

Aleksandra PŁATKOWSKA, Michał BODZEK

*Inżynierii Wody i Ścieków
Politechnika Śląska
w Gliwicach*

BADANIE WPŁYWU RODZAJU SUBSTANCJI ORGANICZNEJ I SIŁY JONOWEJ NA FOULING MEMBRANY ULTRAFILTRACYJNEJ

INFLUENCE OF ORGANIC SUBSTANCES AND IONIC STRENGTH ON FOULING OF THE ULTRAFILTRATION MEMBRANE

Low-pressure membrane processes have recently become widely used in wastewater and water treatment. During ultrafiltration the decrease of capacity of membrane is observed (so called fouling). Natural organic matter (NOM) is mainly responsible for the occurrence of this phenomena. The aim of the study was to investigate the influence of composition of NOM and ionic strength on fouling. The retention rate of organic impurities during ultrafiltration with the use of polyethersulfone membrane was also determined. Unified Membrane Fouling Index (UMFI) was applied to determine fouling intensity. Specific Ultraviolet Absorbance (SUVA) was used to determine composition of NOM. The research displayed the strong impact of ionic strength on fouling and retention rate of organic impurities. Humic substance were the main foulant for water characterized with low ionic strength.

1. Wprowadzenie

Wody powierzchniowe, poza związkami mineralnymi oraz antropogenicznymi substancjami organicznymi, zawierają naturalne substancje organiczne (NOM). Ze względu na swoje właściwości NOM powinno się usuwać z wody przeznaczonej do picia. Naturalne substancje organiczne przyczyniają się do wzrostu mikroorganizmów w systemach dystrybucji wody, zwiększają optymalną dawkę dezynfekantów i koagulantów. Poza tym cząsteczki NOM mogą tworzyć kompleksy z metalami ciężkimi oraz mikrozanieczyszczeniami (wzrost rozpuszczalności i dostępności w procesach trawienia u ludzi) [3,5].

Jednym z procesów, służących do usuwania NOM, jest ultrafiltracja. Głównym problemem eksploatacyjnym niskociśnieniowych procesów membranowych, takich jak ultrafiltracja, jest redukcja strumienia permeatu (wody oczyszczonej). Obniżanie wydajności membrany związane jest z odkładaniem się substancji organicznej i mineralnej na

powierzchni oraz wewnątrz porów membrany i nazywane jest foulingiem. Intensywność procesu foulingu zależna jest od składu oczyszczanej wody (nadawy) oraz rodzaju zastosowanej membrany [1].

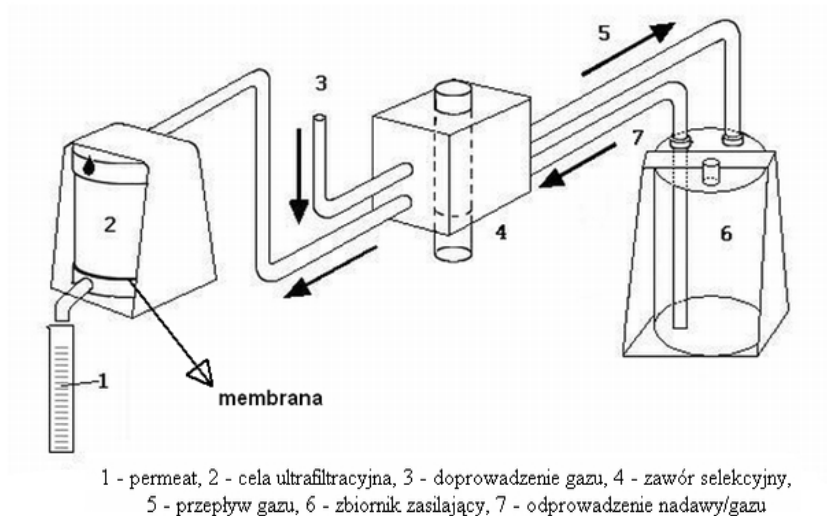
Najczęściej analizowanym wskaźnikiem, charakteryzującym pod względem jakościowym, zawarte w wodzie substancje organiczne jest specyficzna absorbancja w nadfiolecie - $SUVA_{254}$, definiowana jako stosunek absorbancji w nadfiolecie (UVA_{254}) do stężenia rozpuszczonego węgla organicznego (DOC). Wody, zawierające znaczne ilości hydrofobowych oraz aromatycznych i wielkocząsteczkowych związków organicznych, wykazują wartość $SUVA_{254} \geq 4 \text{ m}^2/\text{gC}$. Natomiast wody, zawierające głównie substancje niehumusowe, hydrofilowe oraz o małych masach cząsteczkowych, wykazują $SUVA_{254} \leq 2 \text{ m}^2/\text{gC}$. Wartości $SUVA_{254}$ w zakresie 2-4 m^2/gC wskazują, że w wodzie występuje mieszanina hydrofilowych i hydrofobowych substancji humusowych i innych, zarówno o małych jak i dużych masach cząsteczkowych [6]. Poza rodzajem substancji organicznej, na intensywność procesu foulingu, wpływa siła jonowa, a w szczególności obecność jonów dwu- i trójwartościowych [2].

