

Aleksandra PŁATKOWSKA-SIWIEC¹ i Michał BODZEK¹

BADANIE WPŁYWU WŁAŚCIWOŚCI WODY NA INTENSYWNOŚĆ I MECHANIZM ZJAWISKA FOULINGU W PROCESIE ULTRAFILTRACJI

INFLUENCE OF WATER PROPERTIES ON FOULING RATIO AND FOULING MECHANISM DURING ULTRAFILTRATION

Abstrakt: Alternatywną metodą oczyszczania i uzdatniania wody w stosunku do metod klasycznych są procesy membranowe, którym towarzyszy nieodłącznie zjawisko foulingu, związane z obniżeniem wydajności i z akumulacją substancji organicznych bądź nieorganicznych na powierzchni membrany. W artykule omówiono wyniki badań wpływu właściwości wód (pH, rodzaj substancji organicznych, siła jonowa) na intensywność foulingu, wyrażoną za pomocą jednostkowego indeksu foulingu UMFI (*Unified Membrane Fouling Index*), i na mechanizm zjawiska.

Słowa kluczowe: ultrafiltracja, NOM, fouling, pH, siła jonowa

W wodach powierzchniowych występują zarówno substancje organiczne, jak i nieorganiczne. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia [1] definiuje m.in. dopuszczalne pH, twardość wody, stężenia chlorków, siarczanów czy też zawartość ogólnego węgla organicznego. Klasyczne metody uzdatniania wody, takie jak koagulacja, filtracja na złożu, utlenianie, mogą być zastąpione procesami membranowymi. Głównym problemem eksploatacyjnym niskociśnieniowych procesów membranowych jest ograniczanie wydajności membran na skutek zjawiska foulingu [2]. Fouling może przebiegać według kilku mechanizmów (blokowanie standardowe, całkowite, pośrednie, formowanie placka). Według modelu Hermii, można zidentyfikować mechanizm oraz intensywność zjawiska foulingu, wyznaczając współczynniki kierunkowe prostych oznaczone jako UMFI (*Unified Modified Fouling Index*) [3]. Celem badań było określenie wpływu pH, siły jonowej i rodzaju substancji organicznych na wartość UMFI, a także zbadanie wpływu ww. parametrów na stopień usunięcia zanieczyszczeń organicznych dla poszczególnych mechanizmów foulingu.

Metodyka badań

Do badania zastosowano cele MilliporeCDS10 (Millipore&Amicon) do prowadzenia procesu ultrafiltracji (UF). Schemat układu pomiarowego oraz warunki przebiegu procesu przedstawiono w [4]. Charakterystykę wykorzystanej membrany zaprezentowano w tabeli 1.

Badaniom poddano wody modelowe, których głównymi składnikami były substancje humusowe i dekstrany. Intensywność foulingu i efektywność UF określono dla wód:

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Akademicka 2/847, 44-100 Gliwice, tel. +48 32 237 29 81, fax +48 32 237 10 47, email: aleksandra.platkowska@polsl.pl

- zawierających równe ułamki masowe substancji humusowych i dekstranów przy niskiej sile jonowej i o różnym pH (5÷9),
- zawierających równe ułamki masowe substancji humusowych i dekstranów o stałym pH równym 7 i zmiennym stężeniu jonów wapnia (0÷200 mg/dm³),
- o stałym pH równym 7 i niskiej sile jonowej oraz zmiennym składzie substancji organicznej (różne ułamki masowe substancji humusowych i dekstranów, SUVA = 0,66÷7,05 m²/g C).

