

Martyna BLUS¹, Elwira TOMCZAK¹ i Michał TYLMAN¹

WPŁYW DODATKU NANORUREK WĘGLOWYCH NA HYDRODYNAMIKĘ MEMBRAN POLIMEROWYCH

EFFECT OF CARBON NANOTUBES ADDITION ON THE HYDRODYNAMICS OF POLYMER MEMBRANES

Abstrakt: Oczyszczanie wody ze szkodliwych związków może się odbywać za pomocą różnych metod, między innymi adsorpcji (wymiany jonowej), dezynfekcji chemicznej, sedymentacji czy technik membranowych. Większość z tych procesów jest mało efektywna oraz wymaga dużych nakładów energetycznych, co generuje dodatkowe koszty, dlatego też konieczne jest usprawnienie istniejących już metod oczyszczania wód. W pracy przedstawiono modyfikację ultrafiltracyjnych membran polimerowych (CA) za pomocą nanorurek węglowych (CNTs). Dzięki właściwościom CNTs można zwiększyć strumień permeatu. W przeprowadzonych badaniach membrany przygotowywano zgodnie z wcześniej opracowaną własną preparatyką i wzbogacano różną ilością nanorurek węglowych. Membrany były wytwarzane metodą inwersji faz, następnie sprawdzano je w procesie ultrafiltracji (UF).

Słowa kluczowe: nanorurki węglowe, hydrodynamika, membrany polimerowe, inwersja faz, ultrafiltracja

Wstęp

W celu usuwania związków wielkocząsteczkowych z wody i ścieków można stosować szereg metod fizycznych i chemicznych, włączając w to strącanie chemiczne [1], koagulację [2], wymianę jonową [3], procesy membranowe [4] i adsorpcję [5, 6]. Na szczególną uwagę zasługują techniki membranowe, które znajdują zastosowanie w szeroko rozumianych procesach separacji, w tym uzyskania wysokiej jakości wody na potrzeby domowe i przemysłowe oraz usuwania albo odzysku odpadów toksycznych lub cennych składników z różnych ścieków przemysłowych [7-9]. Membrany zyskały ważne miejsce w technologii chemicznej i są stosowane w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym. Wraz z pojawieniem się technologii membranowych procesy jednostkowe, takie jak separacja, koncentracja i oczyszczanie stały się opłacalne dla przemysłu z powodu wysokiej efektywności rozdziału, niskiego zużycia energii, prostoty działania oraz nowoczesnych, kompaktowych modułów [10].

Najważniejszą częścią procesu separacji membranowej jest sama membrana, a membrany polimerowe są najczęściej używane w procesach membranowych. W rzeczywistości wszystkie polimery można stosować jako materiał budulcowy membrany, ale pod względem chemicznym i ze względu na różne właściwości fizyczne tylko ograniczona liczba polimerów jest stosowana w praktyce [11].

Podstawowym procesem ciśnieniowym jest ultrafiltracja. W ostatnich latach stała się istotnym procesem w przemyśle, np. w zakresie biotechnologii ze względu na wyraźne korzyści, między innymi niskie ciśnienie robocze, stosunkowo niską temperaturę pracy i pracę w temperaturze otoczenia [12].

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 42 631 36 76, email: martyna.blus@dokt.p.lodz.pl

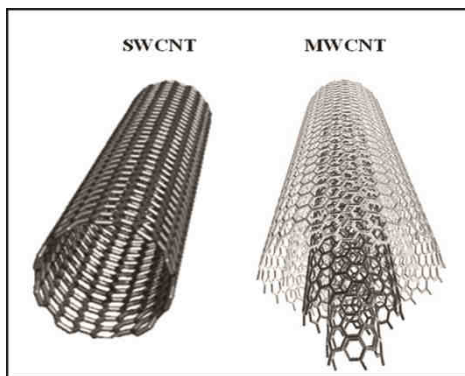
* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'15, Jarnołtówek, 14-16.10.2015

Materiały użyte do badań

Kwas octowy (AA) 99,5% czda został użyty jako rozpuszczalnik, pochodził z firmy POCH, natomiast główny polimer, octan celulozy (CA) 100.000, z firmy CROS ORGANICS. Jako środek porotwórczy zastosowano poliwinylpirolidon K30 (PVP) z firmy Fluka. Plastyfikatorem był poliglikol etylenowy 1500 (PGE) firmy ROTH. Nanorurki węglowe (jednościenne/single-walled) (CNTs) pochodziły z firmy STREAM CHEMICALS.