Celem badań było określenie wpływu rodzaju foulanta, przy różnych wartościach siły jonowej, na intensywność zjawiska foulingu oraz stopnia usunięcia zanieczyszczeń organicznych.

2. Metodyka badań

Badania prowadzono w układzie do ultrafiltracji firmy Millipore - CDS10. Układ ten przystosowany jest do pracy z membranami płaskimi. Nadawa podawana jest prostopadłe do powierzchni membrany. Schemat układu pomiarowego przedstawia rysunek 1. Procesy UF prowadzono pod stałym ciśnieniem, wynoszącym 0,1 MPa, w temperaturze 20°C. Każda z filtracji wymagała zastosowania nowej membrany, która początkowo była umieszczana w wodzie dejonizowanej w celu usunięcia warstwy zabezpieczającej, a następnie poddawana procesowi wpracowywania (kondycjonowaniu), polegającemu na dwugodzinnej filtracji pod ciśnieniem 0,1 MPa lub do ustabilizowania się strumienia wody dejonizowanej.

W badaniach wykorzystano membrany z polieterosulfonu (PES) o granicznej masie molowej, wynoszącej 10 kDa. Średnia wydajność dla wody destylowanej wynosiła 189,9 $\text{l/h} \cdot \text{m}^2$. Kąt zwilżania membrany wodą destylowaną wynosił 74°. Przeprowadzono 9 filtracji wód modelowych o składzie przedstawionym w tabeli 1.



Rys. 1. Schemat układu do prowadzenia ultrafiltracji

Fig. 1. Diagram of ultrafiltration system

Tab. 1. Skład wód modelowych (x_w - ułamek masowy)

Tab. 1. Composition of model water (x_w – mass fraction)

| Nr filtracji | Zawartość związków organicznych | [Ca ²⁺], mg/l |
|--------------|--|---------------------------|
| 1 | $x_{w,H}=0,1$ (H - sól sodowa kwasów humusowych 2-500 kDa) | 0 |
| 2 | $x_{w,D}=0,9$ (D - mieszanina dekstranów 3-110 kDa) | 100 |
| 3 | SUVA _{sr} =1,3 m ² /gC | 200 |
| 4 | | 0 |
| 5 | $x_{w,H}=x_{w,D}=0,5$ | 100 |
| 6 | SUVA _{sr} =4,2 m ² /gC | 200 |
| 7 | | 0 |
| 8 | $x_{w,H}=0,9$ | 100 |
| 9 | $x_{w,D}=0,1$ | 200 |
| | SUVA _{sr} =6,7 m ² /gC | |

Intensywność foulingu określono za pomocą jednostkowego indeksu foulingu UMF_I (Unified Membrane Fouling Index), zdefiniowanego równaniem [4]:

$$\frac{1}{J'_s} = 1 + \text{UMFI} \cdot V_s \quad (1)$$

gdzie:

J'_s – znormalizowany specyficzny strumień membrany [-],

V_s – jednostkowa wydajność permeatu [dm^3/m^2],

UMFI – jednostkowy indeks foulingu [m^2/dm^3].

