

**Michał BODZEK, Dominika ZAWADZKA, Mariola RAJCA,
Krystyna KONIECZNY**

*Politechnika Śląska
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków*

BADANIE „FOULINGU” MEMBRAN PODCZAS OCZYSZCZANIA WODY METODĄ ULTRAFILTRACJI

RESEARCH OF THE MEMBRANE FOULING DURING WATER TREATMENT BY MEANS OF ULTRAFILTRATION

The paper presents the research results of membrane fouling during ultrafiltration water treatment. Natural organic matter (NOM) plays a significant role in the fouling of ultrafiltration membranes. In the experiments, two kinds of raw water were used: simulated water (obtained by dissolving powdered humic acid manufactured by Sigma-Aldrich in tap water at a concentration corresponding to 20 mg/l of total organic carbon (TOC)) and natural water (collected in the Czarna Przemsza River with organic matter content of about 5 mg /l TOC). The aim of this study was to obtain a better understanding of the interactions between the fractional components of NOM and hydrophilic membranes made of cellulose (FM UC030) and polyethersulphone (FM UH030) (cut-off 30 kDa) manufactured by Nadir. The raw water which contained NOM was filtered through a 0,22 µm disc membrane filter producing a dissolved fraction which was then separated into hydrophobic (HPO), transphilic (TPI) and hydrophilic (HPI) fractions using Amberlite XAD-7HP/4 polymer adsorbents manufactured by Rohm&Haas. The fractionation results show that natural water contains small amounts of colloids and suspension substances >0,2 µm (5%) compared to simulated water (67%). In natural water, the hydrophilic fraction predominated (48%) while the hydrophobic fraction predominated (29%) simulated water. Natural water also contained considerable amounts of other fractions while simulated water revealed only negligible amounts of the transphilic and hydrophilic fractions (3% and 1%). The results of filtration of NOM fractions (HPO, HPI, TPI) suggested that the hydrophobic fraction exerts an essential influence upon ultrafiltration membranes fouling. A signification role of particle size on membrane blocking phenomenon has been found

1. Wprowadzenie

Trudności powszechnego zastosowania procesów UF/MF wiążą się z zanieczyszczeniem i blokowaniem membrany (ang. „fouling”) wywołanym rozpuszczoną i koloidalną substancją organiczną obecną w wodzie surowej [1]. Dla prawidłowej eksploatacji, procesy UF/MF wymagają ściśle zdefiniowanych oraz właściwych sposobów kontroli i minimalizowania „foulingu” oraz kosztów eksploatacyjnych, bowiem te dwa czynniki stanowią ciągle ograniczenia we wprowadzaniu filtracji membranowej do praktyki. „Fouling” bezpośrednio warunkuje nie tylko maksymalną wartość strumienia permeatu, czyli wydajność, a w efekcie zainstalowaną powierzchnię membrany, ale również wpływa na warunki jej regeneracji, które decydują o żywotności membrany.

Naturalna substancja organiczna (NOM) występuje zarówno w wodach powierzchniowych jak i podziemnych. Przyjmuje się, że średnie stężenie NOM w wodach wynosi 6 mgC/l [2]. Wykorzystanie membranowych technik separacji w celu usunięcia NOM z wód to jedna z popularniejszych i bardziej efektywnych metod. Zastosowanie znajdują zarówno techniki niskociśnieniowe (MF i UF), jak i wysokociśnieniowe (NF i RO), choć różni je skuteczność, konieczność wstępnego przygotowania wody oraz przeznaczenie wody oczyszczonej [3]. Generalnie, przyjmuje się, że konieczne jest stosowanie membran o granicznej masie molarnej („cut-off”) poniżej 1000 Da, w celu uzyskania wymaganego poziomu retencji NOM. Niskociśnieniowe techniki membranowe wykazują znacznie niższą efektywność usunięcia NOM, co wynika z charakteru stosowanych membran. Jednak zastosowanie wstępnego przygotowania wody surowej, w postaci koagulacji lub adsorpcji na węglu aktywnym znacznie polepsza skuteczność tych technik [1].

Naturalną substancją organiczną (NOM) uważa się za główną przyczynę „foulingu” membran. Pod jej wpływem obniża się wydajność, na skutek powlekania i/lub blokowania porów membrany. Zjawisko to ma złożony charakter, zależny nie tylko od wielkości cząstek NOM, ale również od wzajemnych interakcji pomiędzy substancją organiczną a membraną. Liczne badania poświęcone identyfikacji frakcji NOM, w głównej mierze odpowiedzialnych za „fouling” membran wskazują na znaczącą rolę substancji humusowych, polisacharydów oraz białek [4]. „Fouling” wywołany NOM przybiera różne postacie w zależności od rodzaju membrany. Na przykład, uważa się, że mechanizm „foulingu” membran mikrofiltracyjnych ma charakter zamykania, blokowania porów oraz tworzenia placka filtracyjnego, co przyczynia się do zredukowania wielkości porów oraz zwiększenia stopnia retencji poszczególnych substancji. W przypadku ultrafiltracji, adsorpcja wewnątrz porów powoduje zmniejszenie ich średnicy wewnętrznej oraz w pewnym stopniu zwiększa efektywność usuwania cząstek obecnych w wodzie surowej [5].

Obecnie istnieje wiele technik kontroli „foulingu” wpływających na wydłużenie żywotności membran oraz obniżenie kosztów operacyjnych. Wymienić tu można wszelkie zabiegi fizyczne, takie jak periodyczne wsteczne czyszczenie membran (backwashing), optymalizacja parametrów procesowych filtracji membranowej, a także chemiczne, w tym stosowanie chemicznych środków czyszczących (NaOCl, NaOH, HCl, HNO₃). Skuteczność techniki przemywania wstecznego zależy od natury mechanizmu „foulingu”, ale w przypadku zatykania i adsorpcji wewnątrz porów metoda ta jest nieskuteczna i wymagane jest zastosowanie chemikaliów. Dobór membran wykazujących niższą tendencję „foulingu” również stanowi strategię kontroli tego procesu [1].