Nanorurki węglowe

Nanorurki węglowe (CNTs) są alotropową odmianą węgla. Te cylindryczne cząsteczki węgla mają ciekawe właściwości, które czynią je potencjalnie przydatnymi w wielu zastosowaniach w nanotechnologii, elektronice, optyce i innych dziedzinach inżynierii materiałowej oraz medycynie [13, 14]. Wykazują niezwykłą wytrzymałość i unikalne właściwości elektryczne i są skutecznymi przewodnikami ciepła. Jednakże ich zastosowanie na skalę przemysłową może być ograniczone przez ich potencjalną toksyczność [15-17]. Rysunek 1 przedstawia schemat budowy jedno- i wielościennej nanorurki węglowej. Głównym celem prezentowanej pracy była preparatyka membran polimerowych z udziałem CNTs i wykazanie wzrostu przepuszczalności dla wody w zależności od udziału CNTs, plastyfikatora i środka porotwórczego.



Rys.1. Schemat jednościennej (SWCNTs) oraz wielościennej (MWCNTs) nanorurek węglowych [18]

Fig. 1. Scheme of single-wall carbon nanotube (SWCNT) and multi-wall carbon nanotube (MWCNT) [18]

Preparatyka membran

We wstępnym etapie badań opracowywano podstawowy skład membrany wytwarzanej metodą inwersji faz, który następnie optymalizowano ze względu na właściwości mechaniczne, plastyczność i strumień permeatu przechodzącego przez membranę. Następnie membrany o określonym, podstawowym składzie wzbogacono dodatkiem jednościennej nanorurek węglowych. CNTs były rozdyspergowywane przez 1 h w rozpuszczalniku, następnie do tak przygotowanego roztworu dodawano polimeru. Po 2 h mieszania mechanicznego dodawano plastyfikatora oraz środka porotwórczego i mieszano

mechanicznie przez kolejną godzinę. Tak przygotowywany roztwór był odpowietrzany za pomocą pompy próżniowej. Po około 2 h formowano membranę o grubości 250 μm przy użyciu noża odlewniczego firmy Elcometer 3530 i poddawano kąpeli w wodzie destylowanej o temperaturze poniżej 7°C. Powodowało to powstanie porów po wymyciu PVP. Tak przygotowana membrana była kondycjonowana w wodzie destylowanej przez około 24 h, a następnie sprawdzano jej hydrodynamikę podczas procesu ultrafiltracji. W tabeli 1 przedstawiono składy membran wytworzonych metodą inwersji faz, a na rysunku 2 przykładowy obraz mikroskopowy powierzchni membrany.

Składy membran

Tabela 1

The composition of membranes

Table 1

| CH ₃ COOH | CA | PVP | PGE | CNTs |
|----------------------|----|-----|-----|------|
| | | [g] | | [mg] |
| 100 | 25 | 1 | 3 | 0 |
| | | | 3 | 0,75 |
| | | | 3 | 1,50 |
| | | | 3 | 2,00 |
| | | | 3 | 2,50 |
| | | | 5 | 0 |
| | | | 5 | 0,75 |
| | | | 5 | 1,50 |
| | | | 5 | 2,00 |
| | | | 5 | 2,50 |