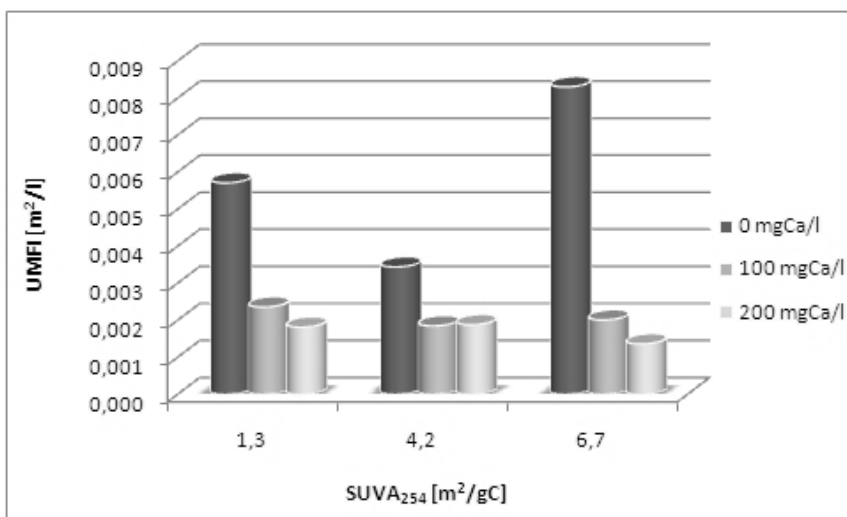
Ponadto dla każdej wody surowej i permeatu wykonano oznaczenia rozpuszczonego i całkowitego węgla organicznego oraz absorbancji przy długości fali 254 nm.

Po każdej filtracji membranę czyszczono mechanicznie, a następnie stosowano płukanie wsteczne i sprawdzano ponownie wydajność dla wody dejonizowanej. Celem tych badań było stwierdzenie odwracalności zjawiska foulingu.

3. Wyniki i ich omówienie

3.1. Fouling membran

Wpływ rodzaju foulanta na intensywność zjawiska foulingu, a tym samym wartość UMFI, przy różnej zawartości jonów wapnia przedstawiono na rysunku 2.

