

Małgorzata Kabsch-Korbutowicz, Katarzyna Majewska-Nowak

Ultrafiltracyjne usuwanie kwasów humusowych z roztworów wodnych w obecności soli mineralnych

Analiza doniesień literaturowych wykazuje, że jednym z istotnych problemów związanych z zastosowaniem ciśnieniowych procesów membranowych jest gromadzenie się substancji na powierzchni membran, co w rezultacie prowadzi do ograniczenia ich wydajności hydraulicznej. W przypadku uzdatniania wód zawierających substancje humusowe, adsorpcja i odkładanie się materii organicznej na membranach zależą od wielu czynników, spośród których najistotniejszymi są:

- pH wody,
- rodzaj i stężenie soli mineralnych,
- rodzaj i stężenie roztworu buforowego,
- rodzaj i stężenie substancji humusowych,
- właściwości membrany.

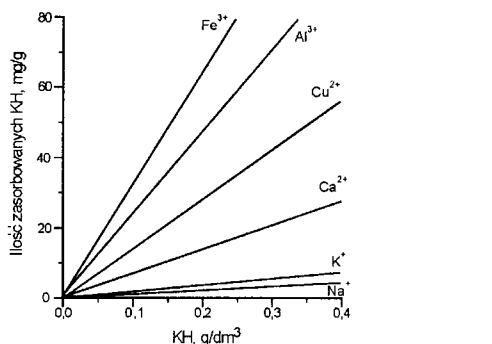
Na temat wpływu soli mineralnych na skuteczność separacji makrocząstek organicznych przez membrany ultrafiltracyjne panuje wiele rozbieżnych opinii. Jedna z nich twierdzi, że obecność soli (NaCl) powoduje wzrost przepuszczalności membran oraz ogranicza zjawisko odkładania się albuminy krwi wołowej (BSA) na powierzchni membran [1], co tłumaczy się tym, że obecność soli powoduje uaktywnienie, na skutek wiązania anionów, ładunku powierzchniowego zarówno membrany jak i cząsteczki BSA oraz powiększenie wymiarów cząsteczki organicznej [2,3]. Zaobserwowano też, że wzrost stężenia soli w roztworze białek przyczyniał się do intensyfikacji zjawiska ich sorpcji na powierzchni membran [4,5]. Wykazano także, że wzrost stężenia jonów miedzi w roztworze kwasu poliakrylowego (PAA) powodował intensyfikację zjawiska blokowania membran (*fouling*) [6]. W badaniach tych stwierdzono, że sole jedno- i dwuwartościowe, występujące samodzielnie w roztworze, nie powodowały spadku przepuszczalności membran, zaś współwystępując z makrocząstkami organicznymi powodowały ich przyspieszone blokowanie. Intensyfikacja blokowania membrany wraz ze wzrostem stężenia jonów miedzi tłumaczona była powstawaniem kompleksów metalu z cząsteczką polielektrolitu. Powstałe kompleksy zmieniały stan jonizacji cząsteczki lub jej konfigurację oraz powodowały spadek rozpuszczalności makrocząstek w roztworach wodnych. W przypadku, gdy w roztworze nie występowały jony miedzi, o kształcie łańcucha polielektrolitu decydowało stężenie jonów H^+ . Przy niskim stężeniu jonów H^+ (wysokie pH) spolaryzowane grupy karboksylowe oddziaływały na siebie, powodując maksymalne rozciągnięcie łańcucha i jego usztywnienie. Przy wysokim stężeniu jonów H^+ (niskie pH) prawie wszystkie grupy karbo-

ksylowe były obsadzone przez ten jon. W efekcie cząsteczka polielektrolitu była elektrycznie obojętna, a łańcuch polimeru był bardziej giętki i mógł łatwiej penetrować w pory polimeru. Jeżeli w roztworze występowały jony miedzi (lub inne kationy), wówczas PAA 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, i dzięki temu mógł łatwo penetrować w pory membrany. 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 BSA [4].