Właściwym sposobem kontroli „foulingu” nieodwracalnego jest wstępne oczyszczenie wody surowej przed wprowadzeniem na membranę. Do tego typu działań proponuje się przede wszystkim następujące systemy procesowe: koagulacja – UF/MF, adsorpcja na pylistym węglu aktywnym – UF/MF, filtracja biologiczna – UF/MF, utlenianie

chemiczne (głównie ozonowanie) – UF/MF oraz bioreaktory membranowe (np. do usuwania azotanów) [1,6,7]. Skojarzone lub hybrydowe systemy membranowe są szczególnie przydatne do uzdatniania wód powierzchniowych, które w odróżnieniu od wód podziemnych, charakteryzują się często obecnością dużej ilości zanieczyszczeń.

Celem pracy były badania "foulingu" membran podczas oczyszczania wody za pomocą ultrafiltracji. Badania skupiały się na określeniu wpływu naturalnej substancji organicznej (NOM), zawartej w wodzie, na intensywność „foulingu” w trakcie filtracji membranowej. Identyfikacja frakcji NOM potwierdzić miała rolę wielkości cząstek (charakterystyki fizykochemicznej zanieczyszczeń – koloidy, substancje zawieszinowe i rozpuszczone) oraz ich hydrofilowości/hydrofobowości w blokowaniu/powlekanii dwóch rodzajów membran UF.

2. Część doświadczalna

Zakres badań obejmował:

- frakcjonowanie NOM zawartej w wodzie symulowanej oraz naturalnej na frakcję zawierającą rozpuszczoną substancję organiczną ($<0,22 \mu\text{m}$), a tę ostatnią na frakcje: hydrofobową (HPO), hydrofilową (HPI) oraz transfilową (TPI),
- filtrację membranową poszczególnych strumieni przez membrany ultrafiltracyjne z celulozy oraz z polietersulfonu o tej samej granicznej rozdzielczości.

Wodę symulowaną sporządzono poprzez rozpuszczenie w wodzie wodociągowej sproszkowanego kwasu humusowego firmy Sigma-Aldrich w ilości ok. 20 mg/l. TOC. Wodę naturalną z rzeki Czarna Przemsza, o zawartości TOC w ilości 5 mg/l, pobrano w okolicach zamku w Będzinie.

Substancję organiczną – NOM – zawartą w wodzie surowej poddano frakcjonowaniu. Pierwszą frakcją stanowiła tzw. **frakcja rozpuszczona** ($<0,22 \mu\text{m}$), którą otrzymano w wyniku filtracji wody surowej przez filtr mikrofiltracyjny z polietersulfonu (GPWP09050) firmy Millipore o średnicy porów $0,22 \mu\text{m}$. W celu wyizolowania frakcji **hydrofobowej (HPO)**, **hydrofilowej (HPI)** i **transfilowej (TPI)**, frakcję rozpuszczoną poddano rozdzielaniu na niejonowych, usieciowanych adsorbentach polimerowych Amberlite XAD7HP oraz XAD4 firmy Rohm&Haas. Tabela 1 przedstawia charakterystykę omawianych adsorbentów.

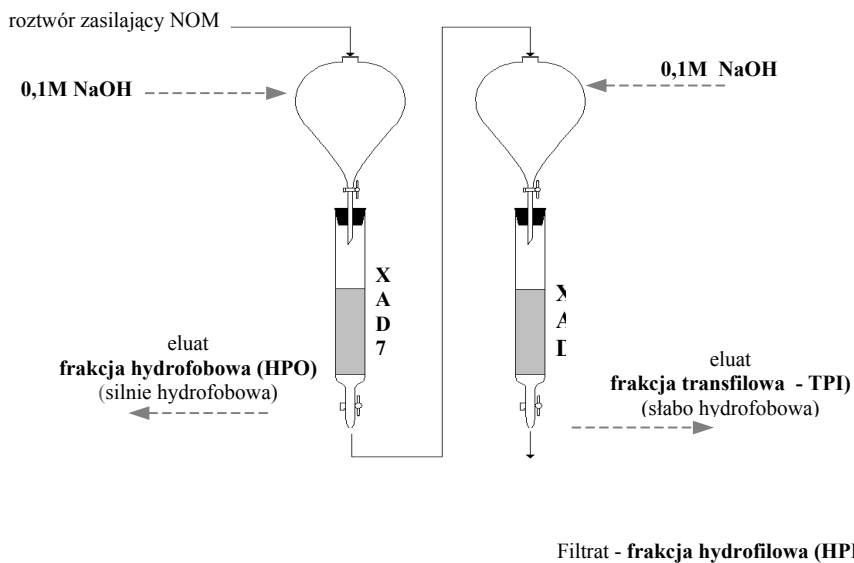
Tab. 1. Charakterystyka adsorbentów polimerowych Amberlite

Tab. 1. Characteristics of polymer adsorbents Amberlite

produkt	Amberlite XAD7HP	Amberlite XAD4
matryca	makroporowaty, łańcuchowy, usieciowany polimer	makroporowaty, usieciowany polimer aromatyczny
postać fizyczna	białe przeźroczyste ziarna	
higroskopijność	61 – 69%	54 – 60%
wielkość efektywna cząstki	0,56 – 0,71mm	0,49 – 0,69mm
porowatość	$\geq 0,50 \text{ml/ml}$	$\geq 0,50 \text{ml/ml}$

Frakcjonowanie z wykorzystaniem adsorbentów Amberlite XAD7HP/4 przeprowadzono w szklanych kolumnach laboratoryjnych o wysokości 30 cm oraz średnicy wewnętrznej 1,7 cm. Przed przystąpieniem do frakcjonowania na, próby wody surowej (frakcji rozpuszczonej $<0,22\mu\text{m}$) zakwaszono do pH ok.2 za pomocą 0,1M HCl i przepuszczano szeregowo, kolejno przez żywice Amberlite XAD7HP, a następnie przez Amberlite XAD4 (rys.1). Frakcjonowanie prowadzono z szybkością ok.2-3OZ/h (gdzie 1OZ(objętość złoża) = $1\text{m}^3\text{cieczy}/1\text{m}^3\text{złoża}$), co odpowiada dolnej granicy natężenia przepływu sugerowanej przez producenta. Frakcja hydrofobowa (HPO) zaadsorbowana została na żywicy XAD7HP, frakcja transfilowa (TPI) na żywicy XAD4, natomiast frakcja hydrofilowa (HPI) nie uległa adsorpcji. Zaadsorbowane frakcje odzyskane zostały w wyniku eluacji za pomocą 0,1M NaOH, co jest równoznaczne z regeneracją kolumny. Wymywany produkt natychmiast zakwaszany był do pH ok.2 0,1M HCl, w celu zminimalizowania zmian w próbce [8,9].

