66,5	54,6	99,4	91,4

HPI wskazuje na dużą skuteczność procesu hybrydowego koagulacja/UF w usuwaniu z wody zanieczyszczeń o właściwościach hydrofilowych. Proces zintegrowany koagulacja/sedymentacja/UF spowodował zmniejszenie ilości frakcji HPO w permeacie z 72% do 63% oraz frakcji HPI z 12,5% do 6,5%, natomiast frakcja TPI pozostała w ilości 15,6%. Świadczyło to o tym, że proces zintegrowany spowodował podobne usunięcie zanieczyszczeń o charakterze hydrofilowym i hydrofobowym. Częsteczki o charakterze pośrednim nie zostały usunięte w procesie hybrydowym i przeszły do permeatu. Procesy zintegrowane i hybrydowe spowodowały usunięcie zanieczyszczeń o charakterze hydrofilowym (szczególnie proces hybrydowy), a więc pozostałe w permeatach frakcje hydrofobowe (TFI, HFO) stanowiły znaczny udział. Można przypuszczać, że blokowanie membran mogły wywoływać również cząsteczki frakcji hydrofilowej, które przyczyniają się do zwężania porów membran. Na rysunku 3 przedstawiono rozkład mas cząsteczkowych w permeacie po UF (30 kDa) oraz frakcjach różniących się hydrofobowością.

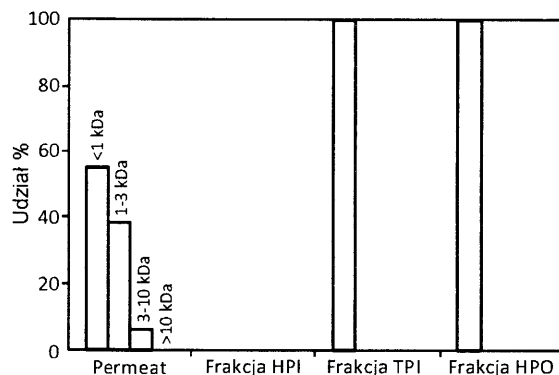


Rys. 3. Rozkład mas cząsteczkowych substancji organicznych obliczonych z zawartości RWO w permeacie po bezpośredniej UF  
Fig. 3. Molecular weight distribution calculated from the DOC content in the permeate after direct UF

Po procesie UF zawartość cząsteczek <1 kDa w permeacie zmniejszyła się z 78,1% do 67,6%. Podobne wyniki otrzymano w przypadku największych cząsteczek (>10 kDa) oraz z przedziału 3÷10 kDa, których zawartość zmniejszyła się z 10÷11% odpowiednio do 8% i 5%. Można przypuszczać, że cząsteczki <1 kDa w większości przeszły przez membranę UF, natomiast cząsteczki >3 kDa zostały w dużym stopniu zatrzymane powodując blokowanie membrany. Zmniejszenie zawartości frakcji <1 kDa mogło być wywołane adsorpcją cząsteczek wewnątrz porów membrany (blokowanie nieodwracalne) oraz na powierzchni większych cząsteczek. W permeacie zwiększył się udział cząsteczek z zakresu 1÷3 kDa, co mogło być związane z ich charakterem chemicznym i strukturą przestrzenną, które nie pozwalają na swobodną permeację przez membranę.

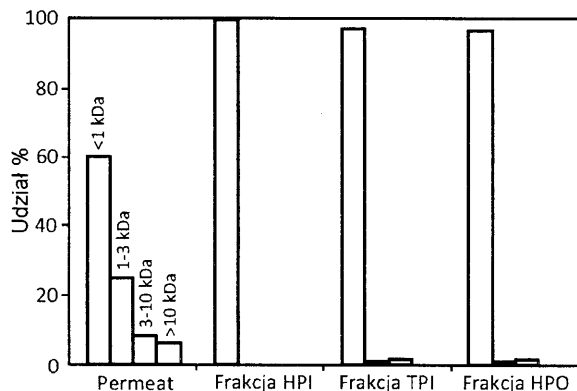
Rozkład mas cząsteczkowych w poszczególnych frakcjach substancji organicznych wskazuje, że po UF frakcja HPI zawierała tylko cząsteczki <1 kDa. W przypadku wody modelowej stwierdzono, że podczas UF zostały usunięte z tej frakcji cząsteczki z zakresu 3÷10 kDa. Nieco inny rozkład mas cząsteczkowych uzyskano we frakcji TPI, w której zmniejszył się udział cząsteczek najmniejszych (z 84,8% do 51%), ale za to zwiększył się udział cząsteczek >1 kDa. Udział cząsteczek z zakresu 1÷3 kDa wzrósł o 13%, z przedziału 3÷10 kDa o ok. 27%, natomiast cząsteczki największe frakcji TPI (>10 kDa) zostały całkowicie usunięte. Podobnie jak w przypadku frakcji TPI, we frakcji HPO również zaobserwowano zmniejszenie udziału cząsteczek <1 kDa, natomiast udział cząsteczek >1 kDa zwiększył się. Zauważono również dosyć duży udział cząsteczek >10 kDa (14%) we frakcji HPO. W każdej z uzyskanych frakcji substancji organicznych podczas bezpośredniej UF zostały zatrzymane cząsteczki o różnych masach. Największe cząsteczki (>10 kDa) zawierała frakcja HPO, natomiast frakcja HPI była najmniej obciążona, gdyż zawierała tylko cząsteczki <1 kDa. Można przypuszczać, że skład permeatu zależał nie tylko od masy cząsteczkowej, ale także innych właściwości cząsteczek, takich jak hydrofobowość, struktura przestrzenna itp.

Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono rozkład mas cząsteczkowych obliczonych z zawartości RWO w permeatach oraz we frakcjach HPO, HPI i TPI w procesach koagulacja/UF oraz koagulacja/sedymentacja/UF. W procesie hybrydowym koagulacja/UF frakcja HPI została całkowicie usunięta, ponieważ hydrofilowe cząsteczki zanieczyszczeń miały w części większe rozmiary niż pory membrany (30 kDa), a w części uległy adsorpcji na jej powierzchni. Frakcje TPI i HPO zawierały tylko cząsteczki najmniejsze o masie cząsteczkowej <1 kDa (rys. 4). W procesie tym nastąpiło zmniejszenie



Rys. 4. Rozkład mas cząsteczkowych substancji organicznych obliczonych z zawartości RWO w permeacie po UF (30 kDa) w procesie hybrydowym koagulacja/UF  
Fig. 4. Molecular weight distribution calculated from the DOC content in the permeate after direct UF (30 kDa) in the combined coagulation/UF process

zawartości cząsteczek <1 kDa w permeacie, a cząsteczki >10 kDa zostały usunięte całkowicie. W procesie koagulacja/UF skutecznie zostały usunięte zanieczyszczenia organiczne z badanej wody, w tym całkowicie cząsteczki o masie >1 kDa.



Rys. 5. Rozkład mas cząsteczkowych substancji organicznych obliczonych z zawartości RWO w permeacie po UF (30 kDa) w procesie zintegrowanym koagulacja/sedymentacja/UF

Fig. 5. Molecular weight distribution calculated from the DOC content in the permeate after direct UF (30 kDa) in the combined coagulation/sedimentation/UF process

Po procesie zintegrowanym koagulacja/sedymentacja/UF zmniejszył się w permeacie (w stosunku do bezpośredniej UF) udział cząsteczek <1 kDa oraz związków z przedziału 3÷10 kDa i >10 kDa, natomiast zdecydowanie zwiększyła się zawartość frakcji 1÷3 kDa (rys. 5). Analizując rozkład mas cząsteczkowych w poszczególnych frakcjach zaobserwowano całkowite usunięcie cząsteczek >1 kDa w frakcji HPI. W pozostałych frakcjach (TPI i HPO) udział cząsteczek z zakresu 3÷10 kDa i >10 kDa był bardzo mały (ok. 1÷2%). Podobne wyniki uzyskano w procesie koagulacja/UF. Proces koagulacja/sedymentacja/UF spowodował usunięcie cząsteczek hydrofilowych oraz praktycznie wszystkich cząsteczek >1 kDa.

## Wnioski

- ◆ W badanej wodzie modelowej przeważała frakcja hydrofobowa (ok. 72%), o czym świadczyła również wartość wskaźnika SUVA (ok. 4,4 m<sup>3</sup>/gC·m), wskazująca ponadto na podatność zanieczyszczeń na usuwanie w procesie koagulacji.

- ◆ Do występowania zjawiska blokowania membrany ultrafiltracyjnej w znacznym stopniu przyczyniła się frakcja hydrofobowa związków organicznych, przy czym cząsteczki hydrofilowe także powodowały zmniejszenie wydajności procesu.

- ◆ Najskuteczniejsze usunięcie substancji organicznych z wody modelowej miało miejsce w procesie zintegrowanym koagulacja/sedymentacja/UF oraz hybrydowym koagulacja/UF, które charakteryzowały się dużymi strumieniami permeatu i współczynnikami retencji (do 80%).

- ◆ Rozkład mas cząsteczkowych substancji organicznych wskazuje, że w badanej wodzie dominowały związki o masie cząsteczkowej <1 kDa (ok. 78%). W permeatach uzyskanych

podczas oczyszczania wody w procesach bezpośredniej ultrafiltracji oraz ultrafiltracji skojarzonej z koagulacją stwierdzono występowanie cząsteczek o masie <1 kDa w każdej z otrzymanych frakcji (HPI, TPI i HPO). Cząsteczki o masie >1 kDa osadzały się na powierzchni membrany i/lub w jej porach.