Substancje humusowe, będące naturalnymi polimerami kwasowymi, swym charakterem oraz budową chemiczną są bardzo zbliżone do kwasu poliakrylowego [6]. Łańcuch polimeru substancji humusowych złożony jest z jednostek mikrostrukturalnych, w skład których wchodzi jądro, mostek łańcuchowy oraz grupy funkcyjne. Spośród wielu grup funkcyjnych dominujący udział mają grupy karboksylowe i fenolowe, które ulegając protonacji i deprotonacji powodują, że substancje humusowe mają charakter polielektrolitów. Przy pH=4 cząsteczki kwasów humusowych są elektrycznie obojętne, przy pH=4,6+4,9 rozpoczyna się dysocjacja jonów H^+ z grupy $-COOH$, zaś gdy pH>8 jony H^+ oddysocjują z grup $-OH$. Pełna dysocjacja grup funkcyjnych substancji humusowych obserwowana jest przy pH=11.

Polielektrolityczny charakter substancji humusowych sprzyja wiązaniu przez te związki kationów obecnych w środowisku wodnym. Dodatkowo substancje humusowe mogą oddziaływać z iłami obecnymi w wodach za pośrednictwem kationów, które pełnią rolę mostków pomiędzy zdysocjowanymi grupami funkcyjnymi makrocząstek organicznych i iłów [7]. Analizując izotermę adsorpcji kwasów humusowych na montmorylonicie w środowisku nasyconym różnymi kationami (rys.1) można zaobserwować, że jony Fe^{3+} , Al^{3+} oraz Ca^{2+} są w największym stopniu odpowiedzialne za wiązanie makrocząstek organicznych z mineralnymi domieszkami wód [6].

W badaniach nad wpływem hydrofilowości membrany, pH oraz siły jonowej roztworu na efektywność separacji makrocząstek organicznych z wód naturalnych stwierdzono, że wzrost pH przyczyniał się nieznacznie do wzrostu przepuszczalności membran dzięki rozbudowywaniu struktury przestrzennej cząsteczki. Jednocześnie zaobserwowano, że membrany hydrofobowe, przy niskich wartościach pH wody,



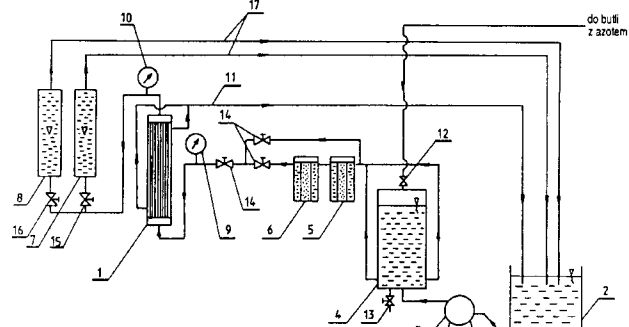
Rys. 1. Izoterm adsorpcji kwasów humusowych na montmorylonicie w środowisku nasyconym różnymi kationami (pH=7, temp. 25 °C) [6]

były bardzo podatne na blokowanie, a wzrost siły jonowej roztworu ograniczał to niekorzystne zjawisko. Wzrost siły jonowej powodował też spadek współczynnika retencji substancji humusowych [8].

Zakres i metodyka badań

W badaniach wykorzystano moduł ultrafiltracyjny typu kapilarnego POROFILT produkcji węgierskiej (*Tatabanya Mines Company*) z membranami wykonanymi z polisulfonu (PS). Charakterystykę modułu przedstawiono w tabeli 1. Moduł zawierał 140 kapilar o średnicy wewnętrznej 1,2 mm. Obudowę modułu wykonano ze szkła, zaś końcówki kapilar zalano żywicą epoksydową. Efektywna powierzchnia membran w module wynosiła 0,1 m².

Schemat instalacji do testowania modułów membranowych przedstawiono na rysunku 2. Zasadnicze części instalacji stanowiły: moduł membranowy (1), zespół pomp nurnikowych (3), zespół filtrów wstępnych (5) i (6), akumulator ciśnieniowy (4), zbiornik zasilający (2) oraz butla z gazem. Instalacja zapewniała cyrkulację cieczy pomiędzy zbiornikiem zasilającym (2) a modulem membranowym (1), co uzyskano za pośrednictwem zespołu czterech pomp nurnikowych typu NDA 63-RS, przy jednocześnie stałym stężeniu cyrkulowanego roztworu. Pojemność robocza układu wynosiła 35 dm³.



