

Michał BODZEK, Aleksandra PŁATKOWSKA

Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
e-mail: michal.bodzek@polsl.pl

Fouling membran półprzepuszczalnych podczas oczyszczania wody metodą ultra- i mikrofiltracji - przegląd piśmiennictwa

Procesom membranowym uzdatniania wody i oczyszczania ścieków towarzyszy nieodłącznie zjawisko zmniejszenia wydajności i żywotności membran zwane foulingiem. Pierwszym krokiem do ograniczenia foulingu jest poznanie natury tego zjawiska. Pozwalają na to dostępne techniki analityczne, takie jak: SEM, AFM, FTIR, HPSEC, analiza OWO, ASA, pomiar kąta zwilżenia oraz potencjału elektrokinetycznego membran czy też frakcjonowanie na żywicach XAD8/4. Stopień foulingu powodowanego przez NOM uzależniony jest m.in. od siły jonowej oraz pH. Zależy on w dużej mierze od właściwości filtrowanej wody, w tym hydrofilowości/hydrofobowości jej składników. Dużą część badaczy obarcza frakcją hydrofobową odpowiedzialnością za fouling. Dla procesów niskociśnieniowych zaobserwowano wpływ rozmiaru cząstek filtrowanej frakcji (im mniejsze, tym większy obserwowany spadek strumienia oraz opór filtracji) na zjawisko foulingu. Zidentyfikowano 4 kategorie NOM, które uważane są za silne foulanty, a mianowicie białka, aminocukry, polisacharydy i związki poli(hydroksy-aromatyczne). Znaczenia ma również rodzaj membrany. W zdecydowanej większości prac zaobserwowano większą tendencję do foulingu w przypadku membran hydrofobowych niż hydrofilowych, co tłumaczono adsorpcją ujemnie naładowanych grup funkcyjnych NOM na dodatnio naładowanych powierzchniach membrany. Obecnie stosowane są różne procesy wstępnego przygotowania nadawy, mające na celu zwiększenie jakości wody i/lub wydajności membran. Koagulacja oraz adsorpcja na węglu aktywnym są polecane przy minimalizacji foulingu związanego z dużymi stężeniami poli(hydroksy-aromatów), proces utlenienia natomiast jest zalecany do zmniejszenia foulingu powodowanego polisacharydami.

Słowa kluczowe: NOM, fouling, membrany, HPSEC, SEM/AFM, FTIR, koagulacja, PAC

Wprowadzenie

Nieodłącznym elementem procesów membranowych jest obniżanie ich wydajności związane z akumulacją substancji organicznej bądź nieorganicznej na powierzchni membrany zwane foulingiem. Zjawisko to występuje głównie w przypadku membran porowatych, czyli mikrofiltracyjnych i ultrafiltracyjnych, ale może również wystąpić w przypadku procesów nanofiltracji, odwróconej osmozy czy elektrodializy [1]. Fouling może mieć charakter nieodwracalny lub odwracalny [2]. Dla foulingu odwracalnego charakterystyczne jest częściowe odzyskanie przepuszczalności membrany w wyniku jej czyszczenia (głównie okresowe hydrauliczne płukanie wsteczne). Cząstki, które nie są usuwane w wyniku czyszczenia mechanicznego lub chemicznego membrany, odpowiedzialne są za fouling nieodwracalny, który prowadzi do pogarszania się wydajności membrany. Są to przede wszystkim

kim cząstki zaadsorbowane w porach membrany [3]. Fouling można opisać za pomocą oporu całkowitego, który zawiera w sobie zarówno opór membrany, jak i zakumulowanych na powierzchni membrany oraz w jej porach substancji. Efektem foulingu jest również wzrost ciśnienia transmembranowego podczas prowadzenia procesu w warunkach stałego strumienia oraz spadek strumienia permeatu w warunkach stałego ciśnienia transmembranowego [4, 5]. Niektórzy autorzy do opisu foulingu stosują tzw. jednostkowe zmodyfikowane indeksy foulingu UMFI (unified modified fouling index). Są one miarą podatności na fouling [2].

Ze względu na rodzaj substancji, powodujących fouling, wyróżnia się:

- fouling koloidalny,
- fouling organiczny,
- biofouling,
- fouling mineralny (tzw. skaling) [2, 5].

Najczęściej w procesach uzdatniania wody i oczyszczania ścieków występuje fouling organiczny, wynikający z obecności substancji organicznych (OM). Fouling organiczny pokrywa się częściowo z foulingiem koloidalnym i biofoulingiem [6]. Ważną rolę odgrywają trzy rodzaje OM:

- alochtoniczne naturalne substancje organiczne (NOM),
- autochtoniczne lub glonowe substancje organiczne (AOM; szczątki komórek, substancje wewnątrzkomórkowe i zewnątrzkomórkowe),
- substancje organiczne zawarte w ściekach i odciekach (EfOM), składające się z NOM i rozpuszczonych mikrobiologicznych produktów (SMPs) otrzymywanych podczas biologicznego oczyszczania ścieków [2].

NOM występujące w wodzie pochodzą głównie z gleby, a ich ilość i właściwości zależą od klimatu, geologii i miejsca pochodzenia oraz rzeczywistych zmian, jakie zachodzą podczas transportu przez jeziora i rzeki do oceanu [7]. Są one mieszaniną różnych składników organicznych, zarówno wielkocząsteczkowych (białka, cukry, humusy), jak i małowielkocząsteczkowych związków, takich jak proste kwasy organiczne [8, 9]. Można wyróżnić dwie frakcje NOM: biodegradowalną (BRWO), która może stanowić źródło węgla i energii dla bakterii (np. kwasy karboksylowe i aldehydy), oraz refrakcyjną, która ma niewielki wpływ na rozwój mikroorganizmów. Rozpad substancji organicznej o dużych rozmiarach pod wpływem utleniaczy prowadzi do przemiany frakcji niebiodegradowalnej w biodegradowalną [9]. W zależności od rozmiarów cząstek OM można również podzielić na:

- POM - nierozpuszczone substancje organiczne (woda po filtracji przez filtr 1 μm)
- DOM - rozpuszczone substancje organiczne (woda po filtracji przez filtr 0,45 μm), poza substancjami rozpuszczonymi zawiera również frakcję koloidalną, która może być usunięta w procesie filtracji na membranie o granicznej rozdzielczości 0,22 μm [10].

Naturalne substancje organiczne powinny być usuwane z wody ze względu na ich negatywne oddziaływanie na jakość wody. Powodują wzrost dawki potrzebnej do dezynfekcji wody oraz koagulacji, dostarczają substratów do tworzenia ubocznych szkodliwych produktów dezynfekcji (DBPs), tworzą kompleksy z metalami ciężkimi i mikrozanieczyszczeniami organicznymi (wzrost rozpuszczalności i dostępności w procesach trawienia u ludzi), przyczyniają się do narastania mikroor-

ganizmów w systemach dystrybucji wody, mogą zmieniać kolor i smak wody oraz powodować zapach [7, 8].

Fouling może przebiegać w różny sposób. W zależności od mechanizmu foulingu można mówić o następujących zjawiskach:

- blokowanie standardowe, fouling wewnętrzny - zwężanie porów związane z adsorpcją podczas filtracji przez pory membrany, cząsteczki mogą blokować wnętrza porów w zależności od różnic między kształtem materiału membrany a adsorbentem - fouling nieodwracalny;
- całkowite/pośrednie blokowanie - blokowanie porów na powierzchni membrany, całkowite, gdy cząsteczki nie nakładają się na siebie, pośrednie, kiedy cząsteczki kumulują się jedna na drugiej - fouling zazwyczaj nieodwracalny;
- formowanie placka lub żelu - akumulacja masy na membranie (cząstki zatrzymane bez wchodzenia do wnętrza membrany), cząsteczki tworzące osad lub żel, charakteryzujące się kilkoma stopniami zagęszczenia - spadek strumienia nieodwracalny lub częściowo odwracalny po zastosowaniu chemicznego czyszczenia membrany [1, 3, 11, 12];
- polaryzacja stężeniowa - tworzenie się w bezpośrednim sąsiedztwie membrany warstwy granicznej roztworu o stężeniu przewyższającym średnie stężenie roztworu poddawanego separacji [1].

