

Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Katedra Inżynierii Wody i Ścieków
Dyscyplina naukowa: Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka

Rozprawa doktorska

***Ultrafiltracyjne membrany polimerowe modyfikowane
nanomateriałami w usuwaniu ze strumieni wodnych wybranych
mikrozanieczyszczeń organicznych***

mgr inż. Michał Adamczak

Promotor:
prof. dr hab. inż. Jolanta Bohdziewicz

Promotor pomocniczy:
dr inż. Gabriela Kamińska

Gliwice 2022

Podziękowania

Na pierwszym miejscu chciałbym podziękować swoim rodzicom oraz żonie Dagmarze za wieloletnie wsparcie duchowe w pogodzeniu pracy naukowej z życiem codziennym, pomimo wielu przeciwności i przeszkód stojących na drodze.

Dziękuję również swoim promotorom – prof. dr hab. inż. Jolancie Bohdziewicz oraz dr inż. Gabrieli Kamińskiej – za wiele lat spędzonych razem w laboratorium, publikacji artykułów naukowych, nocy i dni spędzonych nad pracą doktorską, a także za inspirację co do kierunku prowadzonych badań.

Ponadto chciałbym również złożyć podziękowania Jego Magnificencji Panu Dziekanowi prof. dr hab. inż. Mariuszowi Dudziakowi – za wieloletnie wsparcie jako Dyrektora Instytutu Inżynierii Wody i Ścieków, a następnie jako Dziekana Wydziału, dzięki czemu możliwe było ukończenie tej pracy doktorskiej.

Dziękuję również wszystkim obecnym i byłym pracownikom i doktorantom Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki, których miałem okazję poznać, a w szczególności całej Katedrze Inżynierii Wody i Ścieków za pomoc i cenne uwagi w trakcie moich studiów na Politechnice Śląskiej w Gliwicach.

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE.....	5
2. CEL, ZAKRES I TEZY PRACY DOKTORSKIEJ.....	6
CZĘŚĆ TEORETYCZNA	8
3. MIKROZANIECZYSZCZENIA ORGANICZNE W ZBIORNIKACH WÓD NATURALNYCH	9
3.1. Pochodzenie i podział mikrozanieczyszczeń organicznych.....	9
3.2. Zagrożenia związane z obecnością mikrozanieczyszczeń organicznych w środowisku wodnym i wodzie pitnej	13
4. CIŚNIENIOWE TECHNIKI MEMBRANOWE W USUWANIU MIKROZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH ZE STRUMIENI WODNYCH	15
4.1. Charakterystyka ciśnieniowych procesów membranowych	15
4.2. Usuwanie mikrozanieczyszczeń organicznych z zastosowaniem ciśnieniowych procesów membranowych	17
4.3. Wpływ właściwości powierzchniowych oraz strukturalnych membran na ich wydajność i charakterystykę rozdzielczą.....	21
5. WYTWARZANIE MEMBRAN INTEGRALNIE ASYMETRYCZNYCH I KOMPOZYTOWYCH TYPU CIENKI FILM MODYFIKOWANYCH WYBRANYMI NANOMATERIAŁAMI	25
5.1. Techniki preparowania membran modyfikowanych nanomateriałami	25
5.2. Rodzaje nanomateriałów stosowanych w procesach modyfikacji membran	31
5.2.1. Modyfikacja nanomateriałami membran integralnie asymetrycznych.....	34
5.2.2. Modyfikacja nanomateriałami membran kompozytowych typu cienki film.....	38
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	43
6. PRZEDMIOT BADAŃ	44
7. APARATURA BADAWCZA	47
7.1. Aparatura przeznaczona do preparowania polimerowych membran ultrafiltracyjnych.....	47
7.2. Układy pomiarowe stosowane w wyznaczaniu właściwości transportowych i rozdzielczych membran ultrafiltracyjnych oraz w prowadzeniu procesów oczyszczania strumieni wodnych.....	48
7.3. Aparatura przeznaczona do wyznaczania właściwości powierzchniowych i struktury ultrafiltracyjnych membran polimerowych.....	49
7.4. Pozostała aparatura badawcza	50
8. OZNACZENIA ANALITYCZNE	51
8.1. Oznaczanie stężenia mikrozanieczyszczeń w badanych roztworach wodnych	53
8.2. Walidacja opracowanych metod chromatograficznych	53
8.3. Pozostałe oznaczenia analityczne nadawy i permeatu	55

9. METODYKA BADAŃ	55
9.1. Wytwarzanie polimerowych membran ultrafiltracyjnych modyfikowanych i niemodyfikowanych nanorurkami węglowymi	57
9.2. Wyznaczenie charakterystyki transportowo-separacyjnej polimerowych membran ultrafiltracyjnych.....	58
9.3. Wyznaczenie właściwości powierzchniowych polimerowych membran ultrafiltracyjnych.....	60
9.4. Ocena intensywności zjawiska foulingu polimerowych membran ultrafiltracyjnych	62
9.5. Regeneracja polimerowych membran ultrafiltracyjnych wybranymi metodami fizycznymi i chemicznymi.....	63
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE	65
10. WYTWARZANIE I CHARAKTERYSTYKA MEMBRAN POLIMEROWYCH INTEGRALNIE ASYMETRYCZNYCH MODYFIKOWANYCH I NIEMODYFIKOWANYCH NANOMATERIAŁAMI WĘGLOWYMI	66
10.1. Wyznaczanie wpływu składu roztworu membranotwórczego na właściwości transportowo-separacyjne membran integralnie asymetrycznych	66
10.2. Wpływ składu roztworu membranotwórczego na właściwości powierzchniowe membran integralnie asymetrycznych	72
10.3. Wpływ składu roztworu membranotwórczego na strukturę membran integralnie asymetrycznych	75
11. WYTWARZANIE I CHARAKTERYSTYKA MEMBRAN KOMPOZYTOWYCH TYPU CIENKI FILM MODYFIKOWANYCH I NIEMODYFIKOWANYCH NANOMATERIAŁAMI WĘGLOWYMI	79
11.1. Wpływ rodzaju, ilości i sposobu wprowadzenia nanomateriałów węglowych do struktury membran kompozytowych typu cienki film na ich właściwości transportowo-separacyjne.....	79
11.2. Wyznaczenie właściwości powierzchniowych membran kompozytowych typu cienki film.....	83
11.3. Określenie struktury membran kompozytowych typu cienki film	85
12. OCENA EFEKTYWNOŚCI USUWANIA MIKROZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH Z ROZTWORÓW WODNYCH W PROCESIE ULTRAFILTRACJI Z ZASTOSOWANIEM PREPAROWANYCH MEMBRAN.....	89
12.1. Wpływ rodzaju wytwarzanej membrany na stopień retencji mikrozanieczyszczeń organicznych.....	89
12.2. Wpływ kwasów humusowych i naturalnej materii organicznej na stopień retencji mikrozanieczyszczeń organicznych w procesie ultrafiltracji	92
12.3. Wpływ naturalnej matrycy wody na wielkość retencji mikrozanieczyszczeń organicznych w procesie ultrafiltracji.....	96
12.4. Wpływ stężenia bisfenolu A oraz pH roztworu nadawy na wielkość retencji mikrozanieczyszczenia w procesie ultrafiltracji	97

13. PORÓWNANIE POLIMEROWYCH MEMBRAN INTEGRALNIE ASYMETRYCZNYCH Z MEMBRANAMI KOMPOZYTOWYMI TYPU CIENKI FILM POD WZGLĘDEM WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNYCH, POWIERZCHNIOWYCH I EFEKTYWNOŚCI USUWANIA MIKROZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH.....	99
14. FOULING MEMBRAN ULTRAFILTRACYJNYCH INTEGRALNIE ASYMETRYCZNYCH I KOMPOZYTOWYCH TYPU CIENKI FILM MODYFIKOWANYCH NANOMATERIAŁAMI WĘGLOWYMI	102
14.1. Określenie zmiany wydajności procesu ultrafiltracji z zastosowaniem wytwarzanych membran integralnie asymetrycznych oraz kompozytowych typu cienki film modyfikowanych nanomateriałami węglowymi	102
14.2. Wyznaczenie oporów filtracji podczas ultrafiltracyjnego usuwania mikrozanieczyszczeń z zastosowaniem preparowanych membran integralnie asymetrycznych oraz kompozytowych typu cienki film modyfikowanych nanomateriałami węglowymi	105
15. REGENERACJA MEMBRAN MODYFIKOWANYCH NANOMATERIAŁAMI WĘGLOWYMI	109
15.1. Wpływ regeneracji fizycznej na zmianę właściwości transportowo-separacyjnych membran modyfikowanych nanomateriałami węglowymi	109
15.2. Wpływ regeneracji chemicznej na zmianę właściwości transportowo-separacyjnych membran modyfikowanych nanomateriałami węglowymi	111
15.3. Wpływ regeneracji chemicznej i fizycznej na właściwości powierzchniowe membran polimerowych modyfikowanych nanomateriałami węglowymi	114
15.4. Wpływ regeneracji chemicznej i fizycznej na strukturę membran polimerowych modyfikowanych nanomateriałami węglowymi	117
16. WNIOSKI.....	122
17. STRESZCZENIE	124
CYTOWANE PRACE	126
SPIS RYSUNKÓW	145
SPIS TABEL.....	149
SPIS ZDJĘĆ.....	151

1. Wprowadzenie

Mikrozanieczyszczenia to szeroka gama trudno biodegradowalnych substancji organicznych i nieorganicznych, pochodzenia między innymi antropogenicznego, charakteryzujących się niewielkimi rozmiarami oraz niskimi stężeniami w próbkach środowiskowych. Jak wykazano, związki te charakteryzują się niepożądanym oddziaływaniem na środowisko oraz negatywnie wpływają na zdrowie ludzi. Szczególnie zagrożone są zbiorniki wodne, w których żyjące organizmy są narażone na te substancje w sposób ciągły i najszybciej ulegają zmianom, polegającym między innymi na feminizacji populacji i uszkodzeniu aparatów oddechowych u ryb, zachorowaniu na nowotwory, a także wymieraniu bardziej wrażliwych gatunków roślin i mikroorganizmów. Jedną z najbardziej niebezpiecznych grup mikrozanieczyszczeń są ksenobiotyki, zaburzające działanie układów hormonalnych u organizmów żywych. Regulują one wydzielanie hormonów, a ingerencja w ich działanie może powodować niekorzystne zmiany w funkcjonowaniu całego żywego organizmu, a nawet populacji. Niestety, wiele z tych związków nie jest możliwa do usunięcia ze ścieków w oczyszczalniach ścieków w procesach biochemicznych, w związku z czym część jest odprowadzana do środowiska naturalnego, a pozostałe są zawracane do instalacji wodociągowych z wodą oczyszczoną.

Jedną z wielu metod oczyszczania wodnych strumieni odpadowych są ciśnieniowe techniki membranowe. Stosowane są one najczęściej w oczyszczalniach ścieków, w stacjach uzdatniania i odsalania wody, a także w technologiach przemysłowych. Zastosowany rodzaj procesu membranowego w głównej mierze podyktowany jest właściwościami substancji znajdujących się w zanieczyszczonych wodach. Ponieważ najczęściej wielkość mikrozanieczyszczeń organicznych nie przekracza 500 Daltonów, istnieje możliwość ich skutecznego usunięcia w procesach nanofiltracji lub odwróconej osmozy.

Jednakże wspomniane technologie wymagają stosowania stosunkowo wysokich ciśnień transmembranowych, pociągających za sobą znaczne koszty inwestycyjne oraz eksploatacyjne [1]. Z tego też powodu obecnie prowadzone są intensywne prace badawcze nad określeniem możliwości i skuteczności usuwania wspomnianych substancji w procesie niskociśnieniowym, to jest ultrafiltracji z wykorzystaniem membran o odpowiednich właściwościach transportowych i rozdzielczych. Wykazano, że wprowadzenie określonych modyfikatorów do struktury polimerowej membrany ultrafiltracyjnej w formie nanomateriałów wpływa korzystnie na zmianę jej właściwości powierzchniowych i strukturalnych, co zapewnia wysoki stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń.

Wobec powyższego można śmiało wnioskować, że celowość prowadzonych badań naukowych nad wytwarzaniem membran ultrafiltracyjnych modyfikowanych nanomateriałami jest jak najbardziej uzasadniona. Z jednej strony pozwalają one na wyeliminowanie zagrożeń dla ludzi i środowiska naturalnego, a z drugiej przyczyniają się do obniżenia nakładów ekonomicznych ponoszonych na eksploatację instalacji membranowych.

2. Cel, zakres i tezy pracy doktorskiej

Celem przedmiotowej pracy doktorskiej było określenie możliwości skutecznego usuwania w procesie ultrafiltracji wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych z wodnych strumieni odpadowych. Proces prowadzony był z zastosowaniem membran polimerowych modyfikowanych nanomateriałami węglowymi. Jego realizacja obejmowała następujące etapy, będące jednocześnie celami szczegółowymi:

- wytworzenie polieterosulfonowych membran ultrafiltracyjnych integralnie asymetrycznych modyfikowanych nanocząstkami z wykorzystaniem różnych stężeń polimeru membranotwórczego i modyfikatora w postaci nanomateriałów węglowych;
- preparowanie ultrafiltracyjnych membran kompozytowych typu „cienki film” modyfikowanych nanocząstkami z wykorzystaniem różnych stężeń polimeru i modyfikatora w postaci nanomateriałów węglowych;
- wyznaczenie zależności właściwości transportowych, rozdzielczych oraz powierzchniowych wytwarzanych membran od stężenia polimeru membranotwórczego i modyfikatorów węglowych;
- określenie intensywności zjawiska foulingu na powierzchni preparowanych membran w procesie filtracji ciśnieniowej wodnych roztworów zawierających mikrozanieczyszczenia oraz kwasy humusowe;
- ocena możliwości fizycznej i chemicznej regeneracji preparowanych membran polimerowych modyfikowanych nanocząstkami.

Biorąc pod uwagę powyższe cele pracy oraz informacje uzyskane z dokonanego przeglądu literatury przedmiotu sformułowano następujące tezy dysertacji:

- membrany ultrafiltracyjne w wyniku modyfikacji nanomateriałami węglowymi zdolne są do zatrzymywania mikrozanieczyszczeń w stopniu przypisywanym membranom nanofiltracyjnym, nie tracąc przy tym właściwości transportowych typowych dla membran ultrafiltracyjnych;
- regeneracja chemiczna lub fizyczna membran ultrafiltracyjnych modyfikowanych nanomateriałami węglowymi zapewni im przywrócenie początkowych właściwości rozdzielczych lub ich poprawę.

CZEŚĆ TEORETYCZNA

3. Mikrozanieczyszczenia organiczne w zbiornikach wód naturalnych

Mikrozanieczyszczeniami nazywane są substancje występujące w środowisku naturalnym w śladowych ilościach, charakteryzujące się dużą trwałością, niską podatnością na rozkład biochemiczny, zakłócające równowagę biologiczną ekosystemów oraz wpływające toksycznie na organizmy żywe [2]. Ich wielkości cząstek wahają się w granicach od 200 do 500 Daltonów, a niewielkie stężenia tych związków są najczęściej wyrażane w zakresie od ng/l do µg/l [3]. Należy również podkreślić, że są to najczęściej substancje o charakterze antropogenicznym, niezbędne do funkcjonowania współczesnego człowieka oraz wydatnie poprawiające jego warunki życia i zdrowia [4].

3.1. Pochodzenie i podział mikrozanieczyszczeń organicznych

Ze względu na różnorodność mikrozanieczyszczeń organicznych trudna jest ich klasyfikacja. Podstawowym podziałem mikrozanieczyszczeń jest rozróżnienie na substancje organiczne i nieorganiczne, ze względu na źródło (oczyszczalnie ścieków, przemysł, gospodarstwa domowe) oraz pochodzenie (naturalne i antropogeniczne) [5]. Bardziej szczegółowy podział został przedstawiony przez Dudziaka [6] w monografii „Substancje aktywne biologicznie w środowisku człowieka - Wybrane problemy”, w której zostały wyszczególnione związki podlegające oraz niepodlegające uregulowaniom prawnym. Pierwsza z grup jest ujęta w przepisach i dotyczą jej wszelkie ustalone limity i normy. Należą do niej m.in. dioksyny, furany, polichlorowane bifenyle, polichlorowane dibenzofurany, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i pestycydy chloroorganiczne. Natomiast druga grupa nie jest w żaden sposób objęta limitami występowania w ściekach, w wodzie pitnej czy na stanowisku pracy. Należą do niej m.in. estrogeny, fitoestrogeny, mykoestrogeny czy ksenoestrogeny [6].

Coraz częściej poddawane badaniom naukowym są związki chemiczne określane jako substancje priorytetowe dla środowiska. Jest to grupa, do których należą między innymi aktywne składniki farmaceutyków, środków kosmetycznych (ang. „*personal care products*”), surfaktantów, konserwantów, związków wykorzystywanych do zmniejszania palności materiałów i zapobiegających przed zapłonem (ang. „*flame retardants*”). W literaturze spotyka się także grupę substancji, określanych jako zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego (ang. *endocrine disrupting compounds* - EDCs). Do nich, poza związkami już wymienionymi, zalicza się także m.in. hormony, biocydy, ftalany i alkilofenole [7]. Mikrozanieczyszczenia podzielono także ze względu na ich właściwości. Substancje

o temperaturach topnienia powyżej 100°C, niskich wartościach prężności pary oraz niskim współczynniku podziału oktanol-woda ($\log K_{ow} < 2$) wskazują na zdolność gromadzenia się w środowisku wodnym i mają właściwości hydrofilowe, natomiast te o współczynniku $\log K_{ow}$ powyżej 2 charakteryzują się hydrofobowością. Kolejnym sposobem podziału jest podział mikrozanieczyszczeń ze względu na ich charakter kwasowy, którego miarą jest ujemny logarytm dziesiętny ze stałej równowagi procesu dysocjacji pK_a . Im wyższa jest jego wartość, tym związek ma charakter bardziej zasadowy. Pozwala on oszacować pH roztworu, zapewniając maksymalną rozpuszczalność tej substancji w wodzie bądź w środowisku niepolarnym [6]. Bardziej szczegółowy podział mikrozanieczyszczeń organicznych ze względu na źródła przedostawania się do środowiska przedstawiono poniżej w Tab. 1.

Tabela 1. Podział i pochodzenie mikrozanieczyszczeń organicznych [2, 7]

Grupa mikrozanieczyszczeń	Podgrupy	Źródła	Przykłady
Farmaceutyki	Antybiotyki, analgetyki, antydiabetyki, leki psychiatryczne, kontrasty, stymulanty, betablokery, narkotyki, leki weterynaryjne,	Szpitale, gospodarstwa domowe, składowiska odpadów i osadów ściekowych	Sulfametoksazol (SMX), erytromycyna, norflaksyna, tetracyklina, kwas acetylosalicylowy, kodeina, diklofenak (DCF), ibuprofen (IBP), karbamazepina, karbamazepina, iopamidol, propranolol, kokaina, amfetamina, fluniksyna, kofeina
Substancje zaburzające wydzielanie dokrewne, ksenoestrogeny	Steroidy, hormony, ftalany, dioksyny, biocydy, polichlorowane bifenyle		2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxyna, estradiol, bisfenol A (BPA), progesteron, estriol, estron
Środki kosmetyczne	Antyseptyki, substancje zapachowe, stymulanty, filtry UV, repelenty	Odpady domowe, kanalizacja, bezpośredni zrzut odpadów przemysłowych	Triklosan, kofeina (CAF), galaksolid, ftalany, benzofenon, kamfora, atenolol (ATE)
Środki rolnicze	Herbicydy i pestycydy	Rolnictwo	Diuron, endosulfon (END)
Detergenty, surfaktanty	-	Pralnie, przemysł, gospodarstwa domowe	Alkilofenole
Produkty dezynfekcji wody	Trihalometany, kwasy haloctowe	Chlorowanie wód basenowych i wodociągowych	Chloroform, dichloroacetonitryl, wodzian chloralu
Substancje zapobiegające przed zapłonem	-	Produkty użytku domowego i przemysł	Chloroalkany C ₁₀ -C ₁₃ , hexabromocyklododekan

Źródłem mikrozanieczyszczeń organicznych w wodach naturalnych są przede wszystkim ścieki generowane na skutek funkcjonowania gospodarstw domowych oraz działalności przemysłowej. Wiele leków sprzedawanych bez recepty (np. aspiryna czy ibuprofen) nie ulega pełnemu rozkładowi w organizmie człowieka czy też zwierząt. Farmaceutyki w niezmienionej formie trafiają do ścieków, a następnie do środowiska. Substancje należące do mikrozanieczyszczeń z grupy EDCs również pochodzą z gospodarstw domowych. Wymywane są z opakowań wykonanych z tworzyw sztucznych lub są komponentami zażywanych leków. Nieprzetworzone w pełni w organizmie ludzkim, chociaż wpływają na gospodarkę hormonalną, przedostają się do oczyszczalni ścieków i środowiska. Zakłady te mogą odprowadzać oczyszczone ścieki bezpośrednio do odbiorników wodnych [8]. W trakcie oczyszczania, mikrozanieczyszczenia mogą przechodzić również zmiany pod kątem chemicznym i biochemicznym nadając wymienionym wyżej substancjom charakter mniej lub bardziej toksyczny, natomiast podobne procesy, jednak wolniejsze i bardziej specyficzne, przebiegają w zbiornikach wodnych [4].

Ilość mikrozanieczyszczeń w ściekach jest bardzo zróżnicowana. Ich usunięcie w konwencjonalnej oczyszczalni ścieków waha się w granicach od 12 do 100% w zależności od charakteru substancji. W badaniach Kamińskiej i in. [9] wykazano wartości współczynnika usunięcia pomiędzy 17% a 100%, natomiast w przypadku pracy Wontorskiej i Wąsowskiego usunięcie ibuprofenu w oczyszczalni ścieków wyniosło około 90% [10]. Jak stwierdzono, substancje te w mniejszym stopniu ulegają biodegradacji, natomiast większa ich ilość podlega akumulacji w osadach ściekowych i w kłaczkach osadu czynnego [11]. W Tab. 2 podjęto próbę zestawienia informacji dotyczących stężeń mikrozanieczyszczeń najczęściej występujących na świecie w oczyszczalniach biologicznych w ściekach surowych i w strumieniach odpływowych. Było to jednak bardzo trudne ze względu na zróżnicowany i zależny od wielu czynników stopień ich usunięcia.

Również wartym uwagi, a zarazem specyficznym źródłem mikrozanieczyszczeń są ogólnodostępne baseny, w których woda podlega obiegowi zamkniętemu. Użytkownicy wydzielają produkty metaboliczne, między innymi pot, ślinę, resztki moczu, jedzenie, pozostają w niej również włosy i złuszczone naskórek. Jednocześnie woda podlega chlorowaniu i wszystkie te substancje mogą ze sobą reagować. Ponadto do basenu wprowadzane są inne substancje należące do grupy mikrozanieczyszczeń, pochodzące z kosmetyków, ubrań czy leków. Wiele z tych produktów i związków reaguje z obecnym w instalacjach podchlorynem wapnia lub sodu. W wyniku przebiegających reakcji chemicznych powstają liczne uboczne produkty dezynfekcji, między innymi chloramina,

reagująca z zanieczyszczeniami na bazie amoniaku, czy też trihalometany powstające w wyniku reakcji ze składnikami organicznymi.

Tabela 2. Przykładowe stężenia wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych w ściekach surowych i oczyszczonych w oczyszczalniach ścieków na świecie

Substancja	Skrót	Stężenie w ściekach surowych	Stężenie w ściekach oczyszczonych	Lokalizacja	Źródło
Bisfenol A	BPA	109 - 615 ng/l	4-205 ng/l	Hong Kong	[12]
		3 - 84110 ng/l	< 3100 ng/l	Chiny	[13]
		303,1 – 7394,2 ng/l	b.d.	Chiny	[14]
		100-100000 ng/l	1-100 ng/l	Kanada	[15]
		250 - 300 ng/l	13 - 21 ng/l	Australia	[16]
Karbamazepina	CBZ	11,9 – 114,7 ng/l	0,2 – 55 ng/l	Chiny	[17]
		1.07 ± 0.06 µg/l	1.29 ± 0.03 µg/l	Niemcy	[18]
		80 - 320 ng/l	100 - 380 ng/l	Australia	[16]
		410 ± 72 ng/l	337 ± 76 ng/l	Francja	[19]
		0 – 0,98 µg/l	0,09-0,19 µg/l	Polska	[9]
Kofeina	CAF	46,3 – 24108,4 ng/l	0,5 – 376,5 ng/l	Chiny	[17]
		5000 - 10000 ng/l	0 - 20 ng/l	Australia	[16]
		79,09 µg/l	0 ng/l	Australia	[20]
α -endosulfan	α-END	95 ng/l	b.d.	Grecja	[21]
Sulfametokazol	SMX	1057 ± 432 ng/l	1312 ± 629 ng/l	Francja	[19]
		713 ng/l	264 ng/l	Nowa Zelandia	[22]
Diklofenak	DCF	687 ± 209 ng/l	510 ± 128 ng/l	Francja	[19]
		183 ng/l	303 ng/l	Nowa Zelandia	[22]
Ibuprofen	IBU	5597 ± 851 ng/l	320 ± 213 ng/l	Francja	[19]
		320 ng/l	80 ng/l	Hiszpania	[23]
		26011 ng/l	3528 ng/l	Hiszpania	[24]
		177 ng/l	24 ng/l	Grecja	[24]
		1681 ng/l	263 ng/l	Wielka Brytania	[24]
Atenolol	ATE	4,41 ± 2,76 ng/l	1,19 ± 1,27 ng/l	RPA	[25]
		763 ng/l	237 ng/l	Nowa Zelandia	[22]

W badaniach przeprowadzonych przez Lempart i in. [26] najliczniejszą grupą mikrozanieczyszczeń w przebadanych basenach publicznych były właśnie leki. Ponadto wykryto obecność hormonów, pestycydów, stymulantów i sterydów [26].

Można śmiało powiedzieć, że mikrozanieczyszczenia obecne są w każdym aspekcie życia codziennego człowieka i powinny być usuwane ze względu na ochronę środowiska i ich

szkodliwość dla ludzkiego zdrowia. W oczyszczaniu ścieków na oczyszczalni mechaniczno-biologicznej głównym mechanizmem usuwania mikrozanieczyszczeń jest sorpcja i wówczas usuwane są mikrozanieczyszczenia o wyższych zdolnościach sorpcyjnych.

3.2. Zagrożenia związane z obecnością mikrozanieczyszczeń organicznych w środowisku wodnym i wodzie pitnej

Do środowiska wodnego mikrozanieczyszczenia przedostają się kilkoma różnymi sposobami. Przede wszystkim są to niedostatecznie oczyszczone lub nieoczyszczone ścieki gospodarczo-bytowe oraz przemysłowe, spływy powierzchniowe z obszarów rolniczych, odcieki ze składowisk odpadów, wody opadowe i spływy z powierzchni dróg [27]. Zawierają one najczęściej ksenobiotyki o charakterze antropogenicznym. Chociaż mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach występują w niewielkich stężeniach, to jednak wywołują w środowisku efekty w skali długoterminowej. Najwyższe dotychczas odnotowane stężenie farmaceutyków w wodach powierzchniowych wynosiło 6,5 mg/l [28]. W wyniku powodzi bądź znacznych opadów, zanieczyszczenia zostają wymywane i skażają inne obszary, a także przedostają się do wód powierzchniowych i podziemnych. Mobilność mikrozanieczyszczeń w środowisku, a także ich rozkład zależą od panujących warunków [6, 29]. W środowisku wodnym mikrozanieczyszczenia mogą ulegać sorpcji na frakcjach znajdujących się w wodzie, między innymi na kwasach humusowych i fulwowych. Mogą również ulegać bioakumulacji w tkankach organizmów żywych. Ten typ przemiany w środowisku naturalnym jest o tyle niebezpieczny, że substancje te ulegają bioakumulacji w organizmach pierwszego rzędu w łańcuchu troficznym, natomiast wraz z każdym kolejnym ogniwem łańcucha ich stężenia wzrastają, powodując toksyczne efekty długo- i krótkoterminowe. Mikrozanieczyszczenia ulegają także biodegradacji w wyniku działania mikroorganizmów, światła słonecznego lub temperatury [6]. Produktem końcowym ich rozkładu zazwyczaj są proste naturalne związki, jak dwutlenek węgla i woda, jednakże wcześniej pojawiają się produkty pośrednie rozkładu, które często wykazują niepożądaną wyższą aktywność biologiczną wobec organizmów żywych, mimo ich niewielkich stężeń tj. działanie rakotwórcze, mutagenne i teratogenne na organizmy [30].

Mikrozanieczyszczenia stanowią problem o tyle istotny, że znajdując się w środowisku wodnym potrafią oddziaływać na obecną tam florę bakteryjną, rośliny, zwierzęta, a także ludzi. Mikrozanieczyszczenia są często kumulowane w osadach dennych, gdzie swoją rolę pełnią mikroorganizmy odpowiedzialne za rozkład resztek substancji organicznych pochodzenia zwierzęcego i roślinnego. W tej części zbiorników i cieków

wodnych ulegają częściowemu rozkładowi, jednak najczęściej akumulowane, zakłócają procesy degradacji i mogą zostać uwolnione do toni wodnej, a następnie przedostawać się do wyższych poziomów troficznych. Na przykład, uwolnione do środowiska wodnego farmaceutyki z grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych powodują anomalie rozwojowe, zaburzenia metaboliczne i funkcji rozrodczych organizmów wodnych oraz lądowych. Do tej grupy farmaceutyków należy diklofenak, który jest substancją silnie hepatotoksyczną, co zostało potwierdzone w badaniach nad pstrągiem tęczowym [31]. Mieszanki mikrozanieczyszczeń mogą wykazywać działanie synergiczne, a przez to wyższą toksyczność końcową. Przykładowo, obecność antybiotyków w wodach naturalnych powoduje efekt toksyczny między innymi dla sinic i alg [32]. Streptomycyna powoduje wybielanie chloroplastów i hamuje wzrost roślin wodnych [33]. Kolejnym zagrożeniem w wodach są również hormony. Samce wielu gatunków ryb narażonych na ich obecność tracą drugorzędne cechy płciowe, co powoduje feminizację populacji i w konsekwencji zaburza rozród [33]. W innych badaniach z zastosowaniem różnych stężeń ibuprofenu w wodach na poziomie $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zaobserwowano 35% obniżenie aktywności życiowej skorupiaków oraz opóźniony wylęg jaj ryżanki japońskiej już przy stężeniu $0,1 \text{ mg}/\text{m}^3$ [34].

Negatywny wpływ mikrozanieczyszczeń nie ogranicza się jedynie do organizmów zwierzęcych czy też roślinnych. Wpływają one również na zdrowie człowieka wskutek przedostawania się do wody pitnej. Spożycie np. farmaceutyków może wywołać działanie podobne do mikroszczepionki i uzyskanie częściowej odporności na określoną substancję. W przypadku innych substancji może to być działanie podtoksyczne [35]. Zanieczyszczona woda pitna jest wówczas potencjalnie niebezpieczna dla kobiet w ciąży, niemowląt, małych dzieci i osób chorych przewlekle. Obecność żeńskich hormonów płciowych w wodzie pitnej przyczynia się do wzrostu zachorowań na raka piersi lub jąder [36]. Ponadto w wyniku wieloletniego spożywania, dioksyny mogą powodować u ludzi uszkodzenia organów wewnętrznych i upośledzenie układów hormonalnego, immunologicznego, rozrodczego, a także uszkodzenia struktury DNA. Podobne skutki obserwowane są w wyniku kontaktu z pestycydami, które po latach oddziałują na układ nerwowy, serce, mózg oraz wątrobę i nerki [37]. Zatem niezbędnym i celowym staje się opracowanie technologii zapewniających skuteczne usuwanie mikrozanieczyszczeń ze strumieni wodnych.

4. Ciśnieniowe techniki membranowe w usuwaniu mikrozanieczyszczeń organicznych ze strumieni wodnych

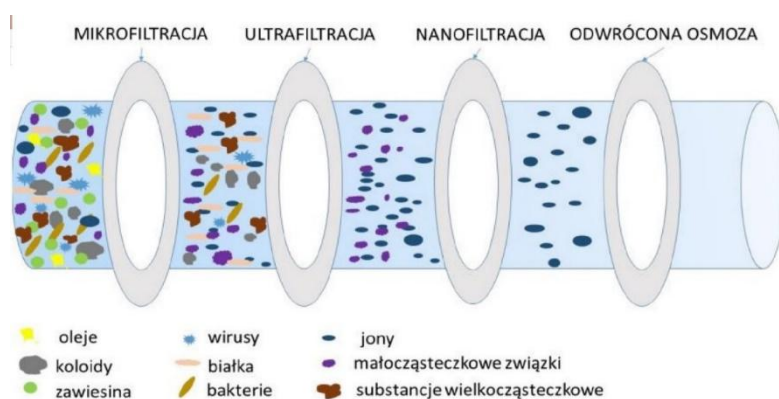
Ciśnieniowe techniki membranowe to jedna z grup procesów technologicznych pozwalających na skuteczną separację zanieczyszczeń w środowisku wodnym na poziomie cząsteczkowym lub jonowym. Dotychczas najczęściej wykorzystywane są one w odsalaniu i zmiękczeniu wody, i znajdują również zastosowanie w usuwaniu substancji chemicznych, koloidów, zawiesin i mikroorganizmów [38]. Właściwości fizykochemiczne nadawy decydują o rodzaju stosowanego procesu membranowego oraz właściwościach transportowo-separacyjnych membran.

4.1. Charakterystyka ciśnieniowych procesów membranowych

Podstawowy podział ciśnieniowych procesów membranowych oparty jest na wielkościach stosowanych ciśnień transmembranowych. Wyróżnia się techniki niskociśnieniowe, jak mikrofiltrację (MF) i ultrafiltrację (UF) oraz wysokociśnieniowe, do których należą nanofiltracja (NF) i odwrócona osmoza (RO). O tym, która z nich jest stosowana decyduje wielkość zatrzymywanych przez membranę cząstek. Z roztworów wodnych możliwe jest usunięcie jonów jedno- i dwuwartościowych, drobnych zawiesin, koloidów, a także wirusów i bakterii [39]. I tak proces mikrofiltracji, ze względu na otwartą strukturę stosowanych w nim membran, pozwala jedynie na klarowanie roztworów poprzez usuwanie z nich zawiesiny. Prowadzony jest w zakresie ciśnień od 0,05 do 0,5 MPa. W przemyśle wykorzystywany jest przede wszystkim do klarowania wina, usuwania tłuszczu z mleka oraz wstępnego oczyszczania odcieków ze składowisk odpadów [40, 41]. Drugi z procesów niskociśnieniowych, ultrafiltracja, jest prowadzony w zakresie ciśnień od 0,1 do 1 MPa. Przy pomocy membran rozdzielane są roztwory właściwe, zawierające cząstki koloidalne i wielkocząsteczkowe substancje rozpuszczone. Przez membrany przenika woda oraz substancje o rozmiarach mniejszych od wartości granicznej rozdzielczości membran, czyli: cukry, sole, białka i większe cząstki, a także bakterie [40, 42]. Ponadto, membrany ultrafiltracyjne są również często stosowane w uzdatnianiu wody do usuwania skoagulowanych zanieczyszczeń w procesie prowadzonym on-line [43]. Membrany ultrafiltracyjne pomimo ograniczeń podyktowanych efektem sitowym, są w stanie usuwać również związki małocząsteczkowe, jak na przykład wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne poprzez wykorzystanie zjawiska sorpcji, co zostało potwierdzone przez Bodzka [44].

Kolejną grupą membranowych procesów ciśnieniowych są techniki, w przypadku których stosowane są wyższe ciśnienia transmembranowe tj. nanofiltracja i odwrócona osmoza. Oba procesy prowadzone są w zakresie ciśnień odpowiednio od 0,5 do 3 MPa oraz od 1 do 10 MPa [40]. W procesie nanofiltracji zatrzymywane są cząstki o średnicy większej od 2 nm. Membrany NF są w stanie separować jony wielowartościowe i związki organiczne o masie cząsteczkowej od 200-300 Da. Nie posiadają one porów w klasycznym tego słowa znaczeniu, dlatego też przyjmuje się, że są to membrany nieporowate. Filtracja zachodzi na zasadzie rozpuszczania i dyfuzji w przestrzeniach między łańcuchami polimeru tworzącego pory o średnicy 0,5 - 2 nm. Obserwuje się tu również efekt oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy ładunkiem powierzchni membrany, a ładunkiem substancji o charakterze jonowym. Wiele z tych membran posiada właściwości jonoselektywne [45]. W procesie odwróconej osmozy transport również ma charakter rozpuszczania i dyfuzji. Zatrzymywane są substancje małowartościowe, jak sole jednowartościowe, kwasy, małowartościowe związki organiczne, w tym barwniki i proste cukry. Zarówno NF jak i RO stosowane są na stacjach uzdatniania wody, stacjach odsalania wody do produkcji wody dejonizowanej oraz w zakładach przemysłowych. Procesy te są również wykorzystywane do usuwania twardości wody w niektórych filtrach narurowych i akwarystycznych [45]. Odwróconą osmozę wykorzystuje się także do doczyszczania filtratów po MF i UF. Najczęściej woda po oczyszczeniu na tym etapie posiada podobną charakterystykę, jak woda dejonizowana, dlatego też nie może być używana w formie wody pitnej [46, 47]. Praktyczne zastosowanie RO ma przede wszystkim miejsce na stacjach odsalania wód morskich i słonawych w wielu krajach na świecie, w których obserwuje się deficyt wody pitnej, jak między innymi w Egipcie czy Chile [48, 49]. Metody wysokociśnieniowe NF i RO charakteryzują się wyższym ciśnieniem operacyjnym, większą selektywnością membrany, niższym strumieniem permeatu i wyższymi kosztami operacyjnymi w porównaniu do metod UF i MF. Tym samym znajdują przede wszystkim zastosowanie w biotechnologii, farmaceutyce, elektronice i produkcji żywności [50, 51]. Zasada działania wszystkich czterech ciśnieniowych procesów membranowych została graficznie przedstawiona na Rys. 1.

Wymienione i opisane ciśnieniowe procesy membranowe charakteryzują się wieloma zaletami, które odróżniają je od innych metod oczyszczania strumieni wodnych. Przede wszystkim procesy te mogą być prowadzone w sposób ciągły i mogą być łączone z innymi technologiami rozdziału.



Rysunek 1. Skuteczność ciśnieniowych technik membranowych w usuwaniu zanieczyszczeń [52].

Jednocześnie nie istnieje konieczność wprowadzania dodatkowych substancji chemicznych, co eliminuje powstawanie strumieni odpadowych. Wytwarzanie różnorodnych membran i możliwość ich modyfikacji pozwala na właściwy dobór układu membranowego do separowanych zanieczyszczeń. Nie bez znaczenia jest możliwość prowadzenia filtracji w łagodnych warunkach środowiskowych w temperaturze otoczenia oraz zautomatyzowania procesów. Filtracja membranowa charakteryzuje się także pewnymi wadami, które mogą być niwelowane poprzez odpowiedni dobór materiałów membranowych i założeń technologicznych. Do podstawowych wad należą przede wszystkim powstawanie zjawiska foulingu oraz niska odporność mechaniczna i chemiczna membran polimerowych [53].

4.2. Usuwanie mikrozanieczyszczeń organicznych z zastosowaniem ciśnieniowych procesów membranowych

Jak już wspomniano, mikrozanieczyszczenia organiczne stanowią bardzo zróżnicowaną grupę związków chemicznych, którą charakteryzują dwie cechy: niewielkie rozmiary substancji (do 500 Da) oraz niskie stężenia w środowisku. Dlatego też podejmowane są próby usuwania ich ze strumieni wodnych w procesach NF i RO, gdzie mechanizm transportu oparty jest głównie na zjawiskach rozpuszczania i dyfuzji [54]. Takie badania zostały przeprowadzone przez Zhu i in. [55]. Usuwano w procesie NF z roztworów wodnych ftalany oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne z zastosowaniem membran typu cienki film wykonanych z poliamidu: NF 90 i NF 270 firmy Dow Tec. Różniły się one zdecydowanie hydrofilowością powierzchni i zapewniały wysoki stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń. Piren został usunięty w zakresie od 92,3 do 99,9%, ftalan dimetylu na poziomie od 32,1 do 95%, zaś fenatren w zakresie od 88,6 do 96%.

Podobne eksperymenty przeprowadzili Xu i in. [56]. Również zastosowali oni dwie nanofiltracyjne membrany kompozytowe typu cienki film, a mianowicie mniej zwartą VNF1

i bardziej zwartą VNF2, posiadające cienką warstwę naskórkową wykonaną z poliamidu firmy Vontron Technology Co., Ltd., China. Uzyskane stopnie usunięcia związków, takich jak karbamazepina, diklofenak, ibuprofen i innych kształtowały się na poziomie od około 83 do 100%. Wyjątkiem był benzotriazol, który ze względu na bardzo małą masę cząsteczkową (119,1 Da) usunięty był w granicach od 30 do 65%. Aby całkowicie wyeliminować tę substancję, konieczne było użycie membran bardziej zwartych, tj. osmotycznych. Podobne badania zostały przeprowadzone przez Ogiera i in. [57] z wykorzystaniem modułów osmotycznych. Wszystkie obecne w nadawie mikrozanieczyszczenia, do których należały karbamazepina, benzotriazol, diklofenak, ibuprofen, jomeprol i mekoprop zostały zatrzymane w ilości od 88% dla benzotriazolu do 99,8% dla diklofenaku. Proces był prowadzony w pilotażowym zakładzie oczyszczania ścieków na ściekach surowych z wykorzystaniem procesów wstępnych: biologicznego, strącania osadu, flokulacji oraz modułów ultrafiltracyjnych do wstępnego usuwania zawiesiny. Bez wstępnego przygotowania nadawy, membrany wykorzystane w eksperymencie poddane byłyby intensywnemu foulingowi [57].

W przypadku membran ultrafiltracyjnych przy usuwaniu z roztworów wodnych substancji małowcząsteczkowych głównej roli nie odgrywa już tylko efekt sitowy, ale także zjawiska adsorpcji i oddziaływania międzycząsteczkowego. Dlatego w tej sytuacji istotnymi czynnikami decydującymi o efektywności procesu są hydrofilowość/hydrofobowość oraz potencjał elektrokinetyczny powierzchni membrany polimerowej. Badania wykazały, że aby zwiększyć właściwości separacyjne membrany polimerowej, niejednokrotnie należy poddać ją dodatkowej modyfikacji, na przykład z wykorzystaniem różnych nanomateriałów. Przykładem takiego rozwiązania było wprowadzenie nanosrebra do struktury membran wytworzonych z chitozanu i polieterosulfonu. Eksperyment ten opisali Zhong-Hua i in. [58]. W porównaniu do membrany bez dodatku modyfikatora osiągnięto podobny stopień usunięcia atenololu (około 83%) oraz wyższe karbamazepiny i ibuprofenu (odpowiednio 72 i 75% oraz 68 i 71%), jednak przy zaobserwowanym mniejszym strumieniu permeatu. Zostało to uzasadnione faktem, że dodatek nanosrebra wywołał obniżenie zwartości struktury membrany, a to skutkowało zwiększoną separacją mikrozanieczyszczeń [58]. Również ciekawe wyniki zostały zaprezentowane przez Kamińską i Bohdziewicz [59]. Membrany ultrafiltracyjne wytworzone z polieterosulfonu były poddawane modyfikacji za pomocą nanorurek węglowych. W zależności od stosowanego ciśnienia transmembranowego w zakresie od 0,05 do 0,2 MPa osiągnięto stopień usunięcia kofeiny, bisfenolu A i pentachlorobenzenu odpowiednio: 1-12%, 25-68% i 55-82%. Wartości te, poza przypadkiem kofeiny, były zdecydowanie wyższe od uzyskanych poziomów retencji dla

membrany niemodyfikowanej (5-8%, 10-12% i 12-22%). W pracy dowiedziono, że podstawowe znaczenie mają proces adsorpcji oraz właściwości fizykochemiczne mikrozanieczyszczeń [59]. Wykazano również, że substancje o charakterze hydrofobowym adsorbowały się w większym stopniu na powierzchni stosowanych membran, które tym samym były w bardziej podatne na fouling [54].

Jednak o zdolnościach sorpcyjnych membrany decyduje w pierwszej kolejności rodzaj polimeru z jakiego jest wytworzona. Membrany mikro- oraz ultrafiltracyjne pomimo, że nie zatrzymują mikrozanieczyszczeń, są w stanie zatrzymać pewną ilość tych związków dzięki ich właściwościom sorpcyjnym. Adsorpcja mikrozanieczyszczeń zachodzi w pierwszym etapie filtracji ciśnieniowej, aż do pełnej saturacji powierzchni membrany [60]. Według Rana i in. [60] to właśnie ten proces pełni główną rolę w usuwaniu mikrozanieczyszczeń za pomocą membran UF. W statycznych testach adsorpcji Comerton i in. [61] zaobserwowali, że najintensywniejsza adsorpcja zachodzi na membranach ultrafiltracyjnych i jest ona zdecydowanie wyższa w porównaniu z membranami nanofiltrycyjnymi oraz osmotycznymi. Autorzy sugerują, że spowodowane jest to większymi rozmiarami porów membran UF, a tym samym większą dostępną powierzchnią sorpcji. Adsorpcja jest również silnie skorelowana z $\log K_{ow}$ i przepuszczalnością membran. Założono również, że ilość substancji zatrzymywana na membranie hydrofobowej zwiększa się wraz ze wzrostem hydrofobowego charakteru związku i wskutek obniżenia jego rozpuszczalności w wodzie [61]. W pracy Schäfer i in. [62] wykazali 95% usunięcie estronu na mikrofiltracyjnej membranie polipropylenowej oraz retencję w wysokości 30-36% bisfenolu A na ultrafiltracyjnej membranie poliamidowej.

Według Wolters i in. [63] możliwe jest osiągnięcie znacznie wyższej wartości współczynnika retencji poprzez filtrację roztworu wodnego zawierającego mikrozanieczyszczenia wraz z materią organiczną. Substancje te tworzą ze związkami organicznymi kompleksy, których usunięcie w procesach MF i UF ze względu na rozmiar powstających makrocząstek jest skuteczniejsze [63].

Podkreślono również, że na wielkość stopnia retencji mikrozanieczyszczeń wpływ mają ich właściwości. W zależności od wartości współczynnika podziału oktanol – woda ($\log K_{ow}$), stopnia dysocjacji, rozpuszczalności w wodzie, rozmiarów i kształtów możliwe jest efektywne usunięcie tych związków za pomocą odpowiednio dobranych membran. Współczynnik podziału oktanol-woda określa stosunek stężenia danej substancji w oktanolu do jej stężenia w fazie wodnej przy odpowiednim pH. Związki o wysokiej wartości takiego współczynnika mają charakter hydrofobowy, w wyniku czego mają większe powinowactwo

do substancji i polimerów o tym samym charakterze. Natomiast substancje o niskim współczynniku podziału wykazują większe powinowactwo do wody. W związku z tym substancje o $\log K_{ow} > 2$ mają większą zdolność do adsorpcji na powierzchni hydrofobowej membrany, a także do agregacji i tworzenia kompleksów w roztworze. Natomiast substancje o $\log K_{ow} < 2$ w większym stopniu transportowane są przez membrany hydrofilowe do permeatu [64, 65]. W badaniach wykonanych przez Yoon i in. [66] wykazano, że spośród substancji należących do związków zaburzających wydzielanie dokrewne i środków higieny osobistej, zarówno w procesach nanofiltracji, jak i ultrafiltracji w najmniejszym stopniu usuwane były te związki, które miały charakter bardziej polarny, były mniej lotne i bardziej hydrofilowe. Potwierdzony również został wpływ $\log K_{ow}$ na stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń. Wykazano, że substancja o wyższym współczynniku podziału, jak atrazyna ($\log K_{ow} = 2,61$) została w większym stopniu usunięta w porównaniu na przykład z dimetoatem ($\log K_{ow} = 0,70$) [67]. Podobne wyniki uzyskali Burdzik-Niemiec i Dudziak [68]. W pracy tej właśnie w ten sam sposób wyjaśniono wyższą retencję dla 17α -etylenoestradiolu w porównaniu z BPA (odpowiednio $\log K_{ow} = 4,15$ i $3,32$).

Współczynnik podziału oktanol-woda nie jest jednak jedynym wskaźnikiem, który decyduje o stopniu retencji konkretnych substancji. Kolejnym jest logarytm stałej dysocjacji (pKa). Im niższa jest jego wartość, tym łatwiej dany związek ulega dysocjacji w roztworach wodnych o wysokim pH. W roztworach charakteryzujących się niskim pH łatwiej rozpuszczają się substancje o wysokiej wartości pKa [69]. Zmieniając zatem pH roztworu nadawy można uzyskać pożądaną poziom retencji mikrozanieczyszczeń. W badaniach Kim i in. [70] zmieniali pH roztworu, dzięki czemu osiągnęli wyższą retencję ibuprofenu. Związek ten ulegał deprotonacji w roztworze o pH powyżej wartości pKa ($pKa = 4,52$). W innych badaniach [70, 71] związanych również z usuwaniem mikrozanieczyszczeń charakteryzujących się $pKa < 5$ wskazane było utrzymanie pH roztworu poniżej wartości 5, gdyż pozwoliło to na efektywną adsorpcję anionów na dodatnio naładowanej powierzchni adsorbentu, jakim był aktywowany biowęgiel. W tych warunkach usunięcie farmaceutyków kształtowało się na poziomie 95-100%, natomiast karbamazepiny na poziomie 80%. Przy pH obojętnym usunięcie mikrozanieczyszczeń na węglu aktywnym zmalało do 30% [70, 71]. Należy jednak zwrócić uwagę, że stopień usunięcia substancji należących do szerokiej i zróżnicowanej grupy związków chemicznych w dużym stopniu zależy od właściwości powierzchniowych membran.

4.3. Wpływ właściwości powierzchniowych oraz strukturalnych membran na ich wydajność i charakterystykę rozdzielczą

Najpoważniejszym problemem związanym z filtracją membranową jest obniżanie się wydajności membran, podyktowane zachodzącymi zjawiskami ich zanieczyszczenia substancjami znajdującymi się w strumieniach wodnych, czyli tak zwanym foulingiem oraz scalingiem. Wiadomo, że blokowanie powierzchni i porów membran prowadzi do wzrostu hydraulicznego oporu filtracji, a w konsekwencji do obniżenia w czasie wielkości objętościowego strumienia permeatu oraz zmiany w ich charakterystyce rozdzielczej. Membrany są bardzo często preparowane z polimerów o właściwościach hydrofobowych (np. z polifluorku winylidenu - PVDF), przez co w praktyce są bardziej podatne na to zjawisko w kontakcie z roztworem wodnym, niż te wytworzone z polimerów hydrofilowych jak poliakrylonitryl (PAN). Jedną z metod modyfikacji membran prowadzących do nadania im powierzchni charakteru antyfoulingowego jest wprowadzenie do ich struktury modyfikatora w postaci nanocząstek o właściwościach hydrofilowych [72].