Rys. 2. Schemat instalacji ultrafiltracyjnej z modulem kapilarnym POROFILT typu UFTA (1 – moduł membranowy, 2 – zbiornik, 3 – zespół pomp, 4 – akumulator ciśnieniowy, 5, 6 – filtry, 7, 8 – rotametry, 9, 10 – manometry, 11 – odprowadzenie permeatu, 12 – zawór odpowietrzający, 13 – spust, 14 – zawór odcinający, 15, 16 – zawory regulacyjne, 17 – odprowadzenie retentatu)

Wymaganą wielkość ciśnienia (przy danej wydajności pomp) ustawiano za pomocą jednego z zaworów regulacyjnych (15), kontrolując wskazania rotametu (7). W tym czasie drugi z zaworów (16) był zamknięty. Dla zapewnienia bezpieczeństwa i prawidłowej pracy instalacji zastosowano manometr kontaktowy (10) współpracujący z pompami (3), powodujący natychmiastowe ich wyłączenie z chwilą przekroczenia ustalonej wielkości ciśnienia w module membranowym. Permeat odprowadzany był przewodem (11) do zbiornika zasilającego. Instalacja może również pracować w warunkach statycznych, tzn. bez cyrkulacji roztworu, a więc i bez mieszania cieczy przy powierzchni membrany. Taką pracę układu uzyskuje się przez wyłączenie pomp (3), zamknięcie zaworów (15) i (16), doprowadzenie do układu gazu (azot) z butli i ustawienie wymaganej wielkości ciśnienia za pomocą zaworu redukcyjnego (przy butli). Płukanie modułu i całej instalacji (wodą wodociągową lub zalecanym przez producenta środkiem chemicznym) przeprowadzano przy maksymalnej wydajności pomp (około 1,6 m³/h), co zapewniało dobre efekty płukania (wysoka prędkość liniowa cieczy w module). W celu zabezpieczenia modułów przed mechanicznym zatykaniem ciałami stałymi zainstalowano dwa celulozowe filtry wstępne (5) i (6) firmy CUNO o średnicy porów 50 µm i 25 µm (typ AP124H/C i AP111H/C). Sposób zamontowania filtrów umożliwiał (w zależności od potrzeb) pracę instalacji z filtracją wstępną lub bez niej.

Badania nad określeniem wpływu obecności soli mineralnych na efektywność oczyszczania wód naturalnych zawierających substancje humusowe (KH) przeprowadzono dla roztworów modelowych kwasów humusowych (Aldrich SH) w wodzie destylowanej. Domieszkami nieorganicznymi, których wpływ na przebieg procesu badano, były NaCl i CaCl₂. Stężenie substancji humusowych w roztworach określano wykorzystując liniową zależność pomiędzy stężeniem tych związków a wartością absorbancji przy długości fali 254 nm. Wartość absorbancji oznaczano przy użyciu spektrofotometru SPECORD M40 (*Carl Zeiss Jena*) i zastosowaniu kuwet kwarcowych o grubości 10 mm.

W badaniach zastosowano roztwory modelowe zawierające 30 gKH/m³ oraz 0, 10, 50, 100 i 1.000 gNa/m³ lub 0, 10, 50 i 100 gCa/m³. Przyjęte stężenia kationów odpowiadały wartościom obserwowanym w wodach naturalnych, a pH roztworów wynosiło około 7.

Każdorazowo proces ultrafiltracji poprzedzało około dwugodzinne stabilizowanie pracy układu, po czym prowadzono właściwy proces ultrafiltracji. Przy stałej prędkości przepływu cieczy w kapilarach równej 1 m/s zmieniano wartości ciśnienia transmembranowego. Stosowane w badaniach wartości ciśnienia wynosiły: 0,05 oraz 0,1 i 0,15 MPa. Dla każdej wartości ciśnienia transmembranowego testy prowadzono przez dwie godziny, w trakcie których dwukrotnie dokonywano pomiaru przepływu permeatu i stężenia kwasów humusowych. Na podstawie zmierzonych wartości obliczano strumień objętościowy permeatu (J) i współczynnik retencji kwasów humusowych (R_{KH}).