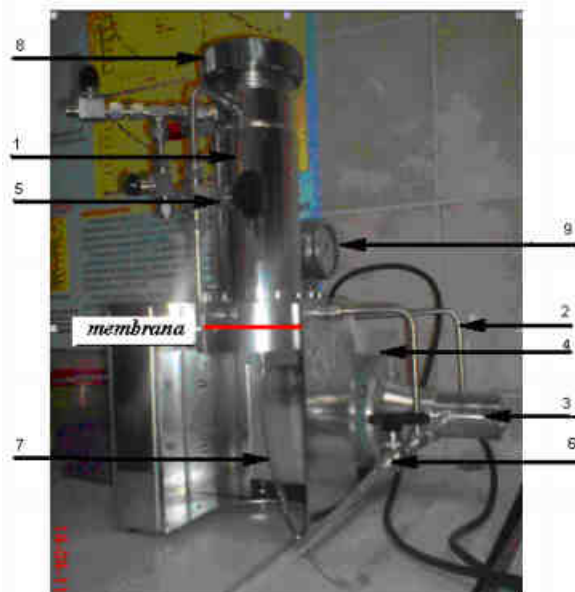


Rys. 2. Obraz mikroskopowy powierzchni membrany

Fig. 2. Microscopic image of the surface of the membrane

Aparatura

Proces ultrafiltracji przeprowadzono na urządzeniu laboratoryjnym LABELL CF-1 firmy KOCH (rys. 3). Sprawdzano wielkość strumienia permeatu w zależności od ciśnienia dla różnych składów membran.



Rys. 3. Aparatura pomiarowa: 1 - zbiornik główny, 2 - przewody zasilające, 3 - pompa, 4 - silnik, 5 - zawór regulujący, 6 - zawór spustowy, 7 - przewód odbioru permeatu, 8 - pokrywa zbiornika, 9 - manometr

Fig. 3. Measuring apparatus: 1 - the main tank, 2 - power cords, 3 - pump, 4 - engine, 5 - control valve, 6 - drain valve, 7 - wire receiving permeate, 8 - the lid of the tank, 9 - gauge

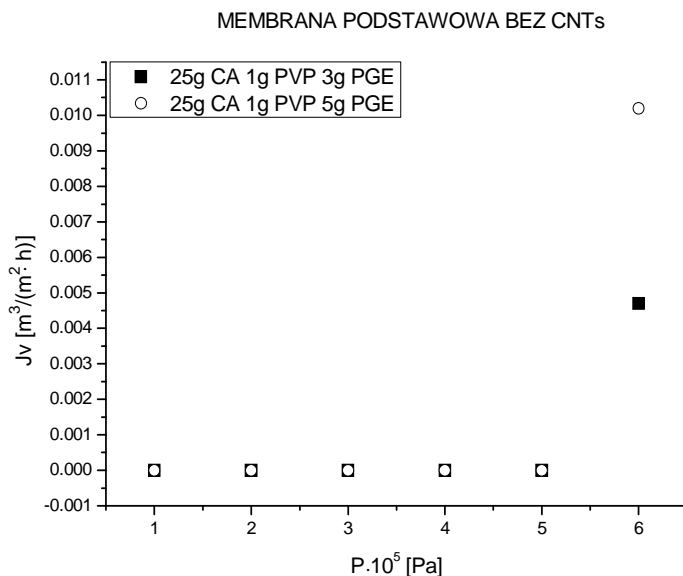
Wyniki badań

Uzyskane wyniki z eksperymentów i obliczeń przedstawiono na rysunkach 4-9.

Na rysunku 4 zaprezentowano wykres zależności strumienia permeatu od ciśnienia dla membrany o podstawowym składzie, bez dodatku CNTs. Jak można zauważyć, tak przygotowana membrana nie wykazywała przepuszczalności aż do ciśnienia 6 bar. Z tego względu zdecydowano się wzbogacić ją dodatkiem CNTs. Zestawienie wyników dla wszystkich składów membran przedstawia rysunek 5. Widać również, że otrzymano zdecydowanie lepsze wyniki dla membran z większą zawartością PGE jako plastyfikatora (5 g). Można zauważyć, że membrany o podstawowym składzie, tj. bez domieszki CNTs, wykazują kilkukrotnie mniejszy strumień permeatu niż membrany z tym dodatkiem. Co więcej, zależność ilości plastyfikatora od wielkości strumienia permeatu jest tutaj odwrotnie proporcjonalna niż w przypadku membran z nanorurkami węglowymi.