Hydrofilowość/hydrofobowość powierzchni membrany jest oceniana najczęściej przy pomocy wartości kąta zwilżalności. Im mniejsza jest jego wartość, tym bardziej hydrofilowy charakter posiada polimer membranotwórczy [73], co w praktyce skutkuje zwiększeniem strumienia permeatu. Zastosowanie membran hydrofilowych, poza uzyskaniem większej przepuszczalności, zapewnia również wyższy stopień usunięcia zanieczyszczeń o charakterze hydrofobowym, a także pozwala na zminimalizowanie zjawiska foulingu [74]. W pracy Liang i in. [75] podjęli próbę nadania właściwości hydrofilowych membranie ultrafiltracyjnej wytworzonej z PVDF wprowadzając w formie modyfikatora nanocząstki tlenku cynku (nano-ZnO). W ten sposób autorzy uzyskali zmniejszenie kąta zwilżalności membrany w zakresie od około 55° do około 45°. Jednakże pomimo zwiększonej hydrofilowości membrany nie zaobserwowano istotnych zmian w jej przepuszczalności, natomiast wykazywała ona zdecydowanie lepsze właściwości antyfoulingowe.

Podobny wpływ na zmianę hydrofilowości membrany miał także dodawany w formie modyfikatora dwutlenek tytanu w pracy Purjafar i in. [76]. Zwiększenie jego stężenia w zakresie od 0% wag. do 0,5% wag. wywołało obniżenie kąta zwilżalności z 55,3 do 39°. W konsekwencji wzrosły właściwości hydrofilowe membrany wytworzonej z mieszaniny PVA i PES. Obecność tego nanomateriału skutkowałą pojawieniem się grup hydroksylowych na powierzchni polimeru membranotwórczego. Oddziaływały one siłami van der Waals'a z molekułami wody tworząc wiązania międzycząsteczkowe w postaci mostków wodorowych, dzięki czemu transport wody poprzez takie membrany był zdecydowanie większy

w porównaniu z membranami niemodyfikowanymi [75]. Bardzo podobną zależność zaobserwowano w eksperymentach przeprowadzonych na membranach wytworzonych z PES z nanomateriałami węglowymi w postaci wielościennych nanorurek węglowych modyfikowanych resztami aminowymi (NH₂-MWCNTs). Shah i Murthy [77] wykazali, że dodatek MWCNTs z grupami amidowymi na powierzchni nanorurek przyczynił się do obniżenia kąta zwilżalności powierzchni membrany polisulfonowej, dzięki hydrofilowym nanocząstkom migrującym w strukturze membrany do jej powierzchni w trakcie procesu inwersji faz [77]. Natomiast Akar i in. [78] preparowali membrany PES nanocząstkami selenu i miedzi. Nanomateriał miedziowy w większym stopniu zwiększył hydrofilowość membrany, a dodatkowo przyczynił się do jeszcze większego wzrostu jej porowatości w porównaniu z membranami z nanocząstkami Se. Wykazano również, że obecność nanocząstek selenu doprowadziła jedynie do nieznacznego wzrostu hydrofobowości membrany. Membrany z dodatkiem obu modyfikatorów ulegały niewielkiemu biofoulingowi, jednak w większym stopniu było to dostrzegalne na membranie modyfikowanej nanocząstkami miedzi. Jak tłumaczą autorzy publikacji, efekt ten był prawdopodobnie związany z toksycznym oddziaływaniem jonów selenu na bakterie obecne w filtrowanym medium. Co ważne, porównując w tym przypadku intensywność zjawiska foulingu zachodzącego na membranach niemodyfikowanych i zawierających nanocząstki, jednoznacznie potwierdzono fakt pożądanego wpływu metali na właściwości antyfoulingowe. Dla membrany niemodyfikowanej względny strumień permeatu zmniejszył się o około 93,8%, podczas gdy dla membran modyfikowanych nano-Cu i nano-Se przepływ został ograniczony w mniejszym stopniu, bo odpowiednio o 76,22% i 52,70% [78].

Jak wiadomo, każda membrana polimerowa umieszczona w roztworze wodnym charakteryzuje się określonym ładunkiem powierzchniowym i wartością punktu izoelektrycznego (IEP- isoelectric point), będącego wynikiem obecności zdolnych do dysocjacji grup funkcyjnych na powierzchni materiału membranotwórczego. Wielkość tego ładunku jest silnie uzależniona od pH filtrowanego medium. W roztworach o charakterze zasadowym dysocjacji ulegają głównie grupy karboksylowe i sulfonowe o charakterze kwasowym, natomiast w roztworach o niskim pH grupy aminowe. IEP wyznacza wartość pH, dla której w separowanym roztworze ładunek powierzchni membrany wynosi 0. W przypadku filtracji roztworów o pH niższym od wartości punktu izoelektrycznego membrana posiada ładunek dodatni, natomiast dla roztworów o pH > IEP charakteryzuje się ładunkiem ujemnym [50, 79]. Większość niemodyfikowanych membran polimerowych posiada ujemny ładunek powierzchniowy. W przypadku membran osmotycznych i nanofiltracyjnych skutkuje to

zwiększonym współczynnikiem retencji soli oraz zmniejszeniem intensywności przebiegającego zjawiska skalingu. Wartość i znak ładunku powierzchniowego membrany mają istotny wpływ na intensywność blokowania membran. Jeżeli zarówno powierzchnia membran, jak i składniki nadawy posiadają ten sam ładunek elektryczny, to siły wzajemnego oddziaływania elektrostatycznego zapobiegają ich osadzaniu się na powierzchni membrany. Materia organiczna charakteryzuje się najczęściej ujemnym ładunkiem elektrostatycznym, dlatego w tych warunkach filtracji są one bardziej odporne na fouling i dzięki temu przez dłuższy okres czasu pracują często ze stałą przepuszczalnością. Jednakże w przypadku usuwania jonów metali ciężkich lub barwników celowo stosuje się membrany o dodatnim ładunku powierzchniowym [79].

Ponieważ zarówno polimery, jak i modyfikatory charakteryzują się zróżnicowanym potencjałem zeta, ładunek powierzchniowy membran zależy od rodzaju zastosowanego nanomateriału. Przykładowo inny będzie dla membran z modyfikatorem w postaci TiO_2 , a inny w przypadku membran zawierających w strukturze nanorurki węglowe [80]. Przykładowo, Kamińska i in. [81] wytworzyli membrany PES z dodatkiem nanorurek węglowych modyfikowanych grupami karboksylowymi. Takie membrany przy niskim pH nadawy wykazywały ładunek dodatni, natomiast w środowisku zasadowym ładunek ujemny, co jest zjawiskiem charakterystycznym dla tych membran. Dodatek nanorurek powodował wraz ze wzrostem pH nadawy szybsze obniżenie się wartości potencjału zeta powierzchni membrany w porównaniu z membraną niemodyfikowaną [81]. Vatanpour i in. [82] przeprowadzili eksperyment na membranach z PES i PVP modyfikowanych nanorurkami węglowymi z grupami aminowymi ($\text{NH}_2\text{-MWCNTs}$). Posiadały one dodatkowe grupy sulfonilowe ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$) oraz amidowe ($\text{O}=\text{C}-\text{N}$). Stwierdzono, że wraz ze wzrostem ilości modyfikatora zwiększał się ujemny ładunek powierzchniowy membrany. Ponieważ jednak nanorurki $\text{NH}_2\text{-MWCNTs}$ posiadały dwie grupy funkcyjne, a mianowicie: ujemną karboksylową $-\text{COOH}$ i dodatnią aminową $-\text{NH}_2$, całkowity ujemny ładunek powierzchni membrany był częściowo zubożony dodatnim ładunkiem grup aminowych [83].

Jak wiadomo, membrany polimerowe zarówno modyfikowane, jak i niemodyfikowane charakteryzują się odpowiednią porowatością. Jej pomiar jest przeprowadzany metodą grawimetryczną na podstawie ilości wody odparowanej ze struktury membrany, bądź przy pomocy porometru. Dzięki temu urządzeniu ciecz jest usuwana z porów membrany i zastępowana gazem. Ponadto, coraz częściej w określaniu struktury powierzchni membrany są wykorzystywane techniki, takie jak skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) i transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) [84]. Porowatość membran wpływa

w znacznym stopniu na wielkość strumienia permeatu, jak również pośrednio na retencję substancji poddanych filtracji [85, 86]. Według Yi i in. [87] jest ona bardziej znaczącym czynnikiem wpływającym na przepuszczalność, niż hydrofilowość membran. W wyniku wytworzenia membran modyfikowanych grafenem, zwiększenie udziału modyfikatora spowodowało obniżenie ich porowatości i wzrost hydrofilowości. Natomiast strumień permeatu uległ zmniejszeniu, co potwierdzałoby wpływ porowatości na przepuszczalność membrany [87].

W wielu pracach naukowych opisuje się bezpośrednią zależność pomiędzy zawartością struktury membrany, a uzyskiwaną wielkością strumienia permeatu. Taki związek wykazano w pracy Rezanii i in. [85]. Wzrost porowatości preparowanych membran spowodowany dodatkiem czynników porotwórczych skutkowało wzrostem strumienia permeatu. Według autorów najbardziej wydajną z przebadanych okazała się membrana wytworzona z PA z grupami sulfonowymi o porowatości 75,7% i z dodatkiem 2% wag. poliwinylpirolidionu, charakteryzująca się objętościowym strumieniem permeatu na poziomie około $189 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$. Był on większy w porównaniu z membraną niemodyfikowaną, której strumień permeatu wynosił około $78 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ [85]. Podobną zależność opisano w pracy Yong i in. [88], w której membrany preparowane z PVC z dodatkiem lignin były badane pod kątem właściwości powierzchniowych i transportowych. Zwiększenie dodatku modyfikatora skutkowało wprost proporcjonalnym wzrostem porowatości od 76% dla membrany niemodyfikowanej do 84,9% dla tej o największej zawartości modyfikatora. Wzrost porowatości wiązał się również ze zwiększeniem hydrofilowości membrany. Zaobserwowano wzrost strumienia permeatu dla wody dejonizowanej, który był ponad trzykrotnie wyższy, niż dla membrany niemodyfikowanej [88]. Kolejnym przykładem jest zastosowanie modyfikatora w postaci tlenku grafenu (GO), gdzie wzrost jego stężenia do 0,5% wag. spowodował wzrost porowatości z około 70 do 80% [89]. Stwierdzono także, że wprowadzony do struktury membrany polimerowej modyfikator może wywoływać obniżenie jej porowatości, czego przykładem były nanorurki węglowe [90, 91]. W procesie ultrafiltracyjnego usuwania bisfenolu A na membranach wytworzonych z PES i modyfikowanych 0,5% wag. jednościennej nanorurkami węglowymi z grupami karboksylowymi uzyskano obniżenie ich porowatości z 55,2 do 25,74% [91].

5. Wytwarzanie membran integralnie asymetrycznych i kompozytowych typu cienki film modyfikowanych wybranymi nanomateriałami

Jak wspomniano wcześniej, membrany polimerowe wytwarzane z udziałem nanocząstek w formie modyfikatora w porównaniu z membranami niemodyfikowanymi wykazują najczęściej wyższą przepuszczalność i mniejszą intensywność przebiegającego niekorzystnego zjawiska foulingu. Uzyskanie takich właściwości może być wynikiem modyfikacji za pomocą cząstek substancji nieorganicznych, takich jak nanozeolity, krzemionka lub tlenki metali [92]. Idea wprowadzenia modyfikatorów nieorganicznych do polimerowej matrycy membrany nie jest nowa, ale pomysł stosowania materiałów o wymiarach nanometrycznych jest coraz bardziej interesujący. Prawidłowo rozprowadzona w polimerze membranotwórczym odpowiednia ilość nanomateriałów wpływa zdecydowanie korzystnie na poprawę właściwości transportowo-separacyjnych membrany w porównaniu z tradycyjnymi wypełniaczami [92]. Wśród dodatkowych korzyści wymienia się przede wszystkim zmianę hydrofilowości i ładunku elektrycznego powierzchni membrany, a także nadanie jej właściwości antybakteryjnych i fotokatalitycznych [93]. O ile obecność modyfikatora nie musi wpływać w znacznym stopniu na zmianę przepuszczalności tak zmodyfikowanych membran, to możliwe jest uzyskanie właściwości separacyjnych na poziomie membran nanofiltracyjnych [94].

Zastosowanie nanocząstek w produkcji membran integralnie asymetrycznych ma niestety także pewne ograniczenia. Wynikają one między innymi z ich agregacji w polimerze membranotwórczym, tym trudniejszej do opanowania, im mniejsze są cząstki modyfikatora. Przyczyną tego zjawiska są wzajemne, wywołane siłami Van der Waalsa, oddziaływania międzycząsteczkowe, a także zmiana stopnia hydratacji powierzchni membrany. Stopień aglomeracji nanocząstek jest tym większy, im większe jest ich stężenie, a sam proces przebiega intensywniej w przypadku nieodpowiednio dobranego pH oraz siły jonowej roztworu, w którym pracuje membrana [95].

5.1. Techniki preparowania membran modyfikowanych nanomateriałami

Membrany polimerowe integralnie asymetryczne, które mogą być również nośnikiem nanomateriałów, wytwarzane są metodą inwersji faz. Wykorzystuje ona różnicę rozpuszczalności składników układu: polimer – rozpuszczalnik – faza strącająca (nierozpuszczalnik). Z przygotowanego roztworu membranotwórczego o odpowiednim stężeniu polimeru wylewany jest cienki film polimerowy, z powierzchni którego

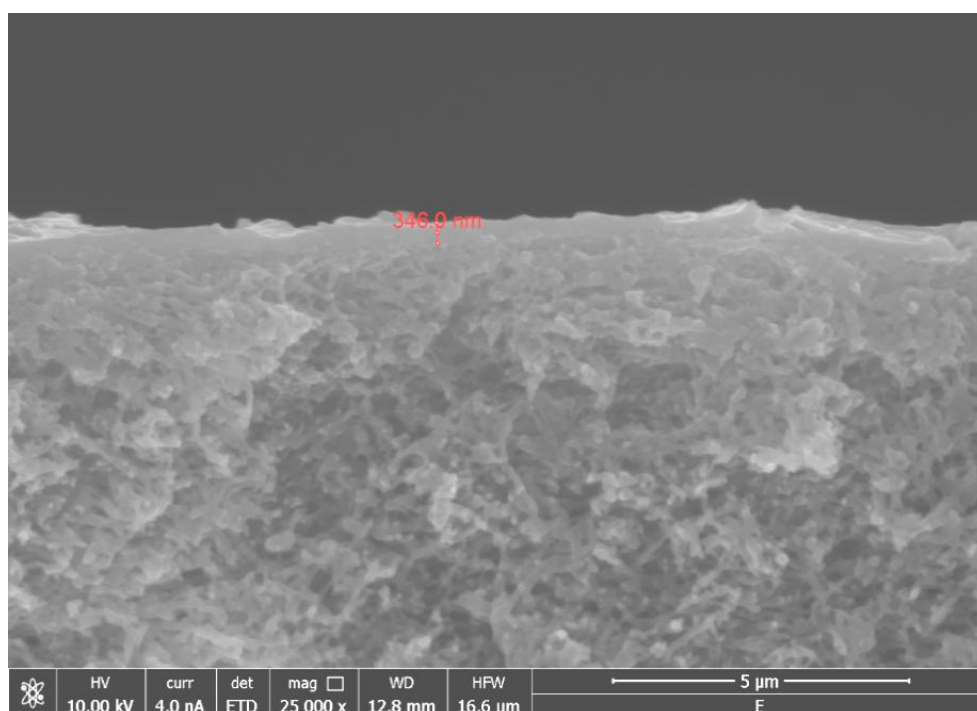
odparowywany jest rozpuszczalnik. Następnie wskutek zanurzenia filmu w kąpeli strącającej (koagulującej/żelującej) wytrącany jest polimer i formowana jest membrana. Warunkiem prawidłowego przebiegu tego procesu jest wzajemne mieszanie się rozpuszczalnika polimeru z nierozpuszczalnikiem pełniącym funkcję fazy strącającej [96]. O strukturze formowanej membrany, a tym samym o jej właściwościach transportowo-separacyjnych decyduje rodzaj i stężenie polimeru, grubość wylewanego filmu polimerowego, czas odparowywania rozpuszczalnika z jego powierzchni oraz temperatura i skład kąpeli żelującej [97].

W celu przygotowania roztworu membranotwórczego polimery są rozpuszczane najczęściej w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych. Do najpopularniejszych należą dimetyloformamid (DMF), N-metylenopirolidion (NMP), dimetyloacetamid (DMAc) oraz dimetylosulfotlenek (DMSO) [98]. Rzadziej stosowany jest również naturalny polimer – octan celulozy (CA) rozpuszczany w kwasie octowym [99]. Opisane w Tab. 3 polimery charakteryzują się dużą odpornością zarówno termiczną, chemiczną, jak również mechaniczną. Jednocześnie różnią się one właściwościami hydrofilowymi/hydrofobowymi oraz ładunkiem potencjału zeta, co wiąże się ze zróżnicowaną podatnością na zanieczyszczanie powierzchni polimerowej w trakcie procesu filtracji ciśnieniowej [72, 100]. W ten sam sposób mogą być również preparowane membrany integralnie asymetryczne z dodatkiem nanomateriałów, co zostało opisane w dalszej części niniejszego rozdziału. Właściwości powierzchniowe membran wytworzonych z wybranych polimerów zostały zestawione w Tab. 3.

Tabela 3. Właściwości powierzchniowe membran wytworzonych z wybranych polimerów

Membrany polimerowe	Kąt zwilżalności wody [°]	Potencjał zeta (pH 7) [mV]	Źródła
Polieterosulfon (PES)	62,1 - 73,5	-22.5 ± 2.3; -24.2 ± 2.8	[101, 102, 103, 104]
Poliamid (PA)	45,2 ± 3,2; 57,5	-6 ± 1; -28	[105, 106]
Polifluorek winylidenu (PVDF)	56,3 ± 3,8; 59	-42,9 ± 3,2	[101, 104]
Poliakrylonitryl (PAN)	4	-50	[101]
Polistyren (PS)	66; 49,6 – 58,5	około 42	[107, 108, 109]

Jeżeli chodzi o membrany kompozytowe typu „cienki film” (ang. „thin film composite” lub „thin film nanocomposite (TFC/TFN)) należy zaznaczyć, że składają się one z dwóch oddzielnie wytworzonych warstw. Pierwszej polimerowej podtrzymującej (suport), wytwarzanej za pomocą opisanej wcześniej metody inwersji faz oraz z warstwy ultracienkiego filmu (warstwy naskórkowej) pełniącego rolę warstwy separacyjnej (Zdj. 1).

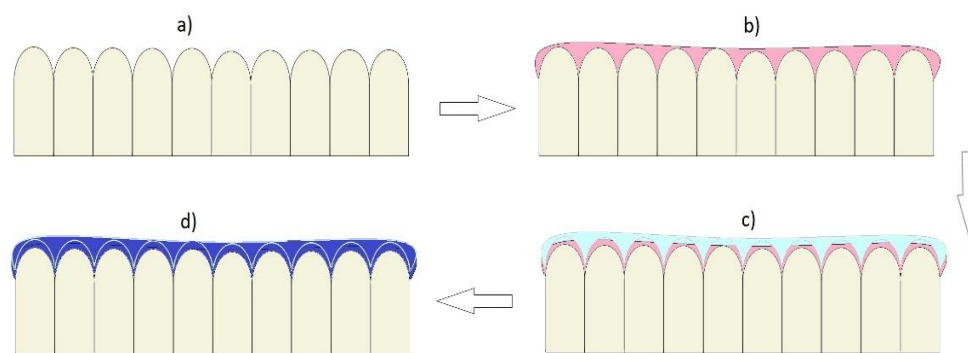


Zdjęcie 1. Fotografia wykonana za pomocą SEM (skaningowy mikroskop elektronowy) membrany kompozytowej typu cienki film z dodatkiem nanorurek węglowych (TFN). Badania własne.

Każda z warstw posiada odmienną strukturę i wytworzona jest z różnych polimerów. Porowaty suport zapewnia membranę mechaniczną stabilność i chroni ją pod kątem mechanicznym w trakcie filtracji ciśnieniowej, podczas gdy warstwa cienkiego filmu odpowiada bezpośrednio za proces separacji. W porównaniu z membranami produkowanymi za pomocą inwersji faz, membrany typu TFC i TFN pozwalają na osiągnięcie wyższego stopnia retencji przy najwyższym możliwym przepływie [110]. Membrany te znalazły zastosowanie komercyjne w procesach nanofiltracji i odwróconej osmozy. Zapewniają stabilność pracy w szerokim zakresie pH (pH 5-13) i temperaturowym (do 70°C). Poza tym, istnieje możliwość doboru rodzajów i stężeń polimerów i monomerów oraz możliwość przeprowadzenia charakterystyki osobno suportu i warstwy naskórkowej w zależności od oczekiwanych efektów procesu. Tego typu membrany są skuteczne przy usuwaniu metali ciężkich, twardości wody, a także mikrozanieczyszczeń organicznych, takich jak pestycydy czy farmaceutyki [111, 112].

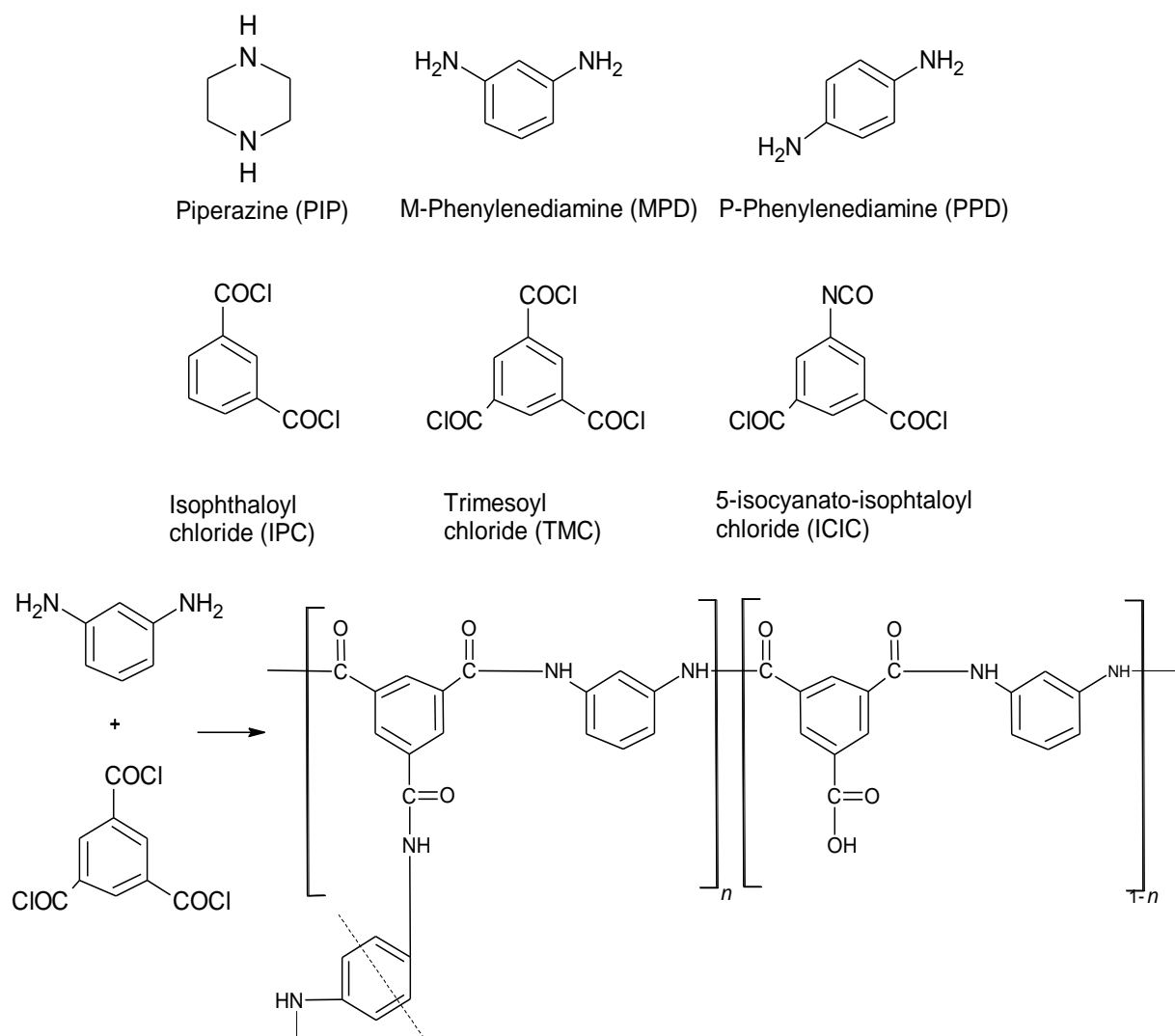
Ultracienka warstwa naskórkowa polimeru jest uzyskiwana najczęściej poprzez polikondensację dwóch monomerów: diaminy i chlorku kwasowego na powierzchni porowatej membrany (suportu). W wyniku tej reakcji powstaje nowy polimer – poliamid (PA) na powierzchni membrany tworzący membranę kompozytową. Należy zaznaczyć, że monomery powinny stanowić dwa nie mieszające się roztwory. Jednym z nich, zawierającym rozpuszczoną diaminę powinien być nasączony suport, natomiast drugi jest wylewany na jego

powierzchni. W wyniku reakcji polikondensacji, na granicy faz powstaje warstwa aktywna [110, 113]. Proces ten schematycznie został przedstawiony na Rys. 2.



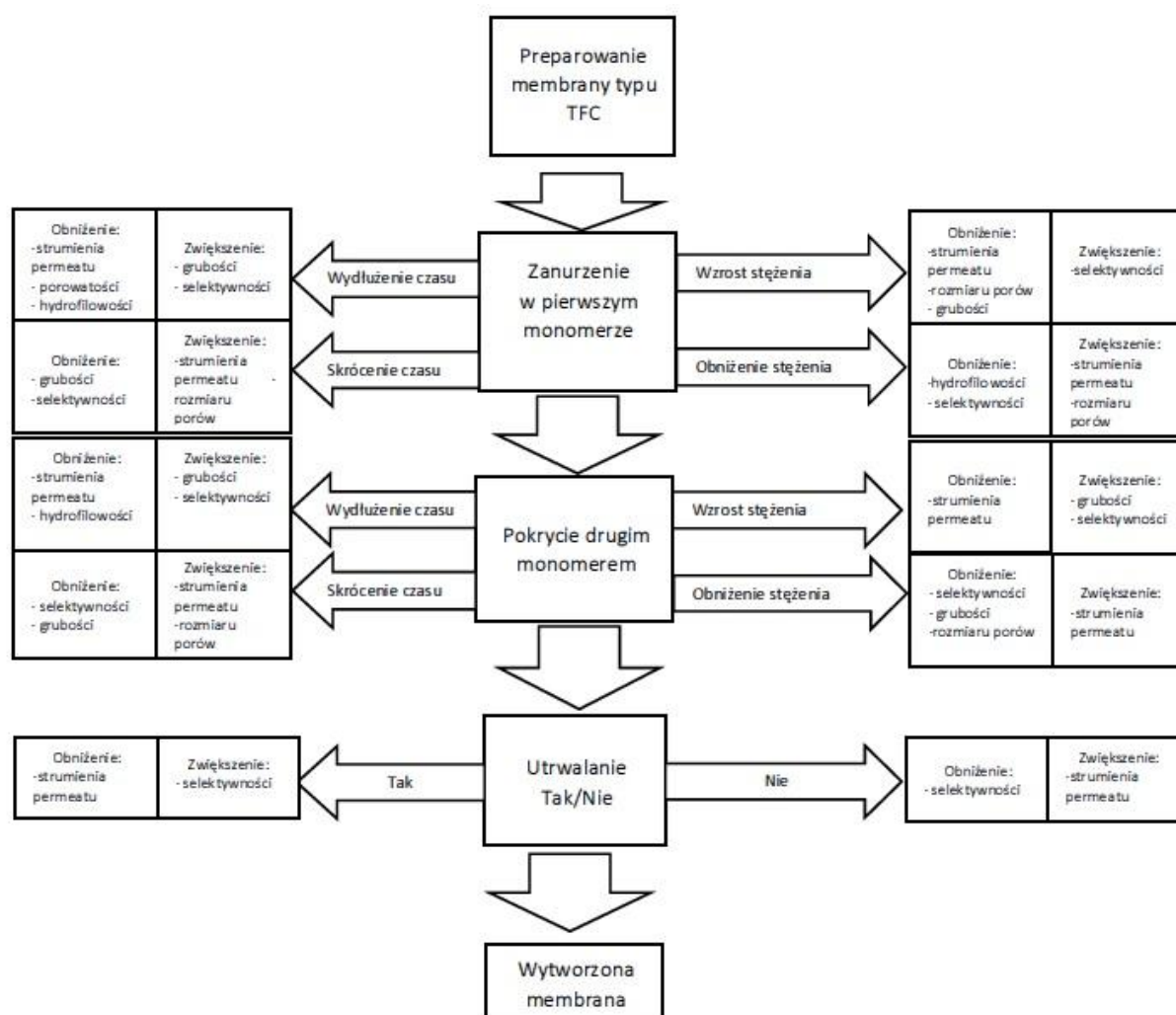
Rysunek 2. Proces międzyfazowej polimeryzacji [110, 113]: a) powstanie suportu w procesie inwersji faz; b) umieszczenie na powierzchni suportu jednego z roztworów zawierających aminę; c) umieszczenie na powierzchni membrany roztworu zawierającego drugi monomer; d) reakcja polikondensacji, powstanie warstwy naskórkowej [52]

Suport, w przypadku membran kompozytowych, może być preparowany niemal z każdego rodzaju polimeru, na przykład z PA, PES, poliuretanu (PUR) czy nawet poliestrów (PE) [72]. Możliwe jest również zastosowanie PVDF, PAN, poli(alkoholu winylowego) (PVA) lub też politetrafluoroetylen (PTFE). Należy zaznaczyć, że na właściwości wytwarzanej membrany ma wpływ przede wszystkim rodzaj stosowanego rozpuszczalnika oraz monomerów tworzących warstwę naskórkową membrany w procesie międzyfazowej polimeryzacji [114]. Wspomniane diaminy są najczęściej stosowanymi substancjami – są to aromatyczne związki alifatyczne, wystarczająco reaktywne by wytworzyć warstwę polimeru. Oprócz nich stosuje się również piperazynę (PIP), m-difenyldiaminę (MPD) i p-fenylenodiaminę (PPD). Reagują one z kwasowymi monomerami zawierającymi w składzie atomy chloru, a mianowicie: chlorkiem kwasu tribenzokarboksylowego (*trimesoyl chloride* - TMC), chlorkiem izoftaloilu (IPC) i chlorkiem 5-izocyjanianoizoftaloilu (ICIC) (Rys. 3). Na tym samym rysunku zilustrowano również schemat najczęściej stosowanej reakcji międzyfazowej polimeryzacji pomiędzy MPD a TMC, stosowanej między innymi w produkcji membran komercyjnych do odsalania wód morskich [115].



Rysunek 3. Substancje stosowane w procesie międzyfazowej polimeryzacji *in situ* i przebieg reakcji polikondensacji pomiędzy MPD i TMC [115, 116]

Poniżej na Rys. 4, zilustrowano, opracowany w oparciu o dane literaturowe schemat obrazujący wpływ warunków prowadzenia poszczególnych etapów wytwarzania membran kompozytowych na ich właściwości transportowo-separacyjne. Membrany typu TFN różnią się od membran TFC (*thin film composite*) obecnością w ich strukturze substancji modyfikujących wprowadzanych w formie nanocząstek, nanorurek czy też nanopłytek. Dodatek ten stosowany jest w celu zmiany właściwości membran. Wpływ modyfikatora obserwuje się najczęściej odznacza się wzrostem strumienia permeatu oraz poprawą właściwości separacyjnych membran, a tym samym obniżeniu kosztów operacyjnych użytkowania membran. Po raz pierwszy tego rodzaju membrana została zaprezentowana w literaturze przedmiotu w 2007 roku, a jej praktyczne zastosowanie odnotowano w roku 2010 na stacji odsalania wody morskiej w USA na wybrzeżu Pacyfiku [121].

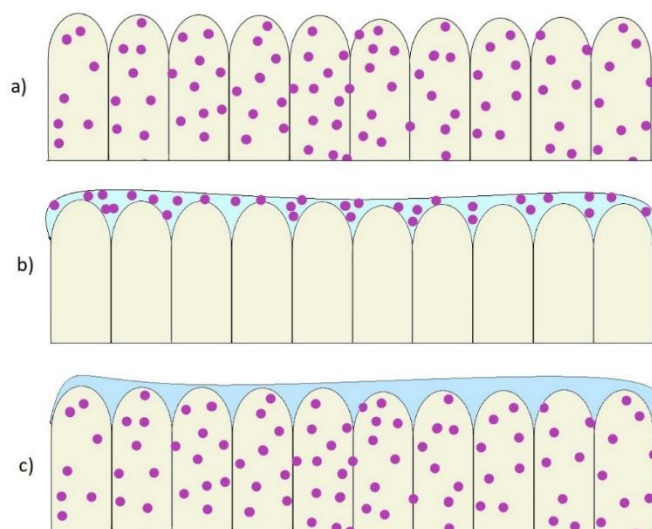


Rysunek 4. Wpływ poszczególnych etapów preparowania membran kompozytowych typu cienki film na właściwości powstającej membrany w oparciu o informacje z literatury przedmiotu [117, 118, 119, 120, 52].

W przypadku membran TFC większość zastosowań ogranicza się do procesów nanofiltracji i odwróconej osmozy, ale pojawia się coraz więcej informacji na temat wykorzystania ich w technikach niskociśnieniowych jak UF czy MF [121].

Wytwarzanie membran TFN zachodzi identycznie jak membran TFC. Jediną różnicą w przypadku tych pierwszych jest proces wprowadzania do struktury membrany modyfikatorów. Membrany TFN zbudowane są z warstwy naskórkowej o grubości do 500 nm umieszczonej na znacznie grubszym suporcie, wytworzonym najczęściej metodą inwersji faz. Nanomateriał może być wprowadzony do membrany w dwojaki sposób: poprzez dodanie go do warstwy suportu albo poprzez umieszczenie w warstwie naskórkowej [111]. Jego obecność wywołuje zmianę szorstkości, ładunku elektrycznego i hydrofilowości powierzchni membrany, a także jej selektywności oraz przepuszczalności. Dodatkowo, modyfikatory w warstwie aktywnej mogą znaleźć się w jednym z dwóch roztworów monomerów.

Najczęściej dodawane są jednak z rozpuszczalnikiem organicznym (heksanem) wraz z drugim monomerem. Uważa się, że wówczas membrana posiada korzystniejsze właściwości, a modyfikator ma bezpośredni kontakt z nadawcą [122]. Na Rys. 5 zilustrowano schematycznie zasady wytwarzania membran integralnie asymetrycznych oraz kompozytowych typu cienki film.



Rysunek 5. Rodzaje membran modyfikowanych nanomateriałami [111]: a) typowa modyfikowana membrana integralnie asymetryczna; b) membrana TFN z dodatkami nanocząstek w warstwie naskórkowej; c) membrana TFN z dodatkami nanocząstek w warstwie suportu [52].

5.2. Rodzaje nanomateriałów stosowanych w procesach modyfikacji membran

Nanomateriały stosowane w procesie modyfikacji membran należą do jednej z czterech podstawowych grup. Mogą być one zaklasyfikowane ze względu na kształt jako: materiały bezwymiarowe (hydrofilowe metale lub tlenki metali), materiały jednowymiarowe (materiały węglowe (nanorurki)) lub dwuwymiarowe (grafen i tlenek grafenu). Czwartą grupę stanowią szkielety metaloorganiczne oraz fulereny należące do materiałów trójwymiarowych. Zeolity natomiast należą do materiałów przejściowych, zarówno do dwu- jak i trójwymiarowych [123]. Rodzaje nanomateriałów uwzględniające ich kształt zestawiono w Tab. 4.

Różnorodność modyfikatorów spowodowana jest mnogością ich możliwych kształtów i rozmiarów. Mogą one występować w postaci kryształów (celulozy), rurek (nanorurki węglowe, haloizyt), wstęg, płytek i płatków (grafenu). Ich rozmiary mieszczą się w zakresie od kilku nanometrów do wielu mikrometrów.

Tabela 4. Podział nanomateriałów ze względu na ich kształt [124, 125].

Kształt cząstki	Rodzaj nanomateriału	Opis i przykłady
Bezwymiarowe	metale	Metale i tlenki metali: srebro, tytan, cyrkon, żelazo, złoto i inne
Jednowymiarowe	nanorurki węglowe (CNTs)	Jednościenne (SWCNTs), wielościenne (MWCNTs), modyfikowane poprzez przyłączenie grup karboksylowych (-COOH), aminowych, amidowych, hydroksylowych (-OH)
	nanowłókna węglowe (CNFs)	Stosowane w postaci wiązek i modyfikowane tak jak CNTs
	nanowłókna celulozowe (CNF)	Z dużą ilością grup hydroksylowych na powierzchni, z możliwością modyfikacji jak CNTs
	nanokryształy celulozy (CNC)	Właściwości zbliżone do CNF
Dwuwymiarowe	grafen	W postaci heksagonalnych nanopłatków
	tlenek grafenu (GO)	Podobne do grafenu, z dodatkowymi atomami tlenu i wodoru przywiązanych do atomów węgla
	MX-eny	Substancja zawierająca wiele warstw węglików metali lub azotków metali. Posiadają różnorodną przewodność i hydrofilowość w zależności od ich składu
Dwu- i trójwymiarowe	nanozeolity	Duża grupa uwodnionych minerałów gliniastych, w skład których wchodzi krzem, glin, wodorotlenki magnezu i jony metali. Do naturalnych należą montmorylonit i haloizyt. Sztuczne: MCM-41
Trójwymiarowe	fulereny	Sferyczna, alotropowa forma węgla składająca się z płatków grafenu
	szkielety metalo-organiczne (MOFs)	Porowate materiały zbudowane z nieorganicznych węzłów połączonych organicznymi mostkami

Ponadto, część z nich posiada zdolność do spontanicznej agregacji, co powiększa ich wielkość powierzchni właściwej, a tym samym może wpływać na właściwości membran. Alberto i in. [126] odkryli, że rozmiar płatków tlenku grafenu decyduje o porowatości struktury preparowanej membrany. Płatki o rozmiarze 1 μm powodują powstanie dużych i nieselektywnych odległości pomiędzy polimerem a grafenem, podczas gdy mniejsze łatwiej adsorbują się na powierzchni polimeru i sorbują zanieczyszczenia [126]. Drugim ważnym aspektem jest kształt nanowypełniacza. Przykładowo, haloizyt w kształcie nanorurek wykazuje tendencję do wymywania się ze struktury membrany, pozostawiając puste przestrzenie [127]. Chong i in. [128] porównali kształty powierzchni i grubości dwóch membran z warstwą naskórkową modyfikowaną za pomocą tlenku tytanu i nanorurkami tytanu. Nanorurki, ze względu na ich podłużny kształt, lokowały się horyzontalnie na powierzchni membrany tworząc cieńszą warstwę naskórkową w porównaniu do zwykłego tlenku tytanu [128]. Natomiast Karkooti i in. [129] w swoich badaniach stwierdzili, że różne

kształty tlenku grafenu (płatki, płytki, wstęgi) nie mają żadnego wpływu na strukturę membrany [129].

Do najpopularniejszych nanomateriałów węglowych stosowanych w wytwarzaniu modyfikowanych membran należą: nanorurki (CNTs), grafen, tlenek grafenu (GO) oraz węgliki i fulereny. Dzięki ich właściwościom fizycznym, takim jak wysoka odporność na temperaturę, uszkodzenia mechaniczne oraz zmiany pH, wysoka przewodność, dobre właściwości optyczne i niska gęstość są powszechnie stosowane w inżynierii materiałowej oraz w technologii chemicznej [114, 130]. Szerokie zastosowanie posiadają nanorurki węglowe ze względu na ich niezwykle właściwości mechaniczne, elektryczne i termiczne. Ich główną zaletą jest możliwość zróżnicowanej modyfikacji, jak również znaczna powierzchnia właściwa w stosunku do ich rozmiarów [114, 130]. Należą do alotropowej odmiany węgla zbudowanej z warstw grafenowych zwiniętych cylindrycznie, które w pierwotnej formie są zamknięte półczaszami fulerenów. Do dwóch podstawowych rodzajów nanorurek należą jednościenne nanorurki węglowe (SWCNTs - *Single-Walled Carbon Nanotubes*) oraz wielościenne (MWCNTs - *Multi-Walled Carbon Nanotubes*). Pierwsze z nich składają się ze zwiniętej pojedynczej warstwy grafenu, natomiast nanorurki wielościenne posiadają wiele współosiowo ułożonych arkuszy grafenu [131].

Najnowsze publikacje naukowe dotyczące membran kompozytowych typu cienki film informują o zastosowaniu nowego typu modyfikatorów – szkieletów metaloorganicznych. Są to nanoporowate materiały składające się z jonów metali i organicznych ligandów. Obecność części organicznej sprawia, że te nanomateriały są bardziej kompatybilne z polimerem membranotwórczym. Ich zaletą jest również możliwość dowolnej modyfikacji grupami funkcyjnymi. Drugim stosunkowo nowym aspektem w preparowaniu membran typu TFN jest dodatek nanowłókien lub nanokryształów celulozy. Nanomateriały te przypominają nanorurki węglowe, natomiast są bardziej hydrofilowe, a źródło ich pochodzenia jest naturalne i odnawialne. Mogą być również sfunkcjonalizowane jak nanorurki węglowe [124, 132]. Coraz częściej są stosowane w pracach badawczych.

Mniej powszechne w praktyce w roli nanowypełniacza stosowane są haloizyty. Podobnie jak zeolity, są to również minerały z grupy glinokrzemianów. Najczęściej są stosowane w postaci nanorurek (HNTs) preparowanych z naturalnych złóż minerałów tej substancji. W przeciwieństwie do zwykłego haloizytu posiadają one ciekawe właściwości, ponieważ zewnętrzna warstwa nanorurki charakteryzuje się ujemnym ładunkiem elektrycznym ze względu na obecność grup siloksanowych. Natomiast wewnątrz HNTs znajdują się dodatnio naładowane grupy hydroksylowe (Al-OH). Ponadto, w przeciwieństwie

do nanorurek węglowych, ich tendencja do aglomeracji jest zdecydowanie mniejsza. Obecnie są one często badane w prowadzonych pracach doświadczalnych. Należy podkreślić, że koszt ich produkcji jest znacznie niższy niż nanorurek węglowych [133].

5.2.1. Modyfikacja nanomateriałami membran integralnie asymetrycznych

Wymienione w poprzednim podrozdziale nanomateriały wprowadzane są do struktury membran integralnie asymetrycznych, co pozwala na zmianę ich właściwości fizykochemicznych. Najczęściej jest to zwiększenie stopnia retencji usuwanych substancji, zwiększenie strumienia permeatu przepływającego przez membranę oraz zmniejszanie intensywności zjawiska foulingu. Poprawa właściwości separacyjnych możliwa jest poprzez zastosowanie modyfikatorów o znacznej powierzchni właściwej, takich jak np. materiały węglowe i zeolity, bądź poprzez zmianę charakteru powierzchni membrany, jej hydrofilowości lub ładunku powierzchniowego. Na zmianę kąta zwilżalności membrany największy wpływ będą miały substancje typowo hydrofilowe lub hydrofobowe, natomiast w przypadku ładunku powierzchniowego znaczenie będzie miała różnica między ładunkiem powierzchniowym membrany a ładunkiem usuwanej substancji. Każdy rodzaj nanocząstki wpływa w pewnym stopniu na każdą z właściwości membran.

Materiały węglowe są najpowszechniej stosowane do modyfikacji membran integralnie asymetrycznych ze względu na ich dużą powierzchnię właściwą oraz wpływ na właściwości powierzchniowe. Zastosowanie niemodyfikowanych nanorurek węglowych wiąże się jednak z pewnymi problemami. Przykładem jest ich słaba dyspersja w roztworze polimeru, dlatego też coraz częściej stosuje się nanorurki zmodyfikowane grupami funkcyjnymi. Jedną z powszechniejszych modyfikacji jest unieruchomienie grup karboksylowych (-COOH) na ich końcach [134]. Ponadto, stosowane są również funkcjonalizacje związane z utworzeniem grup hydroksylowych, aminowych i amidowych na powierzchni węglowej nanorurki [135]. Modyfikacja za pomocą cząstek hydrofilowych zwiększa powinowactwo membrany do wody, intensyfikując jej przepuszczalność. Wewnętrzne pory nanorurek zachowują się podobnie jak selektywne nanopory co sprawia, że membrana modyfikowana staje się bardziej wydajna w porównaniu do membrany pozbawionej tej modyfikacji.

Membrana z dodatkiem nanorurek węglowych może osiągnąć wysoki poziom trwałości, przy zachowaniu elastyczności polimeru. Przede wszystkim jednak ich obecność zmienia właściwości fizykochemiczne samej membrany. Pracą, w której omawiana jest wyraźna zależność pomiędzy zawartością nanorurek w strukturze membrany i jej

właściami jest artykuł Hudaib i in. [136]. W badaniach tych membrany z PVDF były modyfikowane wielościennymi nanorurkami węglowymi z polianiliną (MWCNT/PANI). Wykazano liniowe obniżenie hydrofobowości preparowanych membran (wyrażonej kątem zwilżalności) z 91° do 55°, skutkujące 35-krotnym wzrostem strumienia permeatu w stosunku do membrany niemodyfikowanej. Dodatkowo zaobserwowano również wzrost porowatości membran modyfikowanych oraz potencjału zeta w zakresie wartości od -10,3 do -12,3 [mV]. W tej pracy badano również retencję kwasów humusowych i podobnie jak w pozostałych przypadkach okazała się ona największa dla membrany o najwyższym stężeniu modyfikatora (2% wag. MWCNT). Podobnie sam dodatek MWCNT/PANI miał korzystny wpływ na właściwości antifoulingowe membran [136]. Ponadto Celik i in. [137] zauważyli wpływ grup karboksylowych obecnych na powierzchni nanorurek węglowych na wielkość retencji węgla organicznego. Ich obecność zapewniało zjawisko odpychania ujemnie naładowanych zanieczyszczeń, co również miało miejsce w przypadku membran modyfikowanych nanorurkami z grupami karboksylowymi (SWCNT-COOH) i oddziaływało korzystnie na stopień usunięcia kofeiny. Dodatkową pożądaną cechą niektórych nanomateriałów węglowych jest zdolność do zahamowania wzrostu ilości bakterii na powierzchni membrany w warstwie bezpośrednio przylegającej do jej powierzchni, co może mieć kluczowy wpływ na powstawanie i redukcję zjawiska biofoulingu. Ponadto, membrany modyfikowane za pomocą grafenu posiadają taką samą trwałość, jak te z dodatkiem nanorurek węglowych, lecz są bardziej uniwersalne. Według prac Ahmad i in. [138] oraz Manawi i in. [139] nanorurki w strukturze membrany zachowują zdolności bakteriobójcze – zgodnie z badaniami 61% bakterii zginęło w ciągu godziny.

Powszechnie w formie modyfikatorów stosowane są również grafen i tlenek grafenu (GO). Posiadają one podobne właściwości, jednakże grafen jest przede wszystkim dobrym przewodnikiem, charakteryzuje się także dużą powierzchnią właściwą na poziomie 2630 m²/g i często stosowany jest jako modyfikator w celu poprawienia właściwości mechanicznych, elektrycznych oraz termicznych innych materiałów. W preparowaniu membran największe znaczenie ma fakt, że obecność grafenu wywołuje znaczne zwiększenie wielkości objętościowego strumienia permeatu na skutek powstawania nanokanałów w strukturze nanocząstek. Również pożądaną cechą tego modyfikatora są jego właściwości antybakteryjne [140, 141]. Tlenek grafenu różni się jedynie zwiększoną hydrofilowością, dzięki czemu częściej stosowany jest w badaniach naukowych poświęconych filtracji membranowej. Gholami i Mahdavi [142] modyfikowali membrany polieterosulfonowe tlenkiem grafenu oraz sulfonowanym tlenkiem grafenu (s-GO). Osiągnięte wyniki były podobne jak

w wypadku poprzedniej omawianej pracy. Zaobserwowano obniżenie hydrofobowości membrany z $86,8^\circ$ do $61,4^\circ$ i $58,4^\circ$, odpowiednio dla membran z najwyższą zawartością GO i s-GO. Stwierdzono także różnicę w wielkościach strumieni permeatów. Obserwowany był ich wzrost dla najniższych stężeń GO i s-GO, a w porównaniu z membranami niemodyfikowanymi były one odpowiednio 6 i 11 razy większe. Wytwarzane membrany charakteryzowały się wzrostem porowatości oraz poziomu usunięcia metali ciężkich: kadmu, chromu, miedzi i niklu, a także barwników: Acid Blue 26 oraz Bismarck Brown G(Y), odpowiednio dla membrany niemodyfikowanej 68% i 63,6% do 80,9 - 83,9% i 82-83,5% dla membran z GO i s-GO. Jednoznacznie stwierdzono, że dodatek modyfikowanego grafenu miał pożądany wpływ na efektywność filtracji membranowej oraz poprawę właściwości membran, w tym również na odporność na zjawisko foulingu [142]. Korzystniejsze właściwości obserwowano również dla pozostałych rodzajów wybranych modyfikatorów: metali oraz tlenków metali.

Kolejny rodzaj nanomateriałów, czyli metale i tlenki metali są często stosowane w badaniach naukowych oraz w praktyce, ze względu na pożądane właściwości katalityczne, optoelektroniczne, sensoryczne i antybakteryjne. W skali nanometrycznej właściwości tych związków diametralnie się zmieniają w porównaniu do powszechnie występujących w przyrodzie. Przykładowo, nano-TiO₂ posiada powierzchnię właściwą powyżej 300 m²/g, jest biały oraz wykazuje wysoką aktywność fotokatalityczną, absorpcję promieniowania UV oraz hydrofilowość. Tych cech tlenek tytanu w skali mikro nie wykazuje albo wykazuje je znacznie słabiej. Nanocząstki TiO₂ są również stabilne chemicznie. Należy też zwrócić uwagę, że większość tlenków metali umieszczonych w strukturze lub na powierzchni membrany polimerowej zwiększa jej hydrofilowość, a także ma wpływ na jej wytrzymałość mechaniczną oraz ładunek powierzchniowy [143, 144, 145, 146]. Metale, mimo że zostały zaliczone do cząstek bezwymiarowych, mogą również posiadać kształty, które bezpośrednio wpływają na biobójcze właściwości związków. Nanocząstki srebra mogą przybierać kształty między innymi prętów, trójkątów lub kostek czy kul [147]. Z kolei w badaniach związanych z procesami membranowymi niekiedy stosowane są nanorurki lub nanowstęgi tytanu [148, 149, 146]. W coraz większej liczbie publikacji poświęconych preparowaniu asymetrycznych membran polimerowych spotyka się materiały stricte kompozytowe, gdzie materiał węglowy połączony jest na przykład z nanocząstkami metalu. W ten sposób możliwe jest wytworzenie membrany o właściwościach silnie fotokatalitycznych i antybakteryjnych z dużym potencjałem adsorpcyjnym [150]. Wśród wielu związków metali wykorzystywanych w preparowaniu membran modyfikowanych można zauważyć powszechne stosowanie tytanu

i jego związków (nTi i TiO_2), glinu (Al_2O_3), cynku (ZnO_2), miedzi (CuO), srebra (Ag) oraz tlenku żelaza (Fe_2O_3). Ten ostatni został wykorzystany przez Demirela i in. [151] w preparowaniu membran wykonanych z chlorku poliwinylu (PVC), gdzie stężenie modyfikatora zmieniano w zakresie stężeń 0,2-2% wag. Pożądany wpływ tego związku obserwowano w zakresie stężeń 0,2-1% wag. Powyżej 1% wag. Fe_2O_3 membrany traciły swoje właściwości transportowo-separacyjne ze względu na zmianę struktury membrany i obniżenie porowatości. Jego dodatek do poziomu 1% wag. skutkowało zwiększeniem strumienia permeatu i retencji alginianu sodu z 68,1 do 91,9% [151]. Większość dodawanych nanocząstek metali ma na celu obniżenie kąta zwilżalności powierzchni membrany i tym samym zwiększenie strumienia permeatu przy jednoczesnym zachowaniu lub zwiększeniu stopnia retencji. Nie inaczej było w przypadku pracy Jaleh i in. [152], gdzie wprowadzenie tlenku tytanu do membran polisulfonowych wywołało liniowe obniżenie kąta ich zwilżalności z 80-90° do około 60-70° w przypadku najwyższego stężenia TiO_2 .