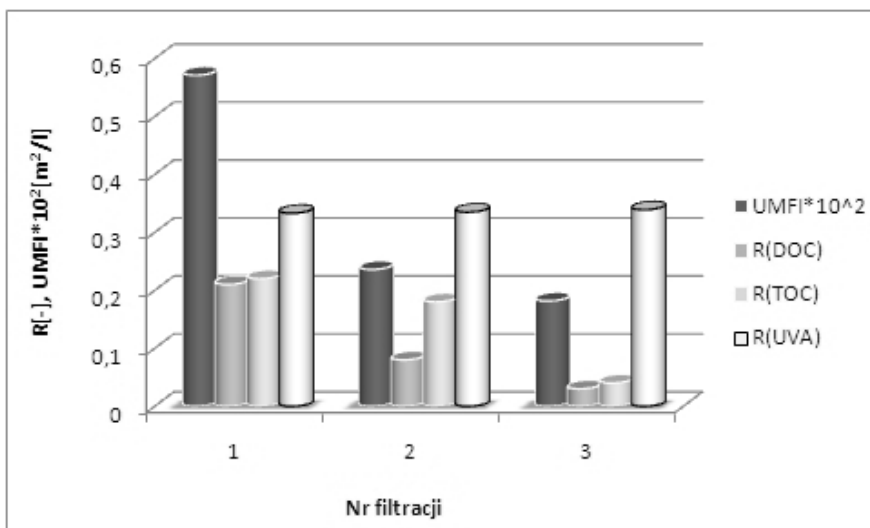


Rys.2. Wpływ rodzaju substancji organicznej i stężenia jonów wapnia na fouling

Fig. 2. Influence of organic matter and calcium ion concentration on fouling

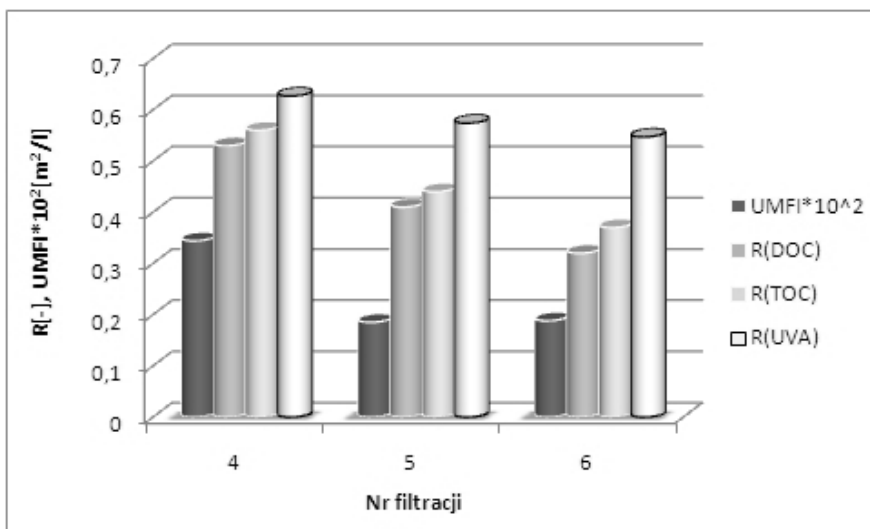
W przypadku kiedy nadawa nie zawierała jonów wapnia zaobserwowano, że największy fouling powodują substancje humusowe, następnie polisacharydy, a najmniejszy mieszanina substancji humusowych z polisacharydami. Natomiast w obecności jonów wapnia intensywność foulingu malała nieznacznie ze wzrostem wartości wskaźnika SUVA. Niezależnie od składu substancji organicznej intensywność foulingu, a więc wartość indeksu UMFI, malała ze wzrostem siły jonowej. Jony wapnia mogą tworzyć z substancjami humusowymi aglomeraty, a tym samym osad powstający na membranie ma luźniejszą strukturę i powoduje mniejsze opory przepływu w porównaniu do osadu, tworzącego się bez udziału jonów wapnia.

Na rysunkach 3-5 przedstawiono zależność indeksu UMFI od stopnia usunięcia poszczególnych zanieczyszczeń organicznych (DOC, TOC, UVA).



Rys.3. Wpływ współczynników retencji substancji organicznych na UMFI dla wód o $SUVA_{sr}=1,3 \text{ m}^2/\text{gC}$

Fig. 3. Influence of retention coefficients of organic matter on UMFI for water with $SUVA_m=1,3 \text{ m}^2/\text{gC}$

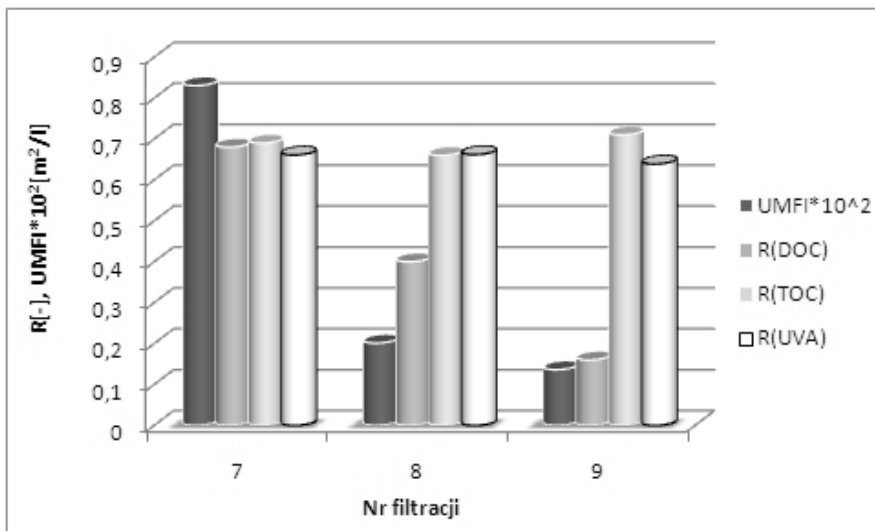


Rys.4. Wpływ współczynników retencji substancji organicznych na UMFI dla wód o $SUVA_{sr}=4,2 \text{ m}^2/\text{gC}$