Badania „foulingu” membran obejmowały filtrację poszczególnych frakcji naturalnej substancji organicznej (NOM) przez membranę ultrafiltracyjną z celulozy FM UC030 oraz z polieterosulfonu FM UH030, firmy Nadir. Membrany Nadir charakteryzują się hydrofilowością, przy czym membrany z celulozy określane są, przez producenta, mianem „ekstremalnie hydrofilowych”. Polieterosulfon (PES) cechuje z kolei wysoka odporność chemiczna oraz termiczna. Obie membrany posiadały tę samą graniczną rozdzielczość wynoszącą 30 kDa. Charakterystykę zastosowanych membran przedstawił tabela 2.



Rys. 1. Schemat frakcjonowania NOM na żywicach XAD7HP/4

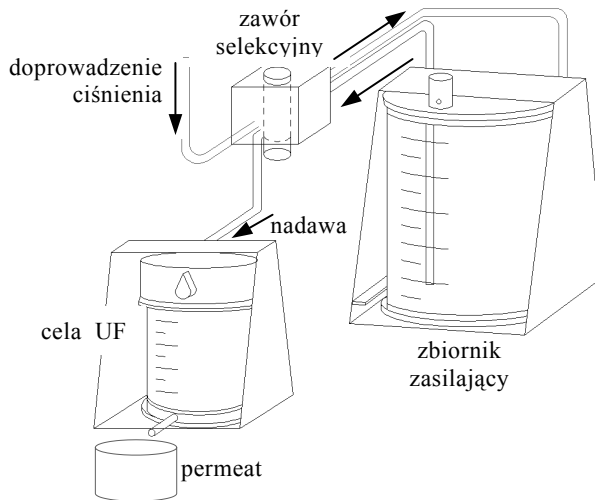
Fig. 1. Scheme of NOM fractionation with XAD7HP/4 resins

Tab. 2. Charakterystyka membran ultrafiltracyjnych Nadir

Tab. 2. Characteristics of ultrafiltration membrane Nadir

produkt	Membrany ultrafiltracyjne Nadir	
nr katalogowy	FM UC030	FM UH030
typ	plaskie arkusze	plaskie arkusze
materiał	celuloza	polieterosulfon
cut-off	30kDa	30kDa
objętościowy strumień permeatu	>300l/m ² ·h (przy 0,3MPa)	>100l/m ² ·h (przy 0,3MPa)
powierzchnia	38,5cm ²	38,5cm ²
zwilżalność	ekstremalnie hydrofilowe	permanently hydrofilowe

Proces filtracji membranowej przeprowadzono przy zastosowaniu zestawu badawczego Millipore CDS – 10 System (rys.2). Nowa membrana poddawana była procesowi wpracowywania, polegającemu na pięciogodzinnej filtracji wody dejonizowanej pod ciśnieniem 0,1MPa. Zabieg ten miał na celu wypłukanie warstwy zabezpieczającej, a także kondycjonowanie membrany. Następnie określano objętościowy strumień permeatu membrany, dla wody dejonizowanej - J_0 . Badania właściwe intensywności „foulingu” realizowane były na wodzie symulowanej oraz wodzie naturalnej.



Rys. 2. Schemat aparatu badawczego – Millipore CDS – 10 System

Fig.2. Scheme of investigation apparatus - Millipore CDS – 10 System

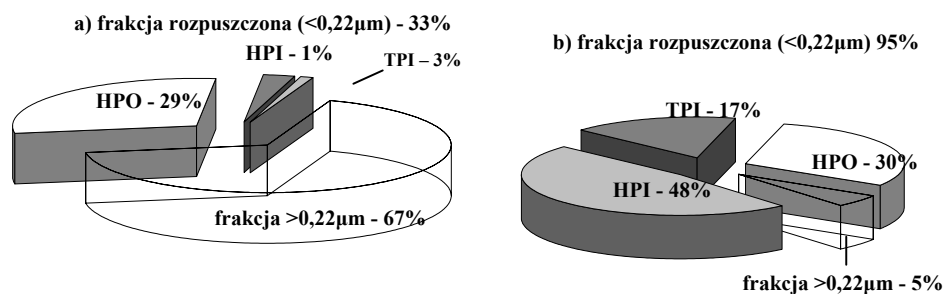
Każda z filtracji właściwych wymagała zastosowania czystej membrany. Testy przeprowadzono przy stałym ciśnieniu transmembranowym 0,1MPa. Podczas jednogodzinnych filtracji oznaczano zależność strumienia permeatu (J_v) od czasu, początkowo, co minutę, a po upływie pięciu minut, co pięć minut. Uzyskane w ten sposób wyniki posłużyły do obliczenia przepuszczalności względnej membrany - $\alpha = J/J_0$, a tym samym do określenia tendencji do foulingu oraz jego intensywności wywołanego daną frakcją NOM. Równoległe prowadzono również badania nad efektywnością membran, oznaczając współczynnik retencji (R), w odniesieniu do TOC, absorbancji UV_{254} , a także mętności.