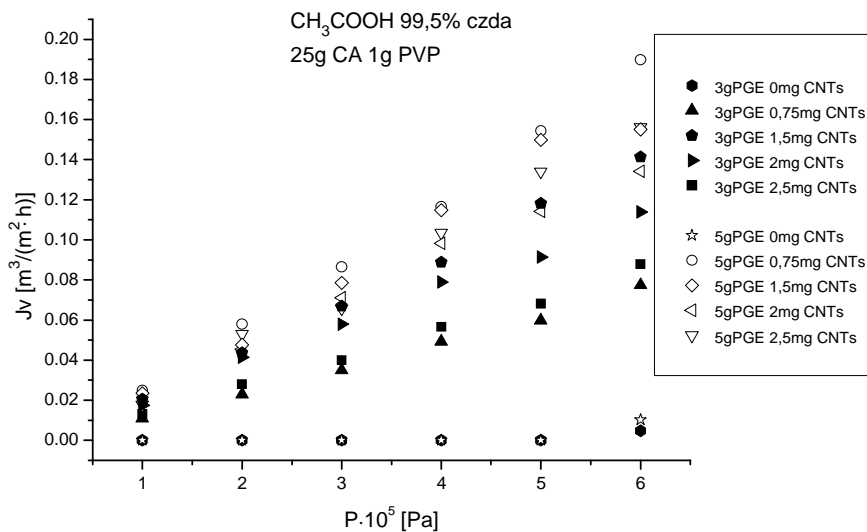
Rysunki 6 i 7 przedstawiają zależność strumienia permeatu od ciśnienia dla membran z dodatkiem 3 oraz 5 g plastyfikatora.

Analizując uzyskane wyniki, nie można stwierdzić, że większa ilość CNTs wpływa na zwiększenie strumienia permeatu. W przypadku dodatku 3 g PGE najwyższy strumień uzyskano dla dodatku 1,5 mg CNTs, natomiast dla 5 g PGE najlepszy rezultat dla 0,75 mg CNTs.



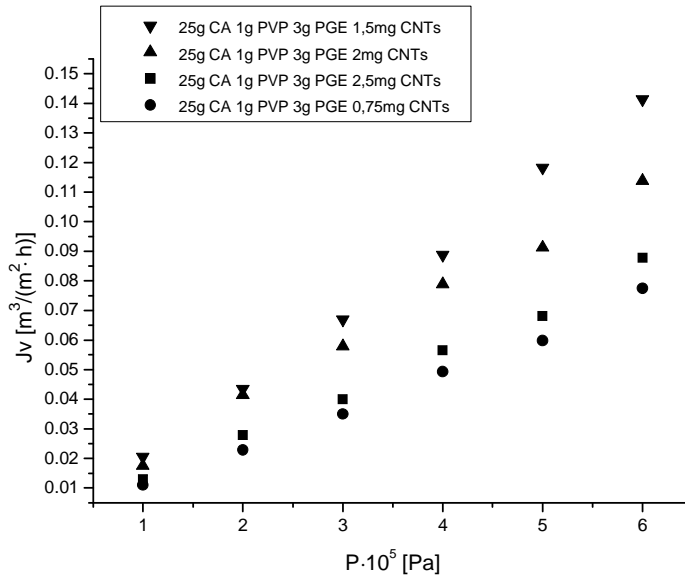
Rys. 4. Zależność strumienia permeatu od ciśnienia dla membrany o podstawowym składzie, bez dodatku CNTs

Fig. 4. The dependence of permeate flux from pressure for the membrane with the basic composition, without the addition of CNTs