Istnieją modele teoretyczne, które rozważają poszczególne rodzaje mechanizmów blokowania membran [13-15], oraz takie, które rozważają jednoczesne blokowanie porów i formowanie placka. Jung i in. [16] proponują 4 modele kinetyczne opisujące blokowanie oraz formowanie placka. Zależności opisujące spadki strumienia w poszczególnych modelach przedstawiono w tabeli 1, gdzie J - strumień permeatu po czasie t , J_0 - początkowy strumień permeatu, k - stałe równania, t - czas filtracji.

Tabela 1

Kinetyczne modele adsorpcji

Model adsorpcji	Równanie spadku strumienia
Całkowite blokowanie	$\ln J = -k_b t + \ln J_0$
Pośrednie blokowanie	$J_0 / J = 1 + k_i t$
Standardowe blokowanie	$J_0 / J = (1 + k_s t)^2$
Formowanie placka filtracyjnego	$J_0 / J = (1 + k_c t)^{1/2}$

W pracy [3] przedstawiono zależności opisujące równoczesne blokowanie i formowanie placka. Równanie spadku strumienia w wyniku równoczesnego blokowania i formowania placka otrzymuje się poprzez podstawienie do podstawowej

zależności $J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c)}$ oporu membrany R_m oraz oporu placka filtracyjnego R_c

liczonych według następujących wzorów:

$$R_m = R_{m_0} \cdot D^{-4} \cdot f_p^{-1} \quad \text{oraz} \quad R_c = R_c' H, \quad \text{gdzie} \quad R_c' = \frac{75\phi_c^2}{2(1-\phi_c)^3 \alpha^2},$$

gdzie: R_{mo} - opór membrany przed foulingiem,
 D' - znormalizowana średnica porów, liczona jako stosunek średnicy porów membrany po foulingu do średnicy przed foulingiem,
 f_p - ułamek wolnych porów,
 R_c' - specyficzny opór placka,
 H - grubość placka,
 ϕ_c - porowatość placka,
 α - charakterystyczny wymiar cząsteczek placka.

W celu określenia roli NOM i jego właściwości pod kątem foulingu membran przeprowadzone zostało wiele badań. Jednakże ich wyniki są często ze sobą sprzeczne. Związane może to być z ilością czynników wpływających na zjawisko foulingu. Fouling zależny jest bowiem zarówno od właściwości filtrowanej wody, jak również stosowanej membrany. Rozważa się wpływ mas cząsteczkowych, hydrofilowości/hydrofobowości NOM, grup funkcyjnych substancji organicznej, oddziaływania foulant-foulant [17]. Ważny jest również odczyn wody oraz siła jonowa [18]. W przypadku membran znaczenie mają rozmiary porów, graniczna masa molowa (MWCO), ładunek powierzchniowy, hydrofilowość, chropowatość powierzchni czy też wydajność określona dla wody dejonizowanej [2, 3]. Wpływ na fouling mają również procesy wstępne, takie jak koagulacja czy adsorpcja na węglu aktywnym przed filtracją membranową oraz warunki prowadzenia procesu [4, 19].

1. Techniki dostępne w badaniu foulingu membran

W procesie badania foulingu stosuje się wiele technik analitycznych. Pozwalają one lepiej poznać naturę zjawiska foulingu, co jest konieczne przy podejmowaniu działań ograniczających blokowanie/powlekanie membran, prowadzące do spadku ich wydajności. Badaniu podlegają zarówno wody poddawane filtracji membranowej, jak również same membrany (wraz z zakumulowaną substancją).

1.1. Charakterystyka membran oraz placka filtracyjnego

1.1.1. Spektroskopia w podczerwieni z przekształceniem Fouriera - FTIR

Spektroskopia w podczerwieni FT służy do badania osadów powstałych w trakcie filtracji membranowej. Technika ta pozwala na określenie grup funkcyjnych foulantów za pośrednictwem energii oscylacji wiązań atomowych. Różne grupy funkcyjne przy różnych długościach fal absorbują energię, którą później mogą emitować z określonym natężeniem [25]. Metoda ta może być jednak nieużyteczna w przypadku, kiedy odczyty absorbancji dają szerokie pasma zachodzące na siebie. Sytuacja taka może wystąpić w przypadku wód naturalnych zawierających różnorodne substancje o podobnych właściwościach związanych z absorpcją IR [2]. Zakresy liczby falowej dla przykładowych wiązań podano w tabeli 2.

Tabela 2

Zestawienie liczb falowych v charakterystycznych dla poszczególnych wiązań [63]

Rodzaj wiązania	N, cm ⁻¹
C-H rozciągające	2850÷3400
C-H zginające	1350÷1460
C-C rozciągające	700÷1250
C=C rozciągające	1600÷1700
C≡C rozciągające	2100÷2250
C=O rozciągające	1600÷1750
N-H rozciągające	3100÷3500
O-H rozciągające	3200÷3600
S-H	2600
C=S	1100

1.1.2. Analiza morfologiczna membran - SEM/AFM

Mikroskopy są potężnym narzędziem wizualizacji struktury powierzchni membran. Przestrzenny obraz otrzymany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) jest skutkiem wychwytu elektronów wtórnie odbitych od badanej próbki. Dzięki zastosowaniu skaningowego mikroskopu możliwe jest ilościowe określenie porowatości, gęstości porów, promienia oraz rozmiaru porów membrany [21]. Mikroskop sił atomowych (AFM) generuje topograficzny obraz w wyniku bezpośredniego sondowania powierzchni membrany i rejestracji falowości powierzchni. Analiza mikroskopem sił atomowych pozwala na ilościowe określenie chropowatości powierzchni oraz grubości membrany, co pozwala scharakteryzować powierzchnię membran przed i po foulingu [12]. AFM opisuje morfologię placka filtracyjnego w odniesieniu do topografii powierzchni membrany i rozkładu jej porów [2].

Morfologia membran wpływa na wydajność pracy membrany. Zmiany, jakie zachodzą na powierzchni membrany, pozwalają na określenie mechanizmu, wg którego zachodzi fouling [10, 12].

1.1.3. Kąt zwilżenia membrany

Goniometr używany jest do wyznaczania kąta zwilżenia membrany metodą zawieszanej kropli (sessile drop method), która bazuje na pomiarze kąta zwilżenia pomiędzy kropelką czystej wody, powierzchnią membrany i powietrzem [22]. Kąt zwilżenia stosowany jest jako miara hydrofobowości membrany [2]. Przyjmuje się, że membrana ma silnie hydrofilowe właściwości, jeśli kąt zwilżenia wodą dejonizowaną jest mniejszy od 45° [23], pośrednie dla kąta 45÷90°, natomiast silnie hydrofobowe, jeśli kąt jest większy od 90° [62].

1.1.4. Potencjał elektrokinetyczny membrany

Zetametr służy do pomiaru potencjału elektrokinetycznego membrany, który wykorzystywany jest jako miara ładunku powierzchniowego [2, 24]. Wartość ładunku membran określić można zarówno na podstawie potencjału zeta, jak również istnienia zdolnych do jonizacji grup funkcyjnych (np. kwasy karboksylowe) [22].

1.2. Charakterystyka oczyszczanej wody

1.2.1. Ogólny węgiel organiczny (TOC)

Ilość substancji organicznej w danej próbce wody reprezentowana jest przez rozpuszczony węgiel organiczny (DOC). DOC oraz TOC mierzone są za pomocą analizatora TOC [18].

Yoon i in. [22] stwierdzili, że rzetelną miarą skuteczności usuwania NOM oraz podatności membran na blokowanie jest ilość DOM zatrzymana przez jednostkę powierzchni membrany. Parametr ten pozwala na porównanie właściwości separacyjnych i transportowych membran.

1.2.2. Absorbancja UV, SUVA

Absorbancja UV przy długości fali 254 nm (UVA_{254}) jest wskaźnikiem obecności zarówno kwasów humusowych, jak i fulwowych, dzięki zawartości w ich strukturze fragmentów aromatycznych, zawierających grupy chromoforowe. Różnice w absorbancji pomiędzy nadawą a permeatem wskazują na stopień usunięcia substancji humusowych przez membranę [20, 22]. W technologii uzdatniania wody absorbancja ta jest szeroko stosowana jako wskaźnik całkowitego stężenia NOM [22].