Tego typu modyfikatory wywołują także silne właściwości fotokatalityczne, dzięki którym dochodzi do rozkładu zanieczyszczeń organicznych oraz do unieszkodliwiania mikroorganizmów pod wpływem promieniowania UV. Obecność naświetlanego nano- TiO_2 wywołuje u bakterii stres oksydacyjny i ich unieszkodliwienie. Podobne cechy posiadają takie nanomateriały jak srebro, miedź i jej tlenki, tlenek cynku oraz złoto. W pracy Shah i in. [148] zastosowanie modyfikacji nanorurkami tytanu spowodowało zwiększenie hydrofilowości membran oraz poziomu zatrzymywania białek. Ponadto fotokatalityczne właściwości tytanu pozwoliły na usunięcie około 40% zieleni brylantowej w ciągu 90 minut, podczas gdy zastosowanie samej fotolizy pozwoliło na usunięcie zaledwie 10% tego związku w tym samym czasie [148]. Należy również zaznaczyć, że wiele metali posiada właściwości biobójcze, które są często wykorzystywane w praktyce do dezynfekcji wód w niektórych procesach. W wielu pracach aktywność antybakteryjna określana jest na podstawie stopnia eliminacji bakterii *E.coli*. W pracy Pan i in. [153] mierzono strefę inhibicji wzrostu kolonii bakterii, która utworzyła się wokół membran na podłożu agarowym. Membrany wykonane wyłącznie z PVDF nie posiadały takiej strefy, natomiast wraz ze zwiększeniem stężenia Ag/SiO_2 w ich strukturze, strefa inhibicji poszerzała się [153]. Podobne badania wykonano z wykorzystaniem membran PES z nanocząstkami miedzi (nano-Cu), gdzie zliczano liczbę kolonii bakterii wokół membran. Najniższe stężenia zastosowanych nanocząstek (0,25 i 0,5% wag.) spowodowały znaczne obniżenie liczby kolonii bakterii, natomiast przy stężeniach wyższych tj. 1 i 2% wag. nie zaobserwowano obecności bakterii wokół membran [154]. Wprowadzane nanocząstki metali posiadają silne właściwości bakteriobójcze, jednakże

w związku z częstym ich wymywaniem (przede wszystkim tytanu i srebra) do permeatu, a tym samym do środowiska wodnego, często odchodzi się od stosowania ich w ciśnieniowych procesach membranowych. Czasami nanocząstki metali stosowane są w kombinacji z innymi substancjami, które zapobiegają nadmiernemu ich uwalnianiu. Dlatego też poszukuje się coraz nowszych nanowypełniaczy bezpieczniejszych dla środowiska [155].

Powszechnie wykorzystywanym nanomateriałem stosowanym w preparowaniu membran są również nanozeolity. Są to kryształy glinokrzemianów zbudowane z tetraedrów AlO_4 i SiO_4 . Charakteryzują się niewielkimi rozmiarami i różnorodnymi kształtami, a także wysoką stabilnością chemiczną. Zeolity są wykorzystywane w wytwarzaniu membran ze względu na ich porowatość, selektywność, stabilność oraz odporność na gwałtowne zmiany ciśnień. Ich struktura posiada liczne miejsca wymiany jonowej, co sprzyja zjawisku adsorpcji na tych nanomateriałach. Posiadają regularne mikropory o rozmiarze 0,3-2 nm. Istnieje ponad 200 rodzajów nanozeolitów pochodzenia zarówno naturalnego, jak i antropogenicznego, a ponadto tworzone są coraz to nowe ich modyfikacje i kompozyty z innymi nanomateriałami [156, 157]. Obecnie wykorzystuje się głównie 15 rodzajów nanozeolitów do preparowania membran. Ich podział opiera się głównie na rozmiarach porów lub składzie chemicznym [158]. Wysoka hydrofilowość nanozeolitu została potwierdzona przez Aquino i in. [159]. Wytworzona przez nich membrana z polikaprolaktanu posiadała dwukrotnie wyższy kąt zwilżalności w stosunku do membran wytworzonych z tego samego polimeru modyfikowanych zeolitem [159]. Podobne badania z wykorzystaniem nanozeolitów przeprowadzono na membranach wykonanych z polialkoholu winylowego. W wielu przypadkach retencja barwnika Red Congo kształtowała się w zakresie 92-100% i zależna była od początkowego stężenia usuwanego zanieczyszczenia [160]. Zbliżone badania z wykorzystaniem nanomateriałów przeprowadzono na membranach RO, gdzie udało się zwiększyć retencję soli NaCl z 98,9 do 99,92% przy nieznacznym wzroście strumienia permeatu [161]. Jednakże wadą modyfikacji membran za pomocą nanozeolitów jest mała powtarzalność wyników związanych z ich właściwościami transportowymi [156, 162].

5.2.2. Modyfikacja nanomateriałami membran kompozytowych typu cienki film

Zastosowanie opisanych nanomateriałów ma również miejsce w przypadku modyfikacji membran kompozytowych typu cienki film (TFN). Dzięki umieszczeniu ich nie w strukturze suportu membrany, a na powierzchni, zaobserwowano zwiększenie jej

właściwości adsorpcyjnych i uzyskanie oczekiwanych właściwości powierzchniowych. Obecność nanocząstek w strukturze membrany TFN skutkuje również osiągnięciem pożądaných właściwości, zazwyczaj poprzez zwiększenie przepuszczalności, podobnie jak w przypadku membran integralnie asymetrycznych. Ich zaletą jest możliwość naniesienia nanomateriałów bezpośrednio na powierzchnię membrany, w wyniku czego mogą większą powierzchnią kontaktować się z usuwanymi zanieczyszczeniami. Jak wiadomo, porowatość omawianych membran zależy przede wszystkim od struktury suportu i rodzaju modyfikatora na powierzchni. Adamczak i in. [163] wytworzyli membranę ultrafiltracyjną z suportem wykonanym z PES i warstwą naskórkową z MPD i TMC, którą modyfikowali za pomocą jednościennych nanorurek węglowych. Obecność nanorurek w cienkim filmie membrany skutkowała obniżeniem jej porowatości. Porowatość niemodyfikowanego suportu mieściła się w granicach 70-75%, podczas gdy membrany zawierające nanorurki w suporcie oraz w warstwie naskórkowej posiadały porowatość odpowiednio 30-40% oraz 40% i 50%.

Wysoki stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń organicznych w badaniach przeprowadzonych przez różnych autorów był spowodowany zwiększoną adsorpcją na powierzchni nanorurek węglowych [42, 80, 164]. Zostało to potwierdzone między innymi przez Pendergasta i in. [165], gdzie stosowana membrana typu TFN wykazywała wyższą retencję niż membrany TFC bez dodatku modyfikatora. Przeprowadzone badania wskazały, że w porównaniu z membranami preparowanymi metodą inwersji faz (czyli integralnie asymetrycznymi) membrany typu TFC/TFN charakteryzują się także większą hydrofilowością. Charakterystyczny jest również większy strumień objętościowy permeatu, wyższy niż w przypadku typowych membran ultrafiltracyjnych [163]. Te zjawiska zostały potwierdzone również w eksperymentach Yang i in. [166], w ramach których preparowano membrany kompozytowe typu cienki film z dodatkiem nanorurek węglowych z grupami karboksylowymi. Wraz ze wzrostem stężenia nanorurek obniżył się kąt zwilżalności z powierzchni membrany z 44,63° (TFC) do 32,67° (TFN). Podobnie strumień permeatu wzrósł z 27,44 do 79,35 dm³·m⁻²·h⁻¹, jednocześnie przy zachowaniu stałej wartości stopnia retencji soli. Świadczy to o korzystnym wpływie obecności nanorurek na właściwości warstwy naskórkowej membran [166]. Podobne wyniki uzyskano w badaniach z wykorzystaniem wielościennych nanorurek węglowych modyfikowanych grupami aminowymi. Również zaobserwowano obniżenie kąta zwilżalności z 66° do 51°, podwyższenie strumienia permeatu z 42 do 58 dm³/m²·h¹ oraz nieznaczny wzrost stopnia retencji soli z 94,8 do 97,4% [82]. W pracy Behdarvand i in. [167] porównano korzyści wynikające z obecności w membranie dwóch modyfikatorów: tlenku grafenu oraz

wielościennych nanorurek węglowych. Oba nanomateriały węglowe wywołały wzrost stopnia retencji soli oraz strumienia permeatu. Nanorurki węglowe przyczyniły się także do wzrostu jej porowatości i hydrofilowości [167].

Inne materiały węglowe, takie jak grafen lub tlenek grafenu, często także wykorzystywane były jako samodzielny modyfikator. Membrana wytworzona przez Yin i in. [93] z suportem z PSU i warstwą naskórkową wytworzoną z MPD, przy zastosowaniu grafenu dodanego do roztworu TMC w heksanie, charakteryzowała się utrzymaniem stopnia retencji soli Na_2SO_4 i NaCl na stałym poziomie w zakresie 93-98% ze znacznym wzrostem strumienia permeatu w stosunku do membran niemodyfikowanych. Dodatek grafenu ponadto spowodował niewielkie zmiany w hydrofilowości membrany oraz obniżenie chropowatości jej powierzchni o około 1/3. Najważniejszym aspektem tych badań było zachowanie niezmiennych właściwości separacyjnych soli wraz ze wzrostem wielkości strumienia permeatu [93]. Ponadto, tlenek grafenu jest często stosowany ze względu na jego antifoulingowe właściwości [168]. Jego obecność w warstwie naskórkowej membran powoduje również obniżenie potencjału zeta. W badaniach opisanych przez Zhao i in. [169] jego obecność skutkowałą wzrostem strumienia permeatu z 47,51 do 62,55 $\text{dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$. Natomiast zbyt duże stężenie GO wywołało obniżenie wielkości strumienia permeatu do 35,12 $\text{dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$. Zachowany został jednak poziom usunięcia z nadawy soli dwuwartościowych [169].

Jak już wspomniano, w przypadku membran typu cienki film, obecność niektórych nanomateriałów zapewnia obniżenie kąta zwilżalności powierzchni membrany, a wskutek tego zwiększenie przepuszczalności [170, 171]. W badaniach Emadzadeh i in. [172] całkowita porowatość membran wykonanych z PS wraz z warstwą naskórkową wytworzoną z MPD i TMC oraz wielkość strumienia permeatu wzrastały wraz ze wzrostem stężenia tlenku tytanu w suporcie, jednakże obserwowano obniżenie średniego rozmiaru porów. Membrana z suportem wytworzonym z użyciem PSF z dodatkiem 0,5% wag. tlenku tytanu okazała się bardzo obiecująca w odsalaniu wód. Natomiast nadmiar nanomateriałów w badaniach Dalvi i in. [173] wprowadzonych do warstwy naskórkowej wytworzonej z MPD i TMC na ultrafiltracyjnej membranie komercyjnej UP20 (Microdyn Nadir), niezależnie od kształtu i rozmiaru materiałów, powodował zmiany w jej strukturze skutkujące obniżeniem poziomu retencji soli. W modyfikacji membran kompozytowych stosowane są również inne metale i ich tlenki. Są to między innymi silnie hydrofilowe nanocząstki srebra. Umieszczone na powierzchni membrany zaburzają proces międzyfazowej polimeryzacji. Fakt ten został wykorzystany przez Yang i in. [174], dzięki czemu możliwe

było trzykrotne zwiększenie wielkości strumienia permeatu oraz zwiększenie stopnia retencji chlorku sodu i mikrozanieczyszczeń, takich jak norflaksyna czy ofloflaksyna [149]. W pracy Rajakumaran i in. [175] przebadano kolejny nanomateriał, a mianowicie tlenek cynku wprowadzony do warstwy naskórkowej membrany TFN wraz z wodnym roztworem MPD. Dowiedziono, że także membrany przy odpowiednio przeprowadzonej modyfikacji są w stanie uzyskiwać właściwości antybakteryjne. Na podstawie testów przeżywalności stwierdzono, że zastosowanie tlenku cynku pozwoliło na obniżenie żywotności bakterii nawet o 91,1%. Wykazano również wzrost strumienia permeatu i zaobserwowano nieznaczne obniżenie stopnia retencji soli NaCl z 96% do około 94% [175].

Podobne wyniki osiągnięto w badaniach przeprowadzonych przez Mahmooda i in. [176], w których wody słonawe filtrowano pod ciśnieniem 2 MPa przez membrany typu cienki film z dodatkiem wielościennych nanorurek węglowych w suporcie i nanozeolitem w warstwie naskórkowej. Wynikiem procesu było wysokie (93,7%) usunięcie zasolenia i ponad o połowę wyższy przepływ przez membranę w stosunku do membrany niemodyfikowanej [176].

Badania związane z membranami TFN zostały przeprowadzone również przez Huang i in. [122]. Trzy membrany z suportem wytworzonym z PS zostały pokryte warstwą naskórkową powstałą w wyniku reakcji międzyfazowej polimeryzacji MPD i TMC z wykorzystaniem w formie modyfikatora nanozeolitów. Jedna z nich posiadała nanozeolity umieszczone na powierzchni membrany wraz z roztworem wodnym MPD, w przypadku drugiej zostały one umieszczone razem z roztworem TMC w heksanie, natomiast trzecia nie posiadała w swojej strukturze modyfikatora. W celu określenia właściwości separacyjnych poddano filtracji 0,2% roztwór soli NaCl przy ciśnieniu 1,6 MPa. Zauważono, że wzrost stężenia nanocząstek powodował wzrost wielkości strumienia permeatu z $20,2 \text{ dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ do około $30\text{-}35 \text{ dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ przy niewielkim obniżeniu stopnia retencji soli o około 5%. Wy tłumaczono to zjawisko powstawaniem defektów w strukturze membrany. Największy stopień retencji zaobserwowano dla membrany z nanozeolitem dodanym w roztworze heksanu, dlatego też uznano tę metodę za najskuteczniejszą w modyfikacji membrany [122].

W badaniach Guo i in. [177] szkielety metaloorganiczne zostały dodane do roztworu heksanu wraz z TMC. Dzięki temu otrzymana membrana o suporcie wykonanym z poliimidu była w stanie usunąć niemal 100% tetracykliny oraz osiągnęła niemal 30% wyższy strumień permeatu w porównaniu do takiej samej membrany, ale niemodyfikowanej [177]. Asempour i in. [178] badali membrany osmotyczne modyfikowane nanokryształami celulozy. Zastosowanie tych nanomateriałów pozwoliło na obniżenie kąta zwilżalności preparowanej

membrany z $73,5^\circ$ do $52,7^\circ$ i podwojenie wielkości strumienia permeatu kosztem niewielkiego obniżenia współczynnika retencji NaCl z 98,5 do 95%. W pracy badawczej Bai i in. [179] tego samego rodzaju membrany zapewniły zwiększenie usunięcia kationowych i anionowych barwników z 96-97 do 99,83-99,9%. Uzyskano niewielki wzrost wielkości strumienia permeatu przy równie niewielkim obniżeniu stopnia zatrzymania soli Na_2SO_4 i MgSO_4 do poziomu 98,0% i 97,5%. Ponadto, zmierzono kąt zwilżalności zarówno suportu, jak i membrany kompozytowej bez modyfikatora i z modyfikatorem. Wynosiły one odpowiednio $66,5^\circ$, $59,2^\circ$ i $37,5^\circ$. Badania naukowe wykazały, że nanowłókna celulozowe również spowodowały zwiększenie strumienia permeatu i obniżenie hydrofobowości membran przy utrzymaniu stałego stopnia usunięcia zanieczyszczeń [124].

Podsumowując wyniki omówionych badań można stwierdzić, że większość zaprezentowanych prac dotyczyła przede wszystkim usuwania w procesach wysokociśnieniowej filtracji (NF, RO) substancji małocząsteczkowych z roztworów wodnych z zastosowaniem membran kompozytowych TFN. W niniejszej dysertacji podjęto próbę wytwarzania modyfikowanych nanomateriałami węglowymi membran ultrafiltracyjnych, które skutecznie usuwałyby z roztworów wodnych wybrane mikrozanieczyszczenia, przy zachowaniu przepuszczalności takiej samej lub większej w porównaniu z membranami ultrafiltracyjnymi (niskociśnieniowymi).

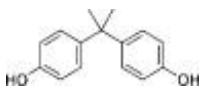
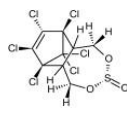
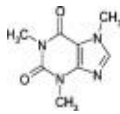
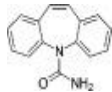
CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

6. Przedmiot badań

- Mikrozanieczyszczenia

Badania prowadzono z zastosowaniem substancji chemicznych będących przedstawicielami czterech podstawowych grup mikrozanieczyszczeń organicznych, charakteryzujących się różnymi właściwościami fizyczno-chemicznymi (Tab. 5). Przedstawione wzorce mikrozanieczyszczeń pochodzą z firmy Sigma Aldrich.

Tabela 5. Właściwości fizyczno-chemiczne badanych mikrozanieczyszczeń organicznych [180, 181, 182, 183]

Właściwości mikrozanieczyszczeń	Bisfenol A (ksenoestrogen)	α -Endosulfan (pestycyd)	Kofeina (stymulant)	Karbamazepina (farmaceutyk)
Struktura				
Formuła	$C_{15}H_{16}O_2$	$C_9H_6Cl_6O_3S$	$C_8H_{10}N_4O_2$	$C_{15}H_{12}N_2O$
Masa molowa [g/mol]	228,29	406,93	194,194	236,30
pKa	10,10	-	10,40	14,00
log K _{ow}	3,32	3,83	- 0,55	2,45
Rozpuszczalność w wodzie [mg/dm ³] 20°C	< 1,00	0,45	21600,00	17,70

Bisfenol A (BPA), endosulfan (END), kofeina (CAF) i karbamazepina (CBZ) były usuwane w procesach ultrafiltracji na membranach integralnie asymetrycznych i kompozytowych typu cienki film modyfikowanych nanomateriałami węglowymi. Bisfenol A należy do grupy fenoli i jest stosowany szeroko w przemyśle jako plastyfikator do utwardzania tworzyw sztucznych. Należy też do grupy ksenoestrogenów, które zaburzają działanie układu hormonalnego. Do środowiska i do wód przedostaje się między innymi wskutek wmywania z opakowań spożywczych, takich jak butelki i folie [184, 185, 186]. Jest powszechnie występującą substancją w środowisku i został wybrany ze względu na pośrednie właściwości fizykochemiczne między kofeiną a α -endosulfanem. Drugim stosowanym związkiem chemicznym była kofeina (CAF). W naturze produkowana jest przez wiele roślin. Jej obecność w grupie mikrozanieczyszczeń podyktowana jest wysokim spożyciem przez ludzi, a tym samym jej obecnością w środowisku. Z uwagi na fakt, że nie jest też usuwana całkowicie na komunalnych oczyszczalniach ścieków, jej obecność stwierdzono w wodach powierzchniowych. Posiada ona wysokie stężenia w środowisku, przez co może negatywnie

wpływać na organizmy żywe. Kofeinę wybrano do przedmiotowych badań ze względu na jej hydrofilowy charakter oraz wysoką rozpuszczalność w wodzie [187, 188]. Kolejnym związkiem identyfikowanym w wodach jest karbamazepina (CBZ) należąca do grupy farmaceutyków. Jest to lek przeciwpadaczkowy stosowany w psychiatrii. Jego głównym źródłem w środowisku są ścieki z gospodarstw domowych i szpitali. Jest to substancja polarna, jednakże w przeciwieństwie do BPA nie wykazująca silnych zdolności adsorpcyjnych [189]. Ostatnim badanym mikrozanieczyszczeniem był α -endosulfan. Należy on do grupy pestycydów chloroorganicznych i jest stosowany w praktyce w mieszaninie ze swoimi izomerami. Substancja ta charakteryzuje się bardzo niską prężnością par i ma charakter półlotny. Ze względu na wysoki współczynnik podziału oktanol-woda wykazuje tendencję do bioakumulacji i biokoncentracji [190, 191].

- Ultrafiltracyjne membrany polimerowe modyfikowane nanomateriałami

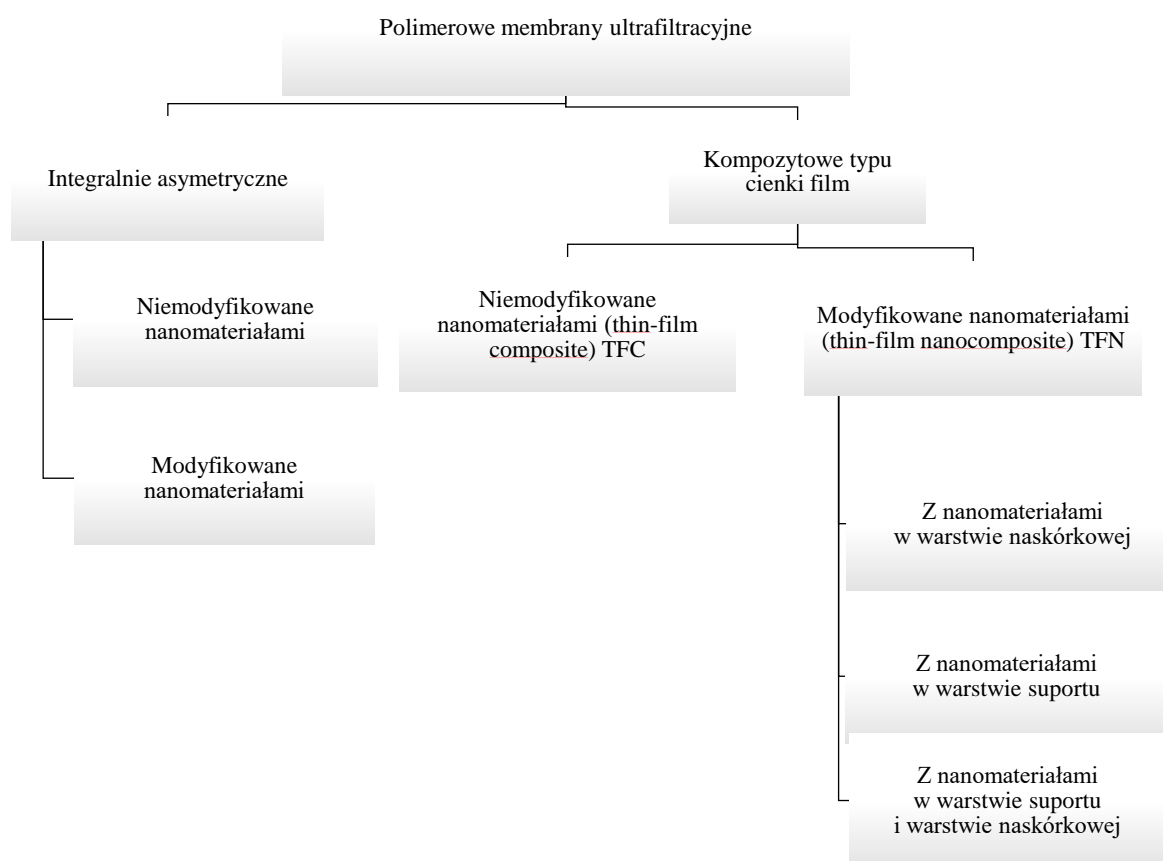
Membrany wytwarzane w pracy doktorskiej preparowane były z polieterosulfonu (PES) firmy BASF[®]. Poddawano je dodatkowej modyfikacji poprzez wprowadzenie do struktury wybranych nanomateriałów węglowych, co skutkowało zmianą ich właściwości powierzchniowych, transportowych i rozdzielczych. W formie modyfikatorów zastosowano dwa rodzaje jednościennej nanorurek węglowych, tj. funkcjonalizowane grupami karboksylowymi (SWCNT-COOH) oraz o zwiększonej powierzchni właściwej (HPLSA-SWCNT). Ich właściwości udostępnione przez producenta (Times-Nano, Chengdu, Chiny) zestawiono w Tab. 6.

Tabela 6. Właściwości stosowanych nanorurek węglowych [192].

Właściwości nanorurek węglowych	Jednościenne nanorurki węglowe funkcjonalizowane grupami karboksylowymi (SWCNT-COOH)	Jednościenne nanorurki węglowe o zwiększonej powierzchni właściwej (HPLSA-SWCNT)
Średnica zewnętrzna [nm]	1-2	< 2
Stopień czystości [% wag.]	> 90	> 95
Długość [μ m]	5-30	5-30
Powierzchnia właściwa [m^2/g]	> 320	> 1075
Zawartość pyłu [% wag.]	< 5	< 2,5
Przewodność elektryczna [S/cm]	>100	> 100
Gęstość [g/cm^3]	0,140	0,018
Grupy -COOH [% wag.]	2,73	brak grup funkcyjnych

Obecność grup funkcyjnych w nanorurkach SWCNT-COOH skutkowałą zmianą stopnia hydrofilowości powierzchni membran, natomiast zastosowanie nanorurek HPLSA-SWCNT zapewniało większą powierzchnię sorpcyjną. W ramach badań preparowano dwa rodzaje membran - membrany integralnie asymetryczne, wytwarzane wyłącznie w procesie inwersji faz, modyfikowane i niemodyfikowane nanorurkami oraz membrany kompozytowe typu cienki film. W przypadku drugiego typu membran, na powierzchni suportu umieszczana była cienka warstwa separacyjna zbudowana z poliamidu wytworzonego podczas reakcji międzyfazowej polimeryzacji. Ten rodzaj membrany poddawano również dodatkowej modyfikacji nanorurkami węglowymi.

Nanomateriały były wprowadzane do suportu membrany lub do wytwarzanej warstwy naskórkowej, bądź umieszczano je w obu warstwach membrany. Dokładny podział rodzajów preparowanych membran został przedstawiony na Rys. 6.



Rysunek 6. Rodzaje preparowanych polimerowych membran ultrafiltracyjnych.

Sporządzenie roztworów membranotwórczych obejmowało wytrząsanie odpowiedniej mieszaniny rozpuszczalnika oraz polimeru. Membrany preparowano z polieterosulfonu Ultrason firmy BASF oraz N,N-dimetyloformamidu (DMF) o czystości analitycznej (Avantor

Performance Materials S.A.), natomiast nierozpuszczalnikiem była woda dejonizowana. Otrzymany roztwór membranotwórczy umieszczano w automatycznym aplikatorze filmu polimerowego Elcometer 4340. Urządzenie w sposób automatyczny przesunęło nóż ściągający po tafli szklanej, rozprowadzając równomiernie film polimerowy o określonej grubości. Prędkość przemieszczania się noża wynosiła 40 mm/s. Powstały film na szklanej płycie zanurzano w wodnej kąpeli żelującej o stałej temperaturze. Po zakończonej pracy z powierzchni urządzenia usuwano resztki polimeru i wody. Otrzymywane w ten sposób membrany poddawano procesowi modyfikacji wprowadzając do roztworu membranotwórczego różne ilości nanorurek węglowych (od 0,02 do 0,1% wag. w układzie polimer – nanorurki). W badaniach doświadczalnych dotyczących membran integralnie asymetrycznych stosowano membrany PES o zmiennej zawartości polimeru 14 - 16% wag.

W przypadku membran kompozytowych, warstwę cienkiego filmu polimerowego poliamidu na powierzchni suportu polieterosulfonowego uzyskiwano w wyniku reakcji polikondensacji dwóch monomerów: m-fenylendiaminy (firmy Sigma Aldrich, St. Louis, USA) oraz trichlorku 1,3,5-benzenotrikarbonylu (firmy Alfa Aesar, Kandel, Niemcy). Do tych membran modyfikator wprowadzano zarówno do suportu, jak i warstwy naskórkowej.

7. Aparatura badawcza

7.1. Aparatura przeznaczona do preparowania polimerowych membran ultrafiltracyjnych

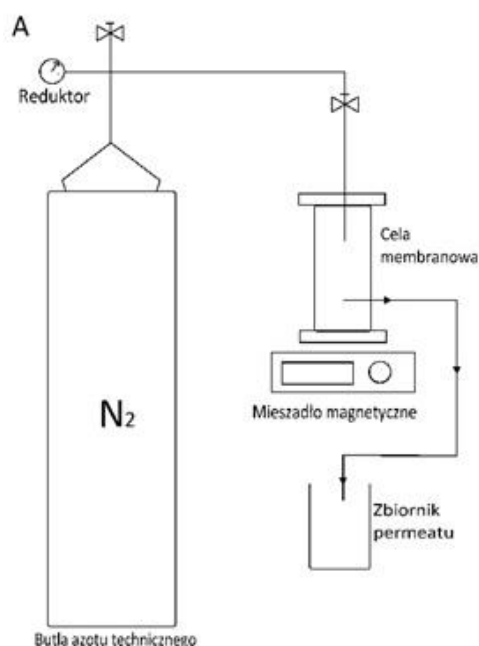
Preparowanie integralnie asymetrycznych membran polieterosulfonowych prowadzono w warunkach laboratoryjnych z zastosowaniem automatycznego aplikatora filmu Elcometer 4340 firmy Elcometer (Manchester, Wielka Brytania). Na Zdj. 2 przedstawiono przedmiotowe urządzenie.



Zdjęcie 2. Automatyczny aplikator filmu membranowego Elcometer 4340 (zdjęcie własne).

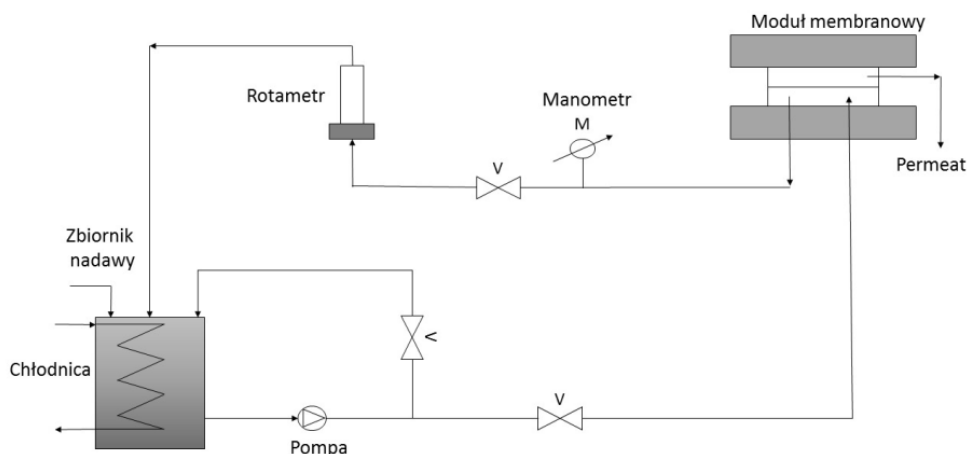
7.2. Układy pomiarowe stosowane w wyznaczeniu właściwości transportowych i rozdzielczych membran ultrafiltracyjnych oraz w prowadzeniu procesów oczyszczania strumieni wodnych

W zrealizowanych badaniach procesy ultrafiltracji prowadzono w dwóch układach pomiarowych. Pierwszy pracował w oparciu o zasadę filtracji jednokierunkowej (dead-end). Stalowa cela membranowa o pojemności 400 cm³ zaopatrzona była w mieszadło magnetyczne. Umieszczano w niej membrany o powierzchni filtracji 0,00385 m². Schemat układu pomiarowego został zobrazowany na Rys. 7.



Rysunek 7. Schemat instalacji do prowadzenia filtracji ciśnieniowej w układzie dead-end (rysunek własny).

Niezbędną siłą napędową procesu zapewniał sprężony azot techniczny pozwalający na uzyskanie ciśnienia transmembranowego w zakresie 0,05 do 0,2 MPa. Procesy filtracji ciśnieniowej w układzie z przepływem krzyżowym (cross-flow) realizowano w instalacji wyposażonej w płytowo-ramowy moduł membranowy amerykańskiej firmy Osmonics typu SEPA CH-NP, zbiornik nadawy z układem chłodzącym, pompę ciśnieniową, rotametr, manometry i zawory. Układ pracował w systemie zamkniętym, w którym retentat zwracano do zbiornika nadawy. W module membranowym umieszczono membrany płaskie o powierzchni filtracji 0,0144 m². Schemat instalacji przedstawiono na Rys. 8.



Rysunek 8. Schemat instalacji do prowadzenia procesów membranowych w układzie cross-flow [193].

7.3. Aparatura przeznaczona do wyznaczania właściwości powierzchniowych i struktury ultrafiltracyjnych membran polimerowych

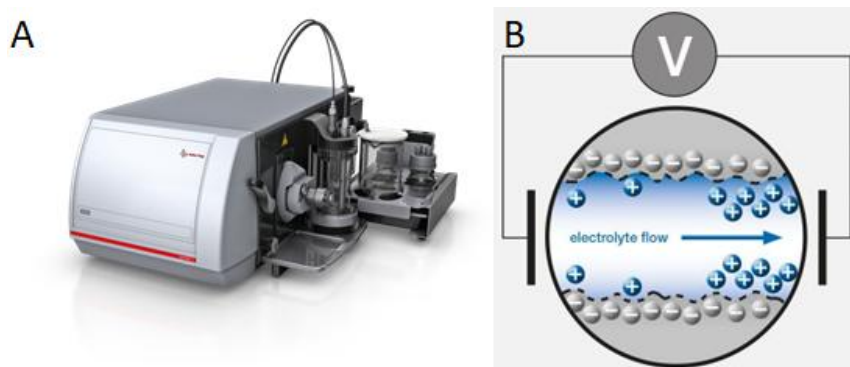
- Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM)

SEM Versa 3D jest wysokorozdzielczym dwuwieżkowym skaningowym mikroskopem elektronowym wyposażonym w działo elektronowe z emisją polową (Field Emission Gun – FEG) oraz jonowe (Focused Ion Beam – FIB). Umożliwia pracę urządzenia z napięciem przyspieszającym w zakresie od 200 V do 30 kV. Zdolność rozdzielcza mikroskopu, definiowana jako rozdzielczość obrazów elektronów wtórnych przy napięciu przyspieszającym 30 kV na standardowej próbce cząstek złota na błonie węglowej, wynosi 1 nm w trybie wysokiej próżni – HV (1.5 nm w trybie niskiej próżni – LV). Mikroskop wyposażony jest w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (Energy Dispersive X-ray Spectrometer – EDS) typu SDD o spektralnej zdolności rozdzielczej 136 eV (dla linii Mn K α). Dodatkowo, zintegrowany system EDS/EBSD umożliwia wskaźnikowanie obrazów dyfrakcyjnych oraz identyfikację faz w oparciu o informację o składzie chemicznym, wykorzystując funkcję jednoczesnej akwizycji danych EBSD i danych spektralnych EDS.

- Elektrokinetyczny analizator do badania powierzchni ciał stałych

Potencjał zeta powierzchni membrany (ładunek elektryczny powierzchni membrany) został wyznaczony na zasadzie pomiaru elektrokinetycznego strumienia elektrolitu (ang. *streaming potential*) za pomocą analizatora do badania powierzchni ciał stałych SurPASS™ 3

(Anton Paar, Graz, Austria). Przepływ elektrolitu był styczny do powierzchni membrany, dzięki czemu uzyskano charakterystykę elektrokinetyczną jej warstwy naskórkowej. Na Rys. 9 zilustrowano urządzenie oraz schemat układu stosowanego do pomiaru potencjału elektrokinetycznego membran wraz z urządzeniem.



Rysunek 9. Elektrokinetyczny analizator do badania powierzchni ciał stałych SurPASS™ 3 (A) oraz ogólny schemat pomiaru potencjału zeta (B) [194].

- Goniometr

Goniometr PG-1 (Fibro Systems AB, Szwecja) pozwala na przeprowadzenie pomiarów kąta zwilżalności. Zostały one przeprowadzone poprzez umieszczenie kropli wody dejonizowanej na powierzchni membrany i określenia wartości kąta, jaki tworzy z powierzchnią membrany. Dla każdej z próbek przeprowadzono dziesięć pomiarów wykonywanych na osuszonych fragmentach membran. Wynikiem końcowym była średnia arytmetyczna tych pomiarów.

7.4. Pozostała aparatura badawcza

- Wiskozymetr

Do wyznaczenia lepkości roztworów membranotwórczych zastosowano cyfrowy wiskozymetr (lepkościomierz) rotacyjny SNB-1A z adapterem z nakładką dla małej ilości próbki. Zakres pomiarowy aparatu obejmował zakres od 10 do 200 000 mPa·s, przy czym lepkość roztworów membranotwórczych wahała się od 200 do 500 mPa·s.

- Mikrometr

Grubość membrany mierzono za pomocą mikrometru elektronicznego firmy Hogetex o dokładności odczytu 0,001 mm. Wynikiem była średnia arytmetyczna uzyskana z dziesięciu pomiarów.

- Analizator węgla organicznego TOC

Analizator węgla organicznego TOC-1 Shimadzu wykorzystuje metodę utleniania katalitycznego próbki w temperaturze 680°C. Umożliwia on wyznaczenie obecności węgla organicznego i nieorganicznego w zakresie stężeń od 4 do 30000 mg/dm³. Aparat zastosowano do określenia stężenia węgla pochodzącego z polietylenoglikoli o zróżnicowanej wielkości cząstek (w zakresie 10000 – 200000 Da) przy wyznaczeniu cut-off badanych membran ultrafiltracyjnych.

- pH-metr i konduktometr

Pehametr i konduktometr CPC-505 stosowane były w połączeniu ze szklaną elektrodą EPS-1 do pomiaru pH i przewodności nadawy. Kalibracja była przeprowadzana za pomocą zestawów gotowych buforów pH produkcji firmy Chempur.

- Spektrofotometr

Aparat Spectraquant Pharo 100 firmy Merck stosowany był do ilościowego pomiaru transmisji lub odbicia światła przez próbkę w zakresie światła widzialnego i nadfioletu. Za jego pomocą możliwe było oznaczanie wskaźników zanieczyszczenia wody (barwy, fosforu fosforanowego, azotu azotanowego, mętności, indeksu fenolowego i ChZT). Większość badań została przeprowadzona z wykorzystaniem gotowych testów Merck, poza mętnością i barwą, które takich zestawów nie potrzebowały.

- Płuczka ultradźwiękowa

W celu regeneracji membran zastosowano płuczka ultradźwiękową firmy Intersonic o mocy 300 W i generującą fale o częstotliwości 35 kHz.

8. Oznaczenia analityczne

W celu określenia właściwości separacyjnych membran względem mikrozanieczyszczeń (BPA, CAF, CBZ, END) zastosowano nadawę składającą się ze wzorców mikrozanieczyszczeń i wody dejonizowanej (nadawy DI). W ten sposób wyeliminowano wpływ ewentualnych substancji towarzyszących na ich retencję. W drugiej części badań zastosowano odmienny rodzaj nadawy składającej się z wzorców mikrozanieczyszczeń, kwasów humusowych (pochodzących z firmy Avantor Performace Materials S.A.) oraz wody wodociągowej (nadawa DW). Jej skład, z uwagi na obecność kwasów humusowych, przypominał skład wód naturalnych. Pozwolił on na wyznaczenie poziomów retencji

mikrozanieczyszczeń w obecności substancji występujących w wodach naturalnych oraz zaobserwowanie ewentualnego zjawiska foulingu na powierzchni membran i jego wpływu na efektywność regeneracji. W ostatniej części pracy wykorzystano naturalną wodę powierzchniową pobraną z rzeki Kłodnicy (Gliwice). Do wszystkich badanych roztworów wprowadzono mikrozanieczyszczenia po uprzednim rozpuszczeniu w metanolu. Każdorazowo ich stężenia wynosiły 1 mg/dm³ i były wyższe w porównaniu z zawartością w rzeczywistych próbkach środowiskowych. Pozwoliło to jednak na intensyfikację zjawisk zachodzących na powierzchni membran w trakcie badanych procesów separacji, a jednocześnie umożliwiło zbadanie intensywności przebiegu zjawiska foulingu. Zarówno nadawę DW, jak i wodę rzeczną wykorzystano w badaniach przeprowadzonych na układzie cross-flow. Skład przygotowanych roztworów zasilających instalacje membranowe przedstawiono w Tab. 7.

Tabela 7. Skład przygotowanych nadaw

Parametr/czynnik	Rodzaj nadawy				
	DI	DI-CAF	DI-BPA	DW	DK
Stężenie BPA	1 mg/dm ³	-	0,25-1 mg/dm ³	1 mg/dm ³	1 mg/dm ³
Stężenie CAF	1 mg/dm ³	1 mg/dm ³	-	1 mg/dm ³	1 mg/dm ³
Stężenie CBZ	1 mg/dm ³	-	-	1 mg/dm ³	1 mg/dm ³
Stężenie END	1 mg/dm ³	-	-	1 mg/dm ³	1 mg/dm ³
Dodatkowe substancje	brak	brak	HCl i NaOH	kwasy humusowe 20 mg/L	brak
Rodzaj wody	dejonizowana	dejonizowana	dejonizowana	wodociągowa	powierzchniowa (Kłodnica – Katowice)
Temperatura nadawy	20°C ± 2				

Procesy filtracji ciśnieniowej prowadzono zachowując stały czas odzysku permeatu oraz ciśnienie transmembranowe w zakresie od 0,05 do 0,2 MPa w układzie pracującym w systemie dead-end i ciśnienie transmembranowe 0,5 MPa w układzie cross-flow.

Dla poszczególnych badań wykorzystywano modyfikacje nadawy z jednym mikrozanieczyszczeniem. W ramach wstępnych eksperymentów związanych z doбором stężenia polimeru w roztworze membranotwórczym wykorzystywano nadawę DI-CAF gdzie jedynym mikrozanieczyszczeniem była kofeina w stężeniu 1 mg/l. Ponadto w trakcie badań wpływu pH nadawy na skuteczność usuwania bisfenolu A zastosowano nadawę zawierającą jedynie bisfenol A o trzech różnych stężeniach: 0,25 mg/dm³, 0,5 mg/dm³, 1 mg/dm³, a pH

było modyfikowane za pomocą 1 M roztworów wodorotlenku sodu oraz kwasu chlorowodorowego w zależności od pożądanej wartości pH. Konkretnie wielkości stężenia BPA i wartość pH zostały zamieszczone w opisie badań w rozdziale 12.4.

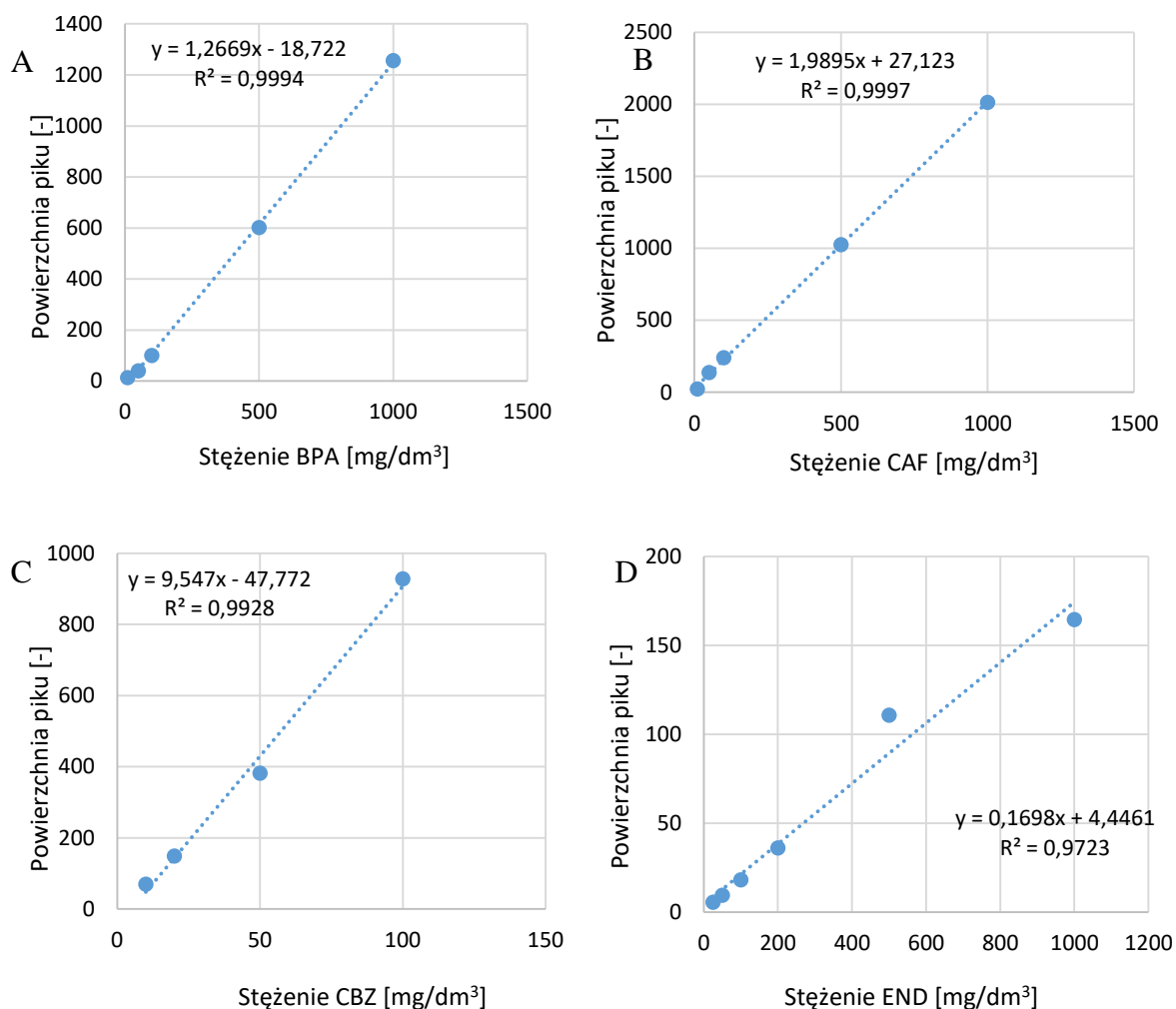
8.1. Oznaczenie stężenia mikrozanieczyszczeń w badanych roztworach wodnych

Permeat otrzymywany w testach retencji mikrozanieczyszczeń poddawany był ekstrakcji do fazy stałej. Proces prowadzono na kolumnkach wykonanych z tworzywa sztucznego Supelclean™ Envi™-18 wypełnionych złożem oktadecylosilanowym (C-18), które przed ekstrakcją było kondycjonowane rozpuszczalnikami organicznymi: metanolem (5 cm³) i acetonitrylem (5 cm³) oraz wodą dejonizowaną (5 cm³). Kolejno ekstrakcji poddawano badaną próbkę procesową o objętości 25 cm³. Po zakończeniu procesu złożo suszono pod próżnią. Ekstrakt eluowano 3 cm³ mieszaniny acetonitryl-metanol w stosunku objętościowym 60/40, a następnie 3 cm³ n-heksanu. Z eluatu odparowywano rozpuszczalnik przy pomocy gazu obojętnego (azot), a suchą pozostałość ponownie rozpuszczono w metanolu. Otrzymany zatężony roztwór permeatu był nastrzykiwany za pomocą autosamplera do chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym.

W próbkach po ekstrakcji oznaczano stężenie mikrozanieczyszczeń z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym 6500GC System GC-FID firmy YI Instrument Co.Ltd (Hogyedong, Anyang, Korea). Był on wyposażony w kapilarną kolumnę wypełnioną krzemionką o wymiarach 30 m x 0,25 mm o grubości 0,25 μm firmy Sigma-Aldrich (Poznań, Polska). Gazem nośnym był hel 5.0. Rozdział badanych mikrozanieczyszczeń przeprowadzono w programie temperaturowym w zakresie od 80°C do 320°C. Iniektor został ustawiony na temperaturę 240°C.

8.2. Walidacja opracowanych metod chromatograficznych

W celu kalibracji wskazań detektora płomieniowo-jonizacyjnego chromatografu GC-FID wyznaczono krzywe wzorcowe za pomocą roztworów wzorcowych badanych mikrozanieczyszczeń organicznych w metanolu. Metodą wzorca zewnętrznego wyznaczono krzywe w zakresie stężeń od 10 mg/dm³ do 1000 mg/dm³ dla BPA, CAF i END oraz w zakresie od 10 mg/dm³ do 100 mg/dm³ dla CBZ. Dla próbek wzorcowych badanych mikrozanieczyszczeń wyznaczono krzywe kalibracyjne z 5 punktów różnych stężeń badanych analitów i przedstawiono je na Rys. 10.



Rysunek 10. Krzywe wzorcowe wybranych mikrozanieczyszczeń: A – bisfenol A, B – kofeina, C – karbamazepina, D – α -endosulfan. Punkty reprezentują wartość średnią z trzech pomiarów.

Ponadto oznaczając najniższe stężenia dla każdego z mikrozanieczyszczeń w zakresie 0,5 – 10 mg/dm³ uzyskano wartości granicy oznaczalności (LOQ – *Limit of Quantification*) tych substancji dla stosowanego chromatografu. Otrzymane wartości przedstawiono w Tab. 8.

Tabela 8. Granice oznaczalności wybranych mikrozanieczyszczeń (LOQ)

Substancja	LOQ [mg/dm ³]
Kofeina	10
Bisfenol A	10
Karbamazepina	5
α -Endosulfan	1

8.3. Pozostałe oznaczenia analityczne nadawy i permeatu

W celu oceny właściwości nadawy DK sporządzonej na bazie wody z Kłodnicy (Katowice) konieczne było wykonanie dodatkowych badań analitycznych związanych ze stopniem zanieczyszczenia wody. Badania zostały przeprowadzone w oparciu o wyznaczone wskaźniki zanieczyszczeń, takich jak: absorbancja, barwa, indeks fenolowy, azot azotanowy (N-NO₃) i azot amonowy (N-NH₃). Dodatkowo posłużono się również oznaczeniem pH i konduktywności. Formy azotu i indeks fenolowy oznaczono zgodnie z zaleceniami dotyczącymi fizyczno-chemicznego badania wody i ścieków stosując testy kuwetowe firmy Merck. Mętność i barwę wody Kłodnicy oznaczono spektrofotometrycznie. Konduktywność oraz pH mierzono za pomocą konduktometru oraz pH-metru firmy Elmetron. Otrzymane wyniki badań przeprowadzone dla wody z Kłodnicy zostały przedstawione w Tab. 9. Stężenia mikrozanieczyszczeń występujących w pobieranej wodzie nie były badane ze względu na ich niewielkie stężenie, a tym samym pomijalny wpływ na wyniki badań.