Fig. 4. Influence of retention coefficients of organic matter on UMFI for water with $SUVA_m=4,2 \text{ m}^2/\text{gC}$

Dla wód zawierających głównie polisacharydy, bez względu na zawartość jonów wapnia, zaobserwowano zmniejszenie intensywności foulingu ze zmniejszeniem współczynnika retencji ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego. Nie stwierdzono natomiast wpływu współczynnika retencji substancji zdolnych do absorpcji UVA_{254} (R_{UVA}) na fouling. Podobne zależności zaobserwowano dla wód zawierających równe ułamki masowe polisacharydów i substancji humusowych, z tym że dodatkowo zaobserwowano również zmniejszenie intensywności foulingu ze spadkiem R_{UVA} (rys.4).

W przypadku, kiedy substancje humusowe stanowiły główny składnik substancji organicznej, decydujący wpływ na intensywność foulingu ma stopień usunięcia rozpuszczonego węgla organicznego (rys.5).



Rys.5. Wpływ współczynników retencji substancji organicznych na UMFI dla wód o $SUVA_m=6,7 \text{ m}^2/\text{gC}$

Fig. 5. Influence of retention coefficients of organic matter on UMFI for water with $SUVA_m=6,7 \text{ m}^2/\text{gC}$

W celu określenia charakteru (odwracalności) zjawiska foulingu przeprowadzono płukanie wsteczne a następnie sprawdzono strumień dla wody destylowanej. W tabeli 2 przedstawiono stopień w jakim odzyskano strumień dla wody dejonizowanej po płukaniu wstecznym membrany dla przeprowadzonych ultrafiltracji.

Tab. 2. Odzysk strumienia dla wody destylowanej po płukaniu wstecznym membrany

Tab. 2. Deionized water flux recovery after membrane back-washing

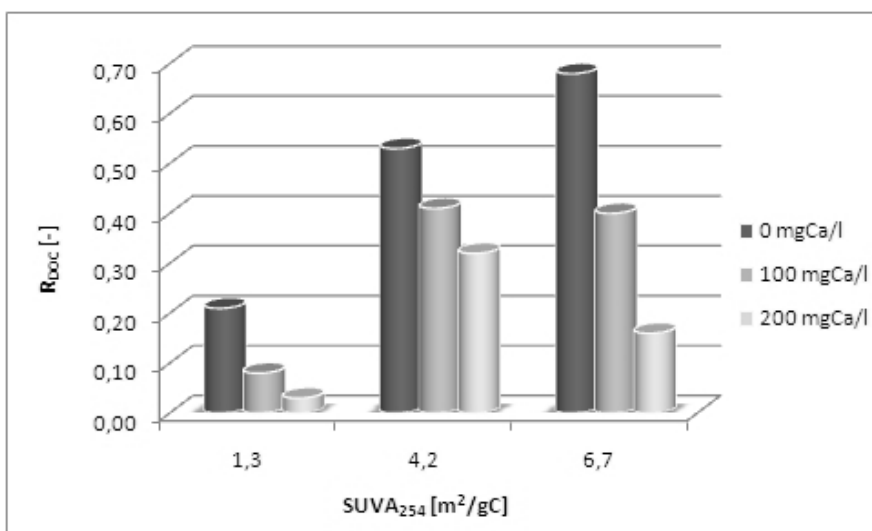
| Nr filtracji | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Odzysk strumienia [%] | 53,2 | 47,9 | 81,2 | 43,1 | 83,6 | 63,2 | 28,7 | 59,9 | 69,8 |

Dla wód, niezawierających jonów wapnia zaobserwowano zmniejszenie odwracalności zjawiska foulingu ze wzrostem wskaźnika SUVA. Prawdopodobnie substancje humusowe silniej adsorbowały się na powierzchni membrany oraz w jej porach aniżeli polisacharydy. W warunkach wysokiej siły jonowej (200 mgCa/l) zaobserwowano podobne zależności, co z kolei może być związane ze zmniejszaniem pozornej masy cząsteczkowej substancji humusowych w w/w warunkach i adsorbowaniu się cząsteczek wewnątrz porów membrany.