3. Wyniki i ich omówienie

3.1. Frakcjonowanie substancji organicznej zawartej w wodzie symulowanej i naturalnej

Przeprowadzone procesy frakcjonowania, zarówno za pomocą filtracji przez membranę mikrofiltracyjną ($0,2 \mu\text{m}$) jak i adsorpcji na żywicach Amberlite XAD7HP/4, pozwoliły dokonać izolacji z wody symulowanej i naturalnej następujących frakcji zawierających naturalną substancję organiczną (NOM) (rys.3): rozpuszczonej ($<0,22\mu\text{m}$), hydrofobowej (HPO), transfilowej (TPI) i hydrofilowej (HPI), przy czym trzy ostatnie frakcje zostały wyizolowane z rozpuszczonej frakcji NOM.

Zwraca uwagę znaczna różnica w składzie NOM obu rodzajów wód. Charakterystyczną cechą wody naturalnej jest niewielka zawartość substancji koloidalnych i zawieszinowych $>0,2 \mu\text{m}$ (5%) w porównaniu do wody symulowanej (67%). W wodzie naturalnej przeważa frakcja hydrofilowa (48%), a symulowanej hydrofobowa (29%). W tej pierwszej występują również znaczące ilości pozostałych frakcji, natomiast w wodzie symulowanej zawartości frakcji transfilowej i hydrofilowej są niewielkie (3% i 1%).



Rys. 3. Wyniki frakcjonowania substancji organicznej zawartej w wodzie symulowanej (a) i naturalnej (b)

Fig.3. Results of organics fractionation contained in simulated (a) and natural (b) waters

Charakterystykę fizykochemiczną wód surowych i frakcji rozpuszczonej przedstawia tabela 3. Woda symulowana charakteryzowała się większą zawartością węgla

organicznego, natomiast związki organiczne w wodzie naturalnej cechowała wysoka zawartość substancji aromatycznej, o czym świadczy wartość parametru SUVA (3,8).

Tab. 3. Charakterystyka fizykochemiczna frakcji otrzymanych z NOM podczas filtrację wód przez membranę 0,22 μm

Tab. 3. Physicochemical characteristics of fractions obtained from NOM during filtration of water through membrane 0.22 μm

próbna	TOC	UVA ₂₅₄	SUVA	pH	przewodność	Temp.
	mgCorg./dm ³	1/cm	dm ³ /mg·m	-	mS/cm	°C
woda symulowana	20,9	0,599	2,86	2,01	3,96	22
frakcja rozpuszczona (<0,22 μm)	6,98	0,385	5,51	2,08	3,38	22
woda naturalna	4,40	0,167	3,80	7,89	0,72	22
frakcja rozpuszczona (<0,22 μm)	4,17	0,105	2,52	7,95	0,71	22

Tabela 4 przedstawia charakterystykę fizykochemiczną frakcji hydrofobowej (HPO), frakcji transfilowej (TPI) i frakcji hydrofilowej (HPI) otrzymanych podczas izolacji na żywicach XAD7HP/4. Przed UF frakcje te wymagały korekty składu pod względem TOC, pH, przewodności oraz temperatury, dzięki czemu determinującą rolę stanowi hydrofilowość/hydrofobowość związków. Zbyt niska wartość TOC frakcji hydrofilowej spowodowała konieczność jej połączenia z frakcją transfilową. Zwracają uwagę różnice w poszczególnych parametrach dla frakcji hydrofilowej i hydrofobowej obu rodzajów wód, co wynika z innego obciążenia węglem organicznym wody symulowanej i naturalnej.

Tab. 4. Charakterystyka fizykochemiczna hydrofilowych i hydrofobowych frakcji otrzymanych z rozpuszczonej części NOM

Tab. 4. Physicochemical characteristics of hydrophilic and hydrophobic fractions obtained from dissolved part of NOM

próbna	TOC	UVA ₂₅₄	SUVA	pH	przewodność	temperatura
	mgCorg./dm ³	1/cm	dm ³ /mg·m	-	mS/cm	°C
Woda symulowana						
$\Sigma_{\text{HPO+TPI+HPI}}$	3,64	0,152	4,17	2,11	3,10	22
(HPO)	3,20	0,091	2,84	2,11	3,28	22
(HPI + TPI)	3,53	0,034	0,96	1,97	3,81	22
Woda naturalna						
$(\Sigma_{\text{HPO+TPI+HPI}})$	2,25	0,023	1,02	2,31	3,55	22
(HPO)	2,71	0,034	1,25	2,29	4,11	22
(HPI)	2,27	0,017	0,75	2,11	3,98	22

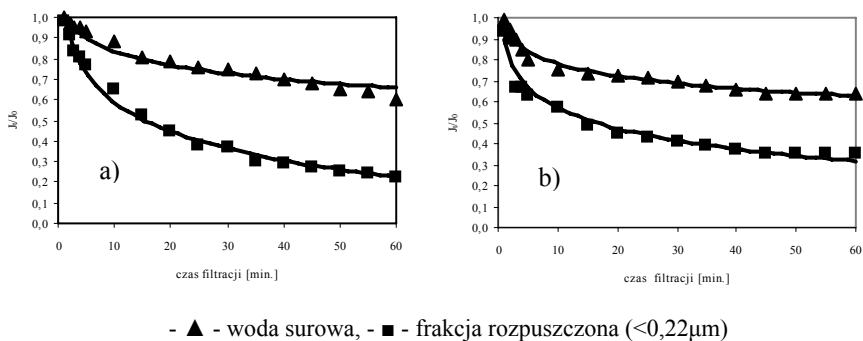
3.2. Badania foulingu membran ultrafiltracyjnych

Celem badań było określenie intensywności „foulingu” podczas oczyszczania wody za pomocą membran UF z celulozy oraz z polieterosulfonu. Filtracji poddano wodę surową symulowaną i naturalną, a następnie frakcję rozpuszczoną ($<0,22\mu\text{m}$) otrzymaną z obu rodzajów wód, frakcję hydrofobową (HPO) oraz frakcję hydrofilową zmieszaną z transfilową (HPI + TPI). Zastosowanie wody modelowej pozwoliło na określenie wpływu naturalnej substancji organicznej, na przebieg procesu filtracji membranowej, przy wyeliminowaniu oddziaływania innych substancji obecnych w wodach naturalnych. Zastosowanie natomiast wody naturalnej z rzeki Czarna Przemsza umożliwiło odniesienie uzyskanych wyników do problemów rzeczywistych, spotykanych podczas uzdatniania wód naturalnych za pomocą filtracji membranowej.