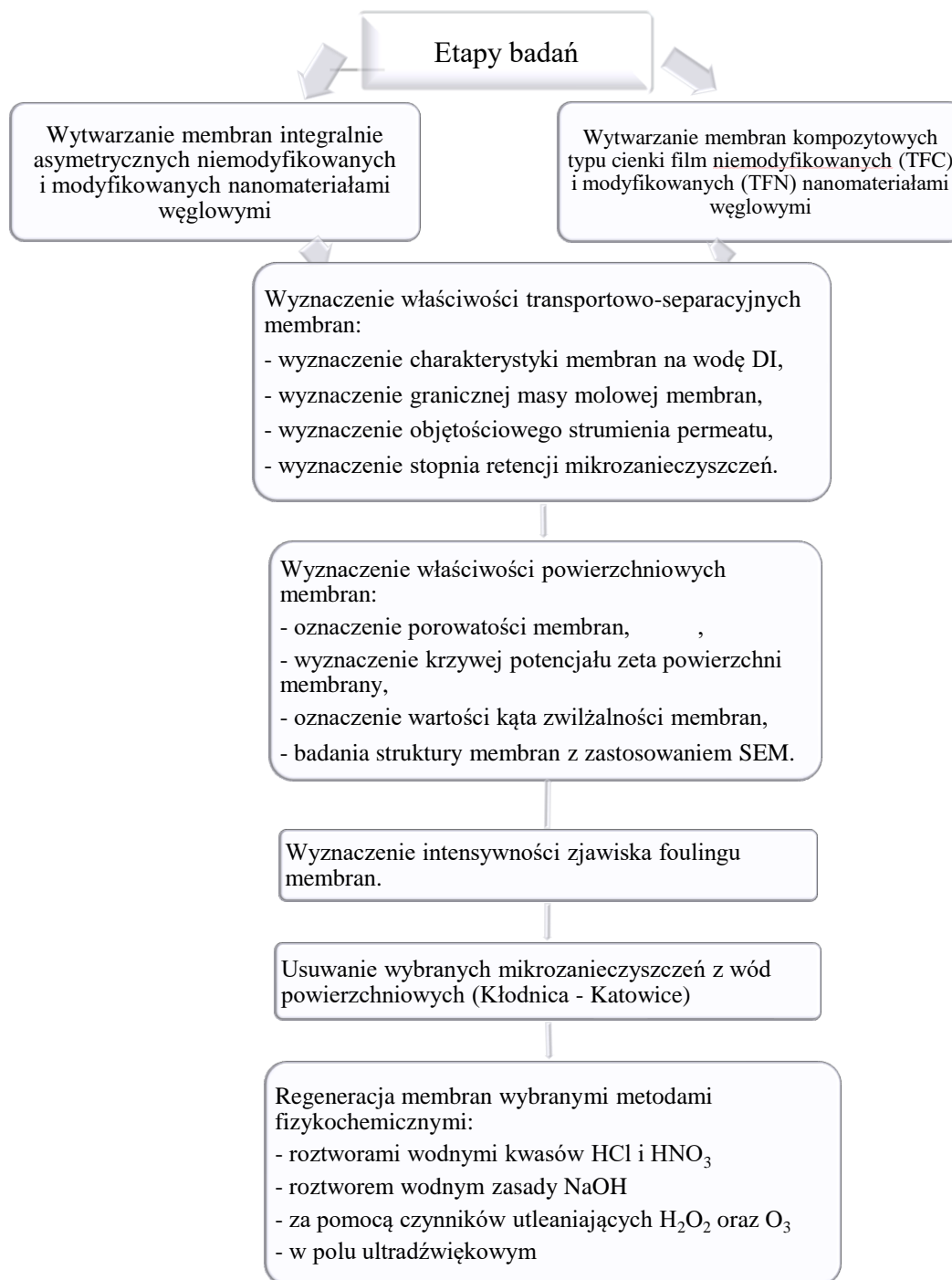
Tabela 9. Wskaźniki fizykochemiczne wody powierzchniowej wykorzystywanej w badaniach.

Parametr jakości wody powierzchniowej	Wielkość
pH	7,21
Przewodność [μ S/cm]	6400,00
Barwa [mg Pt/dm ³]	56,00
Absorbancja [-]	0,18
Azot azotanowy [mg N-NO ₃ ⁻ /dm ³]	4,23
Azot amonowy [mg N-NH ₃ ⁺ /dm ³]	4,38
Fenole [mg/dm ³]	0,87

9. Metodyka badań

Głównym celem prowadzonych badań była ocena efektywności ultrafiltracyjnego usuwania ze strumieni wodnych wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych. Procesy prowadzono z zastosowaniem membran integralnie asymetrycznych i kompozytowych typu cienki film, niemodyfikowanych i modyfikowanych nanomateriałami węglowymi. Całość badań podzielono na etapy, które zostały zilustrowane na Rys. 11. Z zastosowaniem wodnych roztworów syntetycznych zawierających mikrozanieczyszczenia organiczne wyznaczono zdolności transportowe i separacyjne preparowanych membran, a następnie ich

właściwości powierzchniowe określając charakterystykę powierzchni i ładunek elektryczny (potencjał zeta).



Rysunek 11. Etapy przeprowadzonych badań.

Na najkorzystniejszej membranie podjęto próbę usunięcia badanych mikrozanieczyszczeń z powierzchniowych wód naturalnych. Ponieważ wyniki badań wykazały, że wytworzone membrany ulegają niekorzystnemu procesowi foulingu, podjęto próby opisu intensywności tego zjawiska. W końcowej fazie eksperymentów przeprowadzono

próby regeneracji zanieczyszczonych membran wybranymi metodami fizykochemicznymi. Wyznaczono najkorzystniejszą z nich, zapewniającą przywrócenie pracującej już membranie jej początkowej charakterystyki transportowo-separacyjnej, dzięki czemu mogła być ponownie zastosowana w procesach filtracji ciśnieniowej.

9.1. Wytwarzanie polimerowych membran ultrafiltracyjnych modyfikowanych i niemodyfikowanych nanorurkami węglowymi

Membrany polieterosulfonowe (PES) integralnie asymetryczne niemodyfikowane, wytwarzano techniką inwersji fazowej polegającej na formowaniu filmu polimerowego o grubości 220 μm , a następnie jego żelowaniu w roztworze nierozpuszczalnika (woda dejonizowana) w temperaturze $20^{\circ}\text{C}\pm 1$. W początkowym etapie badań zawartość polimeru w roztworach membranotwórczych zmieniano w zakresie od 14 do 16% wag. Warunki wytwarzania membran były każdorazowo takie same (Tab. 10).

Tabela 10. Skład i warunki wytwarzania membran integralnie asymetrycznych

Zawartość polimeru membranotwórczego	14% wag.	15% wag.	16% wag.
Zawartość nanomateriałów węglowych	0,02 - 0,1% wag.		
Grubość filmu polimerowego	220 μm		
Czas odparowania rozpuszczalnika	3 s		

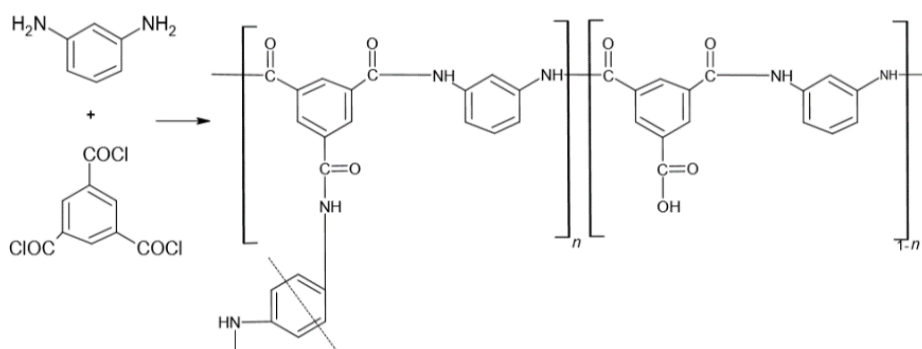
W przypadku preparowania polieterosulfonowych suportów dla membran kompozytowych typu cienki film zastosowano również technikę inwersji fazowej i takie same warunki ich wytwarzania, jak w przypadku membran integralnie asymetrycznych. Skład i warunki preparowania suportów zostały zestawione w Tab. 11.

Tabela 11. Skład i parametry wytwarzania suportów membran kompozytowych typu cienki film

Zawartość polimeru	10% wag.	12% wag.	14% wag.
Zawartość nanomateriałów węglowych	0 - 0,02% wag.		
Grubość filmu polimerowego	150 μm		
Czas odparowania rozpuszczalnika	3 s		

Następnie na warstwę suportu nakładano warstwę aktywną będącą wynikiem reakcji międzyfazowej polimeryzacji. Na powierzchnię membrany, w pierwszej fazie wprowadzono roztwór wodny m-fenyleندیامiny o stężeniu 2% wag. na okres 5 minut. Jego nadmiar usuwano i membranę zanurzono ponownie na okres 1 minuty w roztworze drugiej substancji

trichlorku 1,3,5-benzenotrikarbonylu w n-heksanie o stężeniu 0,02% wag. Reakcję polikondensacji zachodzącą pomiędzy obydwoma monomerami zilustrowano na Rys. 12. Po tym czasie membranę przez okres 5 minut suszono w temperaturze 65°C w celu utrwalenia warstwy naskórkowej i odparowania z niej nadmiaru rozpuszczalnika. W kolejnym etapie membrana płukana była wodą dejonizowaną i pozostawała w niej zanurzona na okres 24 godzin. W celu modyfikacji membrany do struktury, zarówno suportu jak i warstwy naskórkowej, wprowadzano nanomateriały węglowe o różnych stężeniach.



Rysunek 12. Reakcja polikondensacji pomiędzy m-fenylenodiaminą a chlorkiem kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego, w wyniku której powstaje warstwa poliamidu.

W badaniach nad wyborem najbardziej korzystnego stężenia nanorurek początkowo testowano membrany zawierające 14% wag. polimeru membranotwórczego. Ponieważ eksperymenty wykazały, że konieczne jest zwiększenie przepuszczalności preparowanych membran, w formie suportu zastosowano membrany integralnie asymetryczne o stężeniu polimeru na poziomie 10 i 12% wag. Stężenie w suportcie polimeru 10% wag. nie przyniosło rezultatu z uwagi na małą lepkość otrzymywanego roztworu membranotwórczego skutkującego małą wytrzymałością mechaniczną wytworzonych membran. Wykazano również, że te o zawartości 12% wag. polimeru w suportcie charakteryzowały się najbardziej pożądanymi właściwościami transportowo-separacyjnymi.

9.2. Wyznaczenie charakterystyki transportowo-separacyjnej polimerowych membran ultrafiltracyjnych

- Wyznaczanie objętościowego strumienia wody dejonizowanej i permeatu

W trakcie prowadzenia procesu ciśnieniowej filtracji membranowej mierzono objętość odbieranego filtratu w czasie i obliczano objętościowy strumień permeatu oraz objętościowego strumienia wody dejonizowanej z poniższego równania:

$$J_0 \text{ lub } J_V = \frac{V}{A \cdot t} \quad (1)$$

gdzie:

J_V - objętościowy strumień permeatu [$\text{dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$],

J_0 - strumień wody dejonizowanej przepływającej przez membranę wyznaczany dla membrany nieużywanej [$\text{dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$].

V - objętość permeatu [dm^3],

A - powierzchnia membrany [m^2],

t - czas filtracji [h].

Poprzez wyznaczenie strumieni permeatu możliwe było określenie względnych strumieni permeatu, świadczących o tym w jakim stopniu zmieniła się przepuszczalność membrany wskutek zachodzącego zjawiska foulingu.

$$\alpha = \frac{J_v}{J_0} \quad (2)$$

gdzie:

α - względny strumień permeatu (indeks foulingu).

Podczas badań wyznaczono również średni względny strumień permeatu za pomocą średniej arytmetycznej:

$$\bar{\alpha} = \frac{\sum J_v}{i} \quad (3)$$

gdzie:

i – ilość pomiarów strumienia permeatu podczas jednego badania.

- Wyznaczanie współczynnika retencji

Współczynnik retencji wyznaczono zarówno dla zanieczyszczeń wody powierzchniowej, jak również w przypadku usuwania mikrozanieczyszczeń z roztworów syntetycznych. Na tej samej zasadzie została wyznaczona graniczna rozdzielczość membran ultrafiltracyjnych. Wykonano testy zatrzymania przez membrany ultrafiltracyjne poli(glikoli etylenowych) (PEG) o różnych masach cząsteczkowych w zakresie 20 000 – 200 000 Da. Był on obliczany za pomocą poniższej zależności:

$$R [\%] = \frac{c_n - c_p}{c_n} \cdot 100 \quad (4)$$

gdzie:

R - stopień retencji [%],

C_n - stężenie substancji w nadawie [mg/dm^3],

C_p - stężenie substancji w permeacie [mg/dm^3].

Stężenie PEG w roztworach na bazie wody dejonizowanej każdorazowo wynosiło $1 \text{ g}/\text{dm}^3$. Jego stężenie wyznaczano poprzez określenie zawartości węgla organicznego za pomocą analizatora TOC. Graniczna rozdzielczość membran ultrafiltracyjnych określała najmniejszą masę cząsteczkową substancji zatrzymywanej przez membranę ze współczynnikiem retencji większym niż 90%, w tym przypadku wzorców PEG. Odczynniki wykorzystane do sporządzenia roztworów pochodziły z firmy Sigma Aldrich Polska.

9.3. Wyznaczenie właściwości powierzchniowych polimerowych membran ultrafiltracyjnych

Jak wiadomo zmiany stężenia polimeru w roztworze membranotwórczym, temperatury prowadzenia procesu inwersji fazowej oraz dodatku modyfikatora skutkują zmianami właściwości transportowych i rozdzielczych membran, a te podyktowane są zmianą ich struktury i właściwości powierzchniowych obejmujących porowatość, kąt zwilżalności oraz potencjał zeta.

- Badania porowatości membran ultrafiltracyjnych

Porowatość polimerowych membran ultrafiltracyjnych wyznaczono metodą wagową. Pięć fragmentów membran o powierzchni 4 cm^2 wysuszonych za pomocą bibuły ważono, a następnie umieszczano w suszarce na 24 godziny w temperaturze 60°C , po czym ponownie zważono. Otrzymane w ten sposób wyniki przeliczono według poniższej zależności:

$$\varepsilon = \frac{m_w - m_d}{a \cdot L \cdot \rho} \cdot 100\% \quad (5)$$

gdzie:

ε - porowatość [%],

m_w - masa wilgotnego fragmentu membrany [g],

m_d - masa membrany wysuszonej w suszarce [g];

a - powierzchnia fragmentu membrany [cm^2],

L - grubość membrany [cm],

ρ - gęstość wody (przyjęto wartość $0,998 \text{ g}/\text{cm}^3$ dla temperatury 20°C).

Grubość membrany zmierzono za pomocą mikrometru elektronicznego. Wynik końcowy był średnią arytmetyczną uzyskaną z pięciu pomiarów.

- Badanie potencjału zeta wytwarzanych membran

Właściwości elektrokinetyczne membran charakteryzowane potencjałem zeta jej powierzchni, były określone poprzez pomiar potencjału przepływającego strumienia (ang. *streaming potential*) 0,01 M roztworu KCl o pH w szerokim zakresie od 3 do 8. Dwa fragmenty membrany o wymiarach 20 mm x 10 mm umieszczane były w celi warstwami naskórkowymi do siebie. Oddzielała je szczelina tworząca kanał o szerokości 100 μm . Ze względu na wrażliwość urządzenia eksperyment był prowadzony w stałej temperaturze 20°C, a do regulacji kwasowości elektrolitu używano roztworów 0,1 M HCl i NaOH. Substancja KCl oraz roztwory HCl i NaOH pochodziły z firmy Chempur.

Pomiary potencjału zeta powierzchni membran pozwoliły na uzyskanie informacji dotyczącej wpływu rodzaju nanorurek węglowych na zmianę właściwości elektrokinetycznych powierzchni membrany. Obecność grup funkcyjnych modyfikatora zmieniała powierzchniowy ładunek elektryczny membrany, co pozwalało zwiększyć retencję mikrozanieczyszczeń i innych substancji o potencjale zeta podobnym do potencjału zeta powierzchni membrany.

- Pomiar kąta zwilżalności membran ultrafiltracyjnych

Celem pomiaru było wyznaczenie kąta zwilżalności wytwarzanych membran. Jego wielkość świadczyła o stopniu hydrofilowości powierzchni polimerowej. Dokonano pomiaru kąta zwilżalności zawartego pomiędzy kroplą wody, a powierzchnią membrany z użyciem goniometru PG-1 firmy Fibro System AB (Szwecja). Kąt zwilżalności został podany jako wartość średnia z dziesięciu pomiarów wykonanych w różnych miejscach na powierzchni wytworzonej membrany. Stosowany w pracy polieterosulfon charakteryzuje się pośrednimi właściwościami hydrofobowo-hydrofilowymi. Natomiast dzięki obecności w swojej strukturze nanorurek wartość kąta zwilżalności można obniżyć. W wyniku preparowania membran kompozytowych typu cienki film na powierzchni membrany powstawała warstwa naskórkowa wykonana z poliamidu, która posiadała niższą wartość kąta zwilżalności niż polieterosulfon. Jak wiadomo, membrany o charakterze hydrofobowym posiadają niższą przepuszczalność roztworów wodnych oraz wyższy współczynnik adsorpcji dla substancji o tym samym charakterze, w przeciwieństwie do membran o charakterze hydrofilowym.

- Badania struktury i topografii membran z wykorzystaniem SEM

Obraz mikroskopowy nanorurek węglowych uzyskano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Próbkę membrany wcześniej zanurzano w ciekłym azocie, aby uzyskać jej przekrój poprzeczny (*cross-section*). Następnie na otrzymany przełom nanoszono warstwę przewodzącą w postaci napyłonych cząstek złota.

9.4. Ocena intensywności zjawiska foulingu polimerowych membran ultrafiltracyjnych

W membranowych technikach ciśnieniowych, obok wyznaczenia skuteczności membran w oczyszczaniu strumieni wodnych, bardzo ważnym elementem jest także określenie wydajności procesu filtracji oraz odporności membran na proces foulingu. Fouling odwracalny jest wywoływany formowaniem się placka filtracyjnego zatrzymującego zanieczyszczenia, który może być usunięty na skutek czyszczenia powierzchni membrany. Fouling nieodwracalny spowodowany jest najczęściej blokowaniem wnętrza jej porów i pomimo stosowania regeneracji nie jest eliminowany. Z tym zjawiskiem głównie związane jest obniżanie się przepuszczalności membrany. Intensywność foulingu została opisana za pomocą prawa Darcy'ego. Dla filtracji prowadzonej przy stałym ciśnieniu transmembranowym opór pracującej membrany można opisać równaniem [195]:

$$R_m + R_f = \frac{\Delta p}{\mu \cdot J_v} \quad (6)$$

gdzie:

Δp - ciśnienie transmembranowe [bar],

μ - lepkość nadawy [bar·h],

R_m - opór membrany nieużywanej [m^{-1}],

R_f - całkowity opór membrany,

Przyjmuje się, że opór membrany wywołany zjawiskiem foulingu jest sumą foulingu odwracalnego (R_{rev}) i nieodwracalnego (R_{irr}) co można przedstawić za pomocą poniższego wzoru [196]:

$$R_f = R_{rev} + R_{irr} \quad (7)$$

Tym samym opór wylicza się:

$$R_f = \left(1 - \frac{J_v}{J_0}\right) \cdot 100\% \quad (8)$$

Stąd też możliwe jest obliczenie odpowiednio foulingu nieodwracalnego i odwracalnego za pomocą poniższych równań:

$$R_{irr} = \left(\frac{J_0 - J_v}{J_0} \right) \cdot 100\% \quad (9)$$

$$R_{rev} = \left(\frac{J_0 - J_{vp}}{J_0} \right) \cdot 100\% \quad (10)$$

Przy czym J_{vp} to strumień wody dejonizowanej po regeneracji membrany ($\text{dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$).

9.5. Regeneracja polimerowych membran ultrafiltracyjnych wybranymi metodami fizycznymi i chemicznymi

W końcowej fazie badań membrany, które ulegały procesowi zanieczyszczenia (foulingowi) poddawano procesom regeneracji metodami chemicznymi i metodą fizyczną. Zestawienie sposobów prowadzenia regeneracji membran wymienionymi metodami przedstawiono w Tab. 12. Regenerację fizyczną przeprowadzono z wykorzystaniem płuczki ultradźwiękowej, gdzie membrana była wystawiona na działanie ultradźwięków przez okres 2 sekund. Procesom regeneracji oraz badaniom stopnia zachodzącego foulingu poddano dwie membrany charakteryzujące się najbardziej pożądanymi właściwościami transportowo-separacyjnymi. Były to membrany modyfikowane nanorurkami węglowymi o zwiększonej powierzchni właściwej (HPLSA-SWCNT), a mianowicie: integralnie asymetryczna PES 15 HP 0.02 oraz kompozytowa typu cienki film PES 12 TFN 0.02.

Tabela 12. Metody regeneracji membran polimerowych modyfikowanych nanomateriałami węglowymi

Metoda regeneracji	Czynnik regenerujący	Stężenie/dawka/ częstotliwość	Czas regeneracji
Regeneracja fizyczna	Ultradźwięki	35 kHz	2 sekundy
Regeneracja chemiczna	HNO ₃	2% obj.	30 minut
	O ₃	500 mg	60 sekund
	H ₂ O ₂	2% obj.	20 minut

W celu przywrócenia ich początkowych właściwości transportowo-separacyjnych, w przypadku metod chemicznych zastosowano kilka różnych kąpeli czyszczących, których celem było wywołanie fizycznej lub chemicznej desorpcji zanieczyszczeń z powierzchni membran lub ich utlenienia. Jako roztwory myjące stosowano wodne roztwory kwasu azotowego, nadtlenku wodoru oraz roztwór wody dejonizowanej nasycony ozonem. Odczynniki pochodziły z firmy Chempur.

Po regeneracji membran płukano je wodą dejonizowaną i ponownie testowano w celu określenia stopnia przywrócenia ich pierwotnych właściwości. Miała o tym świadczyć wielkość wyznaczonego w tym celu indeksu foulingu. Zmiany właściwości rozdzielczych wyznaczono filtrując przez membrany nadawę DW i wyznaczając współczynniki retencji mikrozanieczyszczeń i kwasów humusowych.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

10. Wytwarzanie i charakterystyka membran polimerowych integralnie asymetrycznych modyfikowanych i niemodyfikowanych nanomateriałami węglowymi

10.1. Wyznaczanie wpływu składu roztworu membranotwórczego na właściwości transportowo-separacyjne membran integralnie asymetrycznych

Pierwszy etap prowadzonych badań polegał na dobraniu składu roztworu membranotwórczego zapewniającego otrzymanie membran charakteryzujących się najkorzystniejszymi współczynnikami retencji wybranych mikrozanieczyszczeń. W tym celu, opierając się na informacjach z literatury przedmiotu, wybrano trzy najczęściej stosowane w badaniach stężenia PES dla membran ultrafiltracyjnych, a mianowicie: 14% wag., 15% wag. oraz 16% wag. [59, 81, 197, 198]. Membrany te zostały zmodyfikowane jednościennymi nanorurkami węglowymi z grupami karboksylowymi (SWCNT-COOH) o stężeniach w przedziale od 0,02% wag. do 0,5% wag. Składy przygotowanych roztworów membranotwórczych zostały zaprezentowane w Tab. 13.

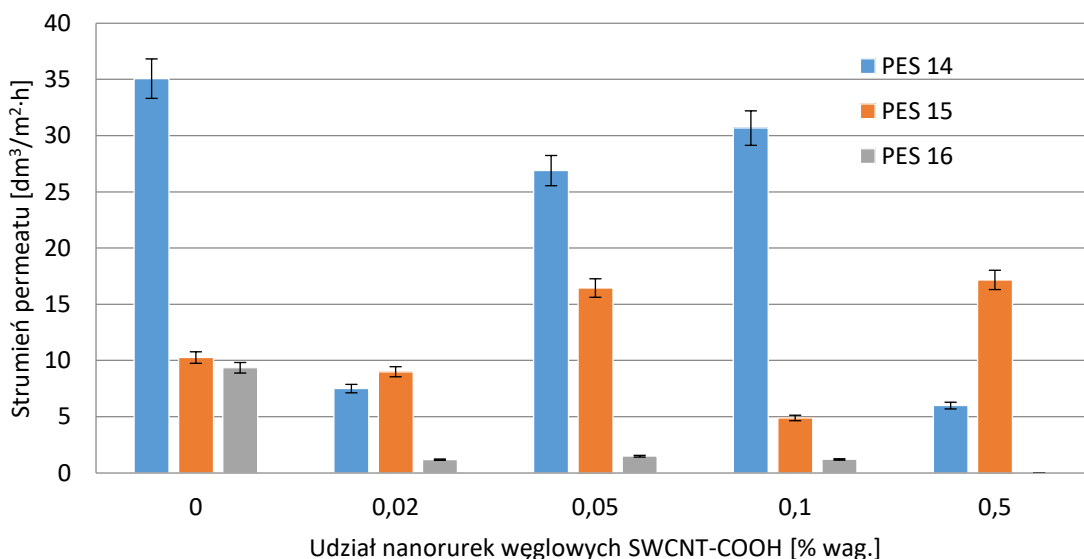
Tabela 13. Składy roztworów membranotwórczych preparowanych membran integralnie asymetrycznych.

Akronim	PES [% wag.]	SWCNT-COOH [% wag.]	DMF [% wag.]
PES 14	14	0,0	86,00
PES 14 0.02	14	0,02	85,98
PES 14 0.05	14	0,05	85,95
PES 14 0.1	14	0,1	85,90
PES 14 0.5	14	0,5	85,50
PES 15	15	0,0	85,00
PES 15 0.02	15	0,02	84,98
PES 15 0.05	15	0,05	84,95
PES 15 0.1	15	0,1	84,90
PES 15 0.5	15	0,5	84,50
PES 16	16	0,0	84,00
PES 16 0.02	16	0,02	83,98
PES 16 0.05	16	0,05	83,95
PES 16 0.1	16	0,1	83,90
PES 16 0.5	16	0,5	83,50

Wyznaczone wielkości strumienia permeatu dla ciśnienia transmembranowego 0,075 MPa potwierdziły wpływ stężenia polimeru i modyfikatora w roztworze membranotwórczym na właściwości transportowe membran. Im niższe stężenie polimeru,

tym wyższy objętościowy strumień permeatu. Membrany o największym stężeniu polimeru (16% wag.) charakteryzowały się najniższymi strumieniami permeatu, a mianowicie od 9,35 $\text{dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ dla membrany PES 16 (niemodyfikowanej) do 0 $\text{dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ (brak przepuszczalności) dla PES 16 0.5. Przy najniższym stężeniu polimeru (14% wag.) strumień permeatu membran zmienił się w zakresie od 35,06 $\text{dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ dla membrany PES 14 (niemodyfikowanej) do 5,99 $\text{dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ dla membrany PES 14 0.5.

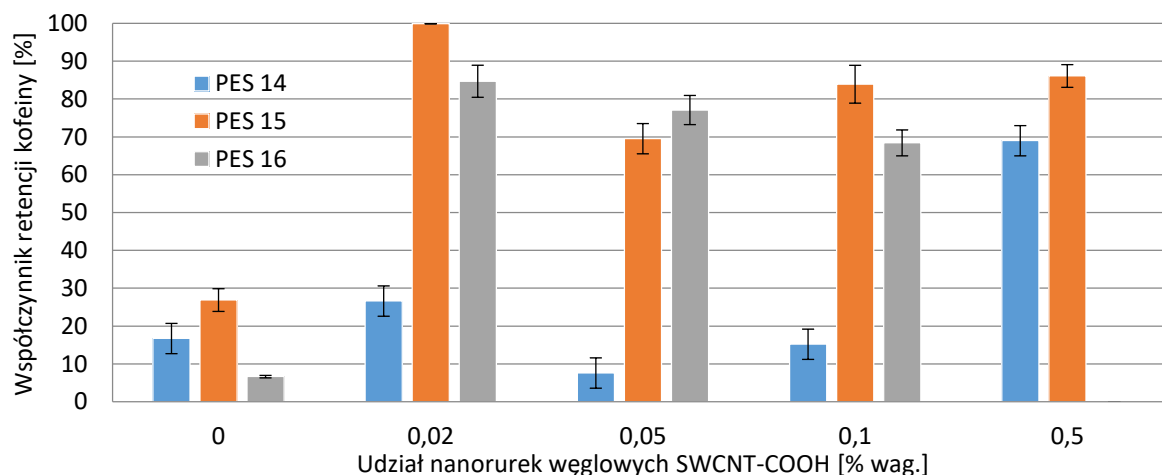
Wobec powyższego można stwierdzić, że obecność modyfikatorów w postaci nanorurek węglowych z grupami karboksylowymi powodowała obniżenie wielkości strumienia permeatu w porównaniu z membranami niemodyfikowanymi. Wyjątek stanowiły membrany PES 15 0.05 i PES 15 0.5, które charakteryzowały się wartościami strumienia o około 1,5 raza wyższymi w porównaniu z membraną PES 15 (niemodyfikowaną). Najmniejszy wpływ nanorurek na strumień wody dejonizowanej wykazano dla membrany PES 15 0.02, która jako jedyna z badanych charakteryzowała się zbliżoną wartością strumienia wody dejonizowanej do membrany PES 15 (9 $\text{dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$). Wyniki zilustrowano na Rys. 13. Wartości uzyskane dla strumienia wody dejonizowanej nie zostały przedstawione, gdyż ich wielkość była porównywalna do strumieni permeatu, różniąc się w zakresie około 5%.



Rysunek 13. Objętościowy strumień permeatu w zależności od stężenia polimeru oraz zawartości nanorurek węglowych (układ dead-end, $\Delta P = 0,075$ MPa, nadawa DI-CAF).

W kolejnym etapie wyznaczono zależność pomiędzy stopniem retencji kofeiny, a stężeniem polimeru membranotwórczego i nanorurek (SWCNT-COOH). Wybór kofeiny jako mikrozanieczyszczenia kontrolnego został podyktowany jej powszechnością występowania w środowisku wodnym i częstego wykorzystania jako zanieczyszczenie

markerowe [199, 200]. Jak można zauważyć na Rys. 14, obecność nanorurek w membranie znacznie zintensyfikowała stopień retencji kofeiny w stosunku do wartości tego wskaźnika wyznaczonego dla membran niemodyfikowanych.



Rysunek 14. Retencja kofeiny w procesie ultrafiltracji z wykorzystaniem preparowanych membran w zależności od stężenia polimeru membranotwórczego oraz zawartości nanorurek węglowych (układ dead-end, $\Delta P = 0,075$ MPa, nadawa DI-CAF).

Dla membran PES 14, PES 15 i PES 16 stopień usunięcia kofeiny wynosił odpowiednio 16,7%, 26,9% i 6,7%. W przypadku membran modyfikowanych o stężeniu polimeru membranotwórczego 14% wag., najwyższa retencja była obserwowana dla najwyższego stężenia nanorurek (PES 14 0.5) i wynosiła 69%. Jednocześnie membrana ta charakteryzowała się niskim strumieniem wody dejonizowanej w stosunku do pozostałych membran modyfikowanych o tym samym stężeniu polimeru membranotwórczego (Rys. 13). W przypadku stosowanych w badaniach pozostałych stężeń nanorurek, wyższa przepuszczalność membran skutkowała niższym współczynnikiem retencji kofeiny i mieściła się w zakresie od 7,6 do 26,6%. Zaobserwowany charakter zmian można wytłumaczyć zróżnicowanym stężeniem polimeru, a tym samym różnymi wartościami lepkości roztworów membranotwórczych.

Wyższe stopnie retencji, o wartości od 68,5 do 84,7%, obserwowano dla membran PES 16 0.02, PES 16 0.05 i PES 16 0.1. Fakt ten można wytłumaczyć wzrostem zawartości struktury tych membran, a co za tym idzie niskiej przepuszczalności na wodę dejonizowaną (Rys. 13). Należy również zauważyć, że membrana PES 16 0.5 nie wykazywała żadnego przepływu (Rys. 13). Spośród wszystkich wytworzonych membran najwyższy stopień retencji kofeiny (~100%) zaobserwowano dla membrany PES 15 0.02. Dla pozostałych membran o tej samej zawartości polimeru również uzyskano stosunkowo wysokie współczynniki retencji od około 69,6 do 86,1%. Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki dotyczące usunięcia kofeiny (Rys.

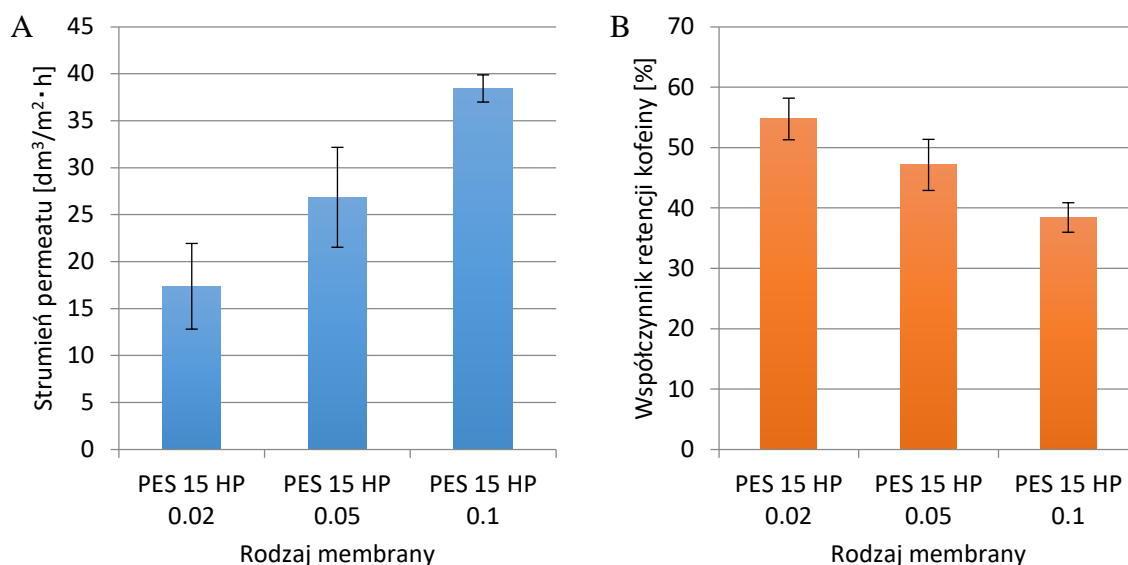
14) i uzyskane wielkości strumieni permeatów (Rys. 13) można wnioskować, że przy stężeniu nanorurek 0,5% wag. (membrany PES 14 0.5 i PES 16 0.5) następuje wyraźny wzrost poziomu retencji omawianego mikrozanieczyszczenia, przy jednoczesnym obniżeniu strumienia permeatu. Świadczy to o ograniczaniu rozmiaru porów membran, co obniża przepływ nadawy i tym samym zwiększa retencję badanej substancji.

Na podstawie powyższych wyników eksperymentu można było przyjąć, że najkorzystniejszymi membranami integralnie asymetrycznymi modyfikowanymi nanorurkami SWCNT-COOH okazały się te o zawartości 15% wag. polimeru w roztworze membranotwórczym, z uwagi na najbardziej pożądane właściwości transportowo-separacyjne. W związku z tym dalsze badania wpływu składu roztworu membranotwórczego membran z drugim rodzajem nanorurek, tych o zwiększonej powierzchni właściwej (HPLSA-SWCNT), ograniczono do stężenia polietersulfonu 15% wag. Zastosowano również takie same stężenia nanorurek w roztworze membranotwórczym w zakresie od 0,02 do 0,1% wag. Zestawienie zawartości polimeru, nanorurek HPLSA-SWCNT i rozpuszczalnika w roztworach membranotwórczych zamieszczono w Tab. 14.

Tabela 14. Składy roztworów membranotwórczych preparowanych membran integralnie asymetrycznych modyfikowanych nanorurkami o zwiększonej powierzchni właściwej (HPLSA-SWCNT).

Akronim	PES [% wag.]	HPLSA-SWCNT [% wag.]	DMF [% wag.]
PES 15 HP 0.02	15	0,02	84,98
PES 15 HP 0.05	15	0,05	84,95
PES 15 HP 0.1	15	0,1	84,90

Otrzymane wielkości strumieni permeatu dla membran integralnie asymetrycznych z nanorurkami HPLSA-SWCNT były wyższe o około 100% w porównaniu ze strumieniami permeatu dla membran modyfikowanych nanorurkami SWCNT-COOH (Rys. 13; Rys 15.). Odpowiednio dla udziału nanorurek 0,02% wag. i 0,05% wag. były to wartości wyższe o około $10 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, natomiast dla udziału nanorurek 0,1% wag. różnica wynosiła około $33 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$. Zwiększony strumień permeatu był wynikiem różnicy w gęstości stosowanych nanorurek (Tab. 16). W przypadku SWCNT-COOH wynosiła ona $0,14 \text{ g}/\text{cm}^3$, natomiast dla HPLSA-SWCNT była na poziomie $0,018 \text{ g}/\text{cm}^3$. Mniejsza gęstość modyfikatora oznaczała, że większą część jego struktury stanowiły wolne przestrzenie, które tworzyły dodatkowe kanaliki dostępne dla nadawy, zwiększając tym samym przepuszczalność membrany [111].



Rysunek 15. Strumień permeatu (A) i retencja kofeiny (B) dla membran integralnie asymetrycznych modyfikowanych nanorurkami węglowymi typu HPLSA-SWCNT (układ dead-end, $\Delta P = 0,075$ MPa, nadawa DI-CAF).

Wobec membran modyfikowanych nanorurkami HPLSA-SWCNT zaobserwowano podobną zależność, jak w przypadku membran modyfikowanych SWCNT-COOH, gdzie wraz ze wzrostem udziału modyfikatora wzrastał strumień permeatu i obniżał się współczynnik retencji kofeiny. Był on niższy dla membran PES 15 0.05 o około 8%, natomiast dla membrany PES 15 0.05 o około 16% w stosunku do membrany PES 15 HP 0.02 przy wzroście strumienia permeatu odpowiednio o 9 i 12 dm³/m²·h. Dla membran modyfikowanych za pomocą nanorurek HPLSA-SWCNT najwyższy współczynnik retencji kofeiny w wysokości 54,7% został zaobserwowany dla membrany zawierającej 0,02% wag. modyfikatora.

Dla membran integralnie asymetrycznych o zawartości polimeru w roztworze membranotwórczym 15% wag. i różnych udziałach nanorurek węglowych zostały wyznaczone ich graniczne rozdzielczości z zastosowaniem polietylenoglikoli (Tab. 15).

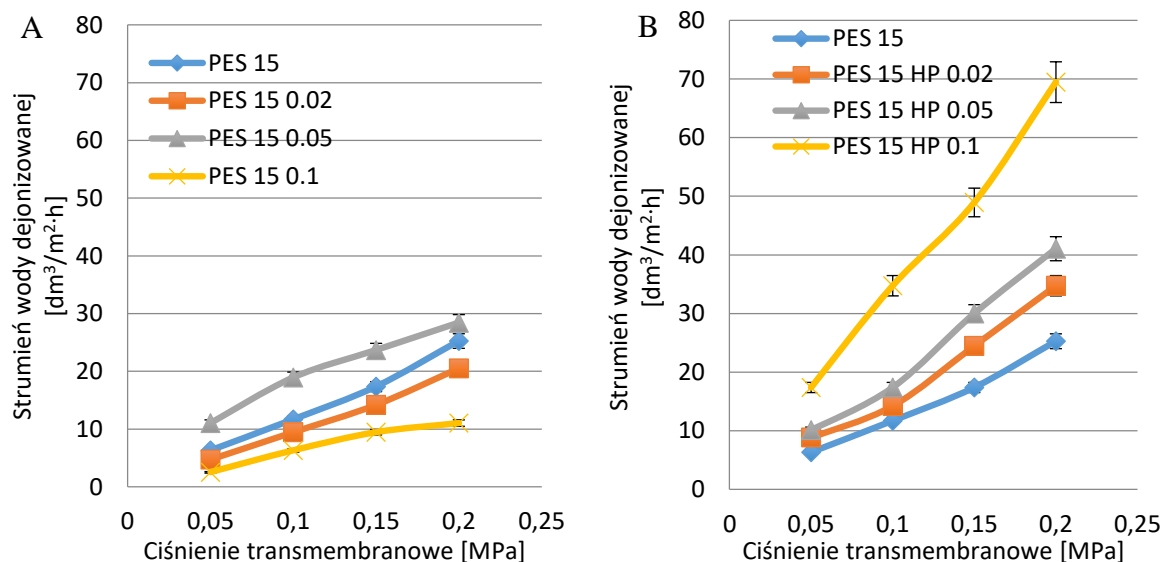
Tabela 15. Graniczna rozdzielczość membran integralnie asymetrycznych o zawartości polimeru w roztworze membranotwórczym 15% modyfikowanych za pomocą nanorurek SWCNT-COOH i HPLSA-SWCNT.

Akronim membrany	Graniczna rozdzielczość membrany (cut-off)	Rodzaj nanorurek
PES 15	166 kDa	-
PES 15 0.02	174 kDa	SWCNT-COOH
PES 15 0.05	160 kDa	
PES 15 HP 0.02	170 kDa	HPLSA-SWCNT
PES 15 HP 0.05	162 kDa	

Membrany o zawartości polimeru 15% wag. w roztworze membranotwórczym posiadały wartość MWCO pomiędzy 160 kDa a 174 kDa (Tab. 15) niezależnie od stosowanego modyfikatora. Według autorów Mantel i in. [201] oraz Fang i in. [202] wartości te mieszczą się w zakresie typowym dla membran ultrafiltracyjnych. Tym samym membrany te mają charakter membran niskociśnieniowych, a ich zdolność retencji kofeiny opiera się na zjawisku sorpcji na powierzchni przede wszystkim nanorurek węglowych oraz polimeru.

Pomiary strumieni objętościowych wody dejonizowanej dla membran integralnie asymetrycznych o zawartości polimeru 15% wag. i zawierających dwa rodzaje nanorurek jednoznacznie wskazują na wyższą wartość strumienia dla membran modyfikowanych nanorurkami HPLSA-SWCNT w porównaniu z membranami zawierającymi nanorurki SWCNT-COOH (Rys. 16).

Natomiast analizując wpływ stosowanych modyfikatorów na zmianę wielkości objętościowego strumienia wody dejonizowanej w porównaniu z membraną niemodyfikowaną PES 15 wyraźnie widać, że membrana zawierająca SWCNT-COOH charakteryzowała się wzrostem strumienia jedynie przy stężeniu nanorurek 0,05% wag., natomiast przy najwyższym stosowanym stężeniu na poziomie 0,1 % wag. obserwowano obniżanie się jej wydajności.



Rysunek 16. Charakterystyka ciśnieniowa na wodę dejonizowaną membran integralnie asymetrycznych z dodatkiem nanorurek – z grupami karboksylowymi SWCNT-COOH (A) i o zwiększonej powierzchni właściwej – HPLSA-SWCNT (B).

Efekt obniżenia wartości strumienia nie był obserwowany dla membran z nanorurkami HPLSA-SWCNT. Biorąc pod uwagę opisane powyżej właściwości transportowo-separacyjne modyfikowanych membran integralnie asymetrycznych stwierdzono, że najkorzystniejszymi

właściami zarówno pod względem wartości współczynnika retencji kofeiny oraz wielkości strumienia wody dejonizowanej wykazują się membrany PES 15 0.02 (modyfikowana nanorurkami SWCNT-COOH) i PES 15 HP 0.02 (modyfikowana nanorurkami HPLSA-SWCNT). W celu otrzymania pełnej charakterystyki preparowanych membran przebadano je również pod kątem właściwości powierzchniowych i struktury, co zostało zaprezentowane w kolejnych rozdziałach.

10.2. Wpływ składu roztworu membranotwórczego na właściwości powierzchniowe membran integralnie asymetrycznych

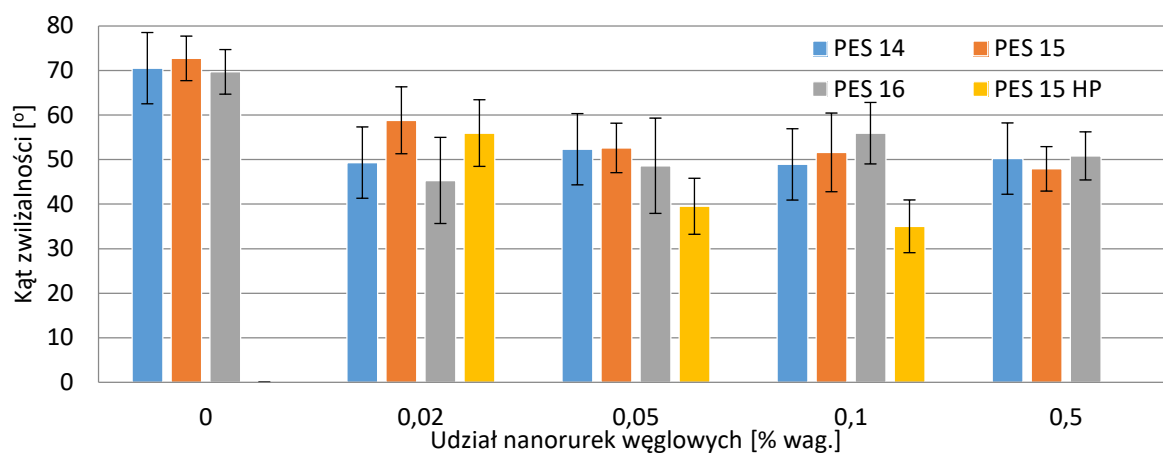
Kolejny etap badań dotyczył potwierdzenia wpływu stężenia polimeru membranotwórczego i obecności modyfikatorów w strukturze membran na właściwości ich powierzchni, tj. na wielkość kąta zwilżalności i potencjał zeta powierzchni membrany.

- Wpływ stężenia polimeru i udziału nanorurek węglowych na wartość kąta zwilżalności membran integralnie asymetrycznych

Kąt zwilżalności preparowanych membran, a tym samym ich właściwości hydrofilowych/hydrofobowych, był zależny od stężenia polimeru i udziału modyfikatora w roztworze membranotwórczym. Podczas ich wytwarzania metodą inwersji faz wprowadzone do roztworu membranotwórczego nanorurki węglowe migrowały w kierunku powierzchni membrany nadając jej coraz bardziej hydrofilowy charakter. Proces migracji nanorurek ku powierzchni membrany w trakcie inwersji faz został opisany w pracy Vatanpoura i in. [203]. Szybkość ich przemieszczania się zależała jednak od lepkości roztworu membranotwórczego. Im była ona większa (wyższe stężenie polimeru), tym szybkość migracji modyfikatora była mniejsza. Dodatkowo w roztworze membranotwórczym dochodziło do spontanicznej agregacji nanorurek węglowych, co w rezultacie sprzyjało ich nierównemu rozmieszczeniu w strukturze i na powierzchni membrany. Podobne zjawisko zostało również opisane przez Kamińską i in. [81].

Badania wykazały, że kąt zwilżalności membran niemodyfikowanych wahał się pomiędzy $69,7^\circ$ dla membrany PES 15, a $72,7^\circ$ w przypadku membrany PES 15 (Rys. 17). Wprowadzenie do struktury tych membran nanorurek, niezależnie od stężenia, nadało im bardziej hydrofilowy charakter. Membrany o zawartości polimeru membranotwórczego w suporcie o stężeniu 14% charakteryzowały się najmniej zróżnicowanymi wynikami. Otrzymano je w zakresie od $49,3^\circ$ dla membrany PES 14 0.02 do $52,3^\circ$ dla PES 14 0.05, co sugeruje nieznaczny wpływ zmiany lepkości roztworu membranotwórczego wraz z dodatkiem

nanorurek SWCNT-COOH ze względu na ich niską lepkość związaną z najniższym stężeniem polimeru membranotwórczego.



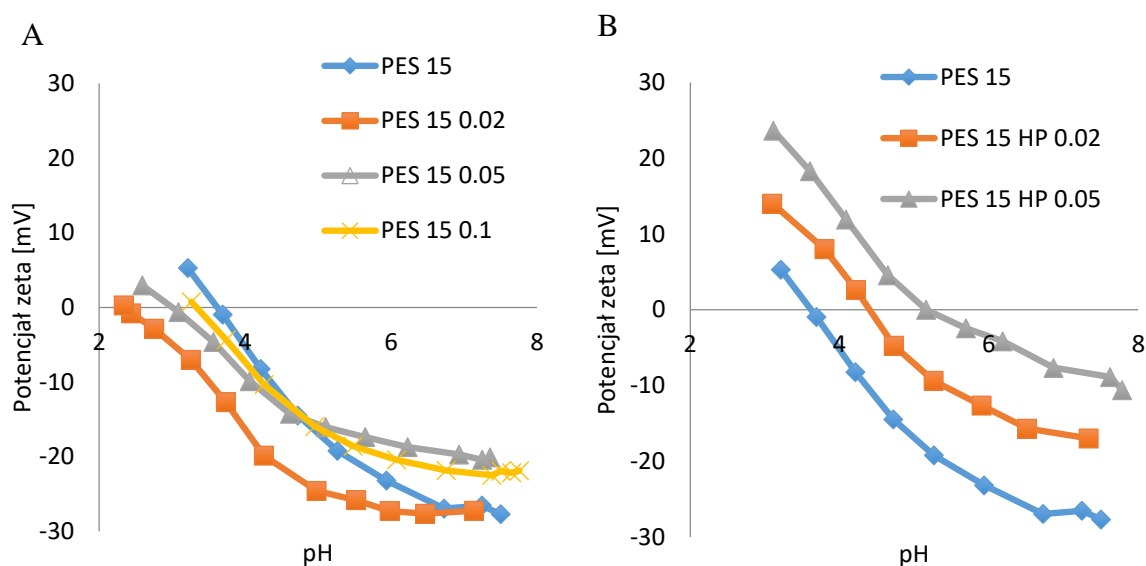
Rysunek 17. Zależność kąta zwilżalności preparowanych membran integralnie asymetrycznych od stężenia polimeru oraz rodzaju i udziału nanorurek węglowych SWCNT-COOH i HPLSA-SWCNT w roztworze membranotwórczym.

W przypadku modyfikowanych membran PES 15 (lepkość 310,5 mPa·s) hydrofilowe nanorurki migrowały ku powierzchni, powodując obniżenie wartości kąta zwilżalności w zakresie od 58,8° do 47,9°. Natomiast kąt zwilżalności membran PES 16, ze względu na ich najwyższą lepkość (360 mPa·s), charakteryzował się odwrotną tendencją, gdyż proces migracji nanorurek został spowolniony. Dla membran o zawartości polimeru membranotwórczego 16% wag. kat zwilżalności zmieniał się w zakresie wartości od 45,3° do 55,9°.

Badania właściwości powierzchniowych membran modyfikowanych nanorurkami HPLSA-SWCNT wykazały, że charakteryzowały się one niższymi wartościami kątów zwilżalności, w zakresie od około 56° do 35°, które to wartości malały wraz ze wzrostem udziału nanorurek HPLSA-SWCNT. Było to zjawisko przeciwne w porównaniu do membran z dodatkiem nanorurek z grupami karboksylowymi, gdzie wzrost udziału nanorurek oznaczał również wzrost hydrofobowości membrany. Oznacza to również, że przygotowane membrany integralnie asymetryczne modyfikowane nanorurkami o zwiększonej powierzchni właściwej posiadały charakterystykę zbliżoną do membran hydrofilowych, co skutkowało wyższymi wartościami strumienia wody dejonizowanej w procesie filtracji ciśnieniowej.