Dla analizowanych wód zaobserwowano zależność odwracalności foulingu od stężenia jonów wapnia. Wody zawierające jony wapnia powodowały bardziej odwracalny fouling niż wody bez jonów wapnia. Wysoka siła jonowa zwiększała napięcie powierzchniowe membrany oraz powodowała tworzenie się aglomeratów substancji organicznej w nadawie (efekt solny). W związku z czym fouling następował głównie w wyniku tworzenia się placka filtracyjnego, który łatwo można było usunąć z membrany.

3.2. Analiza usunięcia zanieczyszczeń organicznych

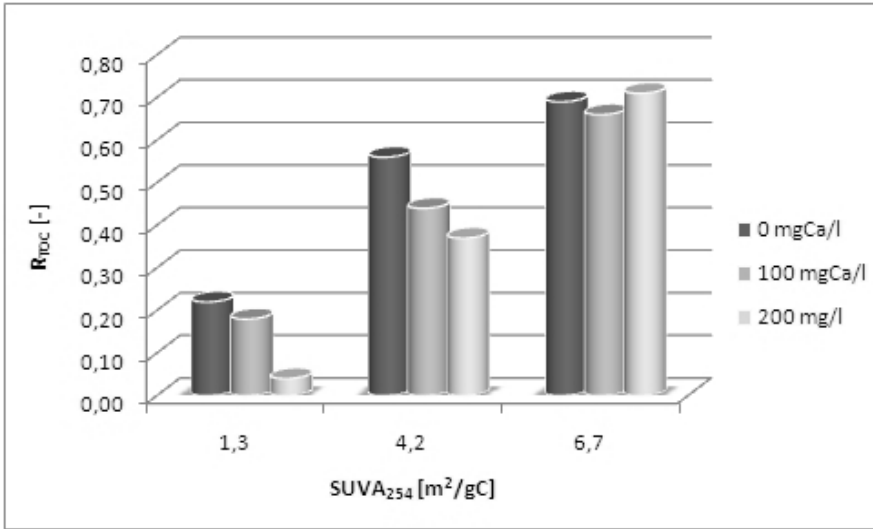
Analizę usunięcia zanieczyszczeń organicznych przedstawiono w oparciu o współczynniki retencji ogólnego węgla organicznego (R_{TOC}), rozpuszczonego węgla organicznego (R_{DOC}) oraz substancji zdolnych do absorpcji promieniowania UV przy długości fali 254nm (R_{UVA}). Na rysunkach 6-8 przedstawiono zależność współczynników retencji od zawartości jonów wapnia i wskaźnika SUVA dla przeprowadzonych filtracji. Dla wód o $x_{w,H}=0,1$ odnotowano niewielkie wartości poszczególnych współczynników retencji substancji organicznych. W związku z powyższym można stwierdzić, że membrana z polieterosulfonu efektywniej usuwa substancje humusowe aniżeli polisacharydy.