Korelacje między UVA i zawartością NOM są zależne nie tylko od natury NOM, ale również od zmian sezonowych i temperatury, dlatego do przedstawienia związku między wartością UVA a stężeniem NOM wykorzystuje się specyficzną absorbancję w ultrafiolecie SUVA, która jest stosunkiem UVA_{254} do DOC. Używając SUVA jako wskaźnika hydrofobowości lub aromatyczności NOM, trzeba uważnie rozważyć wpływ chemicznych właściwości wody, takich jak pH, siła jonowa (SI), oraz stężenie jonów wapnia, które wpływają na wartość SUVA [26]. Zaobserwowano, że SUVA spada ze wzrostem pH w wodzie powierzchniowej oraz pod wpływem wzrastającej siły jonowej [26]. Niższe wartości SUVA wskazują na zawartość niehumusowych frakcji substancji organicznych w wodzie [2, 20].

1.2.3. Frakcjonowanie

Z wody naturalnej można wydzielić pewne frakcje organiczne. Jedną z nich jest frakcja koloidalna. Organiczne koloidy mogą stanowić 20÷30% TOC w wodach powierzchniowych, mają charakter hydrofilowy i składają się głównie z pozostałości ścian komórkowych bakterii (struktura mukopolisacharydów) [18]. Dla rozdzia-

łu frakcji koloidalnej i niekoloidalnej NOM używa się dializy membranowej z membranami o MWCO = 3,5kDa [2, 18, 27] oraz filtracji przez filtr o średnicy porów 0,45 μm (lub/i 0,22 μm) [49, 50].

Z wody można również wydzielić za pomocą adsorpcji na makroporowatych żywicach jonowymiennych 3 następujące frakcje NOM:

- hydrofobową (HPO), która adsorbuje się na żywicy XAD-8,
- transfilową (TPI), adsorbującą się na żywicy XAD-4,
- hydrofilową (HPI), przechodzącą przez obie żywice: XAD4/8.

Szczegółowy opis frakcjonowania przedstawiono w [28, 29]. Frakcjonowaniu poddaje się często wody pozbawione frakcji koloidalnej. Rozkład na żywicach na frakcje HPO/TPI/HPI daje informacje na temat rozkładu polarności substancji organicznej [2].

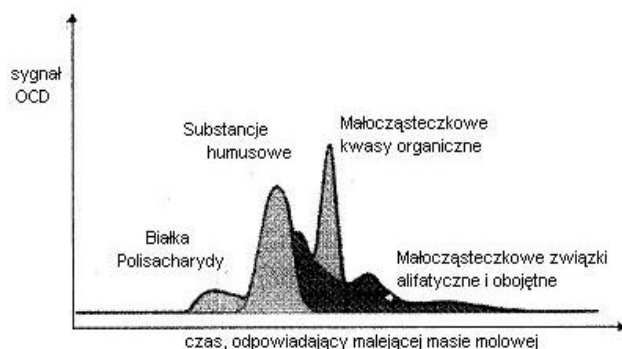
1.2.4. Chromatografia gazowa

Zastosowanie pirolizy wraz z chromatografią gazową sprzężoną ze spektrometrią mas (GC/MS) umożliwia kompleksową analizę substancji organicznych [25, 31]. GC/MS pozwala na opis biopolimerowych składników OM, takich jak: związki poli(hydroksy-aromatyczne), polisacharydy, białka, aminocukry [2]. W procesie pirolizy z odpornych na rozkład termiczny składników NOM uwalniane są części lotne i poddawane analizie GC/MS [25].

Zastosowanie chromatografii gazowej w połączeniu z detektorem wychwytu elektronów ECD pozwala na określenie stężenia ubocznych produktów dezynfekcji DBPs, takich jak trihalometany THM (chloroform, dichlorobromometan, chlorodibromometan oraz bromoform) i kwasy halogenooctowe HAA [18, 25, 30].

1.2.5. Chromatografia cieczowa sferycznego wykluczenia - LC-OCD/SEC-DOC

Chromatografia cieczowa w połączeniu z detektorem węgla organicznego (LC-OCD) stanowi narzędzie do identyfikacji substancji odpowiedzialnych za fouling oraz pozwala na zrozumienie mechanizmu foulingu. W kolumnie chromatografu dokonywany jest rozdział cząsteczek organicznych w zależności od ich mas cząsteczkowych. Duże cząsteczki przechodzą przez kolumnę jako pierwsze, natomiast małe dłużej penetrują pory wypełnienia kolumny i w związku z tym potrzebują więcej czasu na opuszczenie kolumny. Rozdzielone składniki trafiają następnie do dwóch różnych detektorów: detektora UV₂₅₄ oraz detektora DOC [34]. Technika ta jest pojęciowo równoważna z SEC-DOC (chromatografia wykluczenia sferycznego z detektorem węgla) [2]. Wynikiem analizy są piki chromatograficzne korespondujące z wielkocząsteczkowymi polisacharydami (PS), substancjami humusowymi (HS), składającymi się z kwasów humusowych i fulwowych o średnich masach cząsteczkowych, oraz ze związkami małowcząsteczkowymi (rys. 1).



Rys. 1. Typowy chromatogram otrzymany techniką LC-DOC dla wody powierzchniowej

Detekcja przy długości fali 254 nm jest powszechnie stosowana do obserwacji zmian w strukturze wielkocząsteczkowych substancji organicznych, zachodzących podczas oczyszczania wody, ze względu na występowanie struktur aromatycznych silnie absorbujących promieniowanie UV przy 254 nm. Detekcja przy 220 nm umożliwia natomiast obserwację zmian w rozkładzie mas frakcji, charakteryzujących się niższymi masami cząsteczkowymi i niezawierającymi struktur aromatycznych (np. kwasy karboksylowe). Substancje o małych masach cząsteczkowych charakteryzują się względnie wyższą absorpcją promieniowania UV przy niższych długościach fali [9, 33, 34]. Można stosować również detekcję przy 260 nm [5].

Analizy dokonuje się, bazując na rozkładzie mas cząsteczkowych wzorców, takich jak: polietyloglikole [12, 35], poli-4-styrenosulfonian sodu [22, 26, 36], aceton (dla mniejszych mas cząsteczkowych) [22], kwas salicylowy [36], dekstrany i glukoza [8]. Stosowanym eluentem jest zazwyczaj bufor fosforanowy o pH = 7 [22, 32, 33, 36]. Dla zapewnienia odpowiedniej siły jonowej stosuje się dodatek chlorku sodu, azotanu sodu, fluorku sodu lub siarczanu sodu [32, 37].

1.2.6. Absorpcyjna spektrometria atomowa - AAS

Technikę AAS można wykorzystywać podczas badania wpływu siły jonowej na fouling. Za pomocą absorpcyjnej spektrometrii atomowej oznacza się jony wapnia, magnezu, potasu i sodu. W tym celu osady z membrany roztwarza się w wodzie królewskiej [6, 38]. Można również dokonać analizy składników wyekstrahowanych w trakcie płukania membrany roztworem kwasu (tzw. kwaśna kąpiel) [38].

1.2.7. Wzbudzeniowo-emisyjna spektroskopia fluorescencyjna - FEEM (fluorescence excitation-emission matrix)

Do charakterystyki OM można również używać 3-wymiarowych widm z EEM. Widmo to odróżnia frakcje humusowe substancji organicznej od frakcji białkowej na podstawie indeksu fluorescencji [2].

2. Wpływ właściwości OM i membran na fouling

2.1. Wpływ pH i siły jonowej wód naturalnych

Intensywność foulingu powodowanego przez NOM uzależniona jest m.in. od stężenia jonów, w szczególności kationów dwuwartościowych, oraz odczynu [39]. Przy niższych wartościach pH, wysokim stężeniu jonów i zwiększonej ilości kationów dwuwartościowych następuje znaczna redukcja strumienia permeatu [25]. Substancje organiczne zaczynają bowiem tworzyć aglomeraty, a kationy wapnia zmniejszają rozpuszczalność kwasów humusowych oraz zwiększają ich agregację, poprzez protonowanie ujemnie naładowanych grup funkcyjnych lub poprzez tworzenie połączeń mostkowych pomiędzy ujemnie naładowaną powierzchnią membrany a ujemnie naładowanymi grupami funkcyjnymi substancji humusowych (karboksylową, fenylową i metoksykarbonylową). Jony wapnia mogą wiązać się z kwasowymi grupami funkcyjnymi NOM (głównie karboksylowymi), tworząc specyficzne kompleksy [29]. Siła jonowa i pH mają wpływ na rozkład mas cząsteczkowych NOM. Niższe pH i wyższa siła jonowa powodują, że związki wielko-cząsteczkowe charakteryzują się mniejszą pozorną masą cząsteczkową [18]. Ponadto sprzyjają adsorbowaniu się lub formowaniu żelu na powierzchni membrany ze względu na osłabianie elektrostatycznych oddziaływań między cząsteczkami NOM [3]. Podobne rezultaty uzyskano w pracach [5, 18, 29, 42-45].