Analiza zjawiska „foulingu” uwzględniła wpływ takich czynników jak: materiał membrany (membrana z celulozy i polieterosulfonu), wielkość cząstek NOM, tzn. wody surowej (zawierającej substancje koloidalne i zawieszinowe) i frakcji rozpuszczonej oraz własności hydrofilowo/hydrofobowe.

3.2.1. Ultrafiltracja wody surowej i frakcji zawierającej substancję rozpuszczoną

Zmiany wydajności membrany z celulozy oraz z polieterosulfonu podczas filtracji symulowanej wody surowej oraz frakcji rozpuszczonej przedstawiono na rys.4, natomiast wyniki współczynników retencji poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń zestawiono w tabeli 5.



Rys. 4. Zmiany przepuszczalności względnej membrany podczas UF symulowanej wody surowej oraz frakcji rozpuszczonej ($<0,22\mu\text{m}$), a) membrana z celulozy, b) membrana z polieterosulfonu

Fig.4. Changes of membrane relative permeability during UF of simulated raw water and dissolved fraction ($<0,22\mu\text{m}$), a) cellulose membrane, b) polyethersulfone membrane

Tab. 5. Współczynniki retencji wskaźników symulowanej wody surowej oraz frakcji rozpuszczonej ($<0,22\mu\text{m}$) podczas UF przez membrany z celulozy oraz z polieterosulfonu

Tab. 5. Retention coefficients of water indices for simulated raw water and dissolved fraction ($<0,22\mu\text{m}$) during UF through membranes from cellulose and polyethersulfone

membrana	nadawa	współczynnik retencji R %		
		R _{Toc}	R _{UVA254}	R _{mgność}
z celulozy	woda surowa	75,1	53,6	99,9
	frakcja ($<0,22\mu\text{m}$)	22,6	31,2	94,7
z polieterosulfonu	woda surowa	82,2	78,0	99,8
	frakcja ($<0,22\mu\text{m}$)	41,8	67,5	89,5

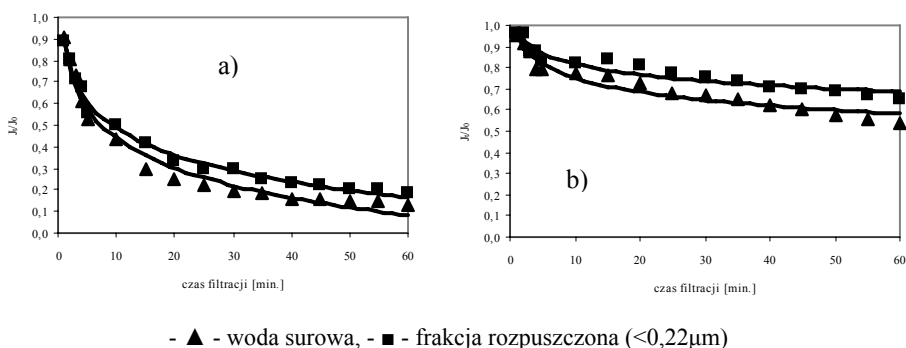
Wyniki przeprowadzonych badań świadczą o znaczącym wpływie wielkości cząstek zawartych w wodzie symulowanej na wydajność membran. Przy zastosowaniu membrany UF zarówno z celulozy jak i z polieterosulfonu zaobserwowano determinującą rolę frakcji rozpuszczonej ($<0,22\mu\text{m}$). Przepuszczalność względna membran spadła o około 70% (77,4% w przypadku membrany z celulozy; 64,3% w przypadku membrany PES), podczas gdy filtracja wody surowej spowodowała niemal dwukrotnie niższy spadek strumienia permeatu (40% w przypadku membrany z celulozy; 35,9% w przypadku membrany z PES). Biorąc pod uwagę, że frakcję rozpuszczoną cechowała trzykrotnie niższa zawartość substancji organicznych w odniesieniu do wody surowej, można sądzić, że spadek wydajności membrany następował głównie wskutek charakteru roztworu zasilającego, a nie stężenia zanieczyszczeń. Woda surowa zawierała cząstki o zróżnicowanej wielkości, w tym cząstki koloidalne i zawieszinowe o średnicy znacznie większej od średnicy porów membrany, natomiast frakcję rozpuszczoną stanowiły cząsteczki o mniejszych rozmiarach. W związku z powyższym w pierwszym przypadku mogła wystąpić sytuacja, w której większe cząstki utworzyły płatek filtracyjny, uniemożliwiając penetrację mniejszych cząsteczek do głąb porów i w konsekwencji blokowanie porów. Podczas filtracji frakcji rozpuszczonej ($<0,22\mu\text{m}$) cząstki o mniejszych średnicach z łatwością mogły ulegać adsorpcji wewnątrz porów membrany doprowadzając do zmniejszenia ich średnicy i zablokowania porów. Tę hipotetyczną sytuację potwierdzają wyniki analizy fizykochemicznej poszczególnych frakcji. Filtrację wody surowej cechuje wyższa efektywność usuwania zanieczyszczeń w stosunku do frakcji rozpuszczonej ($<0,22\mu\text{m}$), na co niewątpliwie ma wpływ wielkość separowanych cząstek (tabela 5).