Rys. 6. Wpływ SUVA i zawartości jonów wapnia na R_{DOC}

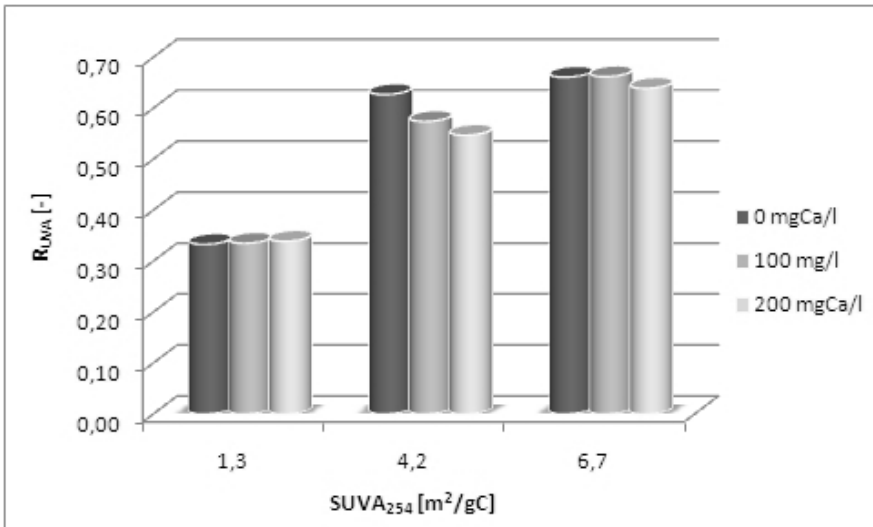
Fig. 6. Influence of SUVA and calcium ion concentration on R_{DOC}

W przypadku kiedy w wodzie nie występują jony wapnia, obserwuje się wzrost usunięcia rozpuszczonego węgla organicznego, ogólnego węgla organicznego oraz substancji zdolnych do absorpcji UV₂₅₄ ze wzrostem wskaźnika SUVA. Analogiczne zależności występują w obecności jonów wapnia w odniesieniu do wskaźników R_{TOC} i R_{UVA} .



Rys. 7. Wpływ SUVA i zawartości jonów wapnia na R_{TOC}

Fig. 7. Influence of SUVA and calcium ion concentration on R_{TOC}



Rys. 8. Wpływ SUVA i zawartości jonów wapnia na R_{UVA}

Fig. 8. Influence of SUVA and calcium ion concentration on R_{UVA}

W większości przypadków stwierdzono zmniejszenie współczynników retencji (R_{TOC} , R_{DOC} , R_{UVA}) ze wzrostem zawartości jonów wapnia. Jedynie dla wód zawierających głównie polisacharydy nie stwierdzono wpływu jonów wapnia na współczynnik R_{UVA} (rys.6-8).

4. Wnioski

1. Substancje humusowe są główną przyczyną foulingu membran PES. Jednakże w obecności jonów wapnia większą rolę odgrywają polisacharydy.
2. Im większe usunięcie substancji organicznej, tym intensywność foulingu jest większa. Podczas usuwania substancji humusowych największą rolę odgrywają substancje rozpuszczone.
3. Im wyższa wartość wskaźnika SUVA tym fouling przybiera bardziej nieodwracalny charakter.
4. Membrana z polieterosulfonu efektywniej usuwana substancje humusowe aniżeli polisacharydy, przy czym ze wzrostem zawartości jonów wapnia maleje stopień usunięcia zanieczyszczeń organicznych. Maleje również intensywność foulingu oraz rośnie jego odwracalność.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2009–2011 jako projekt badawczy nr N N523 421637 pt. „Badanie foulingu membran podczas ultrafiltracji wód naturalnych”.

Bibliografia

- [1] Bodzek M., Konieczny K., Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody, Oficyna Wydawnicza Projprzem-Eko, Bydgoszcz, 2005
- [2] Bodzek M., Płatkowska A., Fouling membran półprzepuszczalnych podczas oczyszczania wody metodą ultra- i mikrofiltracji – przegląd piśmiennictwa, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2009, 12 (1) 5-24
- [3] Eikebrokk B., Gjessing E., Ødegaard H., Why NOM removal is important. Utilization of NOM characteristics to improve process selection and performance – workshop results., Wydawnictwo internetowe, Berlin, 2001
- [4] Huang H., Young T., Jacangelo J.G., Novel approach for the analysis of bench-scale, low pressure membrane fouling in water treatment, *Journal of Membrane Science*, 2009, 334, 1-8
- [5] Kabsch-Korbutowicz M., Application of ultrafiltration integrated with coagulation for improved NOM removal, *Desalination*, 2005, 174, 13-22
- [6] Mołczan M., Szlachta M., Karpińska A., Biłyk A., Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody, *Ochrona Środowiska*, 2006, 28 (4) 11-16