• Wpływ stężenia polimeru i udziału nanorurek węglowych na potencjał zeta powierzchni membrany

Krzywe potencjału zeta membran zostały wyznaczone jedynie dla membran o najkorzystniejszej charakterystyce transportowo-separacyjnej, o stężeniu polimeru w roztworze membranotwórczym równym 15% wag. dla membran niemodyfikowanych, jak i modyfikowanych obydwojoma rodzajami nanorurek stosowanych w badaniach. Membrana PES 15 charakteryzowała się potencjałem zeta na poziomie -25 mV wyznaczonym dla roztworu chlorku potasu o stężeniu 0,1 M o pH = 7. (Rys. 18). Jak wiadomo, jest to wartość typowa dla membran wytworzonych z polieterosulfonu [204]. Właściwości membrany PES wynikają między innymi z obecności grup sulfonowych znajdujących się w jej strukturze polimeru [101].



Rysunek 18. Zmiany potencjału zeta membran integralnie asymetrycznych w zależności od pH roztworu. A – membrany z dodatkiem nanorurek SWCNT-COOH, B – membrany z dodatkiem nanorurek HPLSA-SWCNT.

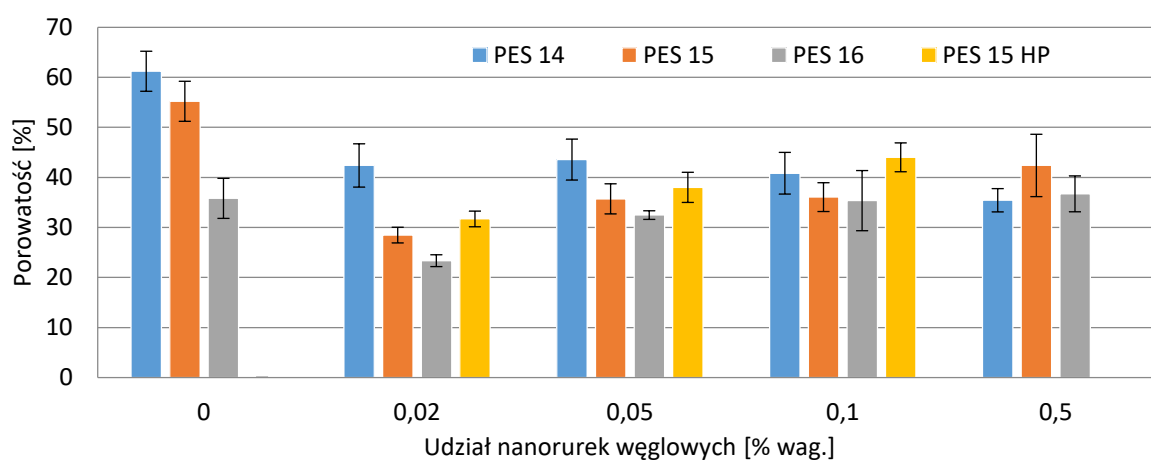
Niewielki dodatek nanorurek z grupami karboksylowymi spowodował obniżenie potencjału zeta powierzchni membrany dla pH roztworu w zakresie 6 – 7 do wartości około -28 mV. Zaobserwowano również przesunięcie punktu izoelektrycznego (IP) powierzchni membrany, który wyznaczono dla wartości pH, przy której potencjał zeta powierzchni będzie wynosił 0 mV. Przesunięcie to nastąpiło z wartości 3,7 mV dla membrany PES 15 do wartości 2,3 dla PES 15 0.02. Stwierdzono, że membrana niemodyfikowana charakteryzowała się wartością punktu izoelektrycznego wyższą w porównaniu ze wszystkimi membranami modyfikowanymi nanorurkami SWCNT-COOH, natomiast IP membran modyfikowanych nanorurkami HPLSA-SWCNT był najniższy dla membrany niemodyfikowanej PES 15. Nanorurki z grupami karboksylowymi posiadają specyficzne właściwości w porównaniu

z pozostałymi rodzajami nanorurek, gdyż ich potencjał zeta jest zdecydowanie niższy od większości nanomateriałów węglowych [205]. Ich niski potencjał potwierdzony został również w pracy Alego i in. [206] oraz w badaniach Kamińskiej i in. [80]. Obserwowany efekt można wytłumaczyć dysocjacją grup $-COOH$ na powierzchni membrany, co wpłynęło znacząco na obniżenie jej ładunku elektrycznego [80]. Wykazano również, że obecność nanorurek o zwiększonej powierzchni właściwej (HPLSA-SWCNT) skutkowała odwrotnym efektem w stosunku do membran z nanorurkami SWCNT-COOH. Wartość potencjału zeta tych membran wzrosła, a punkt izoelektryczny przesunął się w kierunku wyższych wartości pH.

10.3. Wpływ składu roztworu membranotwórczego na strukturę membran integralnie asymetrycznych

- Porowatość membran integralnie asymetrycznych

Membrany, w przypadku których wyznaczano charakterystykę transportową i rozdzielczą, zostały następnie przebadane pod względem porowatości. Otrzymane wyniki zaprezentowano na Rys. 19.



Rysunek 19. Porowatość preparowanych membran w zależności od stężenia polimeru i udziału nanorurek węglowych w roztworze membranotwórczym.

Przeprowadzone testy wykazały, że porowatość membran integralnie asymetrycznych modyfikowanych nanomateriałami kształtowała się w zakresie od 23,4 do 44%. Zaobserwowano, że wzrastała ona wraz z obniżeniem stężenia polimeru w roztworze membranotwórczym. Jednocześnie najniższe stężenie polimeru powodowało powstanie najbardziej porowatej membrany, co potwierdzili Hamzah i in. [207]. Generalnie badania potwierdziły, że membrany modyfikowane charakteryzowały się mniejszą porowatością niż membrany niemodyfikowane tj. 35,8% dla membrany PES 16 i 61,2% dla membrany PES 14.

Analiza wyników pozwala wnioskować, że wraz ze wzrostem ilości nanorurek SWCNT-COOH w roztworze membranotwórczym różnica w porowatości pomiędzy membranami o różnych stężeniach polimeru zmniejsza się. Dla membran o największej zawartości nanorurek (0,5% wag.) najwyższą porowatość (42,3%) posiada membrana PES 15 0.5. Duża zawartość nanorurek skutkowała nie tylko wzrostem ilości porów w membranie, ale również mogła wywoływać blokowanie jej porów.

Dla membran o zawartości polimeru membranotwórczego 15% wag. i 16% wag., obserwowano stopniowy wzrost porowatości wraz ze wzrostem ilości nanomateriałów (0,02% wag. do 0,5% wag.), odpowiednio od około 28,5 do około 42,4% i od około 23,4 do około 36,7%. Dla membran o zawartości polimeru 14% wag. porowatość utrzymywała się na zbliżonym poziomie, około 40% – 42%, za wyjątkiem membrany PES 14 0.5, gdzie porowatość wynosiła 35,4%. Należy też zauważyć, że dla tej konkretnej membrany obniżenie porowatości było bezpośrednio powiązane z obniżeniem objętościowego strumienia permeatu (Rys. 13).

Badania porowatości zostały również przeprowadzone z wykorzystaniem membran integralnie asymetrycznych modyfikowanych nanorurkami o zwiększonej powierzchni właściwej (HPLSA-SWCNT). W stosunku do membran o zawartości 15% wag. i 16% wag. w roztworze membranotwórczym PES modyfikowanych nanomateriałami SWCNT-COOH wykazywały one nieco wyższą porowatość o około 5 – 10%, co było efektem innych właściwości zastosowanych nanorurek, tj.: mniejszej gęstości i większej powierzchni właściwej (Tab. 6). Jednocześnie wraz ze wzrostem stężenia tego typu nanorurek wzrastała porowatość membran, co było zależnością odwrotną w porównaniu z membranami modyfikowanymi nanorurkami SWCNT-COOH. Wyższa porowatość prowadziła do większego strumienia permeatu, jednakże za jego wzrost odpowiadały również właściwości powierzchniowe membrany. Wpływ na strumień permeatu mogła mieć także specyficzna struktura membrany modyfikowanej tego typu nanorurkami.

Na wzrost porowatości mogła wpływać zmiana lepkości roztworu membranotwórczego związana ze wzrostem stężenia nanorurek, co potwierdzają Vatanpour i in. oraz Celik i in. [203, 137]. W pracach tych autorów wykazano również, że wzrost udziału modyfikatora w składzie roztworów membranotwórczych spowodował wzrost ich lepkości. Natomiast zwiększenie lepkości spowalniało proces wymiany rozpuszczalnika i nierozpuszczalnika w trakcie kształtowania struktury membrany, a tym samym zmniejszyła się wielkość i ilość porów. Wzrost lepkości roztworu membranotwórczego zaobserwowano w badaniach własnych, gdzie wraz z dodatkiem nanorurek HPLSA-SWCNT proporcjonalnie

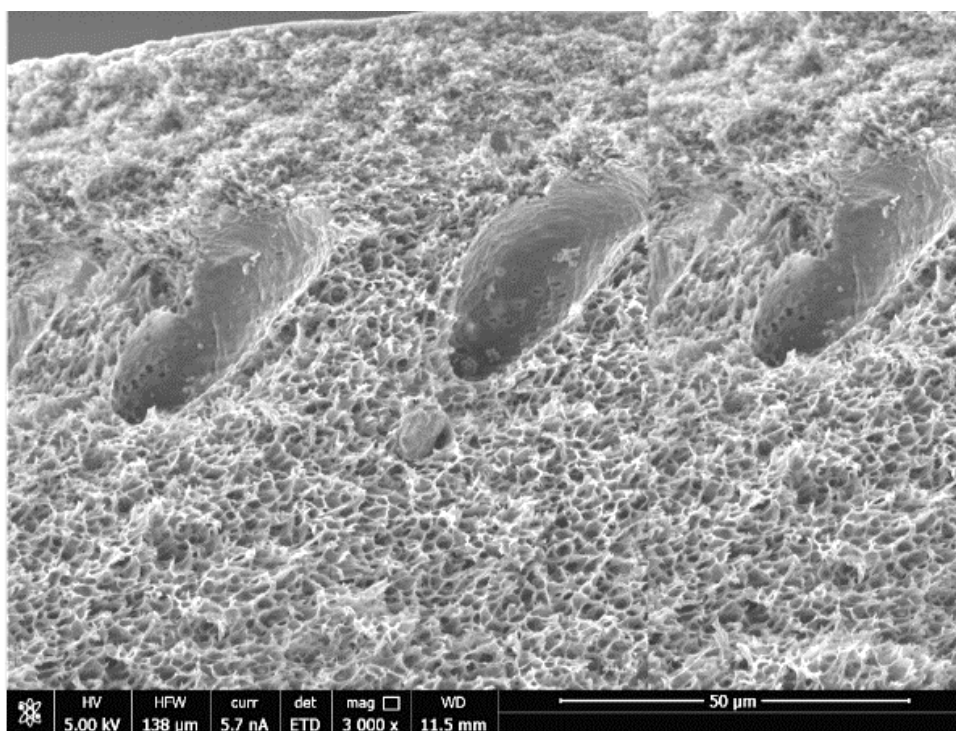
wzrastała lepkość roztworu membranotwórczego. W tych badaniach 15% wag. roztwór PES posiadał lepkość 209,1 mPa·s, natomiast po dodaniu 0,02% wag. nanorurek HPLSA-SWCNT jego lepkość wzrosła do wartości 483,1 mPa·s, co potwierdzało wnioski przedstawione przez wyżej wspomnianych autorów. Dodatek 0,02% wag. nanorurek SWCNT-COOH również spowodował wzrost lepkości dynamicznej roztworu membranotwórczego o zawartości 15% wag. polimeru w roztworze membranotwórczym do wartości 279,9 mPa·s. Szczegółowe wartości lepkości roztworów membranotwórczych zostały przedstawione w Tab. 16.

Tabela 16. Gęstość i lepkość roztworów membranotwórczych w zależności od stężenia polimeru oraz rodzaju i zawartości modyfikatorów.

Akronim membrany	Gęstość [g/cm ³]	Lepkość dynamiczna [mPa·s]	Lepkość kinetyczna [mm ² /s]
PES 15	0,9873	209,10	211,80
PES 15 0.02	0,9882	279,90	283,20
PES 15 HP 0.02	0,9921	483,10	486,60

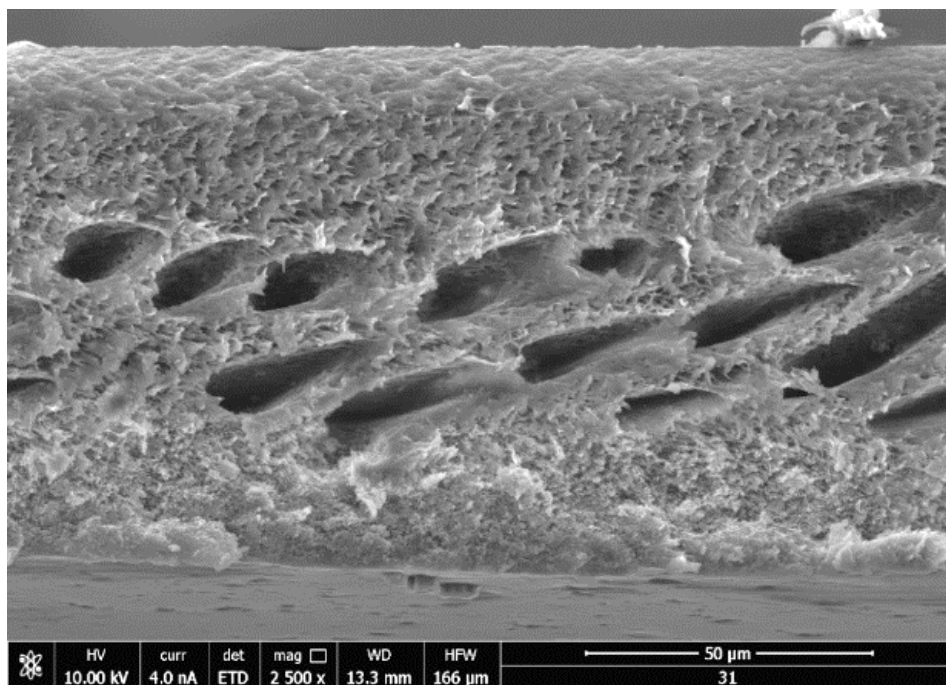
- Struktura membran integralnie asymetrycznych

Fakt wpływu stężenia PES, nanorurek węglowych i ich stężenia na porowatość i strukturę membran potwierdziły zdjęcia SEM (Zdj. 3 – 5).

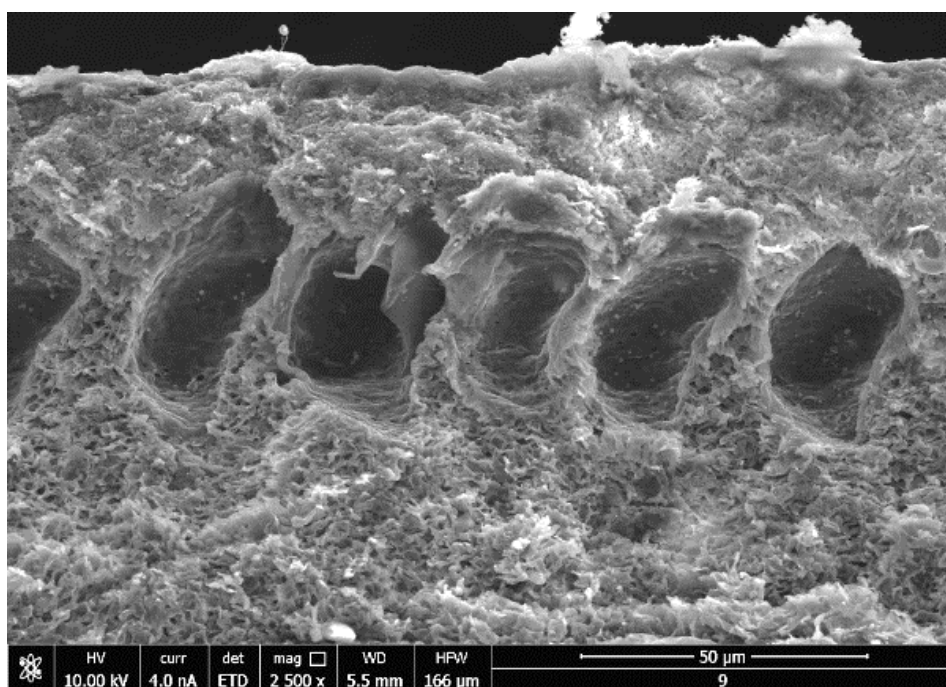


Zdjęcie 3. Przekrój poprzeczny membrany PES 15 (badania własne).

Zostały one wykonane dla trzech membran: integralnie asymetrycznych PES 15 – niemodyfikowanej (Zdj. 3), PES 15 0.02 (Zdj. 4), gdzie modyfikatorem były nanorurki z grupami karboksylowymi oraz PES 15 HP 0.02 (Zdj. 5), gdzie modyfikatorem były nanorurki o zwiększonej powierzchni właściwej.



Zdjęcie 4. Przekrój poprzeczny membrany PES 15 0.02 (badania własne).



Zdjęcie 5. Przekrój poprzeczny membrany PES 15 HP 0.02 (badania własne).

Jak można zaobserwować na zdjęciach, wszystkie membrany posiadały asymetryczną strukturę. Charakteryzowały się one zróżnicowaną strukturą gąbczastą, o czym świadczą zaprezentowane przekroje poprzeczne. Obecność nanorurek HPLSA-SWCNT (membrana PES 15 HP 0.02) wywołała powstanie większych makroporów w stosunku do membrany niemodyfikowanej (PES 15) i modyfikowanej nanorurkami typu SWCNT-COOH (PES 15 0.02). Jednakże dodatek tych ostatnich spowodował powstanie większej ilości mniejszych makroporów. Ta zmiana charakteru porowatości badanych membran wpłynęła na zwiększenie wielkości strumieni permeatów.

11. Wytwarzanie i charakterystyka membran kompozytowych typu cienki film modyfikowanych i niemodyfikowanych nanomateriałami węglowymi

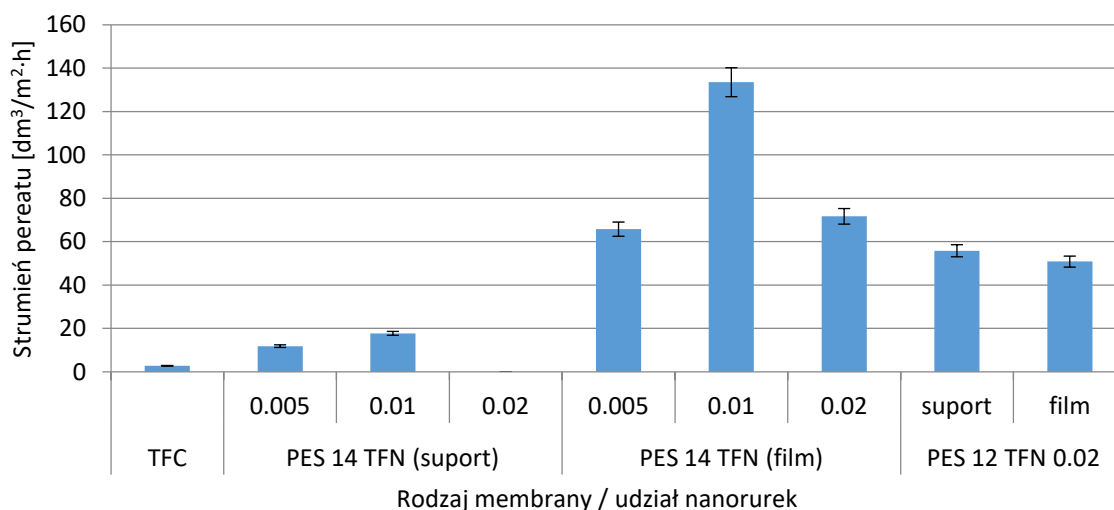
11.1. Wpływ rodzaju, ilości i sposobu wprowadzenia nanomateriałów węglowych do struktury membran kompozytowych typu cienki film na ich właściwości transportowo-separacyjne

W pierwszej fazie wytwarzania membran kompozytowych typu cienki film konieczne było dobranie składu roztworu membranotwórczego w celu osiągnięcia przez nie najbardziej korzystnych właściwości transportowo-separacyjnych. Opierając się na wcześniejszych badaniach eksperymentalnych, wyznaczono trzy stężenia polieterosulfonu w roztworach membranotwórczych, które posłużyły do preparowania suportów, tj.: 10% wag., 12% wag. i 14% wag. PES. Proces wytwarzania warstwy naskórkowej był taki sam dla wszystkich rodzajów membran i został omówiony szczegółowo w przedmiotowej pracy w rozdziale „Metodyka badań”. Otrzymane membrany kompozytowe charakteryzowały się zróżnicowanymi wielkościami objętościowych strumieni permeatów i współczynnikami retencji kofeiny. Jednak membrany o zawartości 10% wag. polimeru charakteryzowały się brakiem wytrzymałości mechanicznej, co spowodowało problemy z ich odlewaniem (niewielka lepkość roztworów membranotwórczych). Stężenia polimeru i nanomateriałów dla każdej z membran zostały przedstawione w Tab. 17. W zależności od rodzaju membrany, nanomateriały były dodawane wraz z roztworem TMC w heksanie lub były umieszczane w roztworze membranotwórczym, w wyniku czego znajdowały się odpowiednio albo w warstwie naskórkowej, albo w warstwie suportu.

Tabela 17. Składy roztworów membranotwórczych preparowanych membran kompozytowych typu cienki film (TFC/TFN).

Akronim membrany	PES [% wag.]	HPLSA-SWCNT [% wag.]	Umiejscowienie nanomateriałów	Strumień permeatu [$\text{dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$]	Retencja kofeiny [%]
TFC	14	0,00	brak	2,76	47,96
PES 12 0.02 TFN	12	0,02	suport	55,79	70,93
PES 12 TFN 0.02	12	0,02	cienki film	50,79	69,39
PES 14 0.005 TFN	14	0,005	suport	11,81	31,32
PES 14 0.01 TFN	14	0,01	suport	17,72	93,11
PES 14 0.02 TFN	14	0,02	suport	0	0
PES 14 TFN 0.005	14	0,005	cienki film	65,76	31,35
PES 14 TFN 0.01	14	0,01	cienki film	133,41	36,80
PES 14 TFN 0.02	14	0,02	cienki film	71,66	77,91

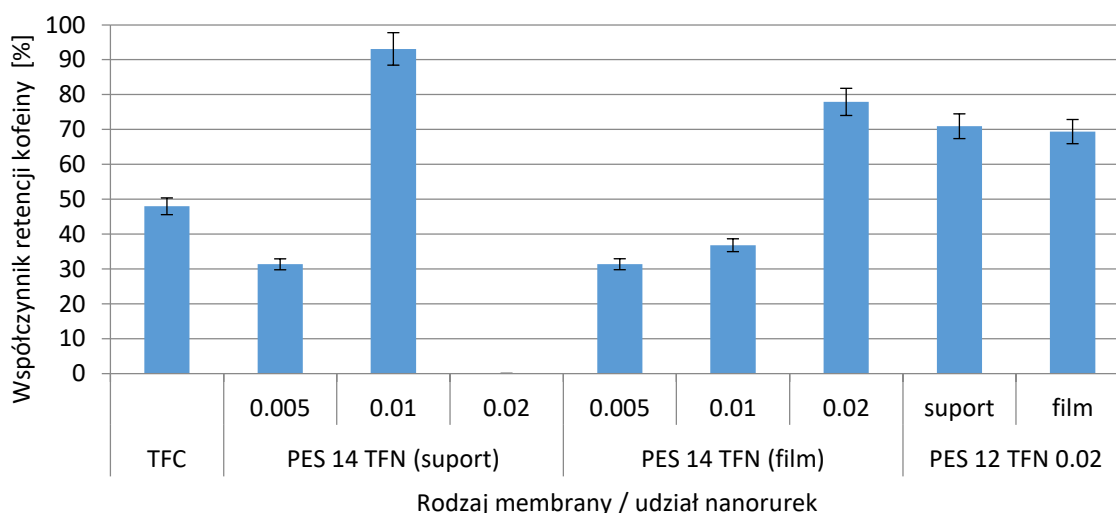
Wartości strumienia permeatu w procesie filtracji ciśnieniowej roztworu kofeiny (DI-CAF) dla badanych membran kompozytowych typu cienki film zilustrowano na Rys. 20. Dla membran z nanomateriałami w suporcie stwierdzono niewielki wzrost objętościowego strumienia wody dejonizowanej wraz ze wzrostem stężenia modyfikatora w zakresie od 0,005 do 0,01% wag. Tendencja ta była identyczna także w przypadku membran integralnie asymetrycznych, wobec których również zbyt duża ilość nanomateriału spowodowała blokowanie porów membrany, a w konsekwencji obniżenie jej przepuszczalności.



Rysunek 20. Strumień permeatu preparowanych dla membran kompozytowych typu cienki film w zależności od stężenia polimeru oraz zawartości nanorurek węglowych i ich umiejscowienia (układ dead-end, $\Delta P = 0,1$ MPa, nadawa DI-CAF).

Dla membran z nanomateriałami w warstwie naskórkowej obserwowano najwyższe strumienie permeatu w porównaniu z pozostałymi membranami wytwarzanymi w tej części badań. Membrana PES 14 TFN 0.02 w tych warunkach była nieprzepuszczalna. Natomiast membrany PES 12 TFN 0.02 i PES 12 0.02 TFN charakteryzowały się zbliżonymi właściwościami transportowymi, odpowiednio $50,8 \text{ dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ i $55,8 \text{ dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$, a ich strumienie permeatu były niższe niż dla opisanych membran PES 14 z nanorurkami w warstwie naskórkowej, jednak zdecydowanie wyższe niż dla membran PES 14 z nanorurkami w warstwie suportu.

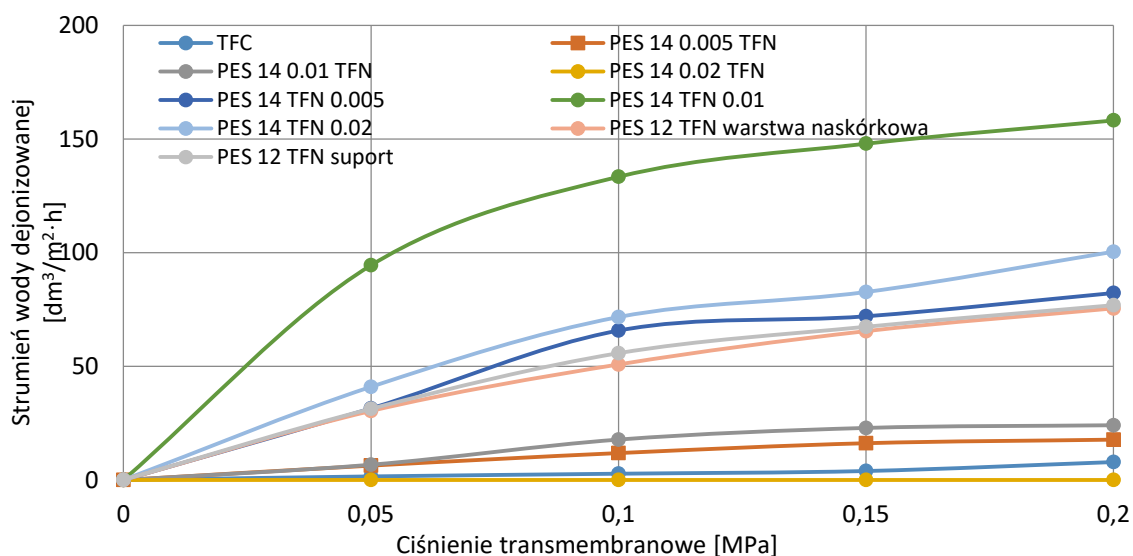
Charakterystykę separacyjną tych membran również oparto na wielkości wyznaczonych współczynników retencji kofeiny. Dla membran o zawartości polimeru w suportie 14% wag., (PES 14 0.02 TFN) możliwe było osiągnięcie stopnia jej usunięcia powyżej 90%, jednakże strumień permeatu był stosunkowo niski w porównaniu do membran z nanorurkami w warstwie naskórkowej. Dla membran o zawartości polimeru na poziomie 14% wag. zawierających nanorurki w warstwie naskórkowej obserwowano wzrost stopnia retencji kofeiny wraz ze wzrostem stężenia nanorurek węglowych. Przy zastosowaniu niższego stężenia polimeru membranotwórczego (12% wag.) dla membran z nanorurkami w suportie i z nanorurkami w warstwie naskórkowej odnotowano zbliżony dla obu membran, wysoki poziom usunięcia kofeiny, w wysokości około 70%. Wyniki zostały zobrazowane na Rys. 21.



Rysunek 21. Zależność stopnia retencji kofeiny otrzymanych w wyniku filtracji za pomocą preparowanych membran kompozytowych typu cienki film w zależności od umieszczenia oraz zawartości nanorurek węglowych (układ dead-end, $\Delta P = 0,1 \text{ MPa}$, nadawa DI-CAF).

Dla membran zawierających 12% wag i 14% wag. polimeru w warstwie suportu, niemodyfikowanych i modyfikowanych, wykonano pełną charakterystykę transportową na

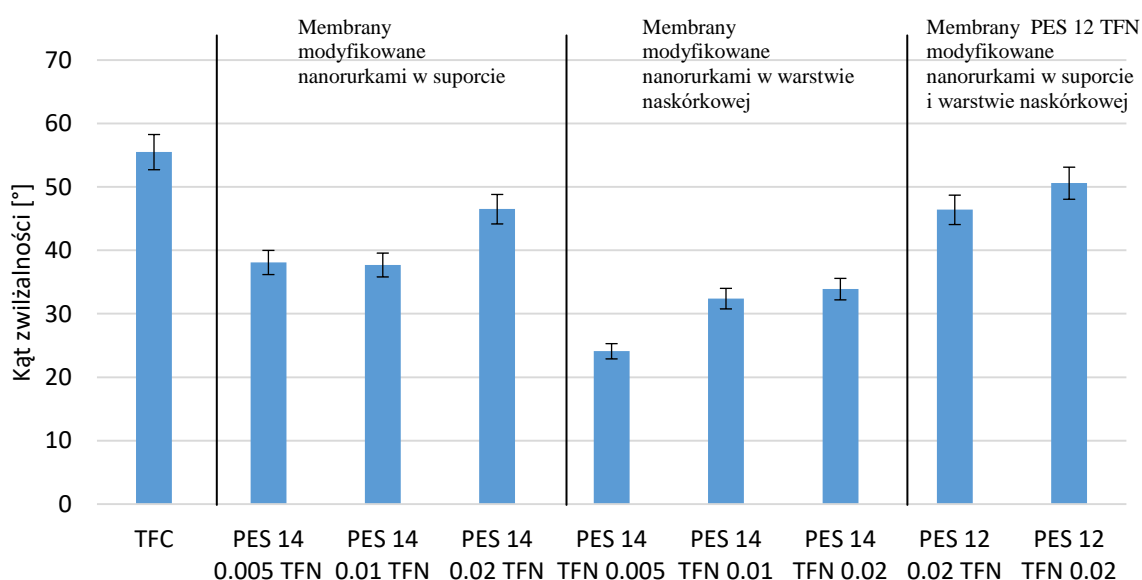
wodzie zdejonizowanej w zakresie ciśnień 0,05 – 0,2 MPa. Została ona przedstawiona na Rys. 22. Dla każdej z badanych membran wzrost ciśnienia transmembranowego skutkował wzrostem strumienia wody dejonizowanej i miał on charakter funkcji potęgowej. Można wnioskować, że membrany kompozytowe z modyfikatorem zawartym w warstwie naskórkowej posiadały zdecydowanie wyższe wielkości strumienia dla każdego z badanych ciśnień, niż te z nanorurkami umieszczonymi w suporcie. I tak odpowiednio dla membran z modyfikatorem w warstwie cienkiego filmu były to wartości od około 80 do 160 $\text{dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ dla ciśnienia 0,2 MPa, natomiast dla membran z nanorurkami w suporcie były one o ponad połowę niższe i wahały się w zakresie od 0 do około 30 $\text{dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ dla tych samych ciśnień. W przypadku membran o zawartości 12% wag. PES w suporcie charakteryzowały się pośrednimi wielkościami strumieni wynoszącymi około 80 $\text{dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$. Tym samym powyższe badania pozwoliły na wyznaczenie do dalszej części eksperymentu membrany o 12% wag. polimeru w roztworze membrano twórczym suportu i udziału nanomateriałów węglowych na poziomie 0,02% wag., zawartych w warstwie naskórkowej. Różnica w wielkości objętościowego strumienia wody dejonizowanej pomiędzy tą membraną, a membraną o takim samym udziale polimeru membranotwórczego i modyfikatora, ale wprowadzonego do suportu wynosiła zaledwie 5 $\text{dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ (Rys. 20). Dla tej membrany wyznaczono również graniczną rozdzielczość (MWCO) i wyniosła ona 250 kDa. Jest to wartość wyższa w porównaniu do membran integralnie asymetrycznych, co dobrze koresponduje z wartościami strumienia wody dejonizowanej, które wykazywały taką samą tendencję. (Rys. 16).



Rysunek 22. Charakterystyka ciśnieniowa wody dejonizowanej preparowanych membran kompozytowych typu cienki film w zależności od umieszczenia oraz zawartości nanorurek węglowych (układ dead-end, $\Delta P = 0,05 - 0,2$ MPa)

11.2. Wyznaczenie właściwości powierzchniowych membran kompozytowych typu cienki film

Wcześniej przeprowadzone badania wykazały, że membrany kompozytowe typu cienki film charakteryzowały się pośrednimi właściwościami hydrofilowo-hydrofobowymi, ze względu na fakt, że ich kąt zwilżalności mieścił się w zakresie wartości od $24,1^\circ$ do $55,5^\circ$ (Rys. 23). Był to zakres niższy w porównaniu z membranami integralnie asymetrycznymi, w przypadku których przyjmował wartości od $45,3^\circ$ do $58,8^\circ$ (Rys. 18). Wyznaczone wartości ich kątów zwilżalności zależały od trzech czynników. Pierwszym z nich jest rodzaj polimeru membranotwórczego, z którego wytworzono suport pokryty następnie warstwą naskórkową, w wyniku czego nie miał decydującego wpływu na właściwości powierzchniowe membrany.

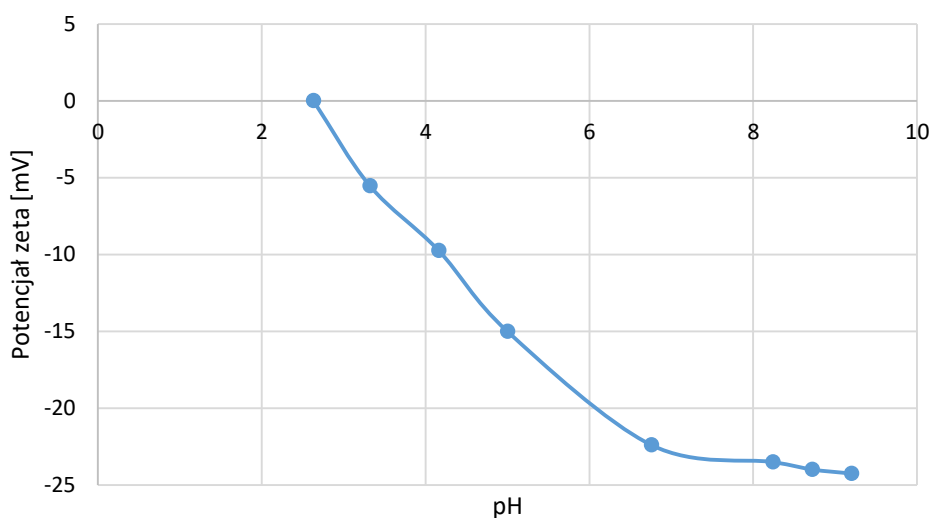


Rysunek 23. Kąt zwilżalności preparowanych membran kompozytowych typu cienki film w zależności od stężenia polimeru i udziału nanorurek a także ich umiejscowienia.

Drugim czynnikiem są właściwości preparowanej warstwy naskórkowej. Wytworzony w wyniku międzyfazowej polimeryzacji polimer – poliamid posiada kąt zwilżalności inny niż PES. Zgodnie z informacjami literaturowymi wartość ta mieści się w zakresie od $45,2^\circ$ do $57,5^\circ$ [105, 106]. Trzecim czynnikiem wpływającym na wartość kąta zwilżalności membrany kompozytowej jest obecność w membranie nanomateriałów węglowych. Przeprowadzone badania wykazały, że ich wpływ był różny dla membran o różnej zawartości polimeru, jednakże zwiększenie ich hydrofilowości miało miejsce dla membran PES 15 modyfikowanych SWCNT-COOH i HPLSA-SWCNT. W przypadku membran kompozytowych typu cienki film obserwowano tendencję wzrostu wartości kąta zwilżalności

wraz ze wzrostem stężenia nanorurek HPLSA-SWCNT. Najistotniejsze jest jednak to, że obecność nanorurek węglowych wywołała większe obniżenie kąta zwilżalności w porównaniu z membranami pokrytymi jedynie warstwą naskórkową (dla membrany TFC była to wartość $55,5^\circ$). Zaobserwowany wzrost hydrofilowości wynika prawdopodobnie z interakcji między nanomateriałami a poliamidem. Membrany o najniższym stężeniu polimeru (PES 12) charakteryzowały się wyższym kątem zwilżalności (Rys. 23) oraz wyższą porowatością (Rys. 23.) w porównaniu z membranami o stężeniu PES 14 % wag. polimeru w suporcie. Wpływ na ten fakt miało niższe stężenie polimeru niż w pozostałych rodzajach membran. Według Woo i in. [208] membrany o dużej liczbie małych porów i wyższej porowatości charakteryzują się wyższymi wartościami kąta zwilżalności, niż posiadają w rzeczywistości. Ta zależność może być również podyktowana ich chropowatością.

Kolejnym czynnikiem, przy pomocy którego charakteryzuje się powierzchnię membran, jest potencjał zeta. Jego wartość dla membrany kompozytowej typu cienki film PES 12 TFN 0.02 (Rys. 24) jest niższa w stosunku do badanych membran integralnie asymetrycznych (Rys. 18), co wynikało z odmiennych właściwości polimeru znajdującego się na powierzchni badanej membrany (poliamidu).



Rysunek 24. Zmiany potencjału zeta membrany kompozytowej typu cienki film PES 12 TFN 0.02 w zależności od pH roztworu.

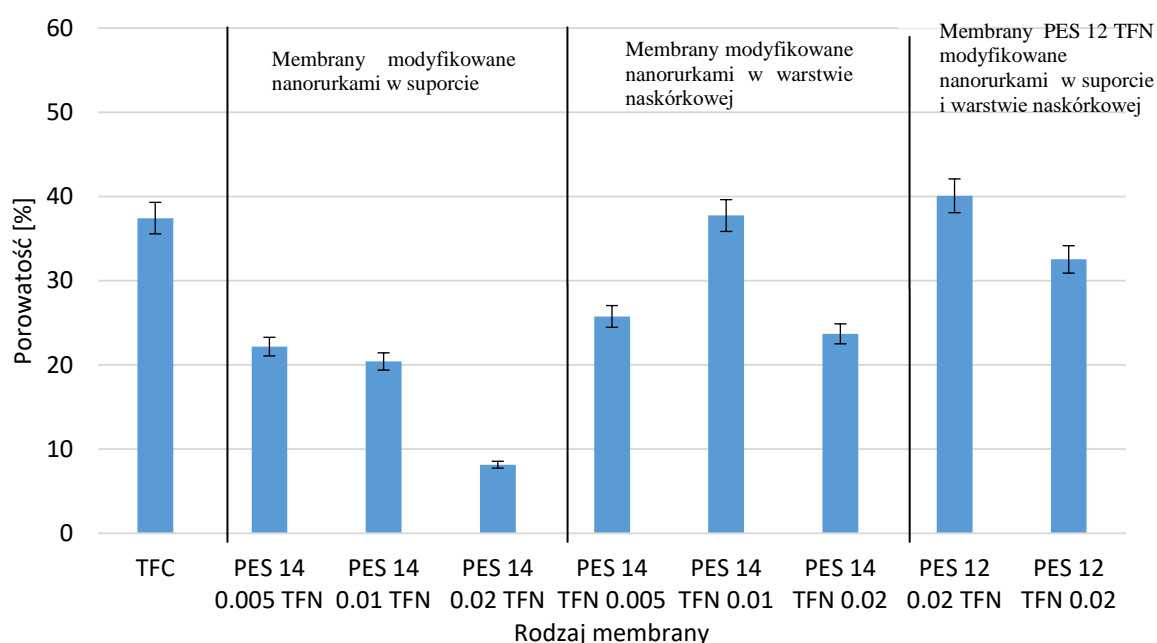
Dla membran wykonanych wyłącznie z poliamidu (integralnie asymetrycznych) Khan i in. [209] podają wartość potencjału zeta na poziomie około -25 mV dla roztworu o pH 7. Uzyskany w omawianych badaniach potencjał (około -23 mV przy pH 7) jest wartością

zbliżoną, a jego nieznacznie wyższa wartość może być podyktowana obecnością nanorurek typu HPLSA-SWCNT.

11.3. Określenie struktury membran kompozytowych typu cienki film

- Porowatość membran kompozytowych typu cienki film

Charakteryzując membrany kompozytowe typu cienki film uwzględniono również ich porowatość. Otrzymane wyniki przedstawione zostały na Rys. 25. Przeprowadzone badania wykazały, że porowatość membran kompozytowych typu cienki film była zdecydowanie niższa w porównaniu z porowatością membran integralnie asymetrycznych (Rys. 17).



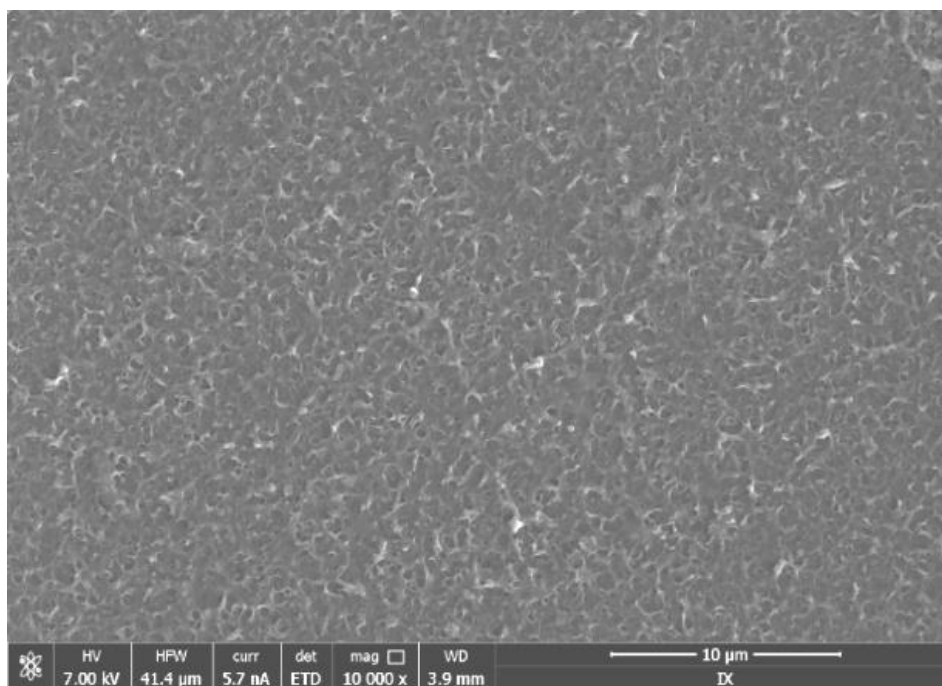
Rysunek 25. Porowatość preparowanych membran kompozytowych typu cienki film w zależności od stężenia polimeru membranotwórczego i udziału nanorurek węglowych oraz ich umiejscowienia.

Powodem tego była aktywna warstwa naskórkowa tych membran, pełniąca rolę warstwy separacyjnej i odpowiadająca za właściwości transportowe i rozdzielcze membrany. Porowatość integralnie asymetrycznych suportów PES 12 i PES 14 wynosiła odpowiednio 75% i 61,2%, tym samym była wyższa niż dla membran o wyższej zawartości polimeru (15% wag. i 16% wag.) w roztworach membranotwórczych. Jednocześnie lepkość dynamiczna dla roztworu membranotwórczego o zawartości polimeru 12% wynosiła 97,69 mPa·s i była niższa o około połowę w porównaniu z membraną PES 15 (Tab. 16). Tak duża porowatość była oczywiście rezultatem niskiego stężenia polimeru w roztworze membranotwórczym [210]. Nałożenie warstwy naskórkowej na suport spowodowało zmianę charakteru powierzchni membrany i jej ujednoczenie. Stwierdzono, że najniższą

porowatością charakteryzowały się membrany z nanomateriałami wprowadzonymi do suportu (Rys. 25). Maląła ona w miarę wzrostu stężenia nanorurek. Membrany z modyfikatorem umieszczonym w warstwie aktywnej lub w suportcie PES 12 charakteryzowały się wysoką porowatością sięgającą nawet 40% w przypadku membrany PES 12 0.02 TFN (Rys. 23). Wykazano, że wartości porowatości dobrze korespondują z wielkościami objętościowych strumieni wody dejonizowanej. Im niższa była porowatość, tym niższy był strumień wody dejonizowanej.

- Struktura membran kompozytowych typu cienki film

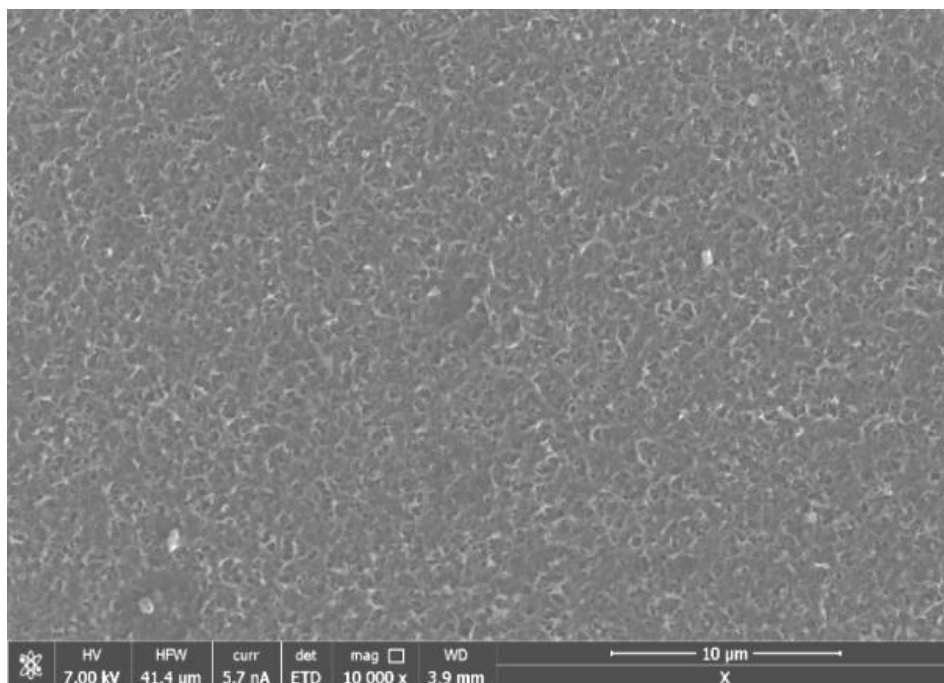
Zdjęcia SEM membran kompozytowych typu cienki film zostały wykonane zarówno dla powierzchni membran, jak również dla ich przekrojów. Jako najbardziej reprezentatywne próbki membran niemodyfikowanych i modyfikowanych nanorurkami węglowymi, z uwzględnieniem ich umiejscowienia uznano membrany: TFC (Zdj. 6), PES 12 TFN 0.02 (Zdj. 7) oraz PES 12 0.02 TFN (Zdj. 8), w przypadku których różnice w strukturze są najbardziej zauważalne.



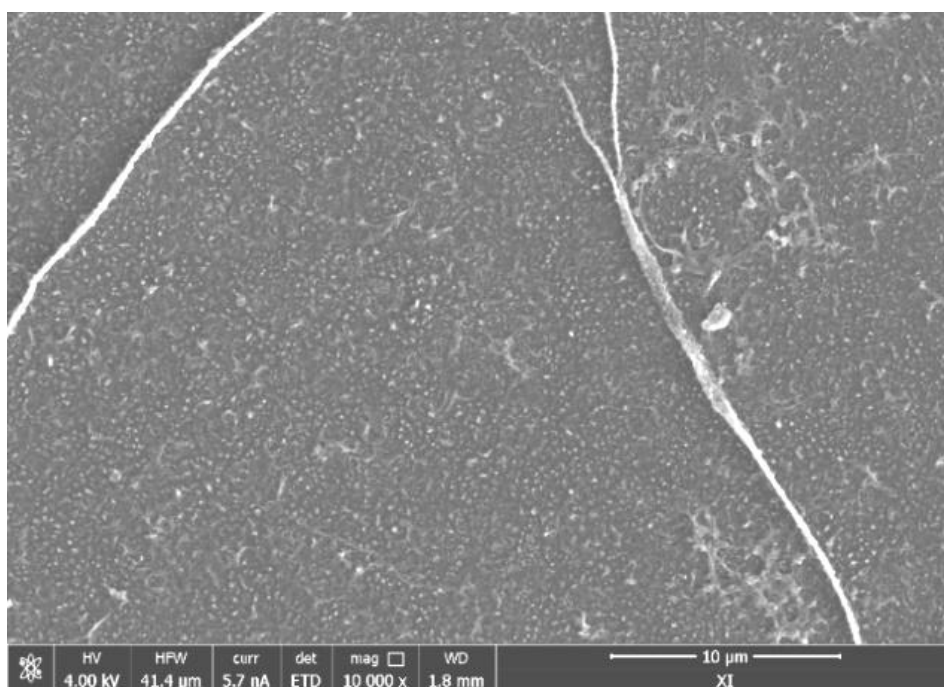
Zdjęcie 6. Powierzchnia membrany TFC (badania własne)

Zdjęcia powierzchni membran TFC (Zdj. 6) i PES 12 0.02 TFN (Zdj. 7) nie różnią się znacząco między sobą. Na obu zdjęciach można zaobserwować nierówną warstwę wytworzonego w procesie międzyfazowej polimeryzacji poliamidu. Natomiast membrana z dodatkiem nanorurek węglowych w warstwie naskórkowej (Zdj. 8 - PES 12 TFN 0.02)

posiada powierzchnię różniącą się od pozostałych dwóch membran. Jej struktura stała się bardziej niejednorodna, widoczne są także pojedyncze nanorurki przecinające powierzchnię membrany. Obecność nanomateriałów w warstwie aktywnej membrany zapewne bezpośrednio oddziaływała na jej właściwości powierzchniowe i transportowo-separacyjne.