Analizując wpływ materiału membrany na przebieg procesu filtracji membranowej wody symulowanej, zaobserwowano spadek wydajności membrany na podobnym poziomie w odniesieniu do membrany z celulozy oraz z polieterosulfonu. Obie membrany wykazują charakter hydrofilowy, jednak membrana z celulozy określona została przez producenta jako ekstremalnie hydrofilowa. Końcowy strumień permeatu membrany z celulozy cechowała o wiele wyższa wartość w porównaniu z membraną z polieterosulfonu (np. w wyniku filtracji wody surowej strumień permeatu w 60 minucie filtracji wynosił: $290\text{ l/m}^2\text{h}$ dla membrany z celulozy oraz $106\text{ l/m}^2\text{h}$ dla membrany z polieterosulfonu). Membrana z polieterosulfonu wykazywała natomiast wyższą skuteczność usuwania substancji organicznych. Uważa się, że membrany z polieterosulfonu w większym stopniu zatrzymują substancje o charakterze hydrofobowym (tabela 5), biorąc pod uwagę na ogół hydrofobowy charakter zanieczyszczeń w wodzie surowej.

Zmiany wydajności membrany z celulozy oraz z polieterosulfonu podczas filtracji naturalnej wody surowej oraz frakcji rozpuszczonej przedstawiono na rys. 5, natomiast wyniki stopnia usunięcia zanieczyszczeń zestawiono w tabeli 6.

Przeprowadzone badania nie wykazały znaczącej roli charakteru substancji (wielkości cząstek) w zjawisku blokowania/powlekania membran. Zarówno woda surowa jak i wyizolowana z niej frakcja rozpuszczona ($<0,22\mu\text{m}$) spowodowały spadek przepuszczalności względnej membran w podobnym stopniu. Odpowiednio w przypadku membrany z celulozy o ponad 80% (87% dla wody surowej oraz 81,5% dla frakcji rozpuszczonej) oraz w przypadku membrany PES o około 40% (46% dla wody surowej oraz 35,1% dla frakcji rozpuszczonej). Tak zbliżony, dla obu nadaw, wynik wiąże się ze specyfiką stosowanej wody. Frakcja rozpuszczona ($<0,22\mu\text{m}$) stanowi tu prawie 95% całkowitej zawartości substancji organicznych w wodzie surowej, w związku z powyższym w obu przypadkach mamy do czynienia niemal z tym samym charakterem nadawy. Nie mniej jednak badania dowiodły determinujący wpływ naturalnej substancji organicznej na „fouling” membran.

Dane analityczne sugerują zbliżony skład zarówno naturalnej wody surowej jak i frakcji rozpuszczonej pod względem stężenia substancji organicznych. Woda surowa cechuje się obecnością szerokiego spektrum zanieczyszczeń, co jest charakterystyczne dla wód naturalnych, natomiast frakcja rozpuszczona, w wyniku wstępnej filtracji przez membranę mikrofiltracyjną pozbawiona została koloidów i zawiesin oraz niektórych związków wielkocząsteczkowych. Mimo to obie frakcje wywołały podobny spadek strumienia permeatu. Badania wykazały większą tendencję do „foulingu” w przypadku membrany z celulozy w porównaniu z membraną z polieterosulfonu. Mimo wysokiej początkowej wydajności, końcowy strumień permeatu membrany pierwszej osiągnął wartość zbliżoną dla strumienia permeatu membrany z PES. Drastyczny spadek wydajności membrany z celulozy może się jednak wiązać z niską stabilnością materiału membrany, co zaobserwowano podczas badań.



Rys. 5. Zmiany przepuszczalności względnej membrany podczas UF naturalnej wody surowej oraz frakcji rozpuszczonej ($<0,22\mu\text{m}$) a) membrana z celulozy, b) membrana z polieterosulfonu

Fig.5. Changes of membrane relative permeability during UF of natural raw water and dissolved fraction ($<0,22\mu\text{m}$), a) cellulose membrane, b) polyethersulfone membrane

Tab. 6. Współczynniki retencji wskaźników fizykochemicznych naturalnej wody surowej oraz frakcji rozpuszczonej ($<0,22\mu\text{m}$) dla membran ultrafiltracyjnych z celulozy oraz z polieterosulfonu

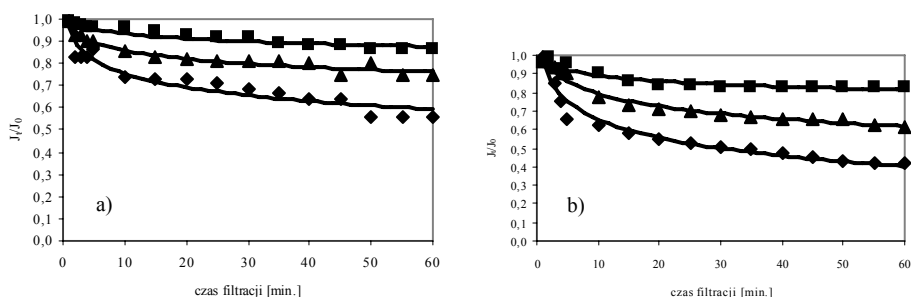
Tab. 6. Retention coefficients of water indices for natural raw water and dissolved fraction ($<0.22\ \mu\text{m}$) for UF membranes from cellulose and polyethersulfone

membrana	nadawa	współczynnik retencji R %		
		R _{TOC}	R _{UVA254}	R _{mętność}
z celulozy	woda surowa	37,7	37,1	96,2
	frakcja ($<0,22\mu\text{m}$)	35,5	1,90	100
z polieterosulfonu	woda surowa	37,9	39,5	96,5
	frakcja ($<0,22\mu\text{m}$)	40,0	5,71	100

3.2.2. Ultrafiltracja frakcji o różnej hydrofilowości/hydrofobowości

Frakcjonowanie NOM na żywicy Amberlite umożliwiło określenie wpływu hydrofilowości/hydrofobowości związków tworzących NOM na przebieg procesu filtracji membranowej. W badaniach zastosowano trzy rodzaje frakcji: frakcję hydrofobową (HPO), frakcję hydrofilową (HPI) oraz frakcję mieszaną ($\Sigma_{\text{HPO} + \text{HPI} + \text{TPI}}$). Przed przystąpieniem do filtracji membranowej, nadawy ujednociono pod względem stężenia TOC, pH, przewodności i temperatury.