Odmienne wyniki przedstawił Cho i in. [39]. Przy wyższych wartościach pH, wysokich stężeniach jonów i obecności kationów wapnia obserwowano większe opory hydrauliczne. Nie stwierdzono wpływu dodatku jonów wapnia na fouling w przypadku kwasów humusowych. Pomimo zmniejszenia ładunku substancji humusowych cząsteczki były na tyle małe, że przechodziły przez pory membran UF (100 kDa) i MF (0,2 μm) [2].

Stopień i sposób, w jaki jony wapnia wpływają na fouling, zależne są m.in. od rodzaju foulanta [17]. W przypadku kwasów humusowych obserwuje się nieodwracalny charakter foulingu. Bardziej odwracalny charakter wykazują natomiast polisacharydy (alginian sodu) ze względu na mniejsze siły adhezji między utworzonym żelem a membraną. Znaczenie ma również stężenie jonów wapnia. Ze wzrostem stężenia jonów wapnia maleje strumień odzyskany po płukaniu wstecznym, co wskazuje na tworzenie się bardziej kohezyjnego żelu na membranie i zmiany charakteru foulingu na nieodwracalny [3].

Wśród substancji nieorganicznych wpływających na fouling wymienić można również związki glinu i żelaza oraz tlenek krzemu. Zjawisko to związane jest z formowaniem żelu krzemionkowego wzbogaconego żelazem, zaadsorbowanego bezpośrednio na powierzchni membrany (niska przepuszczalność żelu Fe-Si, co związane może być z ładunkiem powierzchniowym membrany UF), a następnie amorficznego żelu glinokrzemianów [4].

W technikach wysokociśnieniowych widoczny jest natomiast negatywny wpływ jonów wapnia na stopień foulingu [2]. Dodatek jonów wapnia zwiększa fouling poprzez neutralizację ujemnie naładowanych związków humusowych, co prawdopodobnie sprzyja skupianiu się cząsteczek nad powierzchnią membrany [2]. W procesie RO zaobserwowano spadek intensywności foulingu przy wzroście siły jonowej w obecności tlenków krzemu oraz nie odnotowano wpływu pH [46].

2.2. Hydrofilowość/hydrofobowość substancji organicznej a fouling

Intensywność foulingu zależy w dużej mierze od właściwości filtrowanej wody, w tym hydrofilowości/hydrofobowości jej składników. Zdania na temat wpływu hydrofilowości i hydrofobowości są podzielone. Jedni autorzy [29, 35, 47, 48] obarczają frakcję hydrofilową za fouling, inni [16, 23, 49, 50, 64] frakcję hydrofobową.

Na przykład większy stopień foulingu zaobserwowano dla frakcji hydrofilowej, następnie dla wody po filtracji przez membranę $0,45 \mu\text{m}$ i frakcji transfilowej [29]. Natomiast najmniejszy fouling wystąpił dla frakcji hydrofobowej. Zaobserwowano różny charakter foulingu dla poszczególnych frakcji. Płukanie wsteczne pozwoliło w największym stopniu odzyskać strumień w przypadku frakcji hydrofobowej. Fouling powodowany frakcją hydrofilową był w najmniejszym stopniu odwracalny za pomocą płukania wstecznego. Zularisam i in. [48] zaobserwowali różne mechanizmy foulingu dla poszczególnych frakcji, przy czym za główny mechanizm foulingu, kontrolujący wydajność membrany, uznano adsorpcję. Ponadto stwierdzono, że frakcje DOC usuwane najefektywniej przez membranę nie są tą samą frakcją, która przyczynia się do intensyfikacji spadku strumienia (pomimo największego spadku strumienia dla frakcji HPI usunięto z niej najmniej DOC).

Badania koloidów, które posiadają hydrofilowe właściwości, potwierdziły znaczącą rolę hydrofilowych frakcji w zjawisku foulingu. Wskazano znaczne różnice w spadku strumienia powodowanym przez koloidy oraz substancje humusowe, przy czym największy fouling powodowany był przez frakcje koloidów o rozmiarach $> 0,45 \mu\text{m}$ (zawierających resztki ścian komórkowych bakterii) [12]. Podobne wyniki uzyskano w pracy [2].

Jung i in. [16] zaprezentowali wyniki sprzeczne do powyższych. Analiza kinetyki adsorpcji substancji na membranie pokazała, iż frakcja hydrofobowa adsorbuje się dużo szybciej niż hydrofilowa zarówno na membranie hydrofobowej, jak i hydrofilowej, powodując fouling membran. W pracach [49, 50] zaobserwowano, iż frakcja hydrofobowa w znacznym stopniu przyczyniła się do występowania foulingu, natomiast frakcja hydrofilowa spowodowała spadek wydajności membrany w stopniu najmniejszym. Wyniki badań [23] pokazują, że charakter NOM powinien być rozpatrywany w kontekście właściwości używanej membrany. Zaobserwowano, iż hydrofilowa NOM powodowała stosunkowo mniejszy fouling zarówno przy użyciu membrany hydrofilowej, jak i hydrofobowej, niż hydrofobowa substancja organiczna. Na podstawie dodatnich wartości ogólnej siły oddziaływania między NOM hydrofilową i membranami można było przypuszczać, że NOM hydrofilowa nie będzie zbliżać się do powierzchni membrany, co potwierdziły wyniki spadku strumienia. Jedynie w przypadku oddziaływań NOM hydrofobowej z membraną hydrofobową zaobserwowano ujemne wartości ogólnej siły oddziaływania. Początkowy szybki spadek strumienia w wyniku osiadania NOM na membranie spowodował jej fouling. Spadek ten związany był z występowaniem ujemnych sił o bliskim zasięgu. Sposób obliczania ogólnych sił oddziaływania przedstawiono w pracy [23].

W przypadku technik wysokociśnieniowych obserwuje się większy fouling dla frakcji koloidalnej niż dla frakcji HPO i TPI [2].

2.3. Wpływ masy cząsteczkowej NOM na fouling/główne foulanty membran

Dla procesów niskociśnieniowych zaobserwowano, że im mniejszy rozmiar cząsteczek filtrowanej frakcji, tym większy obserwowany spadek strumienia oraz opór filtracji. Cząsteczki o małych masach cząsteczkowych mogą bowiem łatwo wchodzić w pory membran i adsorbować się na nich oraz powodować ich blokowanie, podczas gdy cząsteczki o większych masach powodują formowanie się żelu lub polaryzację stężeniową, co zapobiega wnikaniu małych cząstek do wnętrza porów membrany [3, 19]. W pracy [10] stwierdzono, że POM, która ma dużo większe rozmiary niż pory membran UF i MF formuje gruboziarnisty placek, który nie zwiększa foulingu, natomiast DOM formuje gęsty żel na powierzchni membrany lub/i blokuje pory, odgrywając tym samym znaczącą rolę w foulingu. Wyniki te potwierdzają badania przedstawione w pracy [49]. Porównując fouling powodowany wodą surową oraz wodą przefiltrowaną przez membranę o granicznej rozdzielczości 0,22 μm , stwierdzono determinującą rolę frakcji rozpuszczonej w zjawisku blokowania/powlekania.

Zidentyfikowano 4 kategorie NOM, które są silnymi foulantami: białka, aminocukry, polisacharydy oraz związki poli(hydroksy-aromatyczne) [4, 12, 29, 35]. Polisacharydy powodują fouling dwuetapowy: nieodwracalny fouling związany z wewnętrznym zwężaniem porów, po którym następuje rozwój placka filtracyjnego. Przy wzrastającej ilości jonów wapnia pierwszy etap zanika, a rozwój placka staje się dominującym czynnikiem. Fouling jest większy niż w przypadku kwasów humusowych, za to w większym stopniu odwracalny [17]. W wyniku porównania foulingu powodowanego polisacharydami (dekstrany) i białkami (albumina i gammaglobulina) o podobnych masach cząsteczkowych stwierdzono, że na fouling może bardziej wpływać rozmiar i struktura (kształt) cząsteczki niż jej chemiczne właściwości [29].