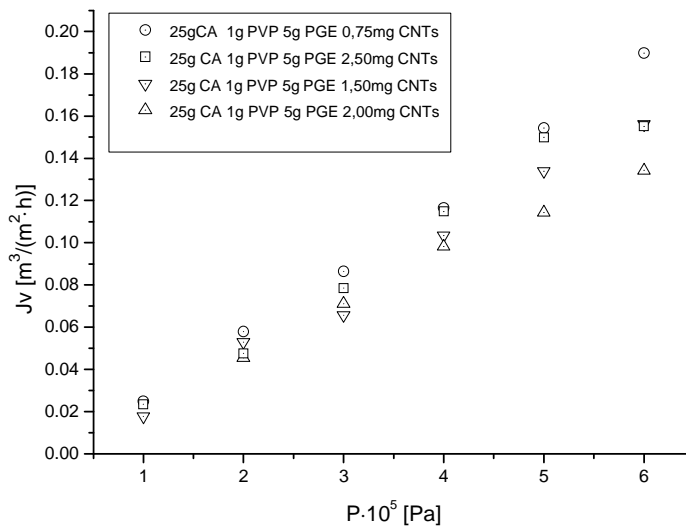
Rys. 5. Zależność strumienia permeatu od ciśnienia dla wszystkich składów membran

Fig. 5. The dependence of permeate flux from pressure for the all membranes compositions



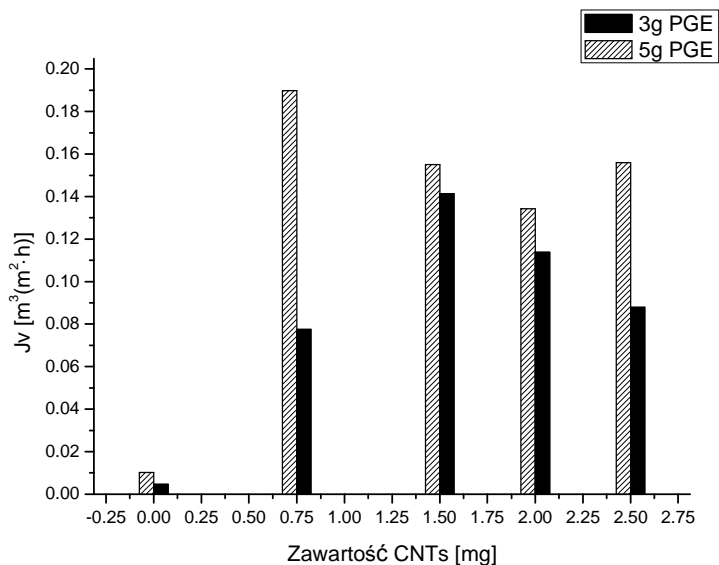
Rys. 6. Zależność strumienia permeatu od ciśnienia dla membran z mniejszą ilością plastyfikatora (dodatek CNTs)

Fig. 6. The dependence of permeate flux from pressure for membranes with smaller amount of plasticizer (addition of CNTs)

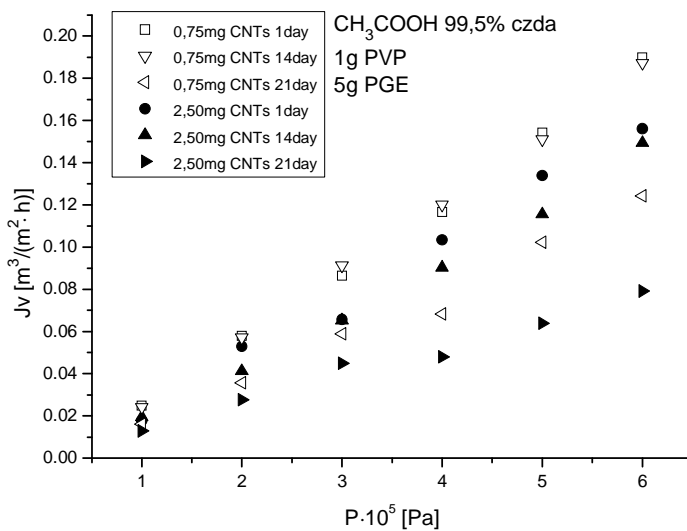


Rys. 7. Zależność strumienia permeatu od ciśnienia dla membran z większą ilością plastyfikatora (dodatek CNTs)