Charakterystyka membrany

Tabela 1

Characteristics of the membrane

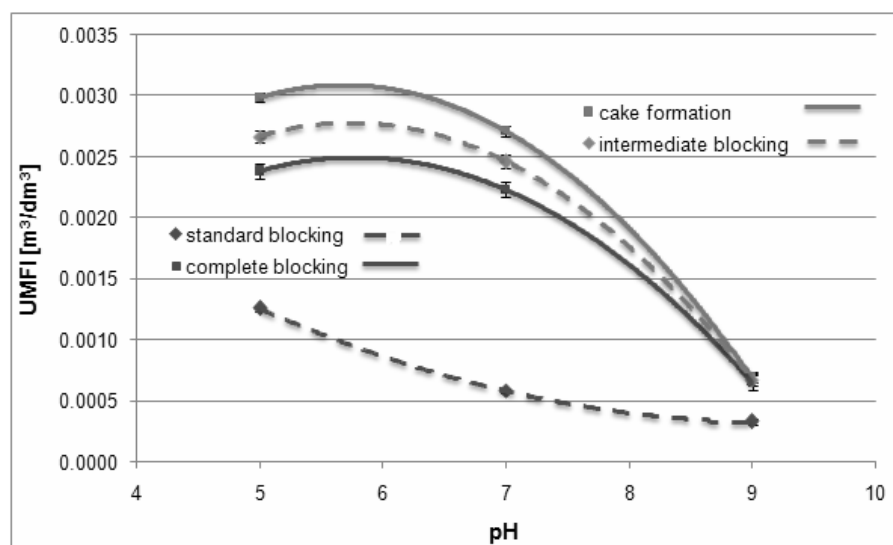
Table 1

| Producent | KOCH Membrane Systems |
|---|-------------------------------|
| Materiał membrany | Polifluorek winylidenu (PVDF) |
| MWCO [kDa] | 30 |
| Kąt zwilżania [°] | 57,5±5,2 |
| J _m [dm ³ /hm ²] (t = 20°C) | 94 |

Wyniki i ich omówienie

Intensywność foulingu opisano za pomocą jednostkowych indeksów foulingu UMFI. Indeksy UMFI zostały wyznaczone dla poszczególnych mechanizmów za pomocą metody najmniejszych kwadratów na podstawie badań zmiany objętości strumienia permeatu w czasie.

Jednym z czynników wpływających na intensywność foulingu jest pH wód poddawanych filtracji. Wpływ pH na intensywność foulingu przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Wpływ pH na intensywność foulingu

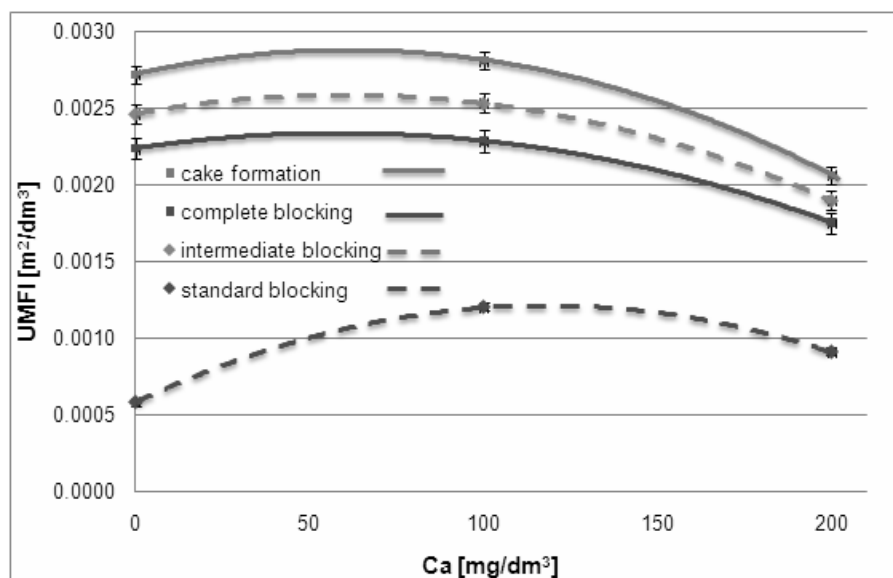
Fig. 1. pH influence on the intensity of fouling