Porównując związki poli(hydroksy-aromatyczne) (PHA) z polisacharydami (PS), można stwierdzić, że PHA szybko i w sposób nieodwracalny adsorbują się na membranie, natomiast polisacharydy wolniej i częściowo w sposób odwracalny. PHA tworzą gęsty, ale cienki placek ($< 0,5$ nm, większe siły adhezji), natomiast PS tworzą niewartą warstwę, której grubość zależy od masy cząsteczkowej [4]. Foulanty o charakterze polisacharydów są obojętne i wiążą się z membraną poprzez wiązania wodorowe (słaba asocjacja) lub kiedy występują w formie koloidów, tworzą placek/żel. Foulanty o charakterze białek są amfoteryczne (posiadają grupy funkcyjne o dodatnim i ujemnym ładunku) i oddziałują z membraną poprzez oddziaływanie dipolowe lub kiedy występują w formie koloidów, tworzą placek/żel [2].

Pomimo iż charakter substancji organicznej jest ważniejszy niż jej ilość, to przy dużych stężeniach DOC (>10 mg/l) alochtoniczne NOM może powodować znaczący fouling o charakterze nieodwracalnym [2]. Nieodwracalny charakter foulin-

gu potwierdzają wyniki badań Juckera i Clarka [18], którzy stwierdzili ponadto, że fouling powodowany kwasami humusowymi jest rezultatem jednoczesnych trzech mechanizmów. Początkowo ma miejsce stosunkowo szybki nieodwracalny fouling związany z adsorpcją wewnątrz porów, jednakże stopniowo blokowanie porów staje się ważniejszym czynnikiem, a na powierzchni membrany rozwija się warstwa foulantów. Fan i in. [40] stwierdzili jednak, że aromatyczne hydrofobowe kwasy, które są głównym składnikiem NOM, powodują fouling odwracalny, natomiast nieodwracalny fouling powodowany jest niewielką częścią NOM, zawierającą wielkocząsteczkowe polisacharydy, koloidy, małowcząsteczkowe białka oraz aminocukry. Bez względu na charakter foulingu liczni badacze wskazują na kwasy humusowe jako silne foulanty [3, 5, 19, 24, 34, 51].

W przypadku procesów wysokociśnieniowych większy fouling obserwuje się dla cząsteczek o większej masie cząsteczkowej [46]. Polisacharydy i białka są głównymi foulantami [2].

2.4. Hydrofilowość/hydrofobowość oraz ładunek powierzchniowy membran a fouling

Rodzaj membrany ma znaczący wpływ na fouling. Istnieją dwa czynniki, od których zależy adsorpcja substancji na powierzchni membrany [25]:

- siły odpychania elektrostatycznego związane z ładunkiem foulanta i membrany,
- właściwości adsorpcyjne związane z hydrofobowością.

Zularisam i in. [25] zaobserwowali większą tendencję do foulingu w przypadku membran hydrofobowych (polisulfonowe, polieterosulfonowe) niż hydrofilowych, co tłumaczyli adsorpcją ujemnie naładowanych grup funkcyjnych NOM na dodatnio naładowanych powierzchniach membrany. Ujemny ładunek grup funkcyjnych NOM (np. kwasów humusowych) zapobiega adsorpcji na powierzchni ujemnie naładowanej membrany [32, 47]. Niższy stopień foulingu występuje dla membran o ujemnym potencjale elektrokinetycznym [2]. Obserwacje te potwierdzają również badania Nakatsuka [52] i inne [25, 53]. Wyniki te są zgodne z testem kinetyki adsorpcji [35], według którego większy stopień adsorpcji następuje dla membran hydrofobowych bez względu na rodzaj frakcji organicznej [16].

Mozia S. i in. [34] zauważyli natomiast podobny spadek wydajności zarówno membrany hydrofilowej celulozowej, jak i hydrofobowej polisulfonowej podczas filtracji kwasów humusowych. Tłumaczono to reakcją ujemnie naładowanych grup funkcyjnych (karboksylowych dla CA oraz sulfonowych dla PSF) z kwasami humusowymi, co skutkowało powlekaniami powierzchni membrany. Nie stwierdzono natomiast wpływu kwasów humusowych na wydajność hydrofilowej membrany PAN.

W pracy [12] w zależności od rodzaju nadawy (koloidy przefiltrowane przez membranę 0,45 μm i niefiltrowane) znaczący fouling obserwowano zarówno na membranie hydrofilowej, jak i hydrofobowej.

Zaobserwowano, że zaadsorbowany na powierzchni membrany NOM zmienia właściwości membrany (hydrofobowość i potencjał powierzchniowy). W przypadku szybkiej adsorpcji NOM na powierzchni membrany hydrofilowej zwiększa się jej ujemny potencjał, powierzchnia membrany staje się bardziej hydrofilowa [54].

2.5. Wpływ rozmiaru porów oraz MWCO membrany na jej wydajność

Membrany ultrafiltracyjne o mniejszych rozmiarach porów wykazują mniejszy spadek strumienia niż mikrofiltracyjne. Istotne spadki strumienia obserwowane na mikrofiltracyjnych membranach mogą być spowodowane blokowaniem porów związanym z dużymi hydrofilowymi cząsteczkami. W przypadku ultrafiltracyjnych membran spadek strumienia może być powodowany przez następujące po sobie lub równoczesne procesy, takie jak formowanie placka przez duże cząsteczki i blokowanie przez stosunkowo małe cząsteczki podczas filtracji [5, 35]. Membrany ultrafiltracyjne mają z kolei większą tendencję do foulingu niż nanofiltryacyjne [6]. Wzrost spadku strumienia ze wzrostem MWCO/rozmiarem porów potwierdzają również wyniki innych badań [19, 55].

Rozmiar porów wpływa nie tylko na stopień, ale i charakter foulingu. Zauważono, że płukanie wsteczne pozwala na przywrócenie strumienia w przypadku UF (hydraulicznie odwracalny fouling), natomiast nie pozwala w przypadku MF (hydraulicznie nieodwracalny) [2, 5].

W przypadku dużych rozbieżności mianownika (rzędy różnicy) we wzorze na obliczanie spadku strumienia porównywanie foulingu dla różnych MWCO na podstawie spadku strumienia wydaje się być nierozsądne. Proponuje się, aby zamiast spadku strumienia posługiwać się oporem warstwy filtracyjnej. Analiza oporów wykazuje przeciwne wyniki. Dla membrany o najmniejszych porach uzyskano największy stopień foulingu, co może być związane ze stopniem usuniętych związków organicznych. Stopień foulingu przy usuwaniu tej samej substancji organicznej może być różny dla membran o różnych MWCO [19].

3. Minimalizacja foulingu - zastosowanie procesów wstępnych

Obecnie stosowane są różne wstępne procesy uzdatniania, mające na celu zwiększenie jakości wody i /lub wydajności membran. Wpływ tych procesów na fouling membran jest różnorodny. Na przykład osady zakumulowane na powierzchni membran mogą działać jako foulanty lub jako dynamicznie porowata membrana, która nie wpływa na wydajność membran. Koagulacja oraz adsorpcja na PAC są polecane przy minimalizacji foulingu związanego z dużymi stężeniami poli(hydroksy-aromatów), proces utlenienia natomiast jest zalecany do zmniejszania foulingu powodowanego polisacharydami (zmniejszanie rozmiarów cząstek wielkocząsteczkowych) [4]. W celu ograniczenia foulingu stosuje się również wstępną filtrację przez membranę o większych porach [5].

3.1. Wpływ wstępnej koagulacji

Integracja koagulacji z separacją membranową prowadzona jest w celu optymalizacji procesów hydrodynamicznych oraz zmian składników nadawy. Główne mechanizmy usuwania naturalnych substancji organicznych za pomocą koagulacji to [8]:

- neutralizacja ładunku koloidalnej frakcji NOM,
- wytrącanie humusów i związków fulwowych,
- adsorpcja na wodorotlenkach metali.