Tabela 1. Charakterystyka modułu membranowego

Typ modułu	Materiał membranowy	Cut-off*	J ^a m ³ /m ² d	Zakres pracy		
				temp. °C	pH	ΔP MPa
UFTA PS10	polisulfon	10.000	3,36	5÷70	2÷12	0,2÷0,3

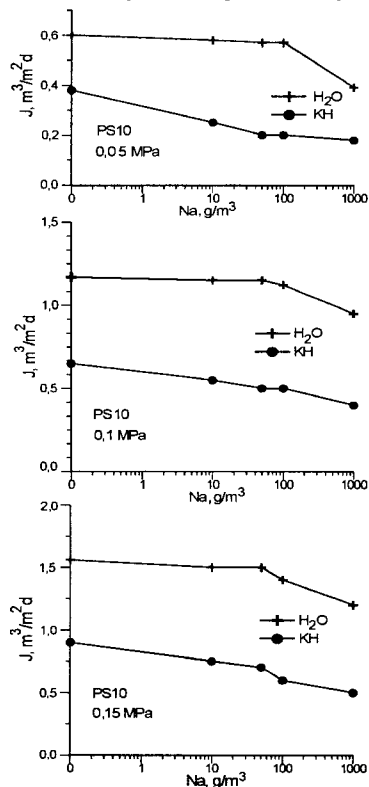
* – dane producenta

a – przy ciśnieniu 0,15 MPa dla wody zdejonizowanej

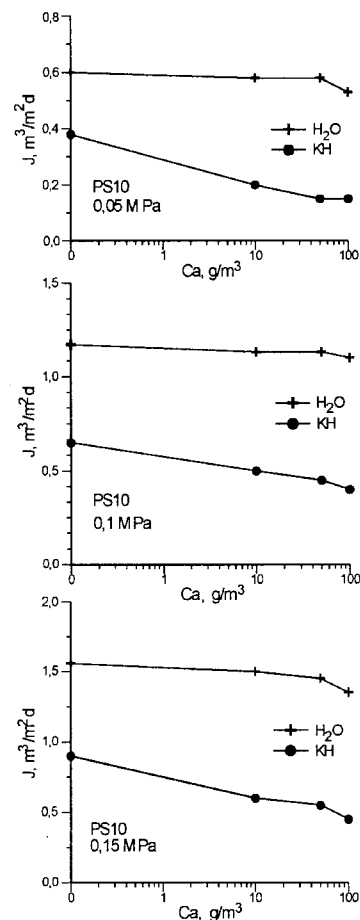
Dyskusja wyników

W badaniach podjęto próbę określenia, w jaki sposób stężenie soli mineralnych oraz wartość ciśnienia transmembranowego mogą wpłynąć na zmianę skuteczności usuwania makrocząsteczek organicznych z roztworów modelowych przy użyciu membran UFTA PS10. Zarówno zmiana stężenia soli mineralnych w roztworze jak i wartości ciśnienia transmembranowego są jednymi z zalecanych metod ograniczania zjawiska blokowania membran. Uwzględniając kwasowy charakter substancji humusowych, w omówieniu wyników ograniczono się tylko do przeanalizowania wpływu stężenia kationów na przebieg procesu ultrafiltracji. Aniony nieorganiczne, będące jonami o takim samym znaku jak makrocząsteczki organiczne, odgrywają prawdopodobnie, w analizowanym zakresie ich stężeń, mniejszy wpływ na przebieg procesu. Zależność strumienia objętościowego permeatu od stężenia jonów sodu i wapnia przedstawiono na rysunkach 3 i 4.