Największy udział w foulingu miał mechanizm tworzenia placka filtracyjnego bez względu na wartość pH nadawy. Najmniej istotny okazał się mechanizm polegający na zwężaniu porów w wyniku adsorpcji cząstek wewnątrz porów membrany (blokowanie standardowe). Zaobserwowano zmniejszenie intensywności foulingu ze wzrostem pH. Jednocześnie ze zmniejszeniem intensywności foulingu zmniejszały się stopnie usunięcia ogólnego węgla organicznego ($R_{\text{TOC}} = 0,62$ przy $\text{pH} = 5$, $R_{\text{TOC}} = 0,54$ przy $\text{pH} = 9$), rozpuszczonego węgla organicznego ($R_{\text{DOC}} = 0,61$ przy $\text{pH} = 5$, $R_{\text{DOC}} = 0,51$ przy $\text{pH} = 9$) oraz związków wykazujących absorbancję przy długości fali $\lambda = 254 \text{ nm}$ ($R_{\text{UVA}} = 0,86$ przy $\text{pH} = 5$, do $R_{\text{DOC}} = 0,66$ przy $\text{pH} = 9$). Ponadto wartości współczynników retencji TOC, DOC i UVA wskazują na lepsze usunięcie substancji humusowych z nadawy aniżeli polisacharydów (R_{UVA} o 29% większy niż R_{DOC} przy $\text{pH} = 5$ oraz o 22% przy $\text{pH} = 9$). Fouling dla membrany PVDF jest w dużym stopniu odwracalny. Im wyższe pH nadawy, tym w większym stopniu można przywrócić membranę początkową wydajność, przy czym znaczącą różnicę zaobserwowano dla nadaw o pH między 5 lub 7 a 9 (wzrost o 11%).

Interakcje w układzie membrana-nadawa zmieniają się również pod wpływem siły jonowej. Ze wzrostem stężenia jonów wapnia intensywność foulingu zmniejszała się. Spadek intensywności foulingu nie był jednak tak duży jak przy zmianie pH nadawy. Dla mechanizmu określanego jako blokowanie standardowe zaobserwowano tendencję odwrotną. Podobnie jak dla wód o zmiennym pH, również przy zmiennej sile jonowej tworzenie placka filtracyjnego było głównym mechanizmem zjawiska foulingu (rys. 2). Zawartość jonów wapnia ma duży wpływ na współczynnik retencji rozpuszczonego węgla organicznego. Badania wykazały, że ze wzrostem siły jonowej zmniejszał się stopień retencji rozpuszczonego węgla organicznego ($R_{\text{DOC}} = 0,56$ dla wód niezawierających jonów wapnia, $R_{\text{DOC}} = 0,43$ dla wód o zawartości 200 mg Ca/dm^3). W obecności jonów wapnia wzrósł nieznacznie stopień retencji ogólnego węgla organicznego (z 61 do 66%). Ze wzrostem stężenia jonów wapnia obserwowano również w większym stopniu odwracalny charakter foulingu. Odzysk strumienia po płukaniu wstecznym wzrósł o ponad 30% w przypadku nadawy zawierającej 200 mg Ca/dm^3 w stosunku do nadawy niezawierającej jonów wapnia.

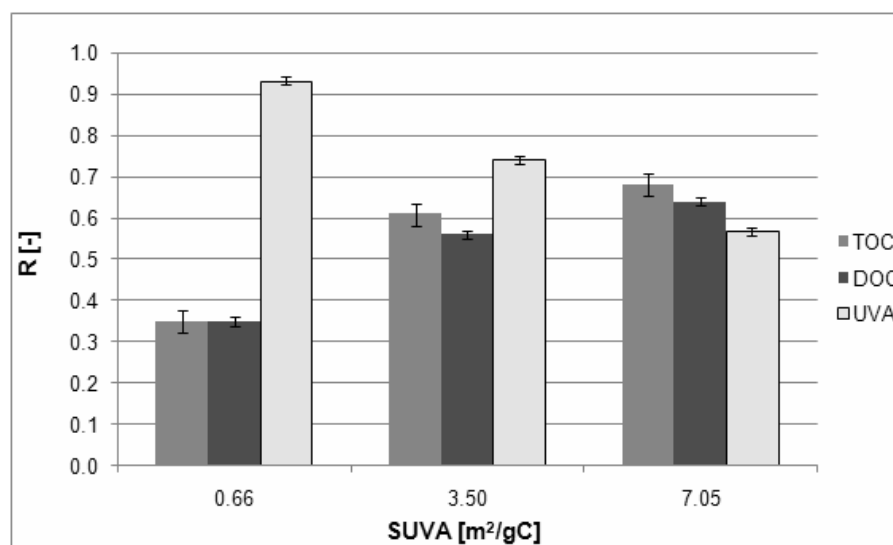
Do oznaczania składu jakościowego wód naturalnych posłużono się wskaźnikiem SUVA. Wody, zawierające znaczne ilości hydrofobowych oraz aromatycznych i makromolekularnych związków organicznych, wykazują wartość $\text{SUVA}_{254} \geq 4 \text{ m}^2/\text{g C}$. Natomiast wody, zawierające głównie substancje niehumusowe, hydrofilowe oraz o małych masach molekularnych, wykazują $\text{SUVA}_{254} \leq 2 \text{ m}^2/\text{g C}$. Wartości SUVA_{254} w zakresie $2 \div 4 \text{ m}^2/\text{g C}$ wskazują, że w wodzie występuje mieszanina hydrofilowych i hydrofobowych substancji [5]. Zaobserwowano paraboliczną zależność indeksu UMF1 od wskaźnika SUVA. Intensywność foulingu, zachodzącego w trakcie filtracji nadawy, zawierającej głównie polisacharydy lub głównie związki humusowe była niewielka i zbliżona do siebie, natomiast dla nadawy zawierającej równowagową mieszaninę substancji humusowych i dekstranów intensywność foulingu była największa, jednocześnie charakter foulingu był najmniej odwracalny (ok. 70% odzysku strumienia początkowego). Podobnie jak przy wpływie pH i jonów wapnia, mechanizm formowania placka miał największy udział w zjawisku foulingu. Wyżej wymienionych zależności nie zaobserwowano jedynie dla mechanizmu blokowania standardowego, który miał najmniejszy udział w ogólnym blokowaniu membrany. Na rysunku 3 przedstawiono wpływ wskaźnika SUVA na stopień retencji substancji organicznych wyrażonych za pomocą TOC, DOC i UVA.