Mechanizmy te związane są bezpośrednio z odczynem, w jakim zachodzi proces. Przy $\text{pH} = 6$ i powyżej głównym mechanizmem jest adsorpcja na wytrąconym wodorotlenku glinu. Przy $\text{pH} = 5$ i poniżej glin tworzy w wodzie substancje dodatnio naładowane (Al^{3+} , Al(OH)^{2+}), które mogą tworzyć z humusami kompleksy lub neutralizować ujemny ładunek niektórych grup funkcyjnych NOM. Pomiędzy $\text{pH} = 5$ i $\text{pH} = 6$ możliwe są oba mechanizmy [56]. Niektórzy autorzy [57] podają zakresy pH równe 5 i poniżej, 5-7 oraz 7 i powyżej. Carroll i in. [58] stwierdzili, że wstępna koagulacja może być stosowana efektywnie w celu poprawy usuwania NOM i minimalizacji foulingu przy mikrofiltracji wód powierzchniowych. Wyniki te potwierdzają inne publikacje [16, 25, 47, 50, 59, 60]. Koagulacja substancji koloidalnej i NOM zmniejsza stopień foulingu. Podczas koagulacji następuje agregacja drobnych cząsteczek, co polepsza przepuszczalność placka filtracyjnego, zmniejsza jego gęstość, zwiększa porowatość kłaczków oraz powoduje adsorpcję rozpuszczonych substancji na kłaczkach [41, 61]. Opór związany z osadzaniem się kłaczków jest mniejszy od oporu wywołanego nieusuniętym rozpuszczonym NOM. W procesie koagulacji usuwana jest selektywnie pewna część rozpuszczonego NOM. Według [64], obserwuje się zmniejszenie foulingu w przypadku, kiedy filtracji poddawana jest jedynie ciecz nadosadowa po sedymentacji kłaczków (tzw. koagulacja „on-line”).

Istotną rolę w procesie koagulacji odgrywa rodzaj oraz dawka koagulantu. Koagulanty glinowe lub żelazowe ukierunkowane są bardziej na usuwanie substancji hydrofobowych niż hydrofilowych, obdarzonych ładunkiem niż obojętnych oraz o dużych rozmiarach [47]. Porównując PACl (polichlorek glinu) z siarczanem glinu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), mniejszy stopień spadku strumienia zaobserwowano dla PACl, co związane było z lepszym formowaniem się kłaczków. Zastosowanie koagulacji wpłynęło bowiem istotnie na zmianę rozkładu rozmiarów cząsteczek [16]. Dawka koagulantu zależy nie tylko od stężenia związków organicznych, ale również od zmian w składzie i charakteru substancji. Hydrofobowe frakcje NOM wykazują znacznie większą gęstość ładunku niż hydrofilowe, dlatego też występować mogą zmniejszone oddziaływania frakcji hydrofilowej ze związkami żelaza i niska usuwalność tej frakcji tradycyjnymi metodami koagulacji. Największą gęstością charakteryzuje się frakcja kwasów fulwowych, która wywiera największy wpływ na warunki procesu koagulacji [24].

W zależności od użytej membrany wpływ koagulacji może być różny. W pracy [16] wstępna koagulacja znacząco zmniejszyła fouling w przypadku membrany hydrofilowej oraz nieznacznie w przypadku membrany hydrofobowej.

Koagulacja usuwa cząsteczki o większych masach cząsteczkowych, natomiast mniejsze koloidy i substancje organiczne o mniejszej masie molowej mogą osiadać na powierzchni membrany, tworząc plackę, który może być usunięty metodami chemicznymi lub penetrować wewnątrz porów membrany i powodować nieodwracalny fouling. Analiza ekstraktu z płukania membrany wykazała, że fouling spowodowany był głównie przez cząsteczki o masie < 600 Da [38]. Jeżeli jednak fouling jest hydrodynamicznie odwracalny, dodatek koagulantu może doprowadzić do wzrostu oporu i spadku przepuszczalności membrany [2].

3.2. Zastosowanie węgla aktywnego

Dodatek pylistego węgla aktywnego (PAC) jest kolejnym sposobem kontroli foulingu. Poprzez szybką adsorpcję rozpuszczonych foulantów na węglu aktywnym zapobiega się w pewnym stopniu tworzeniu się placka oraz zmniejsza adsorpcję DOC na membranie [25]. Dodatek PAC w trakcie filtracji membranowej pomaga zmniejszyć opór hydrauliczny oraz nieodwracalność foulingu, zwiększa wydajność membrany [20, 53]. Dzięki PAC zachodzi również modyfikacja struktury placka filtracyjnego [4].

Niektórzy badacze nie zauważyli pozytywnego wpływu adsorpcji na węglu aktywnym na fouling. Przy zastosowaniu nadmiaru PAC stopień foulingu był porównywalny do stopnia przed zastosowaniem adsorpcji [16]. Podobne wnioski można wyciągnąć z badań, w których rozważano ponadto wagę obecności cząsteczek PAC w filtrowanym roztworze lub ich brak. Zauważono, że próbki zawierające zarówno NOM, jak i PAC powodują większy stopień foulingu (NOM+PAC oraz NOM niezaadsorbowany+PAC) niż próbki bez PAC (NOM oraz NOM niezaadsorbowana na PAC - roztwór NOM i PAC przefiltrowany przez filtr $0,45 \mu\text{m}$). NOM bowiem wiąże cząstki PAC z pozostałymi cząsteczkami i z powierzchnią membrany. Ponadto niezaadsorbowany NOM (próbka po filtracji roztworu NOM z PAC) powodował podobny fouling do próbki zawierającej świeży NOM, co może wskazywać, że NOM zaadsorbowany na PAC nie wywołuje znacznego foulingu. Mniejsze cząsteczki niezaadsorbowane przez PAC były w głównej mierze odpowiedzialne za fouling membran. Substancje małowcząsteczkowe mogą wnikać w pory membrany, blokując je lub adsorbując się na wewnętrznych ściankach porów [19].

Również w zależności od rodzaju membrany działanie PAC może być różne. W przypadku zastosowania PAC podczas ultrafiltracji roztworu kwasów humusowych i fenolu, nie zaobserwowano większego spadku strumienia permeatu w porównaniu ze spadkiem bez stosowania PAC dla membran ultrafiltracyjnych hydrofilowych (CA i PAN), natomiast w przypadku membrany hydrofobowej PSF zaobserwowano prawie 2-krotny spadek strumienia, co może być związane z siłami przyciągania pomiędzy hydrofobowymi cząsteczkami PAC, cząsteczkami HA oraz powierzchnią membrany PSF. Zawiesina PAC w układzie UF/PAC przyczynia się do adsorpcji małych cząsteczek, które normalnie nie zostałyby usunięte przez UF (fenol, małowcząsteczkowe frakcje HA) [34].

Podsumowanie

Procesom membranowym uzdatniania wody i oczyszczania ścieków towarzyszy nieodłącznie zjawisko zmniejszania wydajności i żywotności membran zwane foulingiem. Najczęściej spotykany jest „fouling organiczny”. Pierwszym krokiem do ograniczenia foulingu, a tym samym ograniczenia spadku wydajności membran jest poznanie natury tego zjawiska. Pozwalają na to dostępne techniki analityczne. Analizator TOC oraz wyznaczenie stosunku UVA/SUVA umożliwiają ilościowe oznaczenie substancji odpowiedzialnych za fouling. Ponadto SUVA służy jako wskaźnik hydrofobowości oraz aromatyczności substancji organicznej. Dzięki technikom, takim jak: FTIR, LC-OCD, GC/MS czy AAS możliwa jest identyfikacja związków bądź też grup funkcyjnych związków powodujących blokowanie/powlekanie membran. Mikroskopia elektronowa SEM i AFM umożliwia wizualizację struktury powierzchni membran i badania mechanizmów foulingu. W ostatnich latach duże znaczenie odgrywa frakcjonowanie na żywicach XAD8/XAD4, pokazujące rozkład polarności substancji organicznej.

Stopień foulingu powodowanego przez NOM uzależniony jest m.in. od siły jonowej, pH oraz hydrofilowości/hydrofobowości składników filtrowanej wody. Opinie na temat wpływu ww. parametrów na fouling są podzielone.