Fig. 7. The dependence of permeate flux from pressure for membranes with bigger amount of plasticizer (addition of CNTs)



Rys. 8. Zależność strumienia permeatu od zawartości CNTs dla różnych ilości plastyfikatora
 Fig. 8. The dependence of permeate flux from content of CNTs for different amount of plasticizer



Rys. 9. Porównanie strumienia permeatu od ciśnienia dla membran z różną zawartością CNTs w czasie
 Fig. 9. Comparison of permeate flux from pressure for membranes containing different CNTs with time

Porównanie wielkości strumieni w zależności od zawartości CNTs oraz PGE przedstawiono na rysunku 8, natomiast na rysunku 9 porównano własności hydrodynamiczne dwóch membran o różnej zawartości CNTs 1 dnia, po 14 dniach oraz po 21 dniach. Jak można zauważyć, następuje pogorszenie własności permeacyjnych membrany. Może to świadczyć o wymywaniu CNTs z matrycy polimerowej i zasklepieniu się wytworzonych wcześniej porów.

W związku z powyższym należy optymalizować skład membrany ze względu na wszystkie składniki wprowadzone do matrycy polimerowej. Niemniej jednak w każdym przypadku po dodaniu CNTs uzyskano wyższe strumienie permeatu. Dla wymienionych przypadków wzrost w stosunku do membrany wyjściowej był 15- i 16-krotnie.

Podsumowanie i wnioski

Przedmiotem pracy była ocena możliwości separacyjnych membran polimerowych z dodatkiem nanorurek węglowych. Wykazano, że dodatek nanorurek węglowych znacząco zwiększa strumień permeatu filtrowanej cieczy. Po przeprowadzeniu wstępnych badań należy optymalizować skład membrany i opracować technikę unieruchomienia CNTs w matrycy polimerowej.

Po uzyskaniu stabilnej mechanicznie i hydrodynamicznie membrany kolejnym krokiem powinno być przeprowadzenie badań dla związków o znanej masie cząsteczkowej w celu określenia cut-off i właściwości separacyjnych membrany.

Literatura

- [1] Ghosh P, Samanta AN, Ray S. Reduction of COD and removal of Zn^{2+} from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. *Desalination*. 2011;266:213-217. DOI: 10.1016/j.desal.2010.08.029.
- [2] Xiao F, Simcik MF, Gulliver JS. Mechanisms for removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from drinking water by conventional and enhanced coagulation. *Water Res*. 2013;47:49-56. DOI: 10.1016/j.watres.2012.09.024.
- [3] Alvarado L, Torres IR, Chen A. Integration of ion exchange and electrodeionization as a new approach for the continuous treatment of hexavalent chromium wastewater. *Sep Purif Technol*. 2013;105:55-62. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.12.007.
- [4] Kappel C, Kemperman AJB, Temmink H, Zwijnenburg A, Rijnaarts HHM, Nijmeijer K. Impacts of NF concentrate recirculation on membrane performance in an integrated MBR and NF membrane process for wastewater treatment. *J Membrane Sci*. 2014;453:359-368. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.11.023.
- [5] Tomczak E, Tosik P. Sorption equilibrium of azo dyes Direct Orange 26 and Reactive Blue 81 onto a cheap plant sorbent. *Ecol Chem Eng S*. 2014;21:435-445. DOI: 10.2478/eces-2014-0032.
- [6] Kamiński W, Tomczak E, Tosik P. Kinetics of azo dyes sorption onto low-cost sorbents. *Desalin Water Treat*. 2015; 55:2675-2679. DOI: 10.1080/19443994.2014.958276.
- [7] Saljoughi E, Mohammadi T. Cellulose acetate (CA)/polyvinylpyrrolidone (PVP) blend asymmetric membranes: Preparation, morphology and performance. *Desalination*. 2009;249:850-854. DOI: 10.1016/j.desal.2008.12.066.
- [8] Arthanareeswaran G, Thanikaivelan P, Srinivasn K, Mohan D, Rajendran M. Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additives. *Eur Polym J*. 2004;40:2153-2159. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.04.024.
- [9] Mohammadi T, Saljoughi E. Effect of production conditions on morphology and permeability of asymmetric cellulose acetate membranes. *Desalination*. 2009;243:1-7. DOI: 10.1016/j.desal.2008.04.010.
- [10] Saljoughi E, Amirilargani M, Mohammadi T. Effect of PEG additive and coagulation bath temperature on the morphology, permeability and thermal/chemical stability of asymmetric CA membranes. *Desalination*. 2010;262:72-78. DOI: 10.1016/j.desal.2010.05.046.