Zmiany wydajności membrany z celulozy oraz z polieterosulfonu dla **wody symulowanej** przedstawiono na rys. 6. Badania potwierdziły wpływ hydrofilowości na zjawisko „foulingu” membran. Zarówno w przypadku membrany z celulozy jak i z polieterosulfonu, frakcja hydrofilowa połączona z transfilową wywołała najmniejszy spadek wydajności membran (13,6% w przypadku membrany z celulozy; 17,1% w przypadku membrany PES), zaś całkowitą stabilizację strumienia permeatu odnotowano już po trzydziestu minutach filtracji. Największy spadek strumienia permeatu zaobserwowano natomiast podczas filtracji frakcji mieszanej ($\Sigma_{\text{HPO} + \text{HPI} + \text{TPI}}$) (44% w przypadku membrany z celulozy; 58,5% w przypadku membrany PES). Zaobserwowano podobny stopień spadku wydajności obu membran, przy czym membrana z polieterosulfonu wykazała nieznacznie niższe wartości przepuszczalności względnej. Końcowy strumień permeatu membrany z celulozy cechowała, w każdym przypadku, trzykrotnie wyższa wartość w porównaniu z membraną z polieterosulfonu.



Rys. 6. Zmiany przepuszczalności względnej membrany podczas filtracji frakcji hydrofobowej (HPO), hydrofilowej połączonej z frakcją transfilową (HPI + TPI), oraz frakcji mieszanej ($\Sigma_{HPO + HPI + TPI}$) a) membrana z celulozy, b) membrana z polieterosulfonu

Fig.6. Changes of membrane relative permeability during filtration of hydrophilic (HPO), hydrophobic combined with transphilic (HPI + TPI) and mixed fractions, a) cellulose membrane, b) polyethersulfone membrane

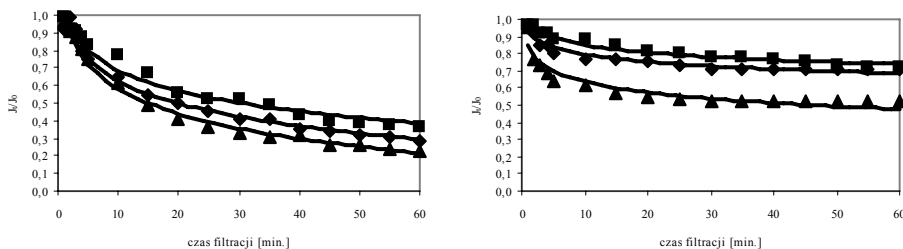
W tabeli 7 zestawiono współczynniki retencji zanieczyszczeń dla frakcji otrzymanych z wody symulowanej. We wszystkich przypadkach odnotowano całkowite usunięcie mętności oraz niską retencję substancji organicznych oznaczonych jako TOC, co jest charakterystyczne dla membran UF. Mimo, że „cut-off” obu membran wynosi 30 kDa to w przypadku membrany z polieterosulfonu zaobserwowano wysoką retencję substancji oznaczonych jako UVA₂₅₄. Ma to związek ze specyfiką tego oznaczenia. Absorbancja UV przy długości fali 254 nm jest szczególnie wrażliwa na aromatyczne składniki i uważa się ją za indykatora substancji humusowych, a przede wszystkim kwasów humusowych i fulwowych [5]. W związku z powyższym, można wnioskować, że membrana z polieterosulfonu charakteryzuje się wysoką retencją związków o charakterze hydrofobowym.

Tab. 7. Współczynniki retencji wskaźników fizykochemicznych otrzymanych dla frakcji hydrofobowej (HPO), hydrofilowej połączonej z frakcją transfilową (HPI + TPI), oraz frakcji mieszanej ($\Sigma_{HPO + HPI + TPI}$) dla membran ultrafiltracyjnych z celulozy oraz z polieterosulfonu

Tab. 7. Retention coefficients of water indices obtained for hydrophilic (HPO), hydrophobic combined with transphilic fractions (HPI + TPI) and mixed fraction for UF membranes from cellulose and polyethersulfone

membrana	nadawa	współczynnik retencji R %		
		R _{DOC}	R _{UVA254}	R _{mętność}
z celulozy	HPO	17,5	25,3	100
	HPI + TPI	28,6	26,5	100
	$\Sigma_{HPO + HPI + TPI}$	12,1	24,3	100
z polieterosulfonu	HPO	27,5	77,2	100
	HPI + TPI	34,0	35,3	100
	$\Sigma_{HPO + HPI + TPI}$	22,5	62,5	100

Zmiany wydajności membrany z celulozy oraz z polieterosulfonu dla **wody naturalnej** przedstawiono odpowiednio na rys. 8, natomiast wyniki współczynników retencji poszczególnych rodzajów zanieczyszczeń zestawiono w tabeli 8.



Rys. 8. Zmiany przepuszczalności względnej membrany podczas filtracji frakcji hydrofobowej (HPO), hydrofilowej połączonej z frakcją transfilową (HPI + TPI), oraz frakcji mieszanej (Σ HPO + HPI + TPI), a) membrana z celulozy, b) membrana z polieterosulfonu

Fig. 8. Changes of relative permeability during filtration of hydrophilic (HPO), hydrophobic combined with transphilic fractions (HPI + TPI) and mixed fraction, a) cellulose membrane, b) polyethersulfone membrane

Badania wykazały wpływ hydrofilowości/hydrofobowości związków tworzących NOM na zjawisko „foulingu” membran. Zarówno w przypadku membrany z celulozy jak i z polieterosulfonu, frakcja hydrofobowa spowodowała największy spadek strumienia permeatu (77,2% w przypadku membrany z celulozy; 48,2% w przypadku membrany PES). Najmniejszy spadek przepuszczalności względnej membrany zaobserwowano natomiast podczas filtracji frakcji hydrofilowej (63,1% w przypadku membrany z celulozy; 28% w przypadku membrany z PES). Zgodnie z oczekiwaniem na przebieg filtracji frakcji mieszanej (Σ HPO + HPI + TPI) miały wpływ wszystkie frakcje: hydrofilowa, hydrofobowa i transfilowa. W wyniku filtracji frakcji (Σ HPO + HPI + TPI) nastąpił 71,4% spadek wydajności membrany z celulozy oraz 29,2% spadek wydajności membrany z polieterosulfonu.