Dla procesów niskociśnieniowych zaobserwowano, że im mniejszy rozmiar cząsteczek filtrowanej frakcji, tym większy obserwowany spadek strumienia oraz opór filtracji. Substancje o małych masach cząsteczkowych mogą bowiem łatwo wchodzić w pory membran i adsorbować się na nich oraz powodować ich blokadę, podczas gdy cząstki o większych masach powodują formowanie się żelu lub polaryzację stężeniową, co zapobiega wnikananiu małych cząsteczek do wnętrza porów membrany.

Zidentyfikowano 4 kategorie NOM, które są silnymi foulantami: białka, aminocukry, polisacharydy i związki poli(hydroksy-aromatyczne). Zdania na temat wpływu poszczególnych związków na fouling (zarówno stopień foulingu, jak i jego charakter) są podzielone.

W zdecydowanej większości prac zaobserwowano większą tendencję do foulingu w przypadku membran hydrofobowych niż hydrofilowych, co tłumaczono adsorpcją ujemnie naładowanych grup funkcyjnych NOM na dodatnio naładowanych powierzchniach membrany. Zaobserwowano, że zaadsorbowany na powierzchni membrany NOM zmienia właściwości membrany (hydrofobowość i potencjał powierzchniowy). W przypadku szybkiej adsorpcji NOM na powierzchni membrany hydrofilowej zwiększa się jej ujemny potencjał, a powierzchnia membrany staje się bardziej hydrofilowa.

Rozpatrując wpływ rozmiaru porów membrany, zauważa się intensyfikację spadku strumienia ze wzrostem MWCO. Analiza oporów filtracji wykazuje przeciwnie wyniki. Dla membrany o najmniejszych porach uzyskuje się największy stopień foulingu.

Obecnie stosowane są różne procesy wstępnego przygotowania nadawy, mające na celu zwiększenie jakości wody i/lub wydajności membran. Koagulacja oraz adsorpcja na PAC są polecane przy minimalizacji foulingu związanego z dużymi stę-

zeniami związków poli(hydroksy-aromatycznych), proces utlenienia natomiast jest zalecany do zmniejszania foulingu powodowanego polisacharydami (zmniejszanie rozmiarów cząstek wielkocząsteczkowych).

Brak jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, jakie parametry, związane zarówno ze składem oczyszczanej wody, jak i właściwościami membran, przyczyniają się do foulingu membran, wskazuje na konieczność prowadzenia dalszych badań.

Literatura

- [1] Bodzek M., Konieczny K., Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody, Oficyna Wydawnicza Projprzem-Eko, Bydgoszcz 2005.
- [2] Amy G., Fundamental understanding of organic matter fouling of membranes, *Desalination* 2008, 231, 44-51.
- [3] Katsoufidou K., Yiantsios S.G., Karabelas A.J., A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acid and flux recovery by backwashing: Experiments and modeling, *J. Membr. Sci.* 2005, 266, 40-50.
- [4] Laine J.-M., Campos C., Baudin I., Janex M.-L., 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, 351-361.
- [5] Lee E.K., Chen V., Fane A.G., Natural organic matter (NOM) fouling in low pressure membrane filtration - effect of membranes and operation modes, *Desalination* 2008, 218, 257-270.
- [6] Hörsch P., Gorenflo A., Fuder C., Deleage A., Frimmel F.H., Biofouling of ultra- and nanofiltration membranes for drinking water treatment characterized by fluorescence in situ hybridization (FISH), *Desalination* 2005, 172, 41-52.
- [7] 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.
- [8] Kabsch-Korbutowicz M., Application of ultrafiltration in tegrated with coagulation for improved NOM removal, *Desalination* 2005, 174, 13-22.
- [9] Raczyk-Stanisławiak U., Świetlik J., Nawrocki J., Badania wpływu chloru, dwutlenku chloru i ozonu na stabilność biologiczną wody, *Ochr. Środ.* 2005, 3, 33-37.
- [10] Lee N., Amy G., Croue J.-P., Buisson H., Morphological analyses of natural organic matter fouling of low - pressure membranes (MF/UF), *J. Membr. Sci.* 2005, 261, 7-16.
- [11] Bessiere Y., Bacchin P., Jefferson B., Dead-end filtration of natural organic matter: experimental evidence of critical conditions, *Desalination* 2005, 175, 29-36.
- [12] Gladys M., Croude J.-P., Buisson H., Amy G., Legube B., Organic matter fouling of ultrafiltration membranes, *Proceedings of Membranes in Drinking and Industrial Water Production MDIW 2002*, Mulheim an der Ruhr, Germany 2002, 373-380.
- [13] Ho C.C., Zydney A.L., A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration, *J. Coll. Interface Sci.* 2000, 232, 299-389.
- [14] Yaun W., Kocic A., Zydney A.L., Analysis of humic acid fouling during microfiltration using a pore blockage-cake filtration model, *J. Membr. Sci.* 2002, 198, 51-62.
- [15] Kuberkar V.T., Davis R.H., Modeling of fouling reduction by secondary membranes, *J. Membr. Sci.* 2000, 168, 243-258.
- [16] Jung C-W., Son H-J., Kang L-S., Effects of membrane material and pretreatment coagulation on membrane fouling: fouling mechanism and NOM removal, *Desalination* 2006, 197, 154-164.
- [17] Katsoufidou K., Yiantsios S.G., Karabelas A.J., An experimental study of UF membrane fouling by humic acid and sodium alginate solutions: the effect of backwashing on flux recovery, *Desalination* 2008, 220, 214-227.

- [18] Kennedy M.D., Kamangi J., Heijman B.G.J., Amy G., Colloidal organic matter fouling of UF membranes: role of NOM composition and size, *Desalination* 2008, 220, 200-213.
- [19] Li C.W., Chen Y.S., Fouling of UF membrane by humic substance: Effect of molecular weight and powder activated carbon (PAC) pre-treatment, *Desalination* 2004, 170, 59-67.
- [20] Jacangelo J., trusell R.R., Watson M., Role of membrane technology in drinking water treatment in United States, *Desalination* 1997, 113, 119-127.
- [21] Kim J.Y., Lee H.K., Kim S.C., Surface structure and phase separation mechanism of polysulfone membranes by atomic force microscopy *J. Membr. Sci.* 1999, 163, 159-166.
- [22] Yoon Y., Amy G., Cho J., Her N., Effects of retained natural organic matter (NOM) on NOM rejection and membrane flux decline with nanofiltration and ultrafiltration, *Desalination* 2005, 173, 209-221.
- [23] Lee S., Kim S., Cho J., Hoek E.M.V., Natural organic matter fouling due to foulant-membrane physicochemical interactions, *Desalination* 2007, 202, 377-384.
- [24] Qin J.-J., Oo M.H., Li Y., Hollow fiber ultrafiltration membranes with enhanced flux for humic acid removal, *J. Membr. Sci.* 2005, 247, 119-125.
- [25] Zularisam A.W., Ismail A.F., Salim R., Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review, *Desalination* 2006, 194, 211-231.
- [26] Lee S., Kwon B., Sun M., Cho J., Characterization of NOM included in NF and UF membrane permeates, *Desalination* 2005, 173, 131-142.
- [27] Kwon B., Lee S., Gu M.B., Cho J., Minimization of membrane organic fouling and haloacetic acids formation by controlling amino sugars and/or polysaccharide-like substances included in colloidal NOM, *Proceedings of Membranes in Drinking and Industrial Water Production MDIW 2002, Mulheim an der Ruhr, Germany 2002*, 685-692.
- [28] Gray S.R., Ritchie C.B., Bolto B.A., Effect of fractionated NOM on low pressure membrane flux declines, *Water Sci. Technol.* 2004, 4, 189-196.
- [29] Kennedy M.D., Chun H.K., Quintanilla Yangali V.A., Heijman B.G.J., Schippers J.C., Natural organic matter (NOM) fouling of ultrafiltration membranes: fractionation of NOM in surface water and characterisation by LC-OCD, *Desalination* 2005, 178, 73-83.
- [30] Nawrocki J., Oznaczenie ubocznych produktów dezynfekcji wody, dostępne na http://www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/Dokumenty/CEEAM_ksiazka_polska/Rozdzialy/rozdzial_021.pdf
- [31] Jarusutthirak C., Amy G., Croue J.P., Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EFOM) isolates on NF and UF membranes, *Desalination* 2002, 145, 247-255.
- [32] Jacquemet V., Gaval G., Rosenberger S., Lesjean B., Schrotter J.C., Towards a better characterisation and understanding of membrane fouling in water treatment, *Desalination* 2005, 178, 13-20.
- [33] Świetlik J., Raczyk-Stanislaviak M., Nawrocki J., Wpływ procesów utleniania i biodegradacji za zmianę struktury substancji organicznych naturalnie występujących w wodzie, *Ochr. Środ.* 2005, 3, 27-32.
- [34] Mozia S., Tomaszewska M., Morawski A.W., Studies on the effect of humic acids and phenol on adsorption - ultrafiltration process performance, *Wat. Res.* 2005, 39, 501-509.
- [35] Lee N., Amy G., Habarou H., Schrotter J.C., Identification and control of fouling of low-pressure (MF and UF) membranes by drinking water natural organic matter (NOM), *Proceedings of Membranes in Drinking and Industrial Water Production MDIW 2002, Mulheim an der Ruhr, Germany 2002*, 677-683.
- [36] Cho J., Amy G., Pellegrino J., Membrane filtration of natural organic matter: initial comparison of rejection and flux decline characteristics with ultrafiltration and nanofiltration membranes, *Water Res.* 1999, 33, 11, 2517-2526.
- [37] Her N., Amy G., Foss D., Cho J., Yoon Y., Kosenka P., Optimization of method for detecting and characterizing NOM by HPLC-Size Exclusion Chromatography with UV and on-line DOC Detection, *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 1069-1076.