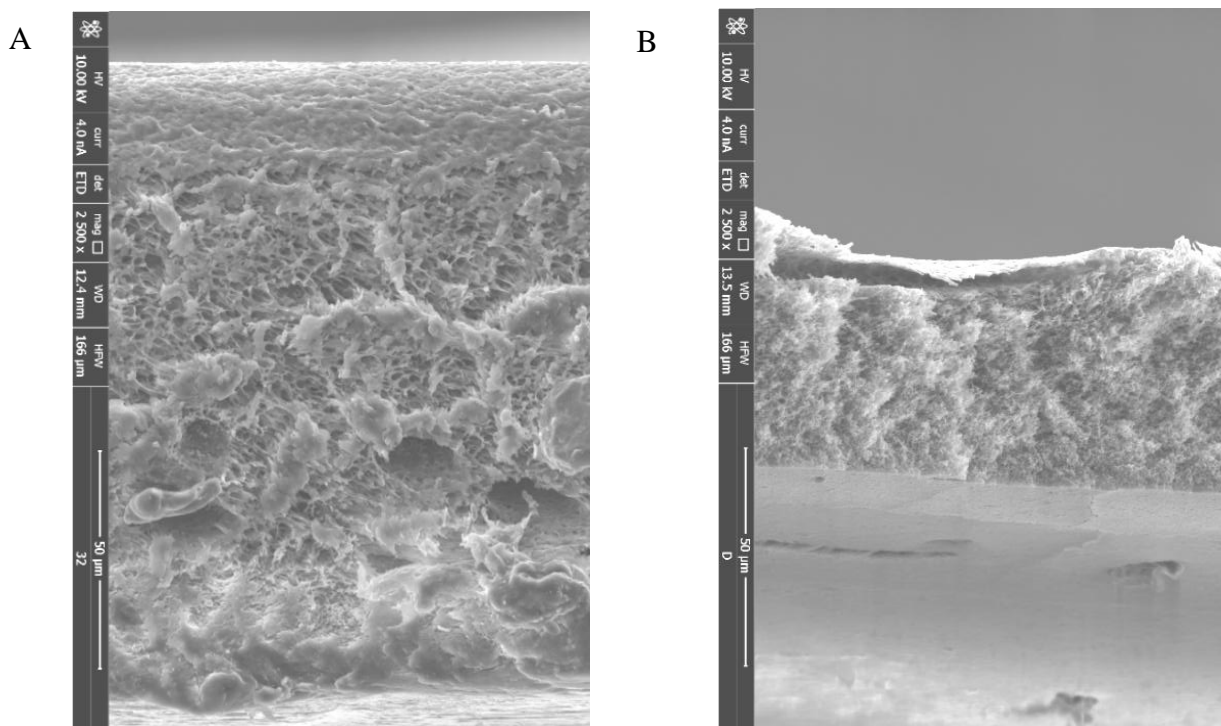


Zdjęcie 7. Powierzchnia membrany PES 12 0.02 TFN (badania własne).



Zdjęcie 8. Powierzchnia membrany PES 12 TFN 0.02 (badania własne).

Na poniższych zdjęciach przedstawiono przekroje poprzeczne membran odpowiednio PES 14 TFN 0.02 i PES 12 TFN 0.02. Przede wszystkim różnią się one grubością. Pierwsza z nich jest zdecydowanie grubsza, jak również posiada widoczne pojedyncze makropory, co świadczy o lepszym uformowaniu struktury. Suport membrany PES 12 TFN 0.02 jest zdecydowanie cieńszy od suportu PES 14 TFN 0.02 i nie posiada wytworzonych makroporów. Charakteryzuje się natomiast typową gąbczastą strukturą, a niskie stężenie polimeru nie pozwoliło na pełne uformowanie membrany i w związku z tym była ona bardzo przepuszczalna. Dopiero po zastosowaniu procesu międzyfazowej polimeryzacji zmieniły się jej właściwości transportowe. Powstała warstwa naskórkowa jest szczególnie dobrze widoczna na tym zdjęciu, ze względu na jej częściowe oderwanie podczas przygotowywania próbki do zdjęcia SEM.

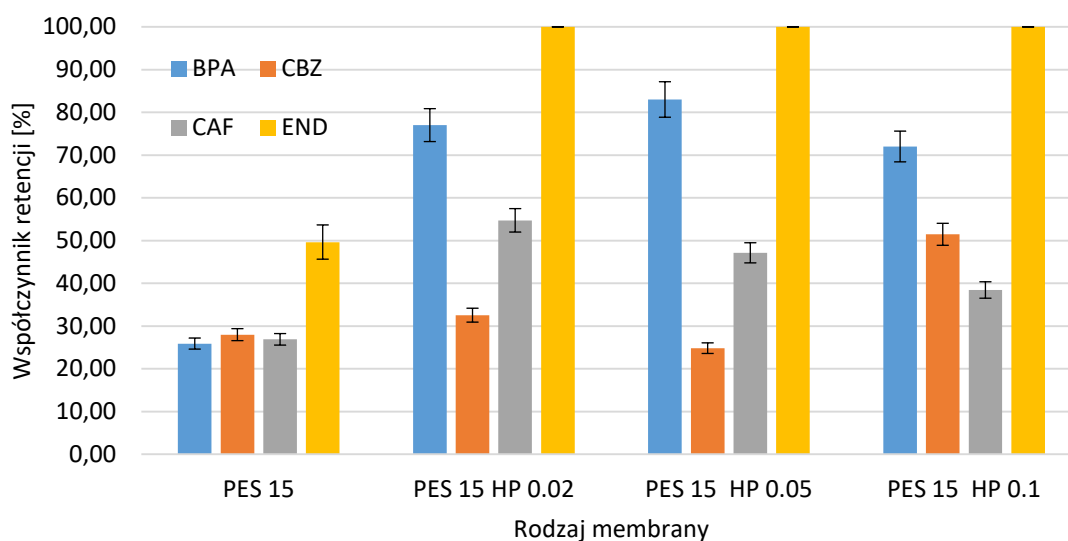


Zdjęcie 9. Przekroje poprzeczne membran: PES 14 0.02 TFN (A) i PES 12 0.02 TFN (B) (badania własne).

12. Ocena efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych w procesie ultrafiltracji z zastosowaniem preparowanych membran

12.1. Wpływ rodzaju wytwarzanej membrany na stopień retencji mikrozanieczyszczeń organicznych

Efektywność usunięcia mikrozanieczyszczeń organicznych uzyskana dla membran modyfikowanych nanorurkami węglowymi zależała od stężenia tego modyfikatora. Teoretycznie, wzrost stężenia nanorurek węglowych w roztworze membranotwórczym powinien skutkować zwiększeniem stopnia retencji mikrozanieczyszczeń jako następstwo zwiększenia intensywności zjawiska sorpcji [211]. Jednakże na retencję mikrozanieczyszczeń w tym układzie ma wpływ również szereg innych czynników, takich jak blokowanie porów membrany, zmiana jej ładunku powierzchni oraz zmiana stopnia hydrofilowości [62, 212]. Na Rys. 26 zestawiono współczynniki retencji przedmiotowych czterech mikrozanieczyszczeń, uzyskane w procesie ultrafiltracji prowadzonym na różnych membranach o 15% wag. zawartości polimeru membranotwórczego w systemie dead-end z zastosowaniem ciśnienia transmembranowego na poziomie 0,1 MPa.



Rysunek 26. Współczynnik retencji wybranych mikrozanieczyszczeń uzyskany w procesie UF prowadzonym na modyfikowanych membranach integralnie asymetrycznych o różnej zawartości nanorurek węglowych HPLSA-SWCNT (układ dead-end, $\Delta P = 0,1$ MPa, nadawa DI).

Jak widać, największym stopniem usunięcia charakteryzował się α -endosulfan (END) – dla wszystkich modyfikowanych membran integralnie asymetrycznych zaobserwowano pełne (100%) usunięcie tego związku. Jest to związane z bardzo wysokim współczynnikiem podziału $\log K_{ow}$ tej substancji i jej dużymi zdolnościami sorpcyjnymi. W przypadku

membrany niemodyfikowanej PES 15 usunięcie było o około połowę niższe. Przyczyną był brak nanorurek w strukturze membrany, które odpowiadały za zwiększoną adsorpcję mikrozanieczyszczeń.

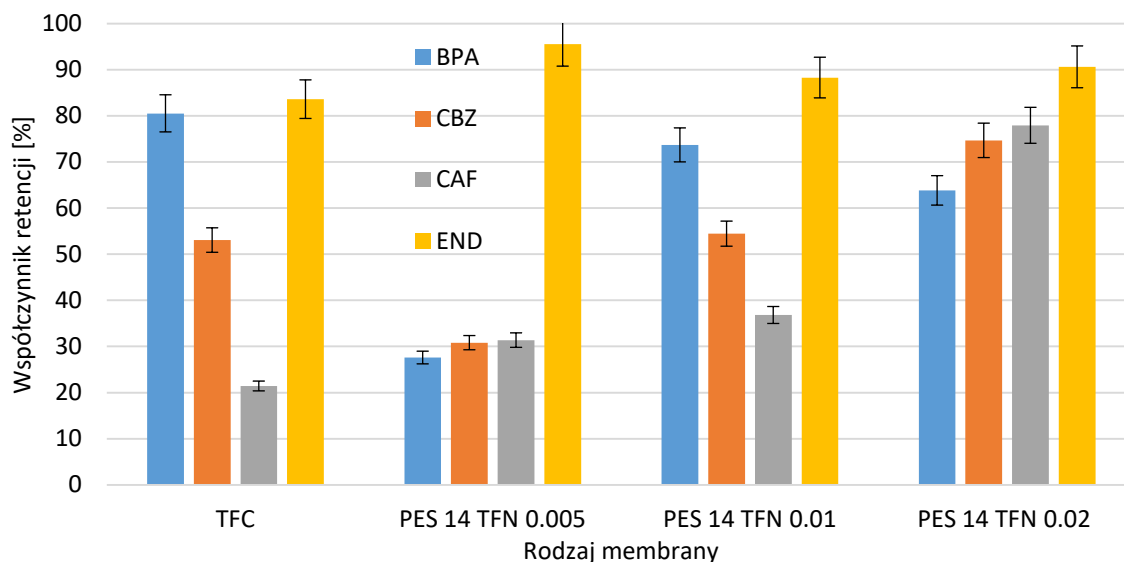
Natomiast usunięcie bisfenolu A mieściło się w zakresie od 72 do 83% odpowiednio dla membran PES 15 HP 0.1 i PES HP 0.05. Jego mniejszy stopień usunięcia w porównaniu z END wynikał z niższej wartości współczynnika podziału oktanol-woda. Jednocześnie wykazano, że poziom retencji BPA uzyskany dla membran modyfikowanych nanomateriałami był wyższy o około 30-40% niż dla membran niemodyfikowanych. Za wzrost stopnia retencji była odpowiedzialna przede wszystkim obecność nanorurek węglowych. Najwyższym, bo 84% usunięciem charakteryzowały się membrany z pośrednią zawartością nanorurek (0,05% wag.), natomiast drugą membraną pod względem usunięcia tego rodzaju samego mikrozanieczyszczenia, bo na poziomie 77%, była membrana o najniższej zawartości nanorurek (0,02% wag. udziału nanorurek). Tym samym można potwierdzić wcześniejszy wniosek dotyczący usunięcia kofeiny dla nadawy DI mówiący, że najwyższy współczynnik retencji był uzyskiwany w przypadku membran o najniższej zawartości nanomateriałów, natomiast przy wyższych ich stężeniach stopień usunięcia maleje. Jest to związane bezpośrednio ze wzrostem strumienia permeatu, który obniża czas kontaktu nadawy z membraną, a tym samym krótszy jest czas adsorpcji tych substancji, co potwierdza również Lowenberg i in. [213].

Przeprowadzone eksperymenty wykazały również, że najniższym usunięciem charakteryzowała się karbamazepina (CBZ) oraz kofeina (CAF), kształtującym się odpowiednio w zakresach: 24,82 – 51,46% i 38,43 – 54,73%. Substancje te posiadają bardziej hydrofilowe właściwości, w szczególności kofeina, a ich wartości współczynnika $\log K_{ow}$ są niższe od $\log K_{ow}$ dla BPA i END. Dodatkowo nie posiadają one ładunku elektrycznego w roztworach obojętnych, dlatego też adsorbowały się w dalszej kolejności i z mniejszą skutecznością niż BPA i END. Proces sorpcji w strukturze membran integralnie asymetrycznych zachodził przede wszystkim wewnątrz porów, które przy większej ilości nanomateriałów mogły ulegać zablokowaniu, a to przekłada się na wyższy stopień retencji. Jednakże, powodowało to również obniżenie przepuszczalności dla membrany, co zobrazowano dla tych samych membran (PES 15) na Rys. 15. Wykazano, że współczynnik retencji CAF malał wraz ze wzrostem ilości nanorurek wprowadzanych do struktury membrany. Najwyższym współczynnikiem usunięcia kofeiny (54,73%) charakteryzowała się membrana PES 15 HP 0.02. Dla tej substancji zaobserwowano tą samą zależność, co w przypadku filtracji roztworu wodnego kofeiny (nadawa DI-CAF). Dla obu rodzajów

stosowanych nanorurek HPLSA-SWCNT i SWCNT-COOH najniższe ich stężenie skutkowało najbardziej pożądanym efektem usunięcia. Odwrotną zależność odnotowano dla CBZ, czyli substancji o wyższej wartości współczynnika podziału oktanol-woda. Jej usunięcie było najwyższe dla największego udziału nanorurek w strukturze membrany. Spowodowane to prawdopodobnie było blokowaniem porów membrany.

Dla membran kompozytowych typu cienki film efekt sorpcji obserwowany był przede wszystkim na nanomateriałach umieszczonych w warstwie aktywnej membrany. W przeciwieństwie do membran integralnie asymetrycznych, większość nanorurek węglowych biorących udział w procesie międzyfazowej polimeryzacji gromadzi się na powierzchni warstwy aktywnej. Tym samym biorą one udział w większym stopniu w procesie usuwania mikrozanieczyszczeń i zwiększają pojemność sorpcyjną membran. Zostało to już zasygnalizowane przez Bodzka i in. [214]. Dzięki temu zjawisku większa ilość substancji z roztworu ulega adsorpcji w krótszym okresie czasu. Może to jednak w połączeniu ze znacznym strumieniem permeatu przyczyniać się do szybszego zanieczyszczenia i zużycia membran [215]. Niezbędne więc będzie opracowanie skutecznej technologii ich regeneracji.

Na Rys. 27 przedstawiono zależność wielkości uzyskanych współczynników retencji mikrozanieczyszczeń w procesie ultrafiltracji nadawy DI od rodzaju zastosowanych membran kompozytowych typu cienki film modyfikowanych nanorurkami HPLSA-SWCNT.



Rysunek 27. Współczynnik retencji wybranych mikrozanieczyszczeń uzyskany podczas ultrafiltracji nadawy DI z zastosowaniem membran kompozytowych typu cienki film o różnej zawartości nanorurek węglowych HPLSA-SWCNT (układ dead-end, $\Delta P = 0,1$ MPa, nadawa DI).

Substancja o najwyższym współczynniku $\log K_{ow}$, α -endosulfan, ulegała zatrzymaniu na badanych membranach w zakresie od 83,6 do 95,6%. Prawdopodobnie tak wysoka

efektywność usunięcia była związana z wysokim stopniem adsorpcji tego związku. Można tym również wytłumaczyć wyższą retencję END na membranach TFN w porównaniu z TFC.

BPA posiada niższy w porównaniu z END współczynnik podziału oktanol-woda, a jednocześnie charakteryzuje się mniejszymi wymiarami, dlatego też jego stopień retencji był niższy niż dla END. W przypadku membrany TFC osiągnął usunięcie na poziomie 80,5%, co wynikało z jego wysokiej zwartości i niewielkiej przepuszczalności. Wprowadzenie 0,005% wag. nanorurek do warstwy aktywnej membrany wywołało znaczne obniżenie poziomu retencji CAF, CBZ i BPA. Powodem był wzrost wielkości strumienia permeatu, około dziesięciokrotnie wyższy niż w przypadku membrany TFC. Natomiast ilość nanorurek w membranie okazała się niewystarczająca dla zaadsorbowania wszystkich mikrozanieczyszczeń. Wzrost ilości nanomateriałów na powierzchni membrany skutkował także wzrostem współczynnika retencji BPA z 63,81 do 73,66% odpowiednio dla membran PES 14 TFN 0.02 i PES 14 TFN 0.01.

W przypadku pozostałych substancji, efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń na membranach tego typu zależała przede wszystkim od ilości nanorurek węglowych na ich powierzchni. Wraz ze wzrostem ich stężenia wzrastał również stopień usunięcia zarówno CAF, jak i CBZ. Dla membrany o udziale nanorurek 0,02% wag. retencja wyniosła odpowiednio 77,91% dla CAF i 74,65% dla CBZ, (Rys. 27). Należy również zaznaczyć, że osiągnięte współczynniki retencji dla karbamezapiny i bisfenolu A były najwyższymi dla membrany PES 14 TFN 0.02, odpowiednio 74,65% i 77,91%. Dla tej samej membrany pozostałe mikrozanieczyszczenia posiadały również wysoki stopień usunięcia: dla END było to 90,58%, natomiast dla kofeiny stopień retencji wynosił 63,81%.

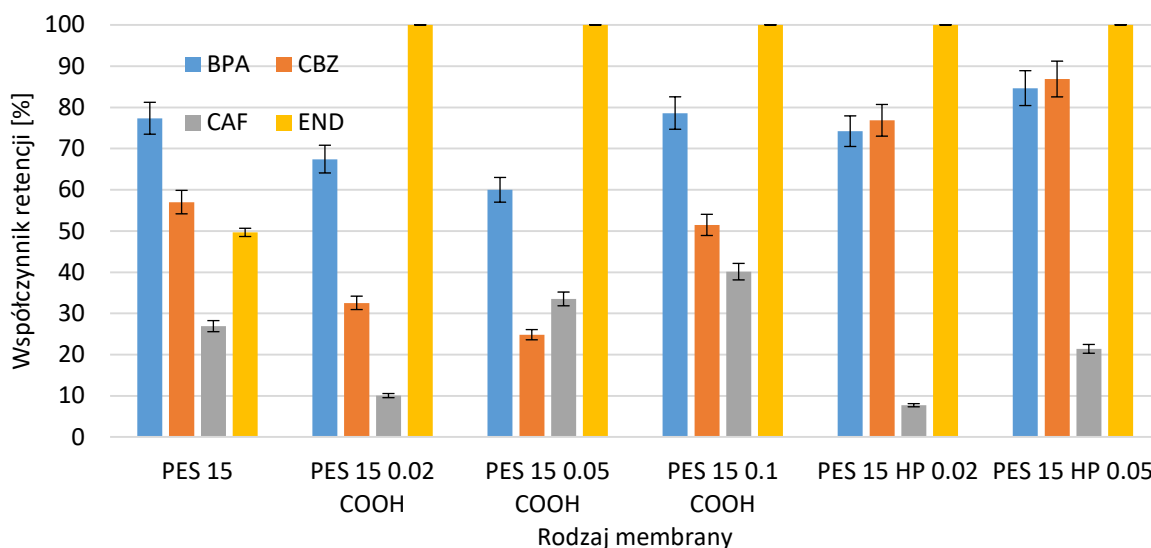
12.2. Wpływ kwasów humusowych i naturalnej materii organicznej na stopień retencji mikrozanieczyszczeń organicznych w procesie ultrafiltracji

W dalszej części badań określono wpływ obecności w nadawie naturalnej materii organicznej w postaci kwasów humusowych na współczynnik retencji mikrozanieczyszczeń. W tym celu przygotowano nadawę z wykorzystaniem wody wodociągowej zaszczepionej czterema różnymi mikrozanieczyszczeniami, do której dodano kwasy humusowe w ilości 20 mg/L (nadawa DW). Badania filtracji ciśnieniowej prowadzone były w układzie cross-flow, który bardziej odpowiada rzeczywistym warunkom filtracji na stacjach uzdatniania wody. Testy były prowadzone przy ciśnieniu transmembranowym 0,5 MPa.

Podobnie jak w przypadku badań z wykorzystaniem nadawy DI (wody zdejonizowanej zaszczepionej mikrozanieczyszczeniami) endosulfan (END) był usuwany

w każdym z przeprowadzonych procesów ultrafiltracji z efektywnością zbliżoną do 100%. Było to spowodowane jego znacznym powinowactwem do adsorpcji. Wyjątek stanowiła membrana niemodyfikowana (PES 15), w przypadku której na brak nanorurek węglowych stopień usunięcia END wynosił około 50%, co zilustrowano na Rys. 28. Na usunięcie tej substancji obecnej w nadawie kwasy humusowe nie miały istotnego wpływu.

Bardzo zbliżoną zależność zaobserwowano dla bisfenolu A, który usuwany był z nadawą DI w zakresie 72-83% dla membran integralnie asymetrycznych (Rys. 26), natomiast w procesie z wykorzystaniem nadawy DW od 60 do 78,6% dla membran z nanorurkami SWCNT-COOH. Dla membran z nanorurkami HPLSA-SWCNT był to zakres porównywalnych wartości od 74 do 84%.



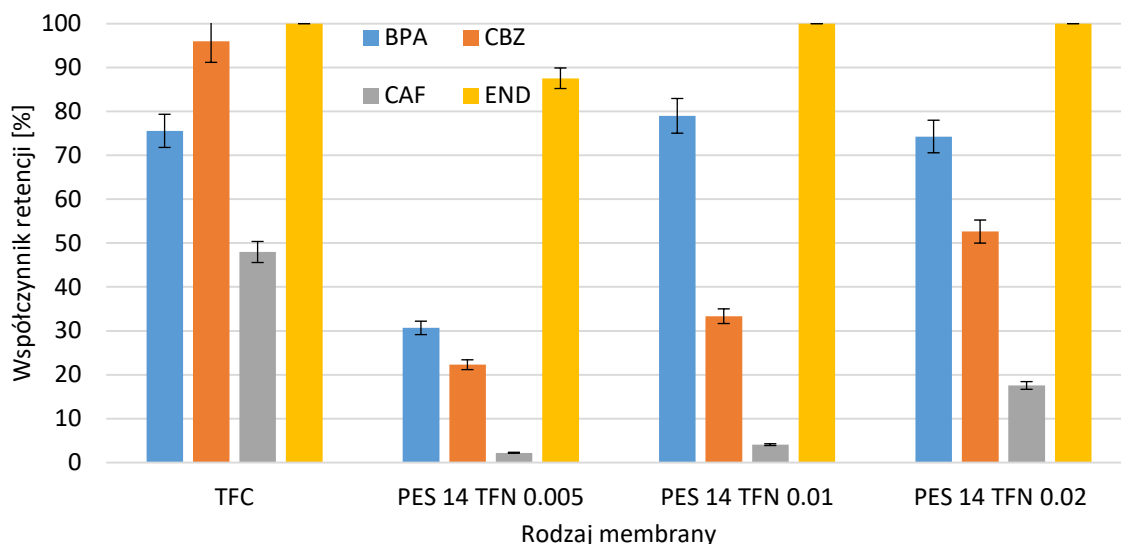
Rysunek 28. Współczynnik retencji wybranych mikrozanieczyszczeń uzyskany za pomocą membran integralnie asymetrycznych o różnej zawartości nanorurek węglowych SWCNT-COOH i HPLSA-SWCNT (układ cross-flow, $\Delta P = 0,5$ MPa, nadawa DW).

Zgodnie z oczekiwaniami, wzrost stężenia nanorurek węglowych powodował również wzrost retencji mikrozanieczyszczeń, zarówno dla membran integralnie asymetrycznych, jak i kompozytowych typu cienki film. Natomiast obecność kwasów humusowych zmniejszała dostępność powierzchni membrany jako powierzchni adsorpcyjnej. Stopień usunięcia BPA w przypadku membrany PES 15 (77,34%) był porównywalny do pozostałych membran, jednakże częściowo za usunięcie tej substancji odpowiadały prawdopodobnie obecne w nadawie kwasy humusowe. BPA w roztworach z dodatkiem kwasów humusowych lub w nadawie z wód naturalnych tworzył z nimi wiązania wodorowe i dzięki nim w formie makrocząstek był zatrzymywany na powierzchni membrany. Zjawisko to zostało potwierdzone przez Schäfera i in. [216].

Karbamazepina jest substancją o pośrednim charakterze hydrofilowo-hydrofobowym, jednakże jej wysoki stopień usunięcia wskazuje również na łączenie się z cząstkami kwasów humusowych i podobny mechanizm retencji, jak w przypadku BPA. W pracy Alaghmand i in. [217] badano adsorpcję karbamazepiny z wykorzystaniem m.in. kwasów humusowych w wodzie dejonizowanej i w ściekach, gdzie uzyskano najwyższe stopnie adsorpcji w wysokości 90,5% i 87%, czyli były to wartości wyższe niż z wykorzystaniem naturalnego sorbenta – montmorylonitu, gdzie uzyskany stopień adsorpcji to odpowiednio 83,8% i 78,2%. Podobny mechanizm mógł mieć miejsce w wypadku przedmiotowych badań. Pomimo wyższego ciśnienia i mniej sprzyjających warunków tworzenia się placka filtracyjnego, stopień retencji wyniósł od 24,8 do 51,5 % dla membran integralnie asymetrycznych modyfikowanych nanorurkami z grupami karboksylowymi i od 74,2 do 86,9% dla modyfikacji nanorurkami HPLSA-SWCNT. Wyższy współczynnik retencji dla drugiego typu nanorurek był spowodowany większą powierzchnią adsorpcyjną nanorurek HPLSA-SWCNT.

Przeciwną zależność zaobserwowano w przypadku współczynnika retencji kofeiny, który dla membran z nanorurkami SWCNT-COOH mieścił się w zakresie od około 10 do 40%, natomiast dla membran modyfikowanych nanorurkami HPSLA-SWCNT wynosił między 7,7 a 21,38%. I dla tych membran jest to również stopień usunięcia niższy, niż dla membrany niemodyfikowanej PES 15 (26,89%). W tym przypadku czynnikiem kluczowym prawdopodobnie była obecność grup funkcyjnych – COOH, gdyż ich obecność sprzyja zwiększeniu usunięcia substancji o niskim współczynniku podziału oktanol-woda, takich jak kofeina. Niższe usunięcie tej substancji w przypadku membran z nanorurkami HPLSA-SWCNT był związany z brakiem grup funkcyjnych zdolnych do zatrzymywania mikrozanieczyszczeń hydrofilowych.

W przypadku modyfikowanych membran kompozytowych można stwierdzić, że charakteryzowały się zdecydowanie niższymi stopniami retencji badanych mikrozanieczyszczeń, zarówno w porównaniu z membranami integralnie asymetrycznymi, jak i membranami testowanymi na nadawę DI. Wyniki zatrzymania mikrozanieczyszczeń zostały zaprezentowane na Rys. 29.



Rysunek 29. Współczynniki retencji wybranych mikrozanieczyszczeń uzyskane za pomocą membran kompozytowych typu cienki film o różnej zawartości nanorurek węglowych HPLSA-SWCNT (układ cross-flow, $\Delta P = 0,5$ MPa, nadawa DW).

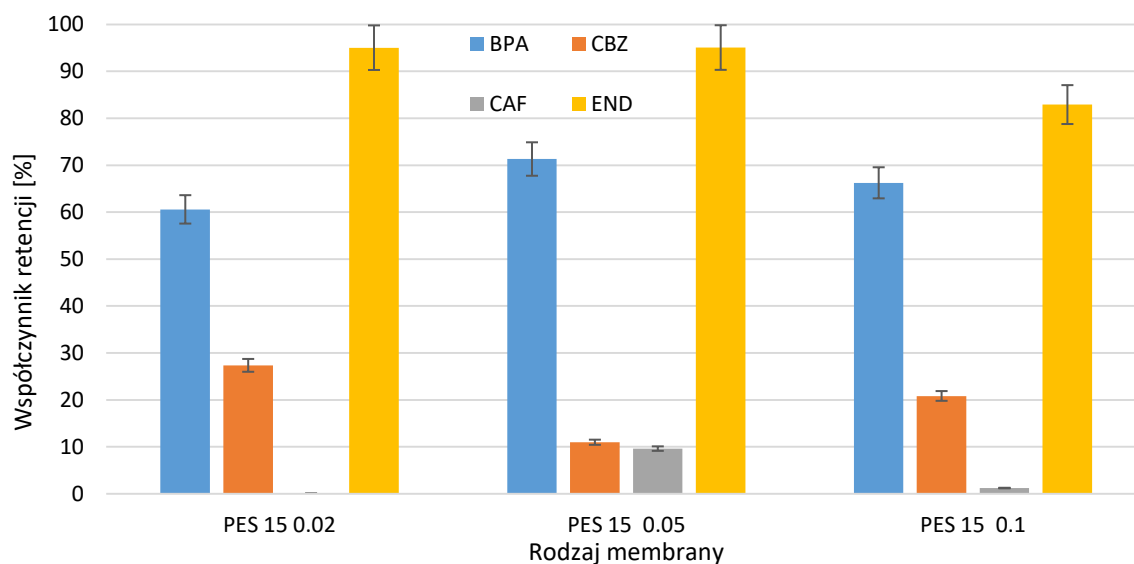
Podobnie jak w poprzedniej części badań, największym współczynnikiem retencji w zakresie od 87,5 do 100% charakteryzował się END. Jedynie dla membrany o najniższym udziale nanorurek (0,005% wag.) zaobserwowano retencję niższą, tj. 87,5%. Wysoka retencja tej substancji dla membrany TFC jest wynikiem znacznej zwartości jej struktury, a tym samym nawet niewielkiej przepuszczalności dla wody dejonizowanej. Również wysoki współczynnik retencji dla membrany TFC (75,65%) był obserwowany w przypadku BPA. Porównywalny był także obserwowany stopień usunięcia tego związku dla dwóch membran kompozytowych o wyższej zawartości nanorurek węglowych (74,27 – 78,98%). Zadziałały tu te same mechanizmy, co w przypadku zatrzymania END ze względu na hydrofobowy charakter BPA.

Największym obniżeniem wartości stopnia retencji w porównaniu do membrany niemodyfikowanej nanorurkami charakteryzowały się dwie substancje o najniższym współczynniku podziału oktanol-woda: kofeina i karbamazepina. W membranach kompozytowych typu cienki film, obecność nanomateriałów w warstwie naskórkowej wywoływała zwiększoną intensywność adsorpcji. Jednakże dodatkowo obecność w nadawie materii organicznej mogła być konkurencyjna w zajmowaniu stref adsorpcji. Ulegały jej, oprócz kwasów humusowych stanowiących matrycę nadawy, również substancje o wyższej zdolności sorpcyjnej, tj.: mikrozanieczyszczenia END i BPA. Substancje o niższym współczynniku podziału oktanol-woda (tj. CAF i CBZ) w wyniku nasycenia powierzchni sorpcyjnej nie ulegały zatrzymaniu i przedostawały się do permeatu. Należy jednocześnie

podkreślić, że w przypadku wszystkich substancji wysokie usunięcie mikrozanieczyszczeń dla membran TFC jest związane z wysoką ich zawartością struktury.

12.3. Wpływ naturalnej matrycy wody na wielkość retencji mikrozanieczyszczeń organicznych w procesie ultrafiltracji

Badania z wykorzystaniem wody naturalnej z rzeki Kłodnicy (Katowice) zaszczepionej mikrozanieczyszczeniami (DK) zostały przeprowadzone wyłącznie na membranach integralnie asymetrycznych modyfikowanych nanorurkami węglowymi. Charakterystyka stosowanej nadawy została przedstawiona w Tab. 9. Wykazano, że współczynniki retencji karbamazepiny były niskie, na poziomie około 11% dla membrany PES 15 0.05 i 27% dla PES 15 0.02, zaś dla kofeiny wynosiły one odpowiednio około 10% i 0%. Tym samym, uzyskane stopnie usunięcia były niższe od tych prowadzonych na tych samych membranach, ale z innym składem nadaw, tj. DW i DI. W przypadku BPA i END były zdecydowanie wyższe i wynosiły odpowiednio 60 - 71% oraz 83 - 95%. Przyczyną tak szerokiego zakresu wartości współczynników $\log K_{ow}$. Dla pierwszych dwóch substancji (CAF i CBZ) posiadały wartość niższą niż $< 2,5$, zaś dla dwóch kolejnych były one wyższe. (Rys. 30).



Rysunek 30. Współczynniki retencji wybranych mikrozanieczyszczeń uzyskane dla membran integralnie asymetrycznych o różnej zawartości nanorurek węglowych w procesie ultrafiltracji (układ cross-flow, $\Delta P = 0,5$ MPa, nadawa DK).

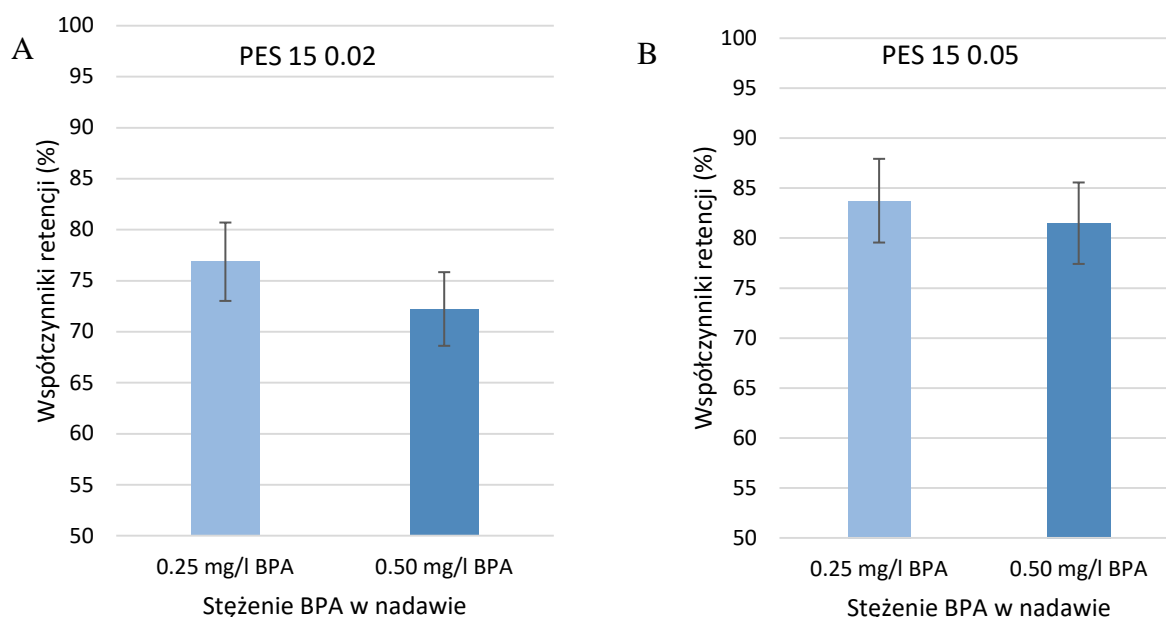
Było to podyktowane znacznie większą ilością interakcji pomiędzy mikrozanieczyszczeniami, pozostałymi składnikami nadawy i membraną. Wolters i in. [63] zwrócili uwagę, że materia organiczna obecna w wodach naturalnych jest w stanie

konkurować z mikrozanieczyszczeniami o aktywne miejsca sorpcyjne na powierzchni membrany bądź sorbentu. Tak jak wspomniano wcześniej, obecność naturalnej materii organicznej powoduje zmniejszenie pojemności adsorpcyjnej dla mikrozanieczyszczeń. Jej duża ilość może powodować konkurencję nawet dla substancji silnie hydrofobowych i adsorbowanie materii organicznej zamiast mikrozanieczyszczeń. Zjawisko konkurencji dotyczyło przede wszystkim mikrozanieczyszczeń o niższym współczynniku $\log K_{ow}$, w przypadku których niska zdolność adsorpcyjna została jeszcze obniżona. W większości procesów zależność usunięcia mikrozanieczyszczeń była podobna. Obserwowane stopnie ich usunięcia były zbliżone w przypadku wszystkich procesów i można było je uszeregować w następujący sposób: END>BPA>CBZ>CAF. Podobną tendencją wykazał w swoich badaniach Wanda i in. [218].

Najwyższą skutecznością usuwania mikrozanieczyszczeń spośród wszystkich badanych membran wykazała się membrana PES 15 0.05 ze względu na najwyższe stopnie usunięcia END, BPA i CAF. Należy zaznaczyć, że eksperymenty prowadzone były dla pH nadaw zbliżonych do obojętnego, które zostało wyznaczone przez innych autorów jako najbardziej optymalne dla filtracji BPA [91, 219].

12.4. Wpływ stężenia bisfenolu A oraz pH roztworu nadawy na wielkość retencji mikrozanieczyszczenia w procesie ultrafiltracji

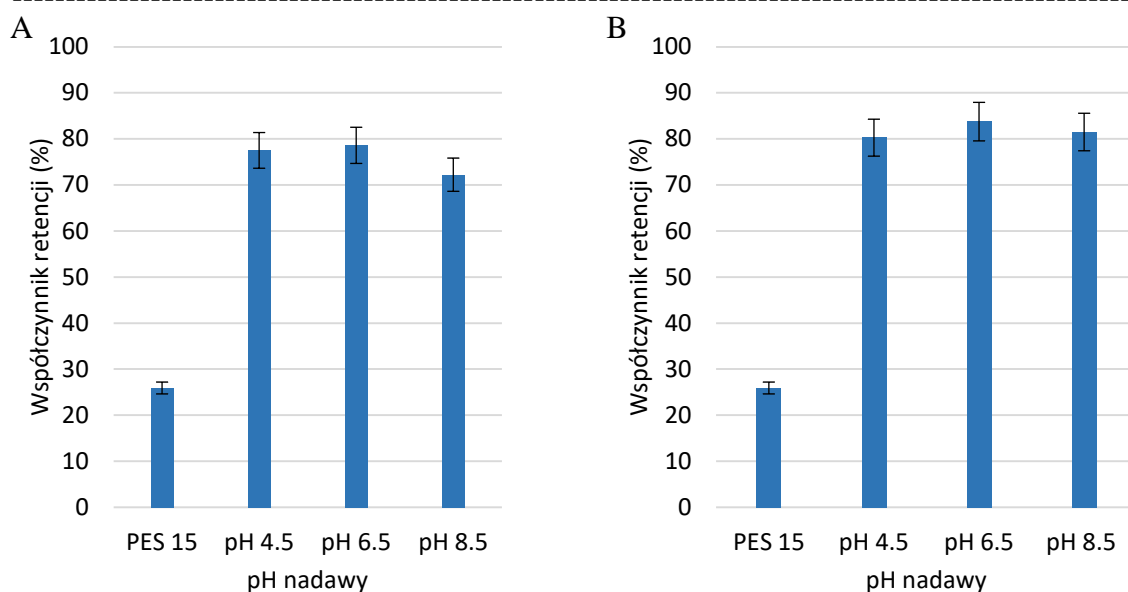
Na Rys. 31 zostały przedstawione wyniki retencji BPA usuniętego w procesie UF z wykorzystaniem membran integralnie asymetrycznych modyfikowanych SWCNT-COOH. Badania zostały przeprowadzone wyłącznie na BPA, ze względu na zjawisko dysocjacji tego związku w roztworach o pH zasadowym. Z tego względu na potrzeby tych badań przygotowano nadawy DI-BPA z wykorzystaniem wody dejonizowanej i stężenia BPA 0,25 mg/dm³ i 0,5 mg/dm³ oraz roztworów nadaw o stężeniu BPA 1 mg/dm³ o wartościach pH: 4,5 , 6,5 i 8,5, modyfikowanych za pomocą 1 M roztworów NaOH i HCl.



Rysunek 31. Współczynnik retencji bisfenolu A z zastosowaniem membran integralnie asymetrycznych modyfikowanych SWCNT-COOH w zależności od jego stężenia: 0,25 mg/l (A) i 0,5 mg/l (B) (układ dead-end, $\Delta P = 0,1$ MPa, nadawy DI-BPA 0,25 i 0,5).

Wykazano, że wyższe początkowe stężenie bisfenolu A skutkowało obniżeniem współczynnika retencji o około 4%. Znalazło to również potwierdzenie w źródłach literaturowych. Naukowcy stwierdzili, że wyższe stężenia mikrozanieczyszczeń w nadawie przekładały się na obniżenie wielkości współczynnika retencji ze względu na niezmienną ilość miejsc adsorpcji w strukturze membrany. Przy niewielkich stężeniach BPA stosowanych w nadawie (0,25 i 0,5 mg/l) różnice nie były tak znaczące, jak w przypadku 5 mg/l i 55 mg/l w pracy Siyal i in. [91, 219]. Na stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń ma również wpływ pH roztworu, z którego są usuwane.

Jak wynika z Rys. 32, zasadowy odczyn pH nadawy wywołał wzrost poziomu retencji bisfenolu A. Było to wynikiem wzajemnego odpychania pomiędzy zdysocjowaną formą BPA (słabego kwasu), a powierzchnią membrany posiadającą powierzchniowy ładunek ujemny. Zmiana pH roztworu nadawy wpłynęła na budowę grup karboksylowych znajdujących się w strukturze membran, a tym samym na ich właściwości. Zastosowanie w badaniach pH nadawy o wartościach 4,5, 6,5 i 8,5 wpływały na zmianę współczynnika retencji BPA. Najwyższy stopień usunięcia tej substancji zaobserwowano dla pH 6,5, a w przypadku membran PES 15 0.02 i PES 15 0.05 odpowiednio 78,59% i 83,74%. Niższy współczynnik retencji BPA dla roztworu o pH 4,5 (odpowiednio 77,50% i 82,27% dla membran PES 15 0.02 i PES 15 0.05) był skutkiem niepełnej rozpuszczalności tego związku w środowisku kwaśnym.



Rysunek 32. Współczynnik retencji bisfenolu A z wykorzystaniem membran integralnie asymetrycznych (15% wag. PES) o zawartości nanorurek węglowych 0,02% wag. (A) i 0,05% wag. (B) w zależności od pH nadawy (układ dead-end, $\Delta P=0,1$ MPa, nadawa DI-BPA).

Ponadto w roztworach o niskim pH i obojętnych, BPA występuje w formie niezdisocjowanej, na co wskazuje wartość pKa tego związku wynosząca 10,1. Natomiast w roztworach zasadowych posiada ładunek ujemny. Wówczas dochodzi do wzajemnego odpychania się pomiędzy tą substancją a powierzchnią membrany. Efekt wpływu tego zjawiska można zaobserwować na Rys. 32 A. Jak widać, stopień usunięcia BPA został obniżony do 72,22% dla nadawy o pH 8,5. Podobne rezultaty uzyskano w pracy badawczej Wu i in. [220]. Polimerowe membrany wykonane z PVC i modyfikowane za pomocą wielościennych nanorurek węglowych (MWCNTs) wraz ze wzrostem pH w coraz mniejszym stopniu zatrzymywały tę substancję [220].

13. Porównanie polimerowych membran integralnie asymetrycznych z membranami kompozytowymi typu cienki film pod względem właściwości strukturalnych, powierzchniowych i efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych

W celu porównania właściwości preparowanych membran integralnie asymetrycznych oraz kompozytowych typu cienki film wytypowano dwie z nich, w przeprowadzonych dotychczas badaniach wyznaczone jako najkorzystniejsze, tj.: PES 15 HP 0.02 oraz PES 12 TFN 0.02 (Tab. 17). Były one modyfikowane nanorurkami o zwiększonej powierzchni właściwej (HPLSA-SWCNT). Ich właściwości porównano także z właściwościami transportowo-separacyjnymi i powierzchniowymi membran niemodyfikowanych: PES 15 i TFC. Badania porównawcze przeprowadzone były dla dwóch nadaw: DI i DW,

odpowiednio w układach dead-end oraz cross-flow. Membrany różniły się przede wszystkim wielkościami strumieni permeatów.

Tabela 17. Właściwości transportowo-separacyjne i powierzchniowe wybranych membran niemodyfikowanych i modyfikowanych nanorurkami węglowymi HPLSA-SWCNT.

Nadawa DW	PES 15 (niemodyfikowana)	PES 15 HP 0.02	TFC (niemodyfikowana)	PES 12 TFN 0.02
Właściwości transportowo-separacyjne – układ dead-end, nadawa DI				
Strumień permeatu 0,1 MPa [dm ³ /m ² ·h]	11,68 ± 4,26	17,37 ± 2,40	2,76 ± 2,11	50,79 ± 3,10
Stopień usunięcia CAF [%]	26,89 ± 1,55	36,11 ± 1,78	21,42 ± 2,23	65,38 ± 5,56
Stopień usunięcia BPA [%]	25,90 ± 1,30	83,82 ± 6,08	80,50 ± 4,02	59,30 ± 2,66
Stopień usunięcia CBZ [%]	29,78 ± 1,49	55,04 ± 14,18	53,04 ± 2,84	19,17 ± 9,29
Stopień usunięcia END [%]	49,64 ± 5,58	100	83,58 ± 4,33	100
Właściwości transportowo-separacyjne – układ cross-flow, nadawa DW				
Strumień permeatu 0,5 MPa [dm ³ /m ² ·h]	10,26 ± 3,31	47,16 ± 13,21	8,65 ± 5,77	38,28 ± 13,71
Stopień usunięcia CAF [%]	26,89 ± 2,22	31,84 ± 8,23	47,96 ± 4,57	73,41 ± 8,43
Stopień usunięcia BPA [%]	77,34 ± 4,92	85,15 ± 6,76	75,56 ± 5,55	87,43 ± 10,22
Stopień usunięcia CBZ [%]	56,99 ± 3,72	51,26 ± 5,76	95,96 ± 1,34	24,72 ± 9,02
Stopień usunięcia END [%]	49,63 ± 2,32	100	100	100
Właściwości powierzchniowe				
Porowatość [%]	55,20 ± 6,42	31,11 ± 1,70	37,43 ± 3,33	32,53 ± 2,40
Kąt zwilżalności [°]	55,40 ± 5,87	54,46 ± 6,70	55,50 ± 4,67	52,25 ± 1,65
Potencjał zeta przy pH 7 [mV]	-26,74 ± 2,12	-16,00	nie badano	-23,60

Dla nadawy DI filtrowanej w układzie dead-end przy ciśnieniu transmembranowym 0,1 MPa była to różnica niemal trzykrotna: 17,37 dm³/m²·h dla PES 15 HP 0.02 i 50,79 dm³/m²·h dla membrany kompozytowej (TFN). Większy strumień permeatu dla membrany typu cienki film związany był przede wszystkim z małą grubością samej membrany (Zdj. 9) i niewielkim stężeniem polimeru w suporcie. W trakcie filtracji nadawy DW w układzie cross-flow przy wyższym ciśnieniu transmembranowym (0,5 MPa) membrany charakteryzowały się zdecydowanie wyższym strumieniem permeatu (47,16 dm³/m²·h), podczas gdy dla membran kompozytowych strumień ten był mniejszy wskutek oporów przepływu przez warstwę naskórkową (38,28 dm³/m²·h). Oba rodzaje membran niemodyfikowanych charakteryzowały się niższymi wielkościami strumieni. I tak membrana

PES 15 posiadała strumień około trzykrotnie niższy w porównaniu z membraną modyfikowaną. Natomiast membrana TFC o znacznie większej zawartości była około dwudziestokrotnie mniej przepuszczalna.

Badania potwierdziły jednoznacznie, że modyfikowana membrana integralnie asymetryczna PES 15 HP 0.02 charakteryzowała się wyższym stopniem usunięcia substancji o charakterze hydrofobowym tj. BPA oraz CBZ (substancje o charakterze pośrednim, hydrofilowo-hydrofobowym) w porównaniu do membrany PES 12 TFN 0.02. Z drugiej strony, membrana kompozytowa typu cienki film posiadała dwukrotnie wyższą retencję kofeiny w stosunku do membrany integralnie asymetrycznej. Ze względu na brak nanorurek węglowych w membranie PES 15 osiągnięty został niższy poziom usunięcia mikrozanieczyszczeń z powodu mniejszej pojemności sorpcyjnej tej membrany. Natomiast membrana TFC posiadała wyższy poziom usunięcia mikrozanieczyszczeń niż membrany modyfikowane nanorurkami, ze względu na jej znaczną zawartość i charakterystykę zbliżoną do membran nanofiltracyjnych.

Wysoki stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń na membranach modyfikowanych nanorurkami węglowymi był spowodowany zwiększoną adsorpcją na powierzchni nanorurek węglowych. Współczynnik $\log K_{ow}$ dla END jest najwyższy wśród badanych substancji i tym samym ten związek charakteryzuje się najwyższą hydrofobowością. Substancje o $\log K_{ow}$ na poziomie wyższym od 2,5 są zatrzymywane na powierzchni membrany wskutek oddziaływań hydrofobowych i adsorpcji. Wysoki stopień usunięcia END został również uzyskany w pracy badawczej Utami i in. [221]. Uzyskali oni współczynniki retencji w zakresie od 80 do 100%, niezależnie od pH nadawy i początkowego stężenia usuwanej substancji. Bisfenol A jest również substancją o charakterze hydrofobowym z nieco niższą wartością $\log K_{ow}$. Jego usunięcie było również wysokie w badaniach i mieściło się w granicach od 59,29 do 87,43% na membranach modyfikowanych. W opracowaniach literaturowych z wykorzystaniem membran ultrafiltracyjnych, usunięcie BPA jest zazwyczaj niższe, niż uzyskane w niniejszej pracy. Na przykład w przypadku pracy Schäfer i in. [216], gdzie współczynnik retencji BPA wynosił w zależności od warunków od 30 do 45% przy wykorzystaniu komercyjnej membrany ultrafiltracyjnej ZW-1 (Zenon Environmental). Podobnie jak w przypadku END, zwiększona retencja BPA była spowodowana zwiększoną powierzchnią adsorpcyjną uzyskaną dzięki zastosowanym nanorurkom.

Najniższy stopień retencji obserwowany był dla kofeiny, w zależności od membrany wynosił od 31,84 do 36,11% dla membran integralnie asymetrycznych i znacznie wyższy dla membran kompozytowych, do 73,41%. Niski współczynnik retencji kofeiny w przypadku

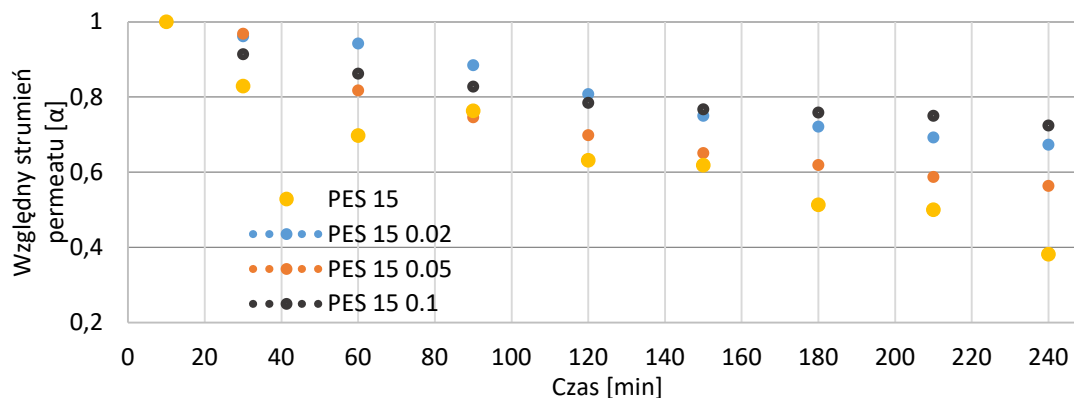
membran o zawartości polimeru 15% wag. był spowodowany brakiem adsorpcji na membranie wskutek hydrofilowych właściwości kofeiny ($\log K_{ow} < 2,5$ przy wysokiej rozpuszczalności w wodzie). Podobne wyniki podaje Khanzada i in. [222] oraz Sheng i in. [223], gdzie w większości procesów niskociśnieniowych trudne jest uzyskanie wysokiego współczynnika retencji tej substancji. Karbamazepina posiada właściwości zbliżone do właściwości CAF, jednakże jej retencja jest wyższa dla membran integralnie asymetrycznych (51,26 do 55,04%), a niższa dla membran kompozytowych (od 19,17 do 24,72%), co potwierdza również szeroki zakres współczynników retencji w literaturze [222].