W odniesieniu do materiału membrany, zaobserwowano znaczący spadek strumienia permeatu membrany z celulozy. Mimo to końcowy strumień permeatu wykazywał prawie dwukrotnie wyższą wartość w porównaniu z membraną z polieterosulfonu.

Podobnie jak dla wody symulowanej odnotowano całkowite usunięcie mętności oraz niską retencję substancji organicznych oznaczonych jako TOC i UVA₂₅₄, co jest charakterystyczne dla membran ultrafiltracyjnych. Zaobserwowano wyższą skuteczność usunięcia substancji organicznych przez membranę z polieterosulfonu mimo, że „cut-off” membran wynosiło 30 kDa. Membrana z PES wykazuje też wyższą retencję związków o charakterze hydrofobowym, co szczegółowo omówiono w części poświęconej wodzie symulowanej.

Tab. 8. Współczynniki retencji wskaźników fizykochemicznych otrzymanych dla frakcji hydrofobowej (HPO), hydrofilowej (HPI), oraz frakcji mieszanej (Σ HPO + HPI + TPI) dla membran ultrafiltracyjnych z celulozy oraz z polietersulfonu

Tab. 8. Retention coefficients of water indices obtained for hydrophilic (HPO), hydrophobic combined with transphilic fractions (HPI + TPI) and mixed fraction for UF membranes from cellulose and polyethersulfone

membrana	nadawa	współczynnik retencji R %		
		R _{Doc}	R _{UVA254}	R _{mętność}
z celulozy	HPO	18,1	11,1	100
	HPI	5,29	11,8	100
	Σ HPO +HPI +TPI	4,89	10,7	100
z polietersulfonu	HPO	23,3	35,7	100
	HPI	12,8	17,7	100
	Σ HPO +HPI +TPI	25,8	30,4	100

4. Wnioski

Podczas filtracji membranowej następuje spadek wydajności membrany, będący konsekwencją odkładania się substancji, obecnych w wodzie, na powierzchni i/lub w porach membrany.

Zjawisko „foulingu” ma charakter złożony, a jego intensywność zależy od własności membrany, charakteru nadawy, ich wzajemnych interakcji oraz wielu innych czynników.

W przypadku MF i UF wody głównym czynnikiem odpowiedzialnym za „fouling” membran jest naturalna substancja organiczna (NOM – natural organic matter).

Badania wykazały znaczącą rolę cząstek o wielkości mniejszej lub zbliżonej do średnicy porów membrany w zjawisku jej blokowania. Penetracja mniejszych cząstek w głąb porów membrany oraz w konsekwencji blokowanie porów stanowi bardziej niebezpieczny w skutkach mechanizm „foulingu” w stosunku do tworzenia placka filtracyjnego na powierzchni membrany. Placek filtracyjny, formowany przez większe cząstki obecne na nadawie, może stanowić barierę dla cząstek o mniejszych średnicach, wpływając korzystnie na efektywność procesu.

Istotny wpływ na „fouling” membran wywiera frakcja hydrofobowa NOM. W wyniku filtracji frakcji hydrofobowej zaobserwowano największy spadek strumienia permeatu, podczas gdy frakcja hydrofilowa spowodowała nieznaczne obniżenie wydajności membran.

Membrany z polietersulfonu charakteryzują się wysoką efektywnością pod względem usunięcia cząstek o charakterze hydrofobowym, o czym świadczą między innymi wyniki analizy UVA₂₅₄. Absorbancję UV przy długości fali 254 nm uważa się za indikatora substancji humusowych, a przede wszystkich kwasów humusowych i fulwowych, czyli związków o charakterze silnie hydrofobowym. Wysokie współczynniki retencji substancji organicznych oznaczonych właśnie jako UVA₂₅₄ odnotowane w przypadku membrany z polietersulfonu, świadczą o wyraźnej tendencji do zatrzymywania cząstek hydrofobowych.

Bibliografia

- [1] Bodzek, M., Konieczny K., Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody, Bydgoszcz: Oficyna Wydawnicza Projprzem-Eko, 2005.
- [2] Kabsch-Korbutowicz, M. Application of ultrafiltration integrated with coagulation for improved NOM removal, *Desalination*, 2005, 174 13 – 22
- [3] Thorsen, T. Membrane filtration of humic substances – state of the art, *Water Science Technology*, 1999, 9 105 – 112
- [4] Zularisam, A.W., Ismail, A.F. and Salim, R. Behaviors of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment – a review, *Desalination*, 2006, 194 211 – 231
- [5] Laine, J., Campos, C., Baudin, I. and Janex, M. Understanding membrane fouling: A review of over a decade of research, *Proceedings of “Membranes in Drinking and Industrial Water Production MDIW 2002”*, Mulheim an der Ruhr, Germany, 2002, B.37a 351 – 361
- [6] Bodzek, M. and Konieczny, K. Ultrafiltracja wspomagana koagulacją jako nowa metoda uzdatniania wody do picia – przegląd piśmiennictwa, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 2005, 12(S3) 335-354
- [7] Bodzek M., Konieczny K., Rajca M., Procesy hybrydowe w usuwaniu zanieczyszczeń z wód naturalnych, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk*, 2005, 32 143-153
- [8] Aiken, G. R., McKnight, D. M., Thorn, K. A. and Thurman, E. M. Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins, *Organic Geochemistry*, 1992, 4 567 – 573
- [9] Thurman, E. M. and Malcolm, R. L. Preparative isolation of aquatic humic substances, *Environmental Science & Technology*, 1981, 4 463 – 466
- [10] Carroll, T., King, S., Gray, S. R., Bolto, B. A. and Booker, N. A. The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment, *Water Research*, 2000, 11 2861 – 2868