Analizując uzyskane wyniki badań stwierdzono, że jeśli w roztworze zasilającym nie występowały makrocząsteczki organiczne (ultrafiltracji poddawana była woda destylowana z solą), wówczas wpływ obecności soli na strumień permeatu był bardzo nieznaczny, zarówno dla roztworów zawierających jony sodu jak i wapnia. Jedynie w przypadku, gdy w roztworze zasilającym stężenie jonów sodu wynosiło 1.000 gNa/m^3 (wartość skrajna i bardzo rzadko występująca w wodach naturalnych), dla wszystkich analizowanych wartości ciśnienia transmembranowego zaobserwowano około 20% spadek strumienia permeatu. Podobny efekt obserwowano, gdy w roztworze występowały jony wapnia w stężeniu 100 gCa/m^3 . Efekt ten może być wynikiem gromadzenia się przy powierzchni membrany żelowej warstewki polaryzacyjnej. Doniesienia literaturowe wskazują, że rozpuszczone jony m.in. Ca^{2+} ,



Rys. 3. Zależność strumienia objętościowego permeatu od stężenia jonów sodu w rozdzielanym roztworze substancji humusowych ($\text{KH}_6=30 \text{ g/m}^3$)



Rys. 4. Zależność strumienia objętościowego permeatu od stężenia jonów wapnia w rozdzielanym roztworze substancji humusowych ($\text{KH}_6=30 \text{ g/m}^3$)

Mg^{2+} , Fe^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} mogą, gdy przekroczona zostanie granica rozpuszczalności soli, powodować blokowanie membrany [7]. W takich warunkach na powierzchni membrany wytrącają się sole, które drastycznie ograniczają jej przepuszczalność.

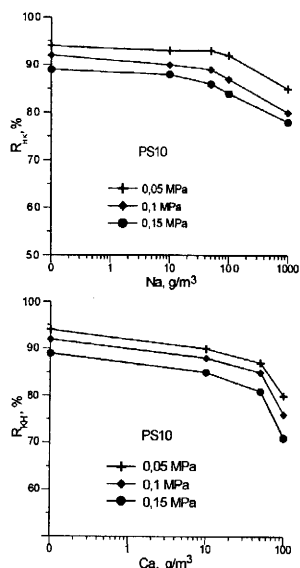
Ultrafiltracja roztworów zawierających substancje humusowe przyczyniała się do około 30+40% spadku przepuszczalności membran, w stosunku do wartości obserwowanej dla wody destylowanej. Makrocząsteczki organiczne penetrując w głąb porów membrany zamykały ich światło i powodowały jej nieodwracalne blokowanie.

Gdy ultrafiltracji poddawane były roztwory zawierające substancje humusowe oraz sole nieorganiczne, wówczas zaobserwowano wyraźny wpływ stężenia soli na wydajność analizowanego procesu. Dla wszystkich rozważanych wartości ciśnienia transmembranowego stwierdzono, że wzrost stężenia kationów nieorganicznych w roztworze powodował spadek przepuszczalności membrany. Spadek ten był nieznacznie większy w przypadku jonów wapnia niż jonów sodu. Powstające kompleksy jonów nieorganicznych z substancjami humusowymi mają mniejszą rozpuszczalność niż wolne makrocząsteczki humusowe i stąd przy powierzchni membrany szybciej wytrąca się warstewka polaryzacyjna. Organiczne i nieorganiczne sole wapnia, jako słabiej rozpuszczalne niż sole sodu, powodowały silniejsze blokowanie powierzchni membrany.

Wyniki uzyskane we wcześniejszych badaniach [9] pozwoliły stwierdzić, że w przypadku ultrafiltracji substancji humusowych przy użyciu membran wykonanych z polisulfonu,

separacja następuje zarówno dzięki mechanizmowi sitowemu jak i oddziaływaniom elektrostatycznym. Częściowo zdysocjowane grupy funkcyjne matrycy polisulfonowej powodowały, że membrana zachowywała się jak bariera obdarzona powierzchniowym ładunkiem elektrostatycznym, co przy uwzględnieniu faktu, że cząsteczki substancji humusowych są koloidami o znaku ujemnym wywoływało efekt odpychania elektrostatycznego.

Obecne w roztworze jony sodu lub wapnia, które nie zostały wbudowane w kompleksy z substancji humusowych, mogły powodować częściową neutralizację ujemnego ładunku membrany polisulfonowej. Rezultatem tego było wyeliminowanie zjawiska odpychania elektrostatycznego pomiędzy membraną a koloidami organicznymi, co ułatwiło odkładanie się na powierzchni membrany warstwy polaryzacyjnej. Kationy wapnia, wiązane przez dwie grupy sulfonowe matrycy polimerowej, mogły w większym stopniu przyczyniać się do neutralizacji ładunku powierzchniowego membrany niż kationy sodu.