- [38] Li Mo, Xia Huang, Fouling characteristics and cleaning strategies in a coagulation-microfiltration combination process for water purification, *Desalination* 2003, 159, 1-9.
- [39] Cho J., Amy G., Pellegrino J., Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration membrane, *J. Membr. Sci.* 2000, 164, 89-110.
- [40] Fan L., Harris J.L., Roddick F., Booker N., Fouling of microfiltration membranes by the fractional components of natural organic matter in surface water, *Water Sci. Technol. Water Suppl.* 2002, 2, 5-6, 313-320.
- [41] Doyen W., Vandaele R., Molenberghs B., Cromphout J., Bielen P., Bae B., Description of different effects of in-line coagulation upon semi-dead-end ultrafiltration, *Proceedings of Membranes in Drinking and Industrial Water Production MDIW 2002, Mulheim an der Ruhr, Germany 2002*, 501-508.
- [42] Hong S., Elimelech M., Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membrane, *J. Membr. Sci.*, 1997, 132, 152-181.
- [43] Aoustin E., Schafer A.I., Fane A.G., Waite T.D., Ultrafiltration of natural organic matter, *Sep. Purif. Technol.* 2001, 22-23, 63-78.
- [44] Ghosh K., Schnitzer M., Macromolecular structure of humic substances, *Soil Sci.* 1980, 129, 266-276.
- [45] Bob M., Walker H.W., Enhanced adsorption of natural organic matter on calcium carbonate particles through surface charge modification, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 2001, 191, 17-25.
- [46] Park C., Lee Y.H., Lee S., Hong S., Effect of cake layer structure on colloidal fouling in reverse osmosis membranes, *Desalination* 2008, 220, 335-344.
- [47] Carroll T., King S., Gray R., Bolto A., Booker N.A., The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment, *Water Res.* 2000, 34, 11, 2861-2868.
- [48] Zularisam A.W., Ismail A.F., Salim M.R., Sakinah M., Ozaki H., The effects of natural organic matter (NOM) fractions on fouling characteristics and flux recovery of ultrafiltration membranes, *Desalination* 2007, 212, 191-208.
- [49] Bodzek M., Zawadzka D., Rajca M., Konieczny K., Badanie foulingu membran podczas oczyszczania wody metodą ultrafiltracji, *Inż. i Ochr. Środ.* 2007, 10, 249-267.
- [50] Rajca M., Bodzek M., Gembołyś B., Konieczny K., Wpływ własności hydrofilowo/hydrofobowych NOM na fouling membran w procesie oczyszczania wody metodą ultrafiltracji, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Lublin 2008*, 49, 215-222.
- [51] Costa A.R., de Pinho M.N., Effect of membrane pore size and solution chemistry on the ultrafiltration of humic substances solutions, *J. Membr. Sci.* 2005, 255, 49-56.
- [52] Nakatsuka S., Nakate L., Miyano T., Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fibre membranes, *Desalination* 1996, 106, 55-61.
- [53] Laine J.M., Hangstrom J.P., Clark M.M., Mallevalle J., Effect of ultrafiltration membrane composition, *J. AWWA* 1989, 81, 11, 61-67.
- [54] Childress A.E., Elimelech M., Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 1996, 119, 253-268.
- [55] Yuan W., Zydney A.L., Humic Acid Fouling during Ultrafiltration, *Environmental Science and Technology* 2000, 34, 23, 5043-5050
- [56] Semmens M.J., Field T.K., Coagulation: experiences in organics removal, *J. AWWA* 1980, 72, 476-485.
- [57] Dempsey B.A., Ganho R.M., O'Melia C.R., The coagulation of humic substances by means of aluminium salts, *J. AWWA* 1984, 76, 141-150.
- [58] Carroll T., King S., Gray S.R., Bolto B.A., Booker N.A., The fouling of microfiltration by NOM after coagulation treatment, *Wat. Res.* 1999, 34, 2861-2868.

- [59] Kennedy M., Zhizhong L., Febrina E., Van Hoof S., Schippers J., Affects of coagulation on filtration mechanisms in dead-end ultrafiltration, Proceedings of Membranes in Drinking and Industrial Water Production MDIW 2002, Mulheim an der Ruhr, Germany 2002, ss. 185-192.
- [60] Choi K.Y., Dempsey B.A., In-line coagulation with low-pressure membrane filtration, Water Res. 2004, 38, 4271-4281.
- [61] Wiesner M.R., Aptel P., Mass transport and permeate flux and fouling in pressure driven process in: Water Treatment Membrane Processes (Mallevalle J., Odendaal P.E., Wiesner M.R., Eds.), Mc-Graw-Hill, New York-San Francisco-Washington 1996, 4.1-4.30.
- [62] Tomaszewska M., Kontaktory membranowe, destylacja membranowa i możliwości ich wykorzystania w przemyśle, X Szkoła Membranowa, Rogów 2008 (materiały na nośniku elektronicznym).
- [63] Sadlej J., Spektroskopia molekularna, WNT, Warszawa 2002.
- [64] Rajca M., Uzdatnianie wody hybrydową metodą koagulacji i niskociśnieniowej filtracji membranowej, Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 2008.

The Fouling of Semi-Permeable Membranes during Water Treatment by Use of UF/MF Proces - Review

During membrane water and wastewater processes reduction of capacity and membranes lifetime can be observed. Those phenomena are caused by membrane fouling. To limit the influence of fouling on the efficiency of membrane processes detailed recognition of its nature is required. This can be done using available analytical technologies like: electron microscopy (SEM, AFM), infrared spectroscopy (FTIR), high performance size exclusion chromatography (HPSEC), TOC analysis, atomic absorption spectroscopy (AAS), measurement of contact angle and zeta potential or fractionation on XAD8/4 resins. The influence of fouling caused by NOM mainly depends on ionic strength and pH, but also on properties of filtrated water, including hydrophobicity/hydrophilicity of its components. Recent scientific reports suggest that the hydrophobic water fraction has a significant impact on fouling. Size of molecules of filtrated fraction is responsible for fouling occurring during low-pressure membrane processes (the smallest size of molecules the highest flux decline). 4 categories of NOM, which are considered to be strong foulants, were identified. They include: proteins, aminosugars, polysaccharides and poly(hydroxy-aromatics). The membrane composing material also has a meaning. Hydrophobic membranes seem to have greater ability to fouling than hydrophilic ones. It can be explained by the fact, that the positively charged membrane surface tends to adsorb negatively charged functional groups of NOM. Nowadays different water pretreatment processes are applied. Their aim is to improve water quality and/or membrane capacity. Fouling caused by poly(hydroxyl-amines) can be minimized by coagulation or adsorption on activated carbon, while oxidation reduces the fouling induced by polysaccharides.

Keywords: NOM, fouling, membranes, HPSEC, SEM/AFM, FTIR, coagulation, PAC