Zaobserwowano zmniejszenie współczynnika retencji UVA ze wzrostem wskaźnika SUVA. Zarówno współczynnik retencji węgla ogólnego, jak i rozpuszczonego był większy przy większej wartości wskaźnika SUVA.



Rys. 2. Wpływ stężenia jonów wapnia na intensywność zjawiska foulingu

Fig. 2. Influence of calcium ions concentration on the intensity of fouling



Rys. 3. Wpływ wskaźnika SUVA na stopień retencji zanieczyszczeń organicznych

Fig. 3. Influence of SUVA on organic substances retention coefficient

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że:

- 1) największy udział w zjawisku foulingu ma mechanizm tworzenia placka filtracyjnego, następnie blokowanie pośrednie oraz całkowite (najmniejszy udział ma blokowanie standardowe),
- 2) wzrost siły jonowej oraz pH nadawy powoduje zmniejszenie intensywności foulingu oraz wzrost jego odwracalności,
- 3) substancje o właściwościach pomiędzy hydrofilowymi a hydrofobowymi w większym stopniu blokują membranę z PVDF aniżeli substancje o właściwościach hydrofilowych lub hydrofobowych,
- 4) membrana z PVDF w większym stopniu usuwa substancje humusowe aniżeli polisacharydy.

Literatura

- [1] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. DzU 2002, Nr 204, poz. 1728.
- [2] Bodzek M. i Konieczny K.: Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody. Ofic. Wyd. Projprzem-Eko, Bydgoszcz 2005.
- [3] Huang H., Young T. i Jangelo J.: *Unified membrane fouling index for low pressure membrane filtration of natural waters: principles and methodology*. Environ. Sci. Technol., 2008, **42**, 714-720.
- [4] Bodzek M., Płatkowska A., Rajca M. i Komosiński K.: *Fouling of membranes during ultrafiltration of surface water (NOM)*. Ecol. Chem. Eng. A, 2009, **16**, 107-119.
- [5] Mołczan M., Szlachta M., Karpińska A. i Biłyk A.: *Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody*. Ochr. Środow., 2006, **28**, 11-16.

INFLUENCE OF WATER PROPERTIES ON FOULING RATIO AND FOULING MECHANISM DURING ULTRAFILTRATION

Division of Sanitary Chemistry and Membrane Processes, Institute of Water and Wastewater Treatment
Faculty of Energy and Environmental Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: Membrane techniques are an alternative water treatment method for classical processes. However, mostly their capacity and membrane lifetime are limited by the phenomenon called fouling, ie the accumulation of organic and/or inorganic substances on the surface and into the pores of the membrane. The results of the study presenting the dependence of water properties such as pH, kind of organic matters and ionic strength on membrane fouling are discussed in this article. *Unified Modified Fouling Index* (UMFI) was used to describe intensity of fouling. Also the influence of water properties on fouling mechanism is shown.

Keywords: ultrafiltration, NOM, fouling, pH, ionic strength