Rys. 5. Zależność współczynnika retencji substancji humusowych od stężenia jonów sodu i wapnia w rozdzielanym roztworze ($KH=30 \text{ g/m}^3$)

Potwierdzeniem tej tezy może być analiza uzyskanych wartości współczynników retencji substancji humusowych w obecności kationów sodu i wapnia (rys.5). Występujące w roztworze kationy nieorganiczne wpływały niekorzystnie na stopień zatrzymywania makrocząstek organicznych. Efekt ten był nieznaczny przy stężeniach jonów sodu do 100 gNa/m^3 i wapnia do 50 gCa/m^3 , gdzie współczynniki retencji substancji humusowych malały o około 23% dla jonów sodu i 58% dla jonów wapnia. Wzrost stężenia jonów sodu do 1.000 gNa/m^3 spowodował, że wartość R_{KH} zmalała do około 85% dla $\Delta p=0,05 \text{ MPa}$ (przy $R_{KH}=94\%$, gdy w roztworze nie występowały kationy nieorganiczne). Podobną tendencję

zaobserwowano przy stężeniu jonów wapnia 100 gCa/m^3 (odpowiednio 80,7% i 94,1%). Należy przypuszczać, że w takich warunkach separacja następowała jedynie dzięki mechanizmowi sitowemu i stąd obserwowano spadek efektywności zatrzymywania substancji humusowych przez membrany ultrafiltracyjne o *cut-off* równym 10.000.

Podsumowanie

Moduł kapilarny POROFILT typu UFTA PS10 pozwala na bardzo skuteczne usuwanie substancji humusowych z roztworów wodnych w procesie ultrafiltracji. Obecność soli mineralnych w oczyszczanych roztworach pogarszała efektywność analizowanego procesu. Wzrost stężenia jonów sodu lub wapnia przyczyniał się do zmiany właściwości substancji humusowych i materiału, z którego wykonana była membrana, co powodowało spadek strumienia permeatu oraz zmniejszało współczynnik retencji substancji humusowych.

Badania zrealizowano w ramach działalności statutowej Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej (temat nr 34-146-6).

LITERATURA

1. K.-J. KIM, A.G. FANE: Performance evaluation of surface hydrophilized novel ultrafiltration membranes using aqueous proteins. *Journal Membr. Sci.*, 1995, Vol. 99, pp. 149–162.
2. J.F. FOSTER: Plasma albumin, in: F.W. Putnam [Ed.], *The plasma proteins*, Vol. 1, p. 179. Academic Press, New York 1960.
3. T. PETERS: Serum albumin, in: F.W. Putnam [Ed.], *The plasma proteins*, Vol. 1, p. 33. Academic Press, New York 1975.
4. 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.
5. A. SUKI, A.G. FANE, C.J.D. FELL: Flux decline in protein ultrafiltration. *Journal Membr. Sci.*, 1984, Vol. 21, pp. 269–283.
6. 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.
7. J.-M. LAINE: Optimization of organic removal in ultrafiltration of natural water. M.Sc. Thesis, Univ. Illinois, Urbana 1989.
8. F.A. 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*, 1991, Orlando, Florida, pp. 239–252.
9. J. WIŚNIEWSKI, K. MAJEWSKA-NOWAK, M. KABSCH-KORBUTOWICZ: Ocena przydatności modułów kapilarnych POROFILT do ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków włókienniczych. *Raport Inst. Inż. Ochr. Środow. PWr.*, seria SPR nr 37, Wrocław 1994 (praca nie publikowana).

Treatment of Humic Acids Solutions by Ultrafiltration in the Presence of Mineral Salts

Experiments were run to investigate the efficiency of treating humic acid solutions by ultrafiltration in the presence of NaCl and CaCl₂. For this purpose use was made of POROFILT capillary modules. The presence of inorganic salts had an undesirable influence on the efficiency of the ultrafiltration

process. The increase in inorganic cation concentration reduced the permeability of the membranes. This tendency was more pronounced in the case of calcium ions. The presence of NaCl and CaCl₂ was also responsible for the decrease of humic substance retention by the membrane tested.