Opierając się wyłącznie na wartości współczynnika podziału oktanol-woda można wnioskować, że im substancja posiada wyższy współczynnik $\log K_{ow}$, tym wyższy jest jej współczynnik retencji. Do podobnych wniosków doszli Wanda i in. [218], którzy zaproponowali następującą kolejność wielkości retencji BPA>CBZ>CAF. Na podstawie badań prowadzonych w tej pracy doktorskiej można ten szereg uzupełnić o endosulfan: END>BPA>CBZ>CAF, uzyskując w ten sposób szereg związków o rozpuszczalności w wodzie od najniższej do najwyższej, a tym samym od najniższego do najwyższego stopnia usunięcia dla membran integralnie asymetrycznych.

14. Fouling membran ultrafiltracyjnych integralnie asymetrycznych i kompozytowych typu cienki film modyfikowanych nanomateriałami węglowymi

14.1. Określenie zmiany wydajności procesu ultrafiltracji z zastosowaniem wytwarzanych membran integralnie asymetrycznych oraz kompozytowych typu cienki film modyfikowanych nanomateriałami węglowymi

Obniżenie wydajności membran wskutek zachodzącego procesu foulingu podczas usuwania mikrozanieczyszczeń było interpretowane na podstawie obliczanych wartości względnego strumienia permeatu (α) (Rys. 33.). Badania wykazały, że w trakcie prowadzenia procesu ultrafiltracyjnego usuwania mikrozanieczyszczeń z zastosowaniem membran integralnie asymetrycznych ich wydajność malała wskutek zachodzącego zjawiska foulingu. Membraną o najniższej wartości względnego strumienia permeatu okazała się membrana niemodyfikowana PES 15, której objętościowy strumień permeatu po 240 minutach filtracji zmalał o 61,5% w porównaniu z jego wielkością początkową. Dla porównania strumienie końcowe membran PES 15 0.02 i PES 15 0.05 obniżyły się odpowiednio o 33% i 44% w tym samym czasie.



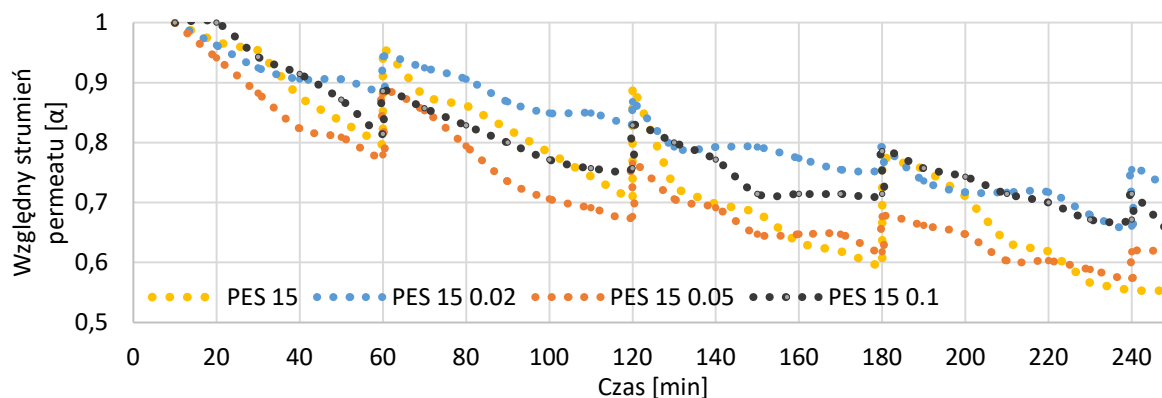
Rysunek 33. Względny strumień permeatu dla membran integralnie asymetrycznych modyfikowanych nanorurkami SWCNT-COOH w układzie z płukaniem wstecznym (układ cross-flow, $\Delta P = 0,5$ MPa, nadawa DW).

Im szybciej obniżała się przepuszczalność membran, tym intensywniej zachodziła depozycja zanieczyszczeń na ich powierzchni i obserwowano intensywniejsze zjawisko foulingu. Największą końcową wartością względnego strumienia permeatu charakteryzowała się membrana PES 15 0.1 co wskazuje, że wykazywała ona najlepsze właściwości antifoulingowe. Zbliżone właściwości posiadała membrana PES 15 0.02, której strumień końcowy zmalał o 32,7% w stosunku do wielkości początkowej. Podobne wyniki badań otrzymali Guo i in. [224]. Zastosowali oni w swoich badaniach takie same membrany wykonane z PES o różnej zawartości nanorurek węglowych. Najbardziej skuteczną membraną okazała się membrana o najwyższym stężeniu nanomateriałów (0,1% wag.). Po regeneracji posiadała ona najwyższy przywrócony strumień permeatu. Membrana kompozytowa typu cienki film PES 12 TFN 0,02 wykazywała mniejszą skuteczność przy filtracji prowadzonej z płukaniem wstecznym o około 5% w stosunku do membrany integralnie asymetrycznej PES 15 0.1 (Tab. 18).

Tabela 18. Uzyskane względne strumienie permeatu membran PES 15, PES 15 0.02, PES 15 0.05, PES 15 0.1 i PES 12 TFN 0.02 w końcowej fazie ultrafiltracji (po 240 min) bez płukania wstecznego oraz z płukaniem wstecznym oraz ich średnie z całego procesu (cross-flow, $\Delta P=0,5$ MPa, nadawa DW).

Membrana	Względny strumień permeatu [%]			
	w filtracji bez płukania wstecznego (240 min)	w filtracji bez płukania wstecznego ($\bar{\alpha}$)	w filtracji z płukaniem wstecznym co 1h (240 min)	w filtracji z płukaniem wstecznym ($\bar{\alpha}$)
PES 15	38,5	61,7	55,5	74,1
PES 15 0.02	67,3	80,4	66,0	81,3
PES 15 0.05	56,3	70,6	57,6	71,0
PES 15 0.1	72,4	79,8	67,1	78,1
PES 12 TFN 0.02	29,2	53,6	61,5	69,3

Aby zapobiec procesowi zanieczyszczenia membran, podjęto próbę ich płukania wstecznego. Proces ultrafiltracji nadawy DW prowadzono również z płukaniem wstecznym. Ten rodzaj filtracji prowadzono w identycznych warunkach z tym, że po każdych 60 minutach membrana była płukana dodatkowo za pomocą wody dejonizowanej (Rys. 34).

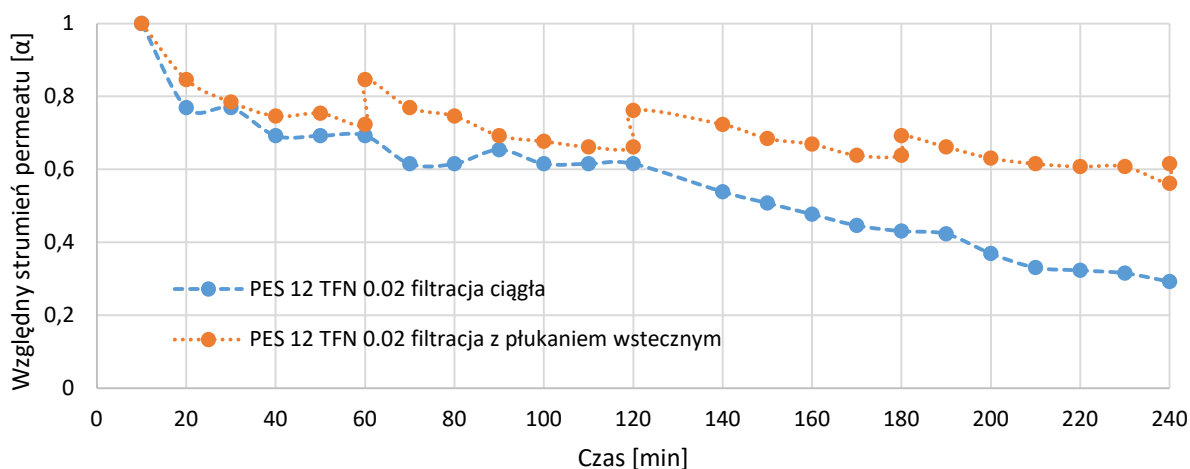


Rysunek 34. Względny strumień permeatu dla membran integralnie asymetrycznych modyfikowanych nanorurkami SWCNT-COOH w układzie z płukaniem wstecznym (układ cross-flow, $\Delta P = 0,5$ MPa, nadawa DW).

Dzięki zastosowaniu płukania wstecznego możliwe było częściowe przywrócenie właściwości transportowych membran. W przypadku membrany niemodyfikowanej PES 15 uzyskany względny strumień permeatu był najwyższy w stosunku do pozostałych membran i wynosił 55,5%, czyli był o około 1,5 razy wyższy, niż bez zastosowania płukania wstecznego. Dla membran PES 15 0.1 i PES 15 0.05 wartości względnego strumienia permeatu były porównywalne dla obu procesów, a tym samym można przyjąć, że membrany te były najbardziej odporne na fouling. Natomiast w przypadku membrany PES 15 0.1 proces płukania wstecznego wywołał obniżenie względnego strumienia permeatu o 8%. Największy skutek odniosło mycie membrany niemodyfikowanej PES 15, lecz końcowy objętościowy strumień permeatu w jej przypadku był bardzo niski. Stwierdzono, że stopień obniżenia względnego strumienia permeatu powiązany jest również z kątem zwilżalności powierzchni, ponieważ membrany o wyższym stopniu hydrofilowości wykazują mniejszą podatność na fouling, jak miało to miejsce w przypadku membrany PES 15 0.1 [225]. Na podstawie obliczonych średnich względnych strumieni permeatu ($\bar{\alpha}$) dla większości membran, można także potwierdzić te obserwacje.

Podobne badania przeprowadzono również z zastosowaniem membrany kompozytowej typu cienki film PES 12 TFN 0.02. Nie było jednak możliwe przeprowadzenie badań porównawczych z membraną TFC ze względu na zbyt niski otrzymywany strumień permeatu tej ostatniej i całkowite blokowanie jej powierzchni w trakcie procesu. Względny

strumień permeatu badanej membrany modyfikowanej w układzie z i bez płukania wstecznego został przedstawiony na Rys. 35



Rysunek 35. Względny strumień permeatu dla membrany PES 12 TFN 0.02 w układzie bez i z płukaniem wstecznym (układ cross-flow, $\Delta P = 0,5$ MPa, nadawa DW).

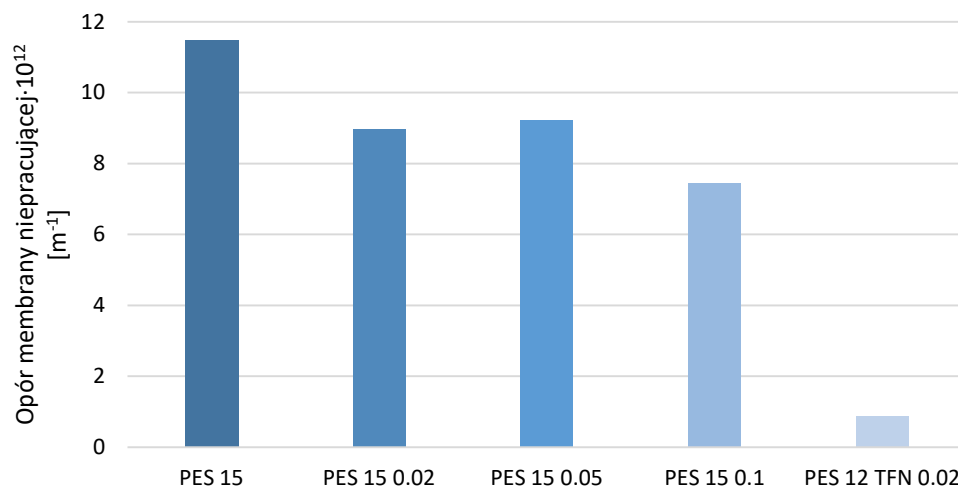
W porównaniu z omówionymi wyżej membranami integralnie asymetrycznymi, membrana kompozytowa wykazywała znacznie wyższą podatność na zjawisko foulingu. Względny strumień permeatu został obniżony o około 70% w wyniku wytwarzania się warstwy foulingu w układzie bez płukania wstecznego, natomiast w układzie z płukaniem wstecznym wartość ta wynosiła 39%. Świadczy to o wysokim udziale foulingu odwracalnego na powierzchni membrany, którego warstwa może być z łatwością usunięta za pomocą prostej metody regeneracji. Jednakże z drugiej strony, obniżenie o 70% wartości strumienia permeatu świadczy również o szybkim gromadzeniu się zanieczyszczeń na jej powierzchni.

14.2. Wyznaczenie oporów filtracji podczas ultrafiltracyjnego usuwania mikrozanieczyszczeń z zastosowaniem preparowanych membran integralnie asymetrycznych oraz kompozytowych typu cienki film modyfikowanych nanomateriałami węglowymi

W celu dokładniejszej analizy obserwowanego zjawiska foulingu, podjęto próbę obliczenia wielkości całkowitego oporu dla każdej z membran, jak również wartości oporów wywołanych foulingiem odwracalnym i nieodwracalnym, z zastosowaniem nadawy DW. Wykazano, że wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora w strukturze membrany wielkość oporu całkowitego membrany obniżała się, co wiązało się z wprost proporcjonalnym wzrostem wielkości strumienia wody dejonizowanej i permeatu. Opór membrany niemodyfikowanej (PES 15) wynosił $11,48 \cdot 10^{12} [m^{-1}]$, natomiast dla membrany PES 15 0.1

o najwyższej zawartości modyfikatora kształtował się na poziomie $7,43 \cdot 10^{12} \text{ [m}^{-1}\text{]}$, czyli był o około 50% wyższy (Rys. 36).

Należy jednocześnie podkreślić, że opór wszystkich badanych membran integralnie asymetrycznych mieścił się w zakresie charakterystycznym dla membran ultrafiltracyjnych, tj. przyjmował on wartości od około $1 \cdot 10^{12} \text{ [m}^{-1}\text{]}$ do około $1 \cdot 10^{13} \text{ [m}^{-1}\text{]}$ [226].



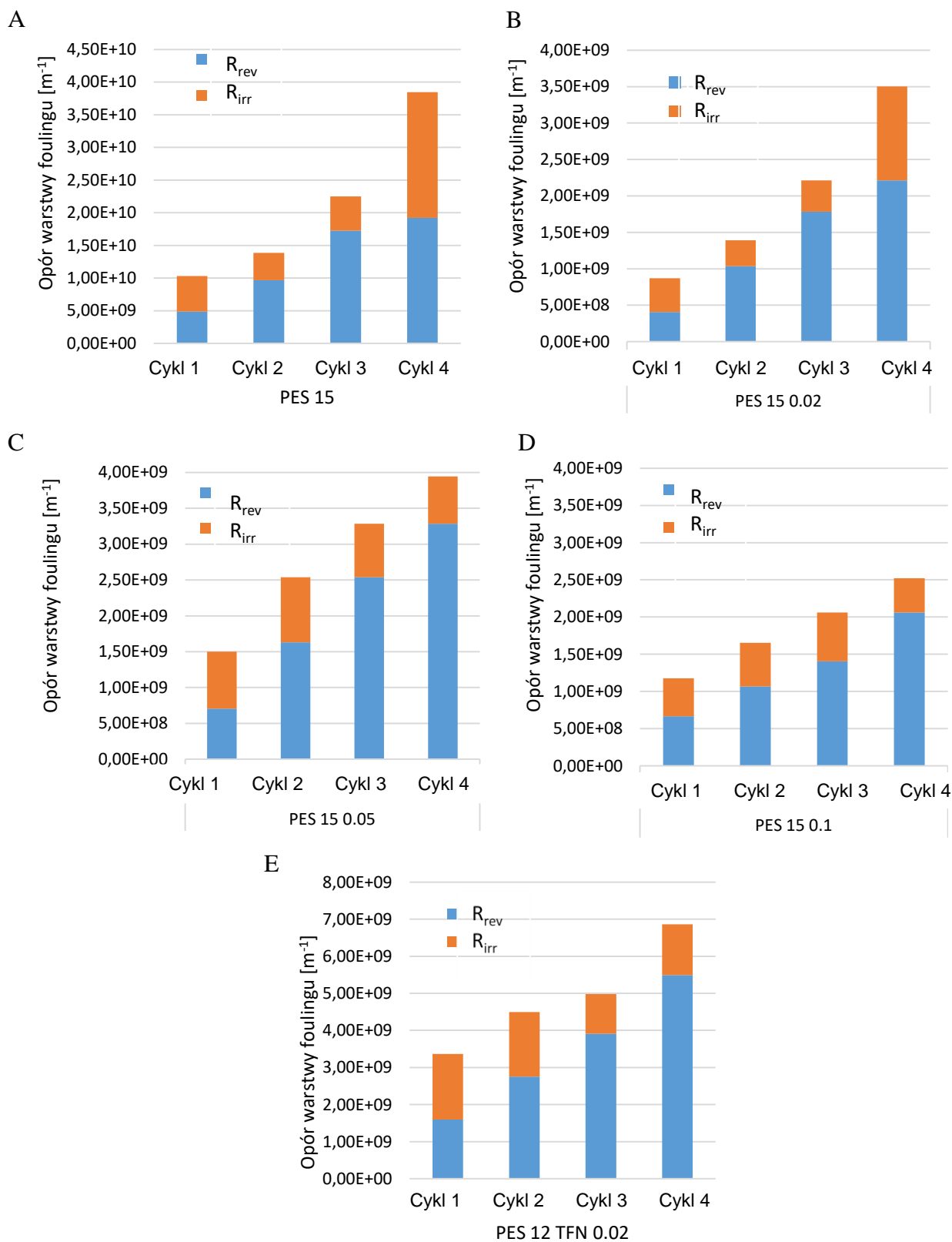
Rysunek 36. Opór niepracujących membran integralnie asymetrycznych niemodyfikowanych i modyfikowanych nanorurkami SWCNT-COOH.

W przypadku membrany kompozytowej typu cienki film wyznaczony opór był o rząd wielkości niższy niż dla membran integralnie asymetrycznych i wynosił $8,74 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$. Za całkowity opór membrany odpowiadała jej mniejsza grubość w stosunku do membran integralnie asymetrycznych, a także obecność warstwy naskórkowej, która decydowała o jego faktycznej wielkości. Wiązało się to ściśle z większym objętościowym strumieniem wody dejonizowanej.

W dalszej części badań podjęto próbę obliczenia oporów warstwy foulingowej membrany z uwzględnieniem foulingu odwracalnego i nieodwracalnego. W ramach eksperymentu zaobserwowano, że większa część foulingu dla wszystkich badanych membran ma charakter nieodwracalny. Jego intensywność wzrasta w kolejnych cyklach filtracji ciśnieniowej, co w konsekwencji skutkuje coraz większą akumulacją zanieczyszczeń na powierzchni membrany. Natomiast fouling odwracalny w każdym z kolejnych cykli miał podobną wielkość. Wyjątkiem była membrana niemodyfikowana PES 15 (Rys. 37 A), gdzie ostatni cykl pracy membrany spowodował wygenerowanie oporu odwracalnego ponad trzykrotnie większego niż w poprzednich cyklach. Można to wytłumaczyć osiągnięciem przez warstwę foulingu nieodwracalnego stabilności, a w konsekwencji dalsze narastanie tylko foulingu odwracalnego na grubość. Wielkość foulingu wraz z ostatnim cyklem filtracji

wyniosła około $4 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$, z czego około połowę stanowił opór odwracalny, podczas gdy w przypadku pozostałych membran były to wartości w zakresie od $2,5 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ dla membrany PES 15 0.1 do $4 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ dla membrany PES 15 0.05. Tym samym, całkowity opór warstwy osadzających się zanieczyszczeń dla membrany niemodyfikowanej był ponad dziesięciokrotnie wyższy w porównaniu z membranami modyfikowanymi. Można zatem przyjąć, że membrany modyfikowane nanorurkami węglowymi wykazywały mniejszą podatność na zjawisko foulingu. Największą podatnością na fouling spośród membran modyfikowanych nanorurkami SWCNT-COOH charakteryzowała się membrana PES 15 0.05, zaś najmniej podatną na to zjawisko była membrana PES 15 0.1 (Rys. 37).

Należy zauważyć, że najwyższymi wartościami foulingu, zarówno odwracalnego, jak i nieodwracalnego, charakteryzowała się membrana kompozytowa typu cienki film. Jej opór był dwukrotnie wyższy dla każdego cyklu procesu w stosunku do pozostałych testowanych membran (dla pierwszego cyklu wynosił $1,60 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ dla foulingu nieodwracalnego i $1,77 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ dla foulingu odwracalnego). Może to świadczyć o większej podatności tej membrany na fouling, przy jednoczesnym niskim oporze własnym. Membrana ta posiadała stosunkowo niski udział foulingu odwracalnego, charakterystycznego również dla membran PES 15 0.05 i PES 15 0.1, co może świadczyć o znacznej roli nanorurek węglowych, jaką odgrywają one w membranach.

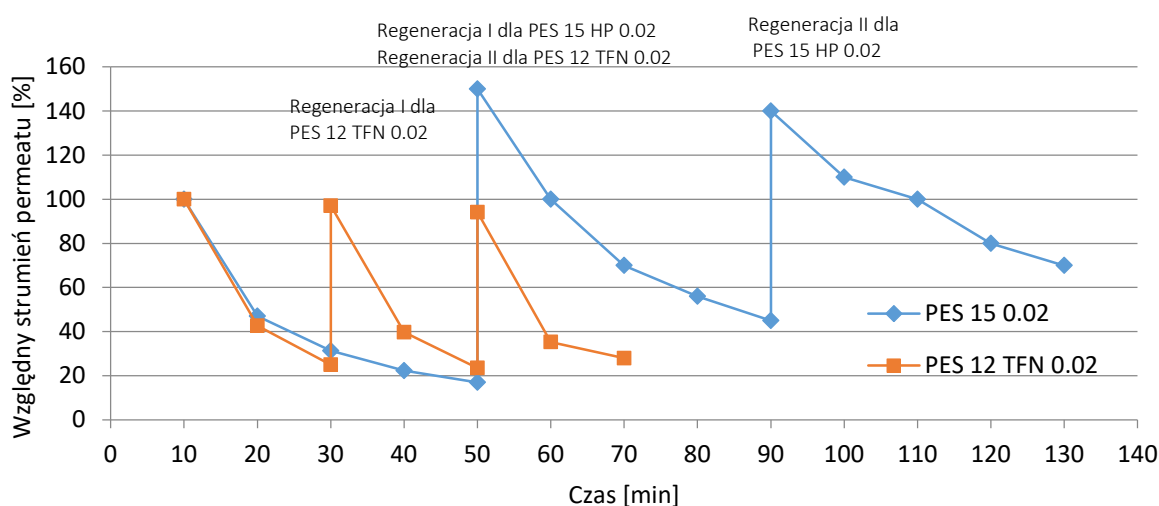


Rysunek 37. Opór generowany przez warstwy zanieczyszczeń będących wynikiem przebiegającego zjawiska foulingu: odwracalnego (R_{rev}) i nieodwracalnego (R_{irr}) dla membran PES 15 (A), PES 15 0.02 (B), PES 15 0.05 (C), PES 15 0.1 (D), PES 12 TFN 0.02 (E).

15. Regeneracja membran modyfikowanych nanomateriałami węglowymi

15.1. Wpływ regeneracji fizycznej na zmianę właściwości transportowo-separacyjnych membran modyfikowanych nanomateriałami węglowymi

Regeneracji fizycznej w polu ultradźwiękowym poddano dwie membrany pracujące w układzie cross-flow z nadawą DW. Były to membrany o najbardziej korzystnych właściwościach, tj. integralnie asymetryczna PES 15 HP 0.02 i kompozytowa typu cienki film PES 12 TFN 0.02. Pierwszy dwusekundowy cykl regeneracji membrany integralnie asymetrycznej po 30 minutach spowodował, że charakteryzowała się ona wielkością strumienia permeatu o 50% większą w stosunku do strumienia początkowego, co zostało zilustrowane na Rys. 38.

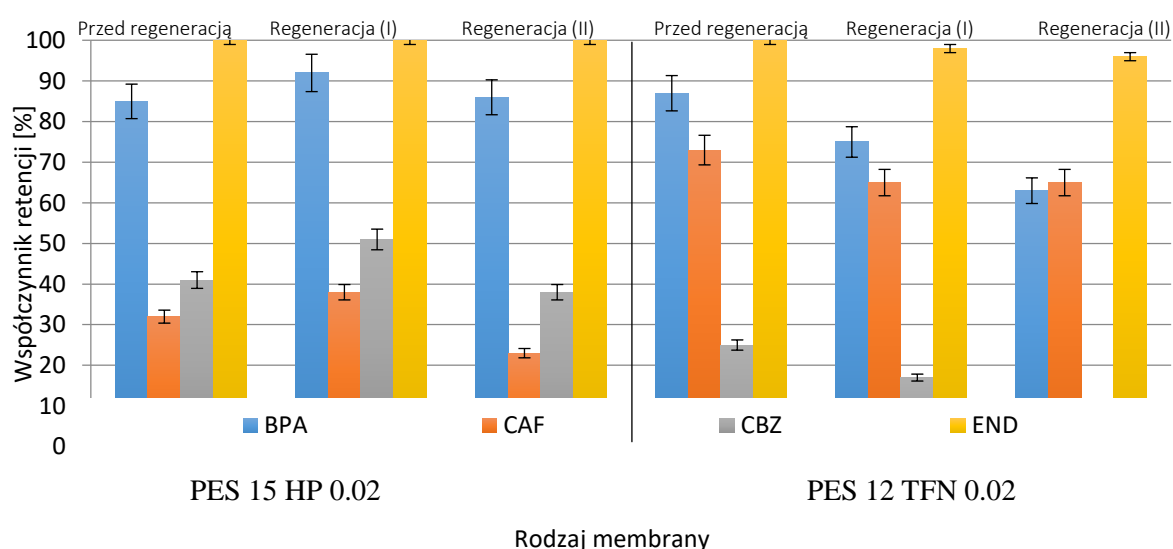


Rysunek 38. Zmiana względnego strumienia permeatu membran w zależności od czasu trwania filtracji ciśnieniowej w procesie regeneracji w polu ultradźwiękowym (układ cross-flow, $\Delta P = 0,5$ MPa, nadawa DW).

Kolejny etap regeneracji przeprowadzony po 90 minutach skutkowało ponownym uzyskaniem wyższego o 40% względnego strumienia permeatu w stosunku do wartości początkowej. Taki efekt mógł być wywołany drganiami nanorurek w strukturze membrany podczas nadźwiękawiania, co powoduje otwarcie ich wnętrza, a tym samym powstanie mikrokanalów umożliwiających szybszy transport masy. Wpływ ultradźwięków na zmiany właściwości nanorurek węglowych został potwierdzony przez Wanga i in. [227], jak również przez Dai i in. [228].

Regeneracja ultradźwiękami membrany PES 12 TFN 0.02, w przeciwieństwie do omówionej powyżej membrany integralnie asymetrycznej, nie spowodowała wzrostu wielkości względnego strumienia permeatu. W każdym z kolejnych cykli regeneracji strumień permeatu obniżał się o około 3%. Ze względu na większy objętościowy strumień permeatu regeneracja tej membrany prowadzona była co 20 minut.

Dalsze badania wykazały, że regeneracja membran miała wpływ nie tylko na ich właściwości transportowe, ale również na ich charakterystykę separacyjną. Nadźwiękowanie wywołało otwarcie końców nanorurek węglowych i zwiększenie ich powierzchni właściwej, co wpłynęło na zmianę stopnia adsorpcji i stopnia retencji mikrozanieczyszczeń podczas ultrafiltracji. W przypadku membrany PES 15 HP 0.02 po pierwszym cyklu regeneracji, współczynnik retencji mikrozanieczyszczeń wzrósł o około 10% dla kofeiny, karbamazepiny oraz dla bisfenolu A (Rys. 39). Kolejna regeneracja skutkowała obniżeniem retencji dla BPA do poziomu około 86%, natomiast CBZ oraz CAF zostały usunięte w stopniu o 10% mniejszym względem retencji uzyskanej dla tej membrany przed regeneracją.



Rysunek 39. Stopień retencji mikrozanieczyszczeń przed regeneracją ultradźwiękami oraz po pierwszym (I) i drugim (II) etapie regeneracji (układ cross-flow, $\Delta P=0,5$ MPa, nadawa DW).

W wyniku pierwszej regeneracji membrany kompozytowej typu cienki film zaobserwowano obniżenie poziomu retencji mikrozanieczyszczeń o 4% dla endosulfanu, o 8% dla CAF, o 14% dla CBZ i o 24% dla bisfenolu A. W kolejnych cyklach osiągnięto coraz niższe wartości współczynników retencji badanych związków. Po trzykrotnej regeneracji kształtowały się one następująco: dla endosulfanu – 96%, dla BPA – 63%, dla karbamazepiny – 65%, dla kofeiny – 0%. Ponieważ w przypadku membrany PES 12 TFN 0.02 nanorurki nie były wprowadzone do struktury membrany, a jedynie do jej warstwy aktywnej, w wyniku procesu regeneracji mogły ulec częściowemu usunięciu z jej powierzchni [229].

15.2. Wpływ regeneracji chemicznej na zmianę właściwości transportowo-separacyjnych membran modyfikowanych nanomateriałami węglowymi

W porównaniu do regeneracji fizycznej, regeneracja chemiczna badanych membran okazała się mniej skuteczna zarówno pod kątem wydajności hydraulicznej, jak i stopnia retencji mikrozanieczyszczeń. Membrany integralnie asymetryczne (PES 15 HP 0.02) były regenerowane za pomocą roztworów nadtlenu wodoru, kwasu azotowego oraz mieszaniny ozonu i wody, w wyniku czego osiągnięte zostały odpowiednio wartości 100%, 103,17% oraz 88,37% względnego strumienia permeatu charakterystycznego co zostało zaprezentowane w Tab. 19.

Tabela 19. Względne strumienie permeatu dla membran po procesach regeneracji chemicznej.

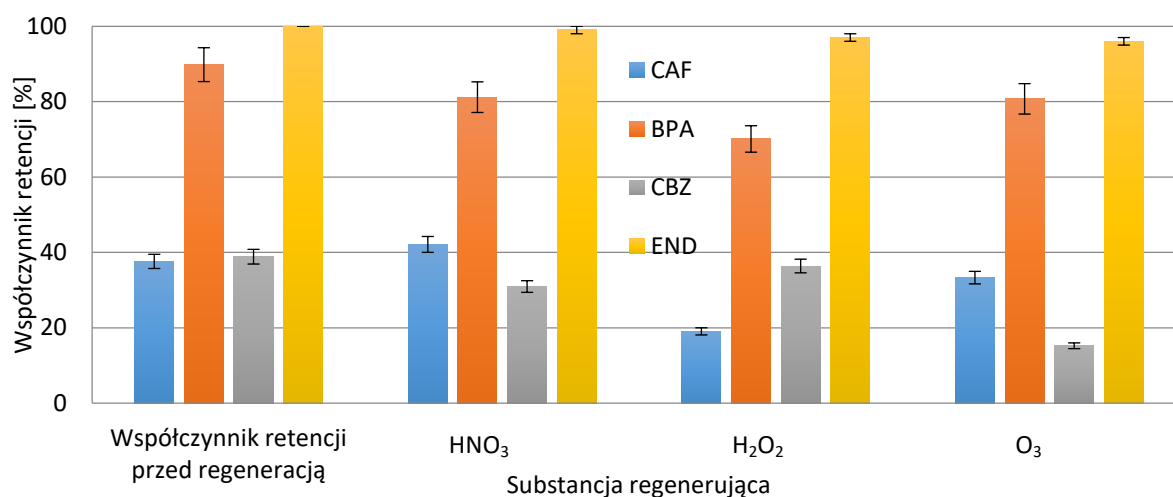
Względny strumień permeatu [%]	Roztwór H ₂ O ₂	Roztwór HNO ₃	Mieszanina O ₃ i wody dejonizowanej
PES 15 HP 0.02			
po I cyklu regeneracji (120 min)	100,00	103,17	88,37
po II cyklu regeneracji (240 min)	88,24	87,30	79,07
PES 12 TFN 0.02			
po I cyklu regeneracji (120 min)	76,92	100,00	80,95
po II cyklu regeneracji (240 min)	65,38	73,91	71,43

Otrzymane wyniki wskazują na to, że za pomocą roztworów H₂O₂ i HNO₃ możliwe było przywrócenie, a nawet nieznaczne zwiększenie początkowego strumienia permeatu po pierwszym cyklu regeneracji. Najmniej skuteczna okazała się regeneracja za pomocą mieszaniny ozonu i wody dejonizowanej. Po zakończeniu procesu ultrafiltracji nadawy DW prowadzonego w układzie cross-flow, strumień permeatu dla dwóch pierwszych metod obniżył się do około 88% początkowego strumienia wody dejonizowanej, natomiast przy wykorzystaniu ozonu strumień permeatu zmalał do 79,07% strumienia.

Z kolei membrana kompozytowa typu cienki film PES 12 TFN 0.02 po przeprowadzeniu procesu regeneracji za pomocą roztworu nadtlenu wodoru oraz mieszaniny ozonu i wody dejonizowanej wykazywała zdecydowanie niższy względny strumień permeatu. Było to odpowiednio 76,92% oraz 80,95% początkowej wartości strumienia, natomiast zastosowanie roztworu wodnego kwasu HNO₃ skutkowało przywróceniem wartości początkowego. Po zakończonym procesie ultrafiltracji nadawy DW względnego strumienia permeatu dla tej membrany obniżył się do 65,38% przy regeneracji za pomocą roztworu

nadtlenku wodoru oraz do 73,91% dla roztworu kwasu azotowego w stosunku do początkowego strumienia wody dejonizowanej. W porównaniu do membrany integralnie asymetrycznej, regeneracja membrany kompozytowej pod względem zmiany objętościowego strumienia permeatu okazała się być mniej skuteczna i mniej trwała. Dla obu rodzajów membran zastosowanie roztworu wodnego HNO_3 spowodowało odzyskanie w największym stopniu początkowych właściwości transportowych.

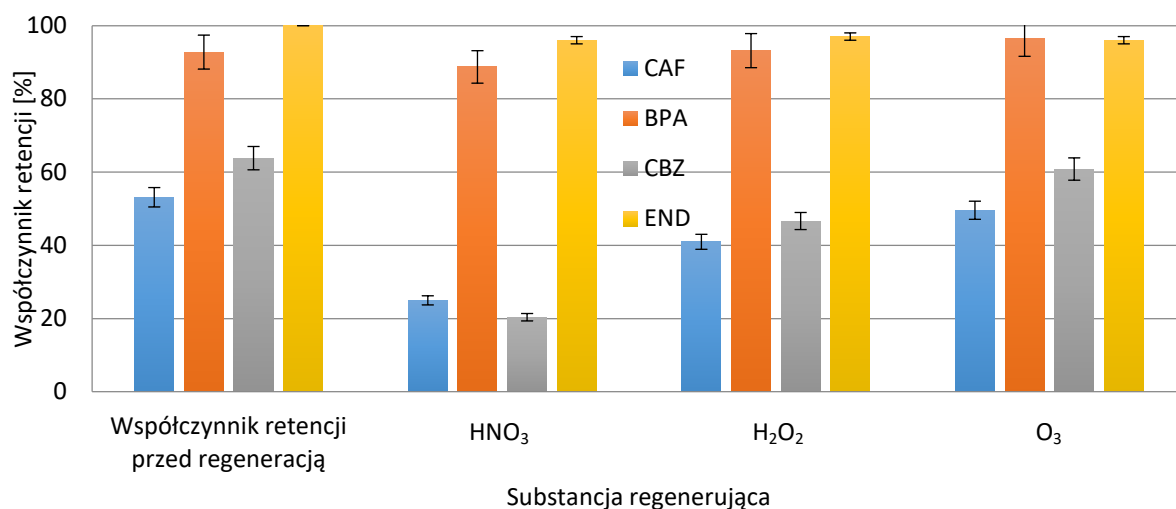
Kolejne eksperymenty wykazały również, że regeneracja chemiczna była mniej skuteczna w porównaniu z regeneracją fizyczną, jeżeli chodzi o właściwości separacyjne membran. W przypadku regeneracji membran PES 15 HP 0.02 roztworem nadtlenku wodoru i mieszaniną ozonu zmniejszyła się wielkość współczynników retencji wszystkich mikrozanieczyszczeń (Rys. 40).



Rysunek 40. Stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń za pomocą membrany PES 15 HP 0.02 przed i po jej regeneracji metodami chemicznymi (układ cross-flow, $\Delta P=0,5$ MPa, nadawa DW).

Wpływ sposobu regeneracji chemicznej na zmianę stopnia retencji mikrozanieczyszczeń dla membrany kompozytowej typu cienki film PES 12 TFN 0.02 przedstawiono na Rys. 41. Bardzo skutecznym roztworem regeneracyjnym okazała się mieszanina ozonu i wody dejonizowanej. W przypadku zastosowania ozonu stopnie retencji badanych mikrozanieczyszczeń charakteryzowały się takim samym poziomem, jak dla membran niepracujących (nowych). Zastosowanie nadtlenku wodoru spowodowało obniżenie poziomu retencji kofeiny i karbamazepiny, odpowiednio z 53% i 63,7% (membrana niepracująca) do 40% i 46% (membrana zregenerowana), podczas gdy stopnie retencji BPA i END nie uległy zmianie po procesie regeneracji. Regeneracja roztworem HNO_3 nie przyniosła zadowalających rezultatów, gdyż stopnie retencji wszystkich badanych substancji

były niższe w porównaniu z membraną niepracującą, tj. 28% niższą dla CAF, o 43% dla CBZ i o 4% dla BPA i END.



Rysunek 41. Stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń na membranie PES 12 TFN 0.02 przed i po jej regeneracji metodami chemicznymi (układ cross-flow, $\Delta P=0,5$ MPa, nadawa DW).

Różnice w efektywności procesów regeneracji pomiędzy membranami integralnie asymetrycznymi a kompozytowymi, wynikały prawdopodobnie z innego rodzaju polimeru na powierzchni membran. Utleniacze reagujące z substancjami znajdującymi się na powierzchni membran doprowadziły do ich utlenienia, a także prawdopodobnie zmieniły w pewnym stopniu właściwości nanorurek. W przypadku nadtlenku wodoru Czech i in. [230] wykazali, że zastosowanie substancji utleniających może powodować skracanie nanorurek, otwieranie ich końców, zmniejszenie ładunku powierzchniowego oraz zwiększenie stabilności nanorurek, co w końcowej fazie prowadzi do obniżenia stopnia adsorpcji [231]. Obniżenie natomiast współczynnika retencji dla CAF i CBZ było efektem generowania na powierzchni membrany nowych grup funkcyjnych odpowiedzialnych za odpychanie mikrozanieczyszczeń o niskim $\log K_{ow}$. Tym samym, zjawisko to wywoływało zwiększenie wielkości powierzchni właściwej odpowiedzialnej za adsorpcję związków.

Reakcje regeneracji zachodzące na powierzchni membrany kompozytowej typu cienki film przebiegały również w inny sposób niż w przypadku membrany integralnie asymetrycznej, ze względu na inny rodzaj polimeru warstwy naskórkowej (poliamid). Ponadto wpływ na rezultat regeneracji miała także obecność nanorurek wyłącznie w warstwie naskórkowej membrany, a nie w ich strukturze. Dzięki temu roztwory regenerujące miały możliwość penetracji całej powierzchni nanorurek i zmiany jej właściwości. Należy też zwrócić uwagę na wnioski z badań Tońskiego i in. [232]. Sugerują

oni, że regeneracja nanorurek węglowych za pomocą kwasu azotowego powoduje obniżenie ich zdolności adsorpcyjnej nawet do około 40% w stosunku do nanorurek nieregenerowanych, ze względu na powstawanie nowych grup funkcyjnych na powierzchni nanomateriałów węglowych. Tym samym, zastosowanie pozostałych substancji regenerujących spowodowało uzyskanie wartości współczynników retencji bardziej zbliżonych do membrany niepracującej (nowej). Mieszanina wody dejonizowanej i ozonu w najmniejszym stopniu obniżyła poziom retencji mikrozanieczyszczeń spośród wszystkich roztworów regenerujących, a w przypadku bisfenolu A wpłynął na wzrost współczynnika retencji o około 4%.

15.3. Wpływ regeneracji chemicznej i fizycznej na właściwości powierzchniowe membran polimerowych modyfikowanych nanomateriałami węglowymi

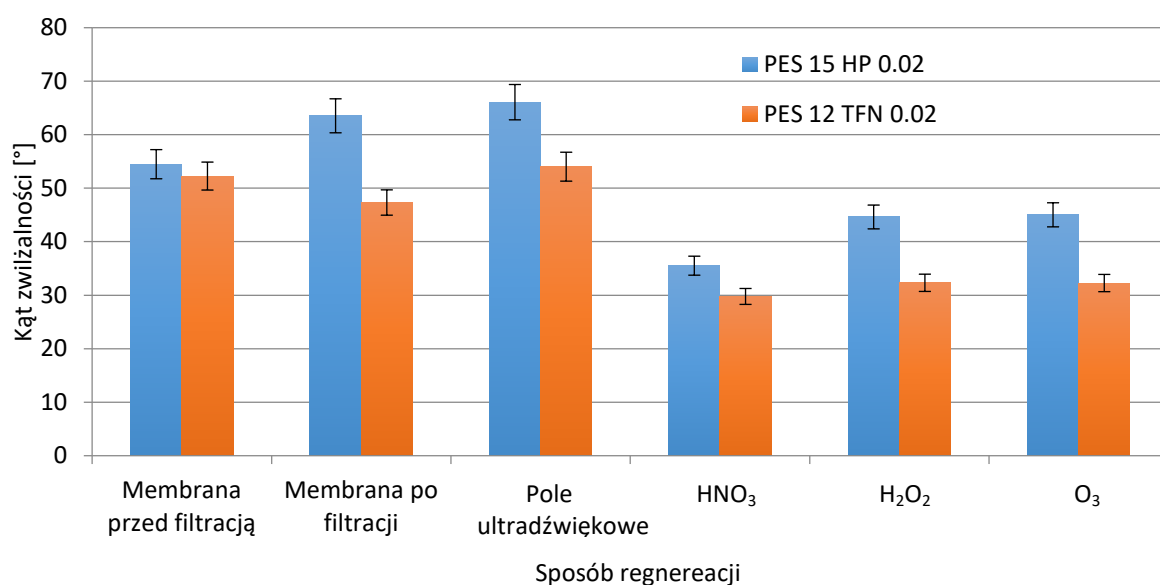
Badania dotyczące wpływu sposobu regeneracji membran na ich właściwości powierzchniowe i strukturę zostały także przeprowadzone z zastosowaniem tych samych membran: integralnie asymetrycznej PES 15 HP 0.02 i kompozytowej typu cienki film PES 12 TFN 0.02.

- Kąt zwilżalności membran poddanych regeneracji

W pierwszej kolejności wyznaczono zmianę wartości kątów zwilżalności powierzchni membran, będących wyznacznikiem ich stopnia hydrofilowości/hydrofobowości. Na Rys. 42 porównawczo przedstawiono kąty zwilżalności membran przed i po procesie przeprowadzonej filtracji nadawy DW oraz po ich regeneracji. Po procesie ultrafiltracji membrana integralnie asymetryczna, ze względu na silną adsorpcję kwasów humusowych, wykazywała wyższą hydrofobowość w porównaniu z membraną niepracującą (wzrost kąta zwilżalności z $53,5^\circ$ do 64°). Odwrotną zależność zaobserwowano dla membrany kompozytowej, w przypadku której po ultrafiltracji obniżony został kąt zwilżalności z około 54° do 47° . Różnica ta wynikała prawdopodobnie z obecności różnych polimerów stanowiących warstwę separacyjną membran (polieterosulfon w suporcie oraz poliamid w warstwie naskórkowej) i ich interakcji z kwasami humusowymi.

Cechą charakterystyczną dla obu rodzajów membran poddawanych regeneracji chemicznej był wzrost stopnia ich hydrofilowości (Rys. 42), a w następstwie tego wzrost objętościowego strumienia wody dejonizowanej. Membrany niepracujące charakteryzowały się kątem zwilżalności w zakresie od 52° do 55° , natomiast po regeneracji chemicznej wartości tego kąta kształtowały się w zakresie od około 30° do 45° w zależności od sposobu

regeneracji. Proces ten mógł spowodować usunięcie kwasów humusowych z powierzchni membrany, ale także jednocześnie zmianę w ich morfologii, będącą wynikiem reakcji chemicznych zachodzących na ich powierzchni pomiędzy polimerem, a substancją regenerującą. Kwasy mogły reagować z polieterosulfonem tworząc nowe tlenowe grupy funkcyjne [228], podczas gdy w wyniku oddziaływania na membrany ozonem oraz nadtlenkiem wodoru zachodziło utlenianie powierzchni nanorurek [227]. Powstające grupy funkcyjne, takie jak tlenowa, hydroksylowa czy karboksylowa przyczyniły się do zwiększenia hydrofilowości powierzchni membrany [233].

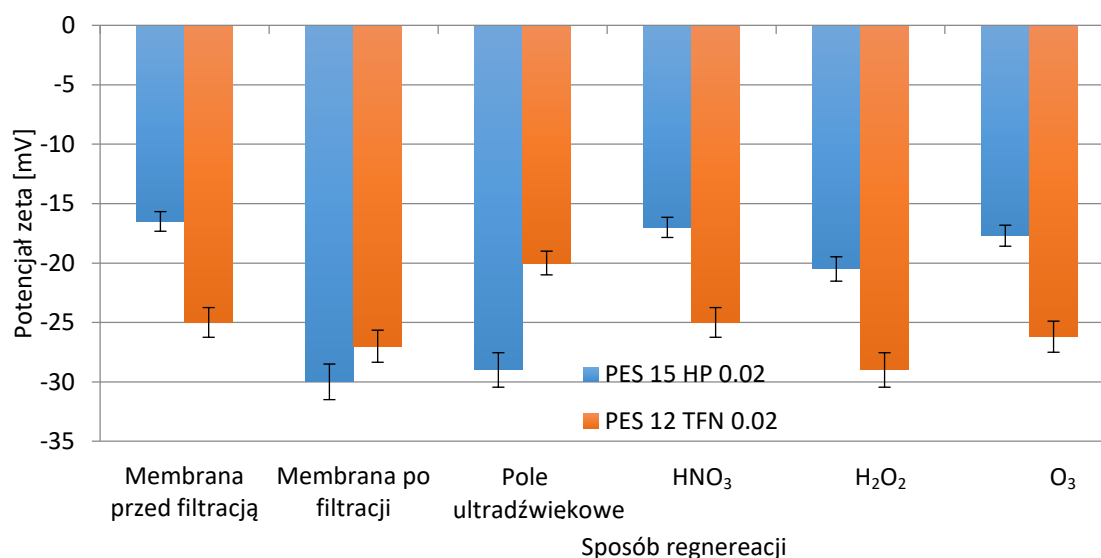


Rysunek 42. Kąt zwilżalności membran przed i po filtracji nadawy oraz po regeneracji chemicznej i fizycznej (układ cross-flow, $\Delta P=0,5$ MPa, nadawa DW).

Odwrotną zależność zauważono w przypadku membran regenerowanych w polu ultradźwiękowym, ponieważ wówczas zaobserwowano wzrost hydrofobowości o około 12° dla PES 15 HP 0.02 i około 2° dla PES 12 TFN 0.02 (Rys. 42) w stosunku do membran niepracujących. Wiadomo jednak, że w trakcie regeneracji fizycznej membran nie zachodziły reakcje chemiczne pomiędzy polimerem, a roztworem regenerującym. W tym przypadku z powierzchni membrany usuwane były częściowo kwasy humusowe, które w głównej mierze odpowiadały za wielkość kąta zwilżalności. Ponadto wykazano, że na wzrost kąta zwilżalności mają również wpływ zmiany chropowatości membrany. Pole ultradźwiękowe w sposób mechaniczny oddziałuje na membranę i zmienia jej powierzchnię oraz strukturę. Wpływ ten został potwierdzony przez Najjara i in. [234], natomiast według Wang i in. [235] sonifikacja nanorurek węglowych wywołuje też utlenianie ich powierzchni przez tlen rozpuszczony w wodzie.

- Potencjał zeta membran poddanych regeneracji

O tym jak i czy zmienia się powierzchnia membran po procesie ich regeneracji może również świadczyć zmiana ich potencjału zeta. I tak wyznaczone wartości potencjałów zeta omawianych membran przy pH 7 przed filtracją i po filtracji, ale przed regeneracją, pozwoliły określić wpływ zanieczyszczeń zawartych w roztworze nadawy DW na zmianę ładunku powierzchniowego membran. Wykonane pomiary wykazały, że w przypadku zarówno membrany PES 15 HP 0.02, jak i PES 12 TFN zaobserwowano obniżenie się ich potencjału zeta odpowiednio od wartości -16,6 mV do -30 mV oraz z -25 mV do -27 mV (Rys. 43). Po procesie regeneracji wartości te wzrosły. Przywrócenie potencjału zeta do wartości równej potencjałowi membrany niepracującej będzie oznaczało skuteczną regenerację powierzchni membran.



Rysunek 43. Potencjał zeta [mV] powierzchni membran przed i po filtracji nadawy oraz po ich regeneracji chemicznej i fizycznej (układ cross-flow, $\Delta P=0,5$ MPa, nadawa DW).

W przypadku membrany integralnie asymetrycznej największy wzrost potencjału zeta zaobserwowano podczas regeneracji roztworami chemicznymi, otrzymując wartości zmieniające się w granicach od -17 do -20,5 mV. Najwyższą wartość potencjału zeta otrzymano przy myciu membrany roztworem HNO₃. Uzyskana wówczas wartość -17 mV była najbardziej zbliżoną do potencjału zeta membrany niepracującej, tj. -16,5 mV. Natomiast zastosowanie regeneracji fizycznej z wykorzystaniem płuczki ultradźwiękowej pozwoliło na osiągnięcie potencjału zeta powierzchni membrany na poziomie -29 mV, czyli porównywalnym dla membrany po filtracji i przed regeneracją.

Dla membrany kompozytowej typu cienki film uzyskano wartości potencjału zeta podczas płukania membrany pracującej za pomocą roztworów HNO_3 i O_3 , tj. odpowiednio -25 mV i -26,2 mV. Były to wartości najbardziej zbliżone do wartości potencjału membrany niepracującej (-25 mV). Regeneracja za pomocą roztworu H_2O_2 nie wywołała znaczących zmian.

Podsumowując wyniki uzyskanych powyżej badań można stwierdzić, że najbardziej korzystną regeneracją chemiczną dla membrany integralnie asymetrycznej okazała się być regeneracja za pomocą roztworu wodnego kwasu azotowego, natomiast dla membrany kompozytowej typu cienki film najskuteczniejszą była regeneracja za pomocą mieszaniny wody dejonizowanej i ozonu. Większość źródeł literaturowych dotyczy regeneracji modyfikowanych membran integralnie asymetrycznych [236, 237]. Natomiast zagadnienie dotyczące membran kompozytowych jest pomijane. Jedynie według López-Muñoz i in. [238] wskazane jest by membrany kompozytowe pracowały przy pH kwaśnym lub obojętnym, gdyż przy pH zasadowym następuje zwężanie porów, a tym samym kurczenie się materiału membrany. Wówczas różnice strukturalne pomiędzy warstwą naskórkową a warstwą suportu mogły powodować oddzielanie się warstwy powierzchniowej membrany.