## LITERATURA

1. M. BODZEK, K. KONIECZNY: Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody. *Projprzem-EKO*, Bydgoszcz 2005.
2. M. KABSCH-KORBUTOWICZ: Ciśnieniowe procesy separacji membranowej. *Wodociągi Kanalizacja* 2007, nr 5(39), ss. 40–44.
3. M. KABSCH-KORBUTOWICZ: Usuwanie naturalnych substancji organicznych z wody w zintegrowanym procesie MIEX®–ultrafiltracja. *Ochrona Środowiska* 2006, vol. 28, nr 1, ss. 17–22.
4. M. BODZEK, D. ZAWADZKA, M. RAJCA, K. KONIECZNY: Badanie foulingu membran podczas oczyszczania wody metodą ultrafiltracji. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2007, vol. 10, nr 4, ss. 249–267.
5. E. AUSTIN, A.I. SCHÄFER, A.G. FANE, T.D. WAITE: Ultrafiltration of natural organic matter. *Separ. Purif. Technol.* 2001, Vol. 22–23, pp. 63–78.
6. A.M. ZULARISAM, A.F. ISMAIL, R. SALIM: Behaviors of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment – A review. *Desalination* 2006, Vol. 194, pp. 211–231.
7. Y. CHEN, B.Z. DONG, N.Y. GAO, J.C. FAN: Effect of coagulation pretreatment on fouling of an ultrafiltration membrane. *Desalination* 2007, Vol. 204, pp. 181–188.
8. M. RAJCA, M. BODZEK, B. GEMBOŁYŚ, K. KONIECZNY: Wpływ własności hydrofilowo-hydrofobowych na fouling membran w procesie oczyszczania wody metodą ultrafiltracji. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2008, vol.49, ss. 215–222.
9. M. RAJCA, M. BODZEK, K. KONIECZNY: Badanie foulingu membran podczas oczyszczania wody metodą niskociśnieniowej filtracji membranowej. *Instal* 2007, nr 4, ss. 62–66.
10. M. BODZEK, M. RAJCA, K. KONIECZNY, B. GEMBOŁYŚ: Wpływ wielkości cząsteczek NOM na fouling membran ultrafiltracyjnych. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2008, vol.49, ss. 207–213.
11. M. BODZEK, K. KONIECZNY, M. RAJCA: Hybrid membrane processes in removal of pollutants from natural water. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2005, vol. 32, ss. 143–153.
12. M. KENNEDY, H. HYOUNG, V. YANGALI, B. HEIJMAN, J. SCHIPPERS: Natural organic matter (NOM) fouling of ultrafiltration membranes: Fractionation of NOM in surface water and characterization by LC-OCD. *Desalination* 2005, Vol.178, pp. 73–83.
13. M. MOŁCZAN, M. SZLACHTA, A. KARPIŃSKA, A. BIŁYK: Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfioletcie (SUVA) w ocenie jakości wody. *Ochrona Środowiska* 2006, vol. 28, nr 4, ss. 11–16.
14. M. BODZEK, M. RAJCA, K. KONIECZNY: Investigations concerning the mechanism of the fouling of membranes in the course of the direct microfiltration and in the hybrid system of coagulation and microfiltration. *Polish J. Environ. Studies* 2007, Vol. 16, No. 2A, pp. 172–176.

**Konieczny, K., Rajca, M., Bodzek, M., Gembołyś, B. Influence of NOM Properties on the Fouling of Ultrafiltration Membranes. *Ochrona Srodowiska* 2008, Vol. 30, No. 3, pp. 3–8.**

**Abstract:** The phenomenon of ultrafiltration (UF) membrane fouling was investigated during treatment of a model water solution which contained natural organic matter (NOM) in the form of humic acids. The experiments were conducted under laboratory conditions, using a Millipore system with a flat cellulose membrane (surface area, 38.5 cm<sup>2</sup>) of 30 kDa cut-off. Water samples were treated in a direct UF process and in a UF process combined with coagulation. On the basis of jar test results, alum (4.1 gAl/m<sup>3</sup>) was chosen as a coagulant and coagulation was conducted at pH=7.0. The model solution that contained dissolved organic substances alone (<0.22 μm) was made subject to fractionation on XAD-7HP/4 resins, and thus hydrophobic (HFO), transphilic (TFI) and hydrophilic (HFI) fractions were obtained. To fractionate the NOM in the model

solution according to molecular weight, the UF process was carried out with Nadir membranes of 1 kDa, 3 kDa and 10 kDa cut-offs. The study has produced the following findings: compounds of molecular weights lower than 1 kDa dominated in the NOM (accounting for approx. 78%); among the organic substances, the hydrophobic fraction (the one that largely contributed to membrane fouling) was dominant (approx. 70%); when use was made of coagulation as a prior step, the hydrophobic particles responsible for membrane fouling clustered together to form larger agglomerates, which deposited on the membrane surface and limited the permeate flux to a smaller extent than when coagulation was not applied. During direct UF (with no coagulation) hydrophobic particles (as well as the hydrophilic ones) blocked the pores of the membranes and thus substantially reduced the efficiency of the process.

**Keywords:** Water treatment, organic substances, hydrophobic compounds, hydrophilic compounds, ultrafiltration, coagulation, membrane fouling.