- [11] Saljoughi E, Sadrzadeh M, Mohammadi T. Effect of preparation variables on morphology and pure water permeation flux through asymmetric cellulose acetate membranes. *J Membrane Sci.* 2009;326:627-634. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.10.044.
- [12] Korus I. Galvanic Wastewater Treatment by Means of Anionic Polymer Enhanced Ultrafiltration. *Ecol Chem Eng S.* 2012; 19:19-27. DOI: 10.2478/v10216-011-0002-2.
- [13] Bianco A, Kostarelos K, Prazio M. Applications of carbon nanotubes in drug delivery. *Curr Opin Chem Biol.* 2005;9:674-679. DOI: 10.1016/j.cbpa.2005.10.005.
- [14] Liu Z, Chen K, Davis C, Sherlock S, Cao O, Chen X, et al. Drug delivery with carbon nanotubes for in vivo cancer treatment. *Cancer Res.* 2008;68:6652-6660. DOI: 10.1158/0008-5472.CAN-08-1468.
- [15] Tiana F, Cuia D, Schwarz H, Estrada GG, Kobayashic H. Cytotoxicity of single-wall carbon nanotubes on human fibroblasts. *Toxicol Vitro.* 2006;20:1202-1212. DOI: 10.1016/j.tiv.2006.03.008.
- [16] Sayesa MCh, Liang F, Hudson LJ, Mendez J, Guob W, Beach MJ, et al. Functionalization density dependence of single-walled carbon nanotubes cytotoxicity in vitro. *Toxicol Lett.* 2006;161:135-142. DOI: 10.1016/j.toxlet.2005.08.011.
- [17] Kuźniar T, Ropek D, Lemek T. Impact of multi-walled carbon nanotubes on viability and pathogenicity of entomopathogenic nematodes. *Ecol Chem Eng A.* 2011;18:757-762. [www.tchie.uni.opole.pl/ece_a/A_18_7/ECE_A_18\(7\).pdf](http://www.tchie.uni.opole.pl/ece_a/A_18_7/ECE_A_18(7).pdf).
- [18] Choudhary V, Gupta A. Polymer/carbon nanotube nanocomposites. *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites.* 2011. DOI: 10.5772/18423.

EFFECT OF CARBON NANOTUBES ADDITION ON THE HYDRODYNAMICS OF POLYMER MEMBRANES

Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology

Abstract: Water purification of noxious compounds can take place by a variety of methods, including adsorption (ion exchange), chemical disinfection, sedimentation or membrane techniques. Most of these processes are ineffective and requires large energy inputs, which generates additional costs, so it is therefore necessary to improve the existing water treatment methods. This paper presents a modification of ultrafiltration polymeric membranes (CA) using carbon nanotubes. Due to CNTs properties, it is possible to improve the permeability of the membrane with respect to the macromolecular compounds, such as pesticides, dyes, and increasing the permeate flux. In this study membrane were prepared according to with the previously developed procedure and enriched with different amounts of carbon nanotubes. The membranes were prepared by phase inversion, then hydrodynamics was examined by ultrafiltration process.

Keywords: carbon nanotubes, hydrodynamics, polymer membranes, phase inversion, ultrafiltration