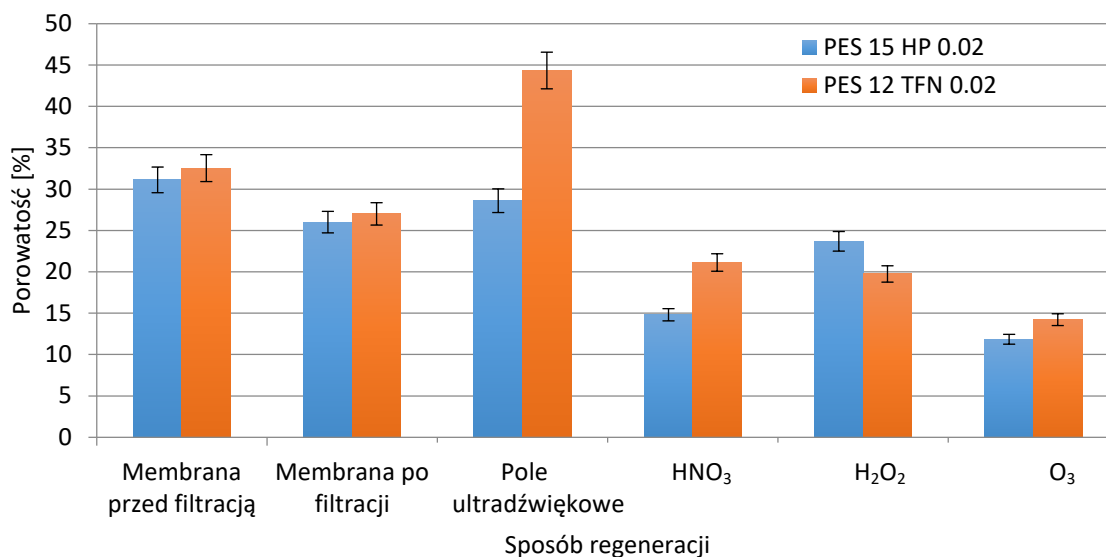
15.4. Wpływ regeneracji chemicznej i fizycznej na strukturę membran polimerowych modyfikowanych nanomateriałami węglowymi

Membrany dla których określono właściwości powierzchniowe, zostały również poddane badaniom pod kątem właściwości strukturalnych. Dodatkowo takim samym badaniom zostały poddane membrany regenerowane w polu ultradźwiękowym.

- Porowatość membran poddanych regeneracji

Jak już wspomniano wcześniej, oprócz opisanych właściwości powierzchniowych membran, na efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń ma również duży wpływ ich struktura [239]. Wykazano, że porowatość obu badanych membran wyznaczona po przeprowadzeniu procesów filtracji nadawy DW była niższa od porowatości membran niepracujących o około 5% (Rys. 44). W przypadku tych, których nie poddawano procesowi regeneracji, po ultrafiltracji nadawy DW obniżenie porowatości było wynikiem blokowania porów przez kwasy humusowe powodujące zmniejszające w nich wolnej przestrzeni. Porowatość membran kompozytowych typu cienki film po regeneracji ultradźwiękami była wyższa, natomiast niższa w przypadku pozostałych sposobów regeneracji chemicznej. Można to wytłumaczyć dużym prawdopodobieństwem wystąpienia mikrouszkodzeń w cienkim

filmie membrany. To również oznaczałoby, że warstwa suportu mogła zostać częściowo odsłonięta.



Rysunek 44. Porowatość membran przed i po filtracji nadawy oraz po regeneracji chemicznej i fizycznej (układ cross-flow, $\Delta P=0,5$ MPa, nadawa DW)

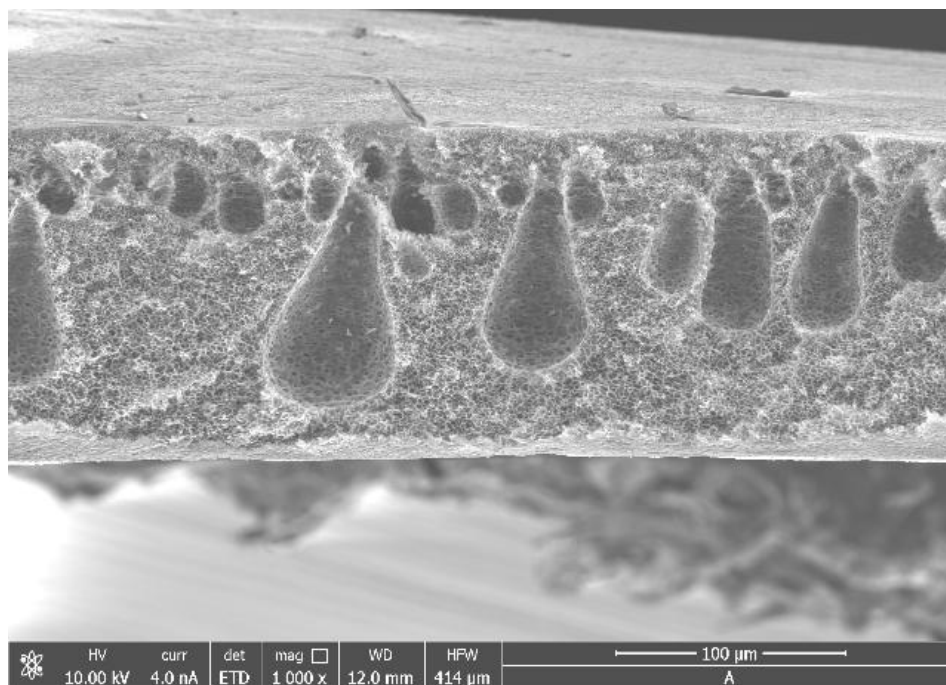
Podczas regeneracji chemicznej, wszystkie zastosowane roztwory myjące spowodowały obniżenie porowatości obu rodzajów membran. W przypadku regeneracji za pomocą roztworu kwasu azotowego zmalała ona do wartości 14,8% i 21,1% odpowiednio dla membran PES 15 HP 0.02 i PES 12 TFN 0.02, co sugeruje, iż metody chemiczne nie są całkowicie korzystne w myciu tych membran.

- Struktura membran poddanych regeneracji polem ultradźwiękowym

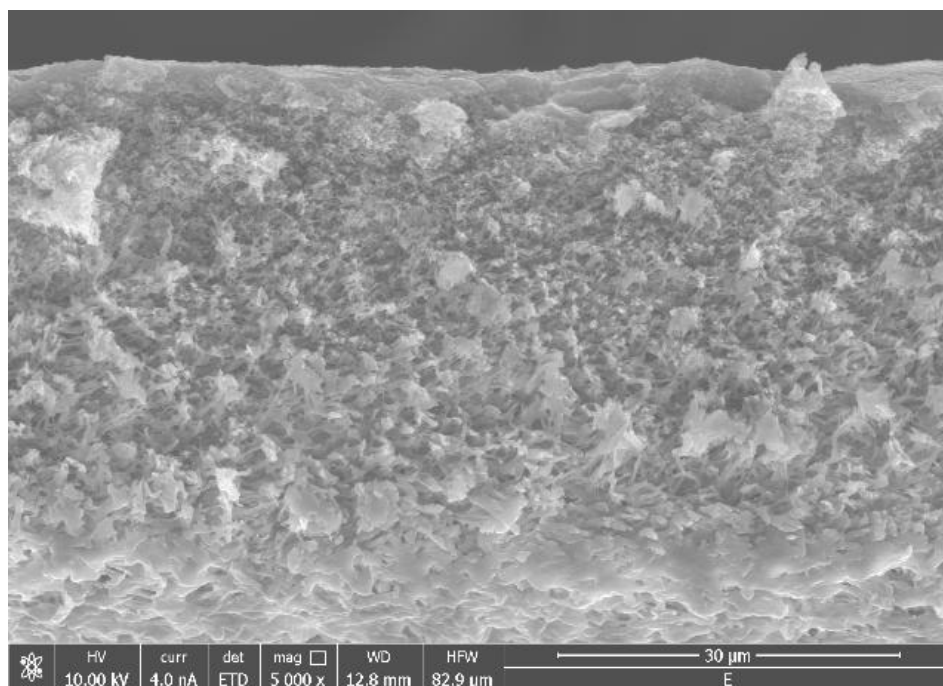
Dla membran modyfikowanych integralnie asymetrycznych i kompozytowych, regenerowanych polem ultradźwiękowym, wykonano zdjęcia SEM ich powierzchni. Oba rodzaje membran były poddane wstępnej filtracji nadawy DW (woda wodociągowa z kwasami humusowymi i mikrozanieczyszczeniami). Jak widać na Zdj. 10 oddziaływanie pola ultradźwiękowego zarówno na membranę PES 15 HP 0.02, jak i PES 12 TFN 0.02 wywołało nieuniknione mikrouszkodzenia w ich strukturze. W przypadku pierwszej z membran widoczne na Zdj. 10 są deformacje związane z powiększaniem się makroporów. Przyjmowały one wówczas kształt wydłużonej kropli i rozszerzały się na większą część przekroju membrany. Struktura tej membrany przybrała strukturę palczastą.

W przypadku membrany kompozytowej nie zaobserwowano tak znaczących zmian w strukturze, jak i na powierzchni membrany. Na Zdj. 11 zaprezentowano przekrój membrany PES 12 TFN 0.02, gdzie ze względu na brak makroporów nie stwierdzono zmian

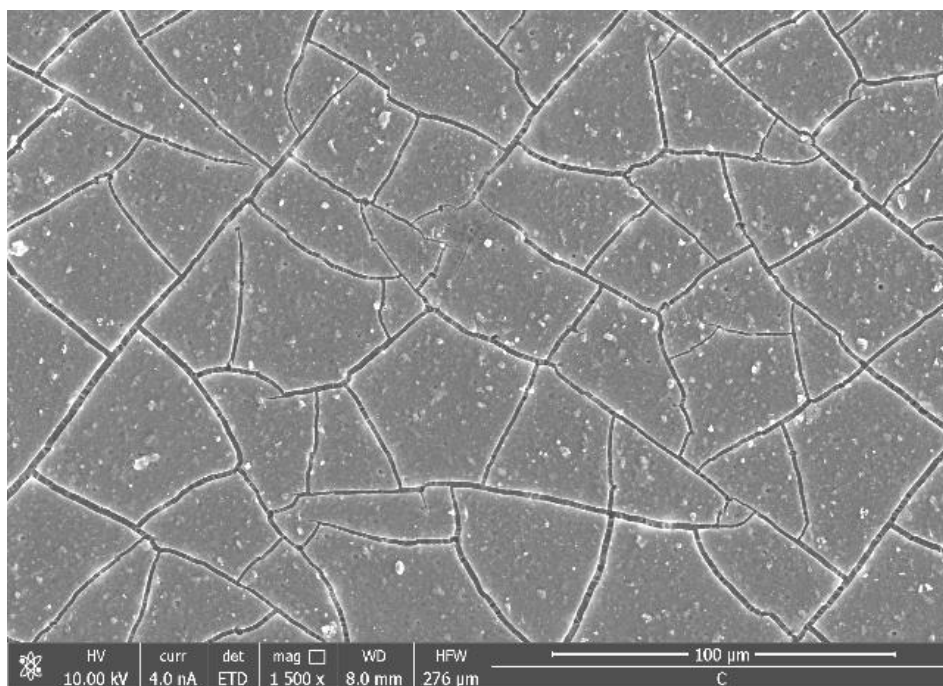
zaobserwowanych w membranie integralnie asymetrycznej. Jednocześnie następowały one na jej powierzchni (Zdj. 13), która uległa pęknięciom. Uszkodzenia membrany PES 15 HP 0.02 widoczne na Zdj. 10 i 12 spowodowały zwiększenie strumienia permeatu membrany, a także udostępniły większą powierzchnię nanorurek zdolnych do separacji mikrozanieczyszczeń.



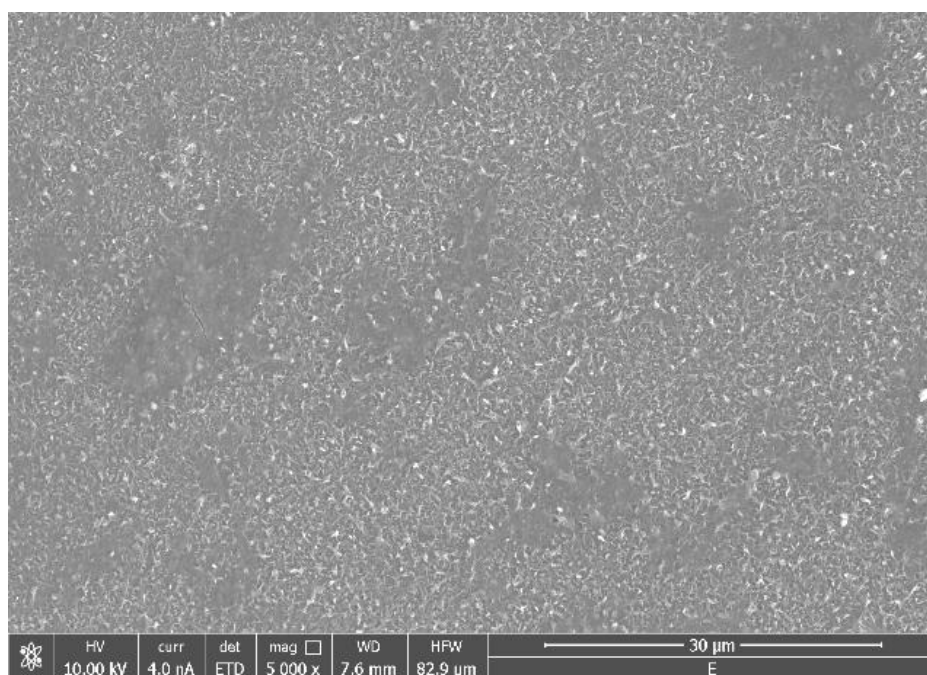
Zdjęcie 10. Przekrój poprzeczny membrany integralnie asymetrycznej PES 15 HP 0.02 po regeneracji za pomocą pola ultradźwiękowego (badania własne).



Zdjęcie 11. Przekrój poprzeczny membrany kompozytowej typu cienki film PES 12 TFN 0.02 po regeneracji za pomocą pola ultradźwiękowego (badania własne).



Zdjęcie 12. Zdjęcie powierzchni membrany integralnie asymetrycznej PES 15 HP 0.02 po regeneracji za pomocą pola ultradźwiękowego (badania własne).



Zdjęcie 13. Zdjęcie powierzchni membrany kompozytowej typu cienki film PES 12 TFN 0.02 po regeneracji za pomocą pola ultradźwiękowego (badania własne).

Natomiast na Zdj. 13 zauważalne są nieznaczne pęknięcia w warstwie naskórkowej membrany kompozytowej typu cienki film, które jednak nie mają większego wpływu na wzrost strumienia permeatu. Tym samym nie przekładają się znacząco na wzrost stopnia usunięcia mikrozanieczyszczeń, jak w przypadku membrany PES 15 HP 0.02. Natomiast ze

względu na brak nanorurek węglowych w suporcie i jego niewielką grubość ich regeneracja powoduje obniżenie współczynnika retencji.

Podsumowując powyższe można stwierdzić, że właściwości powierzchniowe badanych membran zmieniają się pod wpływem różnych czynników. W zależności od rodzaju membrany i charakteru zanieczyszczeń występujących na jej powierzchni zawsze w sposób doświadczalny należy dobrać odpowiedni sposób ich regeneracji. W przeprowadzonych badaniach wykazano, że najkorzystniejszym sposobem regeneracji modyfikowanych membran integralnie asymetrycznych było ich mycie chemiczne, natomiast membrana integralnie asymetryczna powinna być regenerowana w polu ultradźwiękowym. Oba zastosowane procesy regeneracji okazały się skuteczne.

16. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków końcowych:

1. Polieterosulfonowe membrany ultrafiltracyjne w wyniku modyfikacji nanomateriałami węglowymi w formie nanorurek SWCNT-COOH i HPLSA-SWCNT zdolne są do zatrzymywania wybranych mikrozanieczyszczeń (bisfenol A – ksenoestrogen, kofeina, karbamazepina – farmaceutyki, α -endosulfan - pestycyd) w stopniu przypisywanym membranom nanofiltracyjnym, nie tracąc przy tym właściwości transportowych typowych dla membran ultrafiltracyjnych.
2. Modyfikacja nanomateriałami węglowymi ultrafiltracyjnych membran integralnie asymetrycznych i kompozytowych typu cienki film umożliwiła poprawę ich właściwości transportowych i rozdzielczych. Nastąpiło to wskutek zmiany charakteru struktury membran oraz ich właściwości powierzchniowych, obejmujących właściwości hydrofilowo/hydrofobowe (kąąt zwilżalności) i ładunek elektryczny (potencjał zeta).
3. Najkorzystniejszą membraną integralnie asymetryczną w usuwaniu przedmiotowych mikrozanieczyszczeń okazała się membrana PES 15 HP 0.02 modyfikowana nanorurkami o zwiększonej powierzchni właściwej. Współczynniki retencji badanych substancji usuwanych z roztworów preparowanych na wodzie wodociągowej z dodatkiem kwasów humusowych (nadawa DW) wynosiły: dla kofeiny 31,8%, dla bisfenolu A 85,2%, dla karbamazepiny 51,3%, zaś dla α -endosulfonu 100%. Objętościowy strumień permeatu kształtował się na poziomie 47,16 dm³/m²·h ($\Delta P = 0,5$ MPa).

Z kolei dla najkorzystniejszej membrany kompozytowej typu cienki film PES 12 TFN 0.02 modyfikowana nanorurkami o zwiększonej powierzchni właściwej, współczynniki retencji badanych mikrozanieczyszczeń uzyskane w tych samych warunkach prowadzenia procesu, przy objętościowym strumieniu permeatu 38,28 dm³/m²·h ($\Delta P = 0,5$ MPa) wynosiły: dla kofeiny 73,4%, dla bisfenolu A 87,4%, dla karbamazepiny 24,7%, dla α -endosulfonu 100%.

4. Modyfikacja za pomocą nanorurek węglowych obu rodzajów preparowanych membran polieterosulfonowych umożliwiła zdecydowaną poprawę ich odporności na intensywność zjawiska foulingu. Opory nieodwracalne warstwy foulingowej dla membran modyfikowanych w porównaniu z membranami bez nanomateriałów były

- o rząd wielkości niższe i wynosiły $2,06 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ dla membrany PES 15 0.1 oraz $5,49 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ dla membrany PES 12 TFN 0.02.
5. Rodzaj wytwarzanej membrany miał wpływ na skuteczność metody stosowanej regeneracji. W przypadku membrany PES 15 HP 0.02 najkorzystniejszy efekt osiągnięto prowadząc regenerację fizyczną za pomocą pola ultradźwiękowego. Tak zregenerowana membrana charakteryzowała się wyższym o 50% od początkowego objętościowym strumieniem permeatu, natomiast współczynniki retencji wzrosły dla poszczególnych mikrozanieczyszczeń następująco: dla kofeiny o 6%, dla bisfenolu A o 7%, dla karbamazepiny o 6%, zaś dla α -endosulfonu nie zmienił się i wyniósł 100%. Natomiast w przypadku membrany PES 12 TFN 0.02 największy efekt osiągnięto stosując regenerację chemiczną mieszaniną ozonu i wody dejonizowanej. W wyniku tego procesu odzyskała ona w 81% początkowy objętościowy strumień permeatu, podczas gdy współczynniki retencji dla poszczególnych mikrozanieczyszczeń zmieniły się następująco: dla kofeiny, karbamazepiny i α - endosulfonu obniżyły swoje wartości odpowiednio o 3,5%, 3% i 4% podczas gdy dla bisfenolu A zwiększył się o 4,4%.
 6. Nowatorski charakter przeprowadzonych badań dotyczy preparowania modyfikowanych membran kompozytowych typu cienki film z wykorzystaniem suportów o wysokiej przepuszczalności. Jak wynika z danych literaturowych, dotychczas polimerową warstwę aktywną, decydującą o właściwościach transportowo-separacyjnych syntetyzowano wyłącznie na polimerowych suportach nanofiltracyjnych i osmotycznych.
 7. Zapewnienie przez wytworzone membrany odpowiednio wysokich wartości współczynników retencji mikrozanieczyszczeń, przy zachowaniu ich wydajności hydraulicznej, charakterystycznej dla membran ultrafiltracyjnych, będzie zapewne skutkowało w przyszłości zdecydowanie niższymi nakładami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi w porównaniu z dotychczas stosowanymi w praktyce procesami wysokociśnieniowej filtracji.

17. Streszczenie

W przedmiotowej pracy doktorskiej podjęto próbę określenia możliwości skutecznego usuwania w procesie ultrafiltracji ze strumieni wodnych wybranych substancji należących do trzech podstawowych grupy mikrozanieczyszczeń organicznych tj. bisfenolu A (ksenoestrogen), kofeiny (farmaceutyk), karbamazepiny (farmaceutyk) i α -endosulfanu (pestycyd). Ultrafiltrację prowadzono z zastosowaniem membran polimerowych modyfikowanych nanomateriałami w formie nanorurek węglowych. Dotychczas usuwaniu mikrozanieczyszczeń towarzyszyła konieczność stosowania procesów wysokociśnieniowych, takich jak nanofiltracja czy odwrócona osmoza. W ramach przeprowadzonych badań opracowano metodę wytwarzania membran zdolnych do usuwania z roztworów wodnych mikrozanieczyszczeń w stopniu przypisywanym membranom nanofiltracyjnym, posiadających jednak właściwości transportowe typowe dla membran ultrafiltracyjnych.

W początkowym etapie badań preparowano dwa rodzaje modyfikowanych membran polimerowych tj. integralnie asymetryczne i kompozytowe typu cienki film. Aby zapewnić ich najkorzystniejsze właściwości transportowe i rozdzielcze, konieczne było dobranie odpowiednich stężeń polimeru oraz lokalizacji i stopnia udziału nanorurek węglowych w roztworze membranotwórczym. Ultrafiltracyjne membrany integralnie asymetryczne otrzymywano metodą inwersji faz, natomiast za pomocą procesu międzyfazowej polimeryzacji *in situ* preparowano membrany kompozytowe typu cienki film. Wytwarzanie tych ostatnich miało nowatorski charakter z uwagi na fakt, że na powierzchni suportów będących polieterosulfonowymi membranami ultrafiltracyjnymi syntetyzowano warstwę aktywną z polimeru, decydującą o ich właściwościach. Należy podkreślić, że w dotychczasowych eksperymentach prowadzonych w kraju i na świecie stosowanymi suportami były wyłącznie polimerowe membrany wysokociśnieniowe (NF i RO).

W dalszej kolejności oba rodzaje membran poddawano modyfikacji nanorurkami węglowymi SWCNT-COOH i HPLSA-SWCNT. Pierwsze z nich, z uwagi na posiadanie karboksylowych grup funkcyjnych, zwiększały charakter hydrofilowy membran, drugie zaś charakteryzowały się zwiększoną powierzchnią właściwą, przez co intensyfikowały ich właściwości sorpcyjne.

Membranami o najbardziej korzystnych właściwościach okazały się być membrana integralnie asymetryczna PES 15 HP 0.02 oraz membrana kompozytowa typu cienki film PES 12 TFN 0.02, obie modyfikowane nanorurkami o zwiększonej powierzchni właściwej (HPLSA-SWCNT). Charakteryzowały się one dużymi objętościowymi strumieniami

permeatów. Dla membrany integralnie asymetrycznej wynosił on $47,16 \text{ dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$, a dla kompozytowej $38,28 \text{ dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$. Współczynniki retencji badanych mikrozanieczyszczeń tych membran kształtowały się w zakresie wartości od 24,7 do 100% i dla większości z nich można je było uszeregować w następującej kolejności: END > BPA > CBZ > CAF.

Wytwarzane membrany polimerowe scharakteryzowano również pod względem właściwości strukturalnych, powierzchniowych (kąąt zwilżalności, potencjał zeta), a także intensywności zjawiska blokowania ich porów wskutek zachodzącego na ich powierzchni zjawiska foulingu. Otrzymane wyniki badań pozwoliły na wyznaczenie wartości oporów membran zarówno dla foulingu odwracalnego, jak i nieodwracalnego. Wykazały one, że modyfikacja membran za pomocą nanorurek węglowych w pożądanym sposób wpłynęła na ich odporność na zjawisko foulingu. Zdecydowania większym oporem charakteryzowały się membrany niemodyfikowane, natomiast niższym membrany z dodatkiem modyfikatora.

W ostatniej części pracy, membrany o najkorzystniejszych właściwościach transportowo-separacyjnych były poddawane testom regeneracji. W przypadku membrany integralnie asymetrycznej najskuteczniejszą jej formą okazała się regeneracja w polu ultradźwiękowym. Dzięki temu możliwe było uzyskanie strumienia permeatu większego o około 50% w stosunku do membrany niepracującej oraz wyższych o około 10% wartości współczynników retencji. Natomiast dla membrany kompozytowej typu cienki film najkorzystniejszym sposobem regeneracji okazało się zastosowanie płukania w mieszaninie ozonu i wody dejonizowanej. Uzyskane właściwości transportowe i rozdzielcze w porównaniu z membraną niepracującą zostały przywrócone w największym stopniu, ponieważ objętościowy strumień permeatu dla tej membrany odzyskany został w 81%, podczas gdy stopnie usunięcia kofeiny i bisfenolu A były wyższe o 4%.

CYTOWANE PRACE

- [1] F. Knops, S. van Hoof, H. Futselaar i L. Broens, „Economic evaluation of a new ultrafiltration membrane for pretreatment of seawater reverse osmosis,” *Desalination*, nr 203, pp. 300-306, 2007.
- [2] M. Arslan, J. A. Ullah, N. Shahid i M. Afzal, „Organic Micropollutants in the Environment: Ecotoxicity Potential and Methods for Remediation,” w *Enhancing Cleanup of Environmental Pollutants*, Cham, Springer, 2017, pp. 65-99.
- [3] M. N. Nguyen, P. B. Trinh, C. J. Burkhardt i A. I. Schäfer, „Incorporation of single-walled carbon nanotubes in ultrafiltration support structure for the removal of steroid hormone micropollutants,” *Separation and Purification Technology*, nr 264, p. 118405, 2021.
- [4] M.-K. Kim i K.-D. Zoh, „Occurrence and removals of micropollutants in water environment,” *Environmental Engineering Research*, tom 21(4), pp. 319-332, 2016.
- [5] L. M. Guzella, S. Novati, N. Casatta, C. Roscioli, L. Valsecchi, A. Binelli, M. Parolini, N. Solca, R. Bettinetti, M. Manca, M. Mazzoni, R. Piscia, P. Volta, A. Marchetto, A. Lami i L. Marziali, „Spatial and temporal trends of target organic and inorganic micropollutants in Lake Maggiore and Lake Lugano (Italian-Swiss water bodies): contamination in sediments and biota,” *Hydrobiologia*, tom 824, pp. 271-290, 2018.
- [6] M. Dudziak, *Substancje aktywne biologicznie w środowisku człowieka - Wybrane problemy*, Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2018.
- [7] M. Włodarczyk-Makuła, *Wybrane mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach i glebach*, Częstochowa: Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 2013.
- [8] L. Ansorge, L. Stejskalova, J. Dlabal i E. Cejka, „Wpływ oczyszczalni ścieków na redukcję zanieczyszczeń odprowadzanych w czeskiej części dorzecza Odry,” *Scientific Review – Engineering and Environmental Sciences*, nr 29 (2), pp. 123-135, 2020.
- [9] G. Kamińska, E. Kudlek, M. Dudziak i J. Bohdziewicz, „Skuteczność usuwania wybranych substancji aktywnych biologicznie podczas mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków,” *Inżynieria Ekologiczna*, nr 50, pp. 201-209, 2016.
- [10] K. Wontorska i J. Wąsowski, „Problematyka usuwania farmaceutyków w procesach oczyszczania ścieków,” *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, nr 1, pp. 36-42, 2018.
- [11] M. Włodarczyk-Makuła i E. Wiśniowska, „Mikrozanieczyszczenia organiczne (MPs) w ściekach – źródła, toksyczność, metody usuwania,” w *Ocena Gospodarki Ściekowo-Osadowej w Polsce - Raport*, Lublin, Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, 2020, pp. 87-105.
- [12] Q. Wu, J. C. Lam, K. Y. Kwok, M. M. Tsui i P. K. Lam, „Occurrence and fate of endogenous steroid hormones, alkylphenol ethoxylates, bisphenol A and phthalates in municipal sewage treatment systems,” *Journal of Environmental Sciences*, nr 61, pp. 49-58, 2017.
- [13] H. Wang, Z.-h. Liu, J. Zhang, R.-p. Huang, H. Yin, Z. Dang, P.-x. Wu i Y. Liu, „Insights into removal mechanisms of bisphenol A and its analogues in municipal

- wastewater treatment plants,” *Science of Total Environment*, nr 692, pp. 107-116, 2019.
- [14] J. Cao, B. Fu, T. Zhang, Y. Wu, Z. Zhou, J. Zhao, E. Yang, T. Qian i J. Luo, „Fate of typical endocrine active compounds in full-scale wastewater treatment plants: Distribution, removal efficiency and potential risks,” *Bioresource Technology*, nr 310, p. 123456, 2020.
- [15] P. Guerra, M. Kim, S. Teslic, M. Alaei i S. A. Smyth, „Bisphenol-A removal in various wastewater treatment processes: Operational conditions, mass balance, and optimization,” *Journal of Environmental Management*, nr 152, pp. 192-200, 2015.
- [16] A. Shareef, M. Williams i R. Kookana, Concentration of Selected Endocrine Disrupting Chemicals and Pharmaceutical and Personal Care Products Entering Wastewater Treatment Plants in South East Queensland Urban Water Security Research Alliance Technical Report No. 20, CSIRO, 2010.
- [17] W. Ben, B. Zhu, X. Yuan, Y. Zhang, M. Yang i Z. Qiang, „Occurrence, removal and risk of organic micropollutants in wastewater treatment plants across China: Comparison of wastewater treatment processes,” *Water Research*, nr 130, pp. 38-46, 2018.
- [18] E. Brezina, C. Prasse, J. Meyer, H. Mückter i T. T. A., „Investigation and risk evaluation of the occurrence of carbamazepine, oxcarbazepine, their human metabolites and transformation products in the urban water cycle,” *Environmental pollution*, nr 225, pp. 261-269, 2017.
- [19] R. Guillosoy, J. Le Roux, R. Mailler, E. Vulliet, C. Morlay, F. Nauleau, J. Gasperi i V. Rocher, „Organic micropollutants in a large wastewater treatment plant: what are the benefits of an advanced treatment by activated carbon adsorption in comparison to conventional treatment?,” *Chemosphere*, nr 218, pp. 1050-1060, 2019.
- [20] M. A. R. Cardenas, I. Ali, F. Y. Lai, L. Dawes, R. Thier i J. Rajapakse, „Removal of micropollutants through a biological wastewater treatment plant in a subtropical climate, Queensland-Australia,” *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, nr 14, 2016.
- [21] A. Katsoyiannis i C. Samara, „Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: occurrence and removal,” *Water Research*, nr 38, pp. 2685-2698, 2004.
- [22] R. Kumar, A. K. Sarmah i L. P. Padhye, „Fate of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant with parallel secondary wastewater treatment train,” *Journal of Environmental Management*, nr 233, pp. 649-659, 2019.
- [23] I. Martínez-Alcalá, J. M. Guillén-Navarro i A. Lahora, „Occurrence and fate of pharmaceuticals in a wastewater treatment plant from southeast of Spain and risk assessment,” *Journal of Environmental Management*, nr 111565, pp. 1-9, 2020.
- [24] A. Bellever-Domingo, R. Fuentes i F. Hernández-Sancho, „Shadow prices of emerging pollutants in wastewater treatment plants: Quantification of environmental externalities,” *Journal of Environmental Management*, nr 203 (1), pp. 439-447, 2017.
- [25] K. M. Kanama, A. P. Daso, L. Mpenyana-Monyatsi i M. A. Coetzee, „Assessment of

- Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Hormones in Wastewater Treatment Plants Receiving Inflows from Health Facilities in North West Province, South Africa,” *Journal of Toxicology*, nr 3751930, pp. 1-15, 2018.
- [26] A. Lempart, E. Kudlek i M. Dudziak, „Występowanie mikrozanieczyszczeń z grupy PPCPS w wodzie basenowej,” *Proceedings of ECOpole*, tom 12(1), pp. 169-175, 2018.
- [27] M. Włodarczyk-Makuła i E. Wiśniowska, „Mikrozanieczyszczenia organiczne (MPs) w ściekach – źródła, toksyczność, metody usuwania,” w *Ocena gospodarki wodno-ściekowej w Polsce*, Lublin, Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, 2020, pp. 87-105.
- [28] K. Miksch, E. Felis, J. Kalka, A. Sochacki i J. Drzymała, *Micropollutants in the environment: occurrence, interactions and elimination*, Koszalin: Middle Pomeranian Scientific Society of The Environment Protection, 2016.
- [29] P. Burkhardt-Holm, *Linking Water Quality to Human Health and Environment: The Fate of Micropollutants*, Singapore: Insitiute of Water Policy, 2011.
- [30] M. Dudziak, „Wpływ warunków środowiska wodnego na rozkład bisfenolu A,” *Proceedings of ECOpole*, nr 11(1), pp. 131-139, 2017.
- [31] D. Harshkova i A. Aksmann, „Zanieczyszczenie środowiska niesteroidowymi lekami przeciwzapalnymi na przykładzie diklofenaku - przyczyny, skutki, bioindykacja,” *Kosmos - problemy nauk biologicznych*, nr 1(322), pp. 185-194, 2019.
- [32] C. M. E. Erba Pompei, L. C. Campos, E. M. Vieira i A. Tucci, „The impact of micropollutants on native algae and cyanobacteria communities in ecological filters during drinking water treatment,” *Science of The Total Environment*, nr 822, p. 153401, 2022.
- [33] A. Szymonik i J. Lach, „Zagrożenie środowiska wodnego obecnością środków farmaceutycznych,” *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, tom 15, nr 3, pp. 249-263, 2012.
- [34] A. Marchlewicz, U. Guzik i D. Wojcieszńska, „Właściwości, występowanie i biodegradacja ibuprofenu w środowisku wodnym,” *Ochrona Środowiska*, nr 37 (1), pp. 65-70, 2015.
- [35] M. Nowrotek, E. Felis i K. Kowalska, „Przemiany mikrozanieczyszczeń organicznych w złożach hydrofitowych,” w *Podstawy biotechnologii środowiskowej - trendy, badania, implementacje. Praca zbiorowa. T. 6.*, Gliwice, Katedra Biotechnologii Środowiskowej Politechniki Śląskiej, 2014, pp. 147-157.
- [36] A. Szymonik, „Zanieczyszczenia wód powierzchniowych metalami ciężkimi i związkami organicznymi: farmaceutykami, narkotykami i pestycydami,” *Edukacja biologiczna i środowiskowa*, nr 2, pp. 34-40, 2014.
- [37] J. Cybulski, A. Witczak, K. Pokorska-Niewiada i M. Zdyb, „Wybrane ksenobiotyki organiczne w wodzie pitnej a zagrożenia zdrowia,” *Kosmos - problemy nauk biologicznych*, nr 4 (235), pp. 659-667, 2019.
- [38] E. Burdzik-Niemiec i M. Dudziak, „Wpływ matrycy środowiskowej na efektywność usuwania wybranych estrogenów i ksenoestrogenów w procesie nanofiltracji,” *Inżynieria Ekologiczna*, nr 18 (1), pp. 33-41, 2017.
- [39] M. Bodzek, „Techniki membranowe - strategiczne operacje w inżynierii środowiska,”

- Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, nr 48 (1591), pp. 113-128, 2003.
- [40] M. Jarzyńska, Transport membranowy substancji w układach nieelektrolitycznych. Matematyczny opis równaniami Kedem-Katchalsky'ego, 2018: Wydawnictwo Naukowe FREL, Warszawa.
- [41] B. van der Bruggen, C. Vandecasteele, T. van Gestel, W. Doyen i R. Leysen, „A Review of Pressure-Driven Membrane Processes in Wastewater Treatment and Drinking Water Production,” *Environmental Progress*, nr 22 (1), pp. 46-56, 2003.
- [42] M. Dudziak i E. Burdzik-Niemiec, „Ultrafiltracja przez modyfikowane membrany w oczyszczaniu ścieków zawierających 17Beta-estradiol i bisfenol A,” *Przemysł Chemiczny*, nr 96, p. 448–452, 2017.
- [43] K. Konieczny i M. Bodzek, „Praktyczne zastosowanie ciśnieniowych technik membranowych w gospodarce wodno-ściekowej (cz. 2),” *Rynek Instalacyjny*, nr 4, pp. 91-93, 2014.
- [44] M. Bodzek, „Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego,” *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, nr 16 (1), pp. 5-37, 2013.
- [45] P. z. p. A. Jankowski, Polsko-angielski i angielsko-polski słownik terminologii membranowej z wyjaśnieniami, Polskie Towarzystwo Membranowe, 2020.
- [46] K. Majewska-Nowak i M. Grzegorzek, „Skuteczność usuwania fl uorków z roztworów wodnych metodami konwencjonalnymi i technikami membranowymi,” *Ochrona Środowiska*, nr 38 (1), pp. 29-37, 2016.
- [47] D. Kulikowska i M. Zielińska, „Zastosowanie adsorpcji i filtracji membranowej w oczyszczaniu odcieków z ustabilizowanych składowisk odpadów komunalnych,” *Laboratorium - Przegląd Ogólnopolski*, nr 5-6, pp. 14-19, 2017.
- [48] H. Rezk, E. T. Sayed, M. Al-Dhaifallah, M. Obaid, A. H. M. El-Sayed, M. A. Abdelkareem i A. G. Olabi, „Fuel Cell as an Effective Energy Storage in Reverse Osmosis Desalination Plant Powered by Photovoltaic System,” *Energy*, nr 175, pp. 423-433, 2019.
- [49] H. Vera-Villalobos, V. Pérez, F. Contreras, V. Alcayaga, V. Avalos, C. Riquelme i F. Silva-Aciaras, „Characterization and removal of biofouling from reverse osmosis membranes (ROMs) from a desalination plant in Northern Chile, using *Alteromonas* sp. Ni1-LEM supernatant,” *The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, nr 36 (5), pp. 505-515, 2020.
- [50] A. Kowalik-Klimczak, A. Bednarska, M. Grądkowski i P. Gierycz, „Analiza polimerowych membran nanofiltracyjnych za pomocą nowoczesnych technik badawczych,” *Polimery*, nr 61, pp. 339-346, 2016.
- [51] A. W. Mohammad, Y. H. Teow, W. L. Ang, Y. T. Chung, D. L. Oatley-Radcliffe i N. Hilal, „Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects,” *Desalination*, nr 356, pp. 226-254, 2015.
- [52] M. Adamczak, G. Kamińska i J. Bohdziewicz, „Preparation of Polymer Membranes by In Situ Interfacial Polymerization,” *International Journal of Polymer Science*, nr

- 6217924, pp. 1-14, 2019.
- [53] K. Konieczny i K. Rychlewska, „Techniki membranowe do rozdziału układów wodnych - perwaporacja,” w *Zaopatrzenie w Wodę, Jakość i Ochrona Wód*, Poznań, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych. Oddział Wielkopolski, 2016, pp. 583-604.
- [54] O. Ojajuni, D. Saroj i G. Cavalli, „Removal of organic micropollutants using membrane-assisted processes: a review of recent progress,” *Environmental Technology Reviews*, nr 4:1, pp. 17-37, 2015.
- [55] L. Zhu, „Rejection of Organic Micropollutants by Clean and Fouled Nanofiltration Membranes,” *Journal of Chemistry*, nr 934318, pp. 1-9, 2015.
- [56] R. Xu, M. Zhou, H. Wang, X. Wang i X. Wen, „Influences of temperature on the retention of PPCPs by nanofiltration membranes: Experiments and modeling assessment,” *Journal of Membrane Science*, nr 599, p. 117817, 2020.
- [57] J. Ogier, U. Doelchow, Ł. Warachim i K. Czarnocki, „Doświadczenia z odwróconą osmozą jako czwartym etapem filtracji,” *Technologia Wody*, nr 2(64), pp. 8-10, 2019.
- [58] H. Zhong-Hua, Y. Yan-Na, A. Gu-li-mi-la i Y. Zhang, „Preparation of a novel positively charged nanofiltration composite membrane incorporated with silver nanoparticles for pharmaceuticals and personal care product rejection and antibacterial properties,” *Water Science and Technology*, nr 73(8), pp. 1910-1919, 2016.
- [59] G. Kamińska i J. Bohdziewicz, „Separacja wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych na membranie ultrafiltracyjnej modyfikowanej nanorurkami węglowymi,” *Ochrona Środowiska*, tom 40, nr 4, pp. 37-42, 2018.
- [60] D. Rana, B. Scheier, R. Narbaitz, T. Matsuura, S. Tabe, S. Jasim i K. C. Khulbe, „Comparison of cellulose acetate (CA) membrane and novel CA membranes containing surface modifying macromolecules to remove pharmaceutical and personal care product micropollutants from drinking water,” *Journal of Membrane Science*, nr 409-410, pp. 346-354, 2012.
- [61] A. M. Comerton, R. C. Andrews, D. M. Bagley i P. Yang, „Membrane adsorption of endocrine disrupting compounds and pharmaceutically active compounds,” *Journal of Membrane Science*, nr 303 (1-2), pp. 267-277, 2007.
- [62] A. I. Schäfer, I. Akanyeti i A. J. Semião, „Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens,” *Advances in Colloid and Interface Science*, nr 164 (1-2), pp. 100-117, 2011.
- [63] J. Wolters, M. Tagliavini i A. I. Schäfer, „Removal of steroid hormone micropollutants by UF-PBSAC composite in presence of organic matter,” *Journal of Membrane Science*, nr 592, p. 117315, 2019.
- [64] N. Bolong, A. F. Ismail, M. R. Salim i T. Matsuura, „A review of the effects of emerging contaminants in wastewater,” *Desalination*, nr 239, pp. 229-246, 2009.
- [65] T. Ren, L. Han, R. Liu, C. Ma, X. Chen, S. Zhao i Y. Zhang, „Influence of inorganic salt on retention of ibuprofen by nanofiltration,” *Separation and Purification Technology*, nr 189, pp. 382-388, 2017.

- [66] Y. Yoon, P. Westerhoff, S. A. Snyder, E. C. Wert i J. Yoon, „Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes,” *Desalination*, nr 202, pp. 16-23, 2007.
- [67] A. L. Ahmad, L. S. Tan i S. R. A. Shukor, „Dimethoate and Atrazine Retention from Aqueous Solution by Membranes,” *Journal of Hazardous Materials*, nr 151(1), pp. 71-79, 2008.
- [68] E. Burdzik-Niemiec i M. Dudziak, „Ultrafiltracja z membranami modyfikowanymi i klasyczna nanofiltracja w separacji mikrozanieczyszczeń,” *Proceedings of ECOpole*, nr 10(2), pp. 607-615, 2016.
- [69] A. Rzeska, „Preformulacja – współczesny trend, czy źródło informacji o substancji i formie leku?,” *Farmacja Przemysłowa*, tom 65, nr 12, pp. 877-884, 2009.
- [70] S. Kim, C. M. Park, A. Jang, M. Jang, A. J. Hernández-Maldonado, M. Yu, J. Heo i Y. Yoon, „Removal of selected pharmaceuticals in an ultrafiltration-activated biochar hybrid system,” *Journal of Membrane Science*, nr 570-571, pp. 77-84, 2019.
- [71] A. Bogdanowicz i J. Wąsowski, „Efektywność usuwania farmaceutyków i ich metabolitów w procesach uzdatniania wody,” *Gaz, Woda Technika Sanitarna*, nr 2, pp. 63-71, 2018.
- [72] G.-d. Kang i Y.-m. Cao, „Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review,” *Journal of Membrane Science*, nr 463, pp. 145-165, 2014.
- [73] M. Fathizadeh, A. Aroujalian i A. Raisi, „Effect of added NaX nano-zeolite into polyamide as a top thin layer of membrane on water flux and salt rejection in a reverse osmosis process,” *Journal of Membrane Science*, nr 375, pp. 88-95, 2011.
- [74] A. Miao, M. Wei, F. Xu i Y. Wang, „Influence of membrane hydrophilicity on water permeability: An experimental study bridging simulations,” *Journal of Membrane Science*, nr 604, p. 118087, 2020.
- [75] S. Liang, K. Xiao, Y. Mo i X. Huang, „A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling,” *Journal of Membrane Science*, nr 394-395, pp. 184-192, 2012.
- [76] S. Pourjafar, A. Rahimpour i M. Jahanshahi, „Synthesis and characterization of PVA/PES thin film composite nanofiltration membrane modified with TiO₂ nanoparticles for better performance and surface properties,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, nr 18, pp. 1398-1405, 2012.
- [77] P. Shah i C. N. Murthy, „Studies on the porosity control of MWCNT/polysulfone composite membrane and its effect on metal removal,” *Journal of Membrane Science*, nr 437, pp. 90-98, 2013.
- [78] N. Akar, B. Asar, N. Dizge i I. Koyuncu, „Investigation of characterization and biofouling properties of PES membrane containing selenium and copper nanoparticles,” *Journal of Membrane Science*, nr 437, pp. 216-226, 2013.
- [79] B. S. Lalia, V. Kochkodan, R. Hashaiekh i N. Hilal, „A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship,” *Desalination*, nr 326,

- pp. 77-95, 2013.
- [80] G. Kamińska, J. Bohdziewicz, L. Palacio, A. Hernandez i P. Pradanos, „Polyacrylonitrile membranes modified with carbon nanotubes: characterization and micropollutants removal analysis,” *Desalination and Water Treatment*, nr 57 (3), pp. 1344-1353, 2015.
- [81] G. Kamińska, J. Bohdziewicz, J. I. Calvo, P. Pradanos i A. Hernandez, „Fabrication and characterization of polyethersulfone nanocomposite membranes for the removal of endocrine disrupting micropollutants from wastewater. Mechanisms and performance,” *Journal of Membrane Science*, nr 493, pp. 66-79, 2015.
- [82] V. Vatanpour, M. Safarpour, A. Khataee, H. Zarrabi, M. E. Yekavalangi i M. Kaviani, „A thin film nanocomposite reverse osmosis membrane containing amine-functionalized carbon nanotubes,” *Separation and Purification Technology*, nr 184, pp. 135-143, 2017.
- [83] J. Ahmad, K. Deshmukh, M. Habib i M. B. Hägg, „Influence of TiO₂ Nanoparticles on the Morphological, Thermal and Solution Properties of PVA/TiO₂ Nanocomposite Membranes,” *Arabian Journal for Science and Engineering*, nr 39, pp. 6805-6814, 2014.
- [84] P. Kumar, R. P. Bharti, V. Kumar i P. P. Kundu, „Chapter 4 - Polymer Electrolyte Membranes for Microbial Fuel Cells: Part A. Nafion-Based Membranes,” w *Progress and Recent Trends in Microbial Fuel Cells*, Elsevier, 2018, pp. 47-72.
- [85] H. Rezaei, V. Vatanpour, A. Arabpour, A. Shockravi i M. Ehsani, „Structural manipulation of PES constituents to prepare advanced alternative polymer for ultrafiltration membrane,” *Journal of Applied Polymer Science*, nr 48690, pp. 1-13, 2019.
- [86] X. Fu, L. Zhu, S. Liang, Y. Jin i S. Yang, „Sulfonated poly(α,β,β -trifluorostyrene)-doped PVDF ultrafiltration membrane with enhanced hydrophilicity and antifouling property,” *Journal of Membrane Science*, nr 603, pp. 1-8, 2020.
- [87] Y. Jiang, Q. Zeng, P. Biswas i J. D. Fortner, „Graphene oxides as nanofillers in polysulfone ultrafiltration membranes: Shape matters,” *Journal of Membrane Science*, nr 581, pp. 453-461, 2019.
- [88] M. Yong, Y. Zhang, S. Sun i W. Liu, „Properties of polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration membrane improved by lignin: Hydrophilicity and antifouling,” *Journal of Membrane Science*, nr 575, pp. 50-59, 2019.
- [89] A. K. Shukla, J. Alam, M. Alloshan, L. Arockiasamy Dass i M. R. Muthumareeswaran, „Development of a nanocomposite ultrafiltration membrane based on polyphenylsulfone blended with graphene oxide,” *Scientific reports*, nr 7 (41976), 2017.
- [90] Y. Wen, J. Yuan, X. Ma, S. Wang i Y. Liu, „Polymeric nanocomposite membranes for water treatment: a review,” *Environmental Chemistry Letters*, nr 17, pp. 1539-1551, 2019.
- [91] M. Adamczak, G. Kamińska i J. Bohdziewicz, „The effect of various conditions on the ultrafiltration process of bisphenol A using nanocomposite membranes modified with

- carbon nanotubes,” *E3S Web of Conferences*, tom 44, nr 00001, pp. 1-7, 2018.
- [92] J. Kim i B. Van der Bruggen, „The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment,” *Environmental Pollution*, tom 158(7), pp. 2335-2010.
- [93] J. Yin, Z. Guocheng i B. Deng, „Graphene oxide (GO) enhanced polyamide (PA) thin-film nanocomposite (TFN) membrane for water purification,” *Desalination*, nr 379, pp. 93-101, 2016.
- [94] J. Bohdziewicz i G. Kamińska, „Membranes and Membranes Processes in Environmental Protection,” w *Monographs of Environmental Engineering Comete*, Warszawa-Gliwice, 2014, p. 197.
- [95] L. Y. Ng, A. W. Mohammad, C. Y. Ng, C. P. Leo i R. Rohani, „Development of nanofiltration membrane with high salt selectivity and performance stability using polyelectrolyte multilayers,” *Desalination*, nr 351, pp. 19-26, 2014.
- [96] D. Miller, D. Dreyer, C. Bielawski, R. Paul i B. Freeman, „Surface Modification of Purification Membranes,” *Angewandte Chemie International Edition*, nr 56, pp. 4662-4711, 2017.
- [97] M. Hofman i R. Pietrzak, „Membrany i Technologie Membranowe Stosowane w Ochronie Środowiska,” w *Adsorbenty i Katalizatory*, Rzeszów, Uniwersytet Rzeszowski, 2012.
- [98] S. Mazinani, S. Darvishmanesh, A. Ehsanzadeh i B. Van der Bruggen, „Phase separation analysis of Extem/solvent/non-solvent systems and relation with membrane morphology,” *Journal of Membrane Science*, nr 526, pp. 301-314, 2017.
- [99] M. Blus, E. Tomczak i M. Tylman, „Wpływ dodatku nanorurek węglowych na hydrodynamikę membran polimerowych,” *Proceedings of ECOpole*, nr 9(2), pp. 541-549, 2015.
- [100] Z. Chen, D. Rana, T. Matsuura, Y. Yang i C. Q. Lan, „Study on the structure and vacuum membrane distillation performance of PVDF composite membranes: I. Influence of blending,” *Separation and Purification Technology*, tom 133, pp. 303-312, 2014.
- [101] A. Świerczyńska, J. Bohdziewicz, G. Kamińska i K. Wojciechowski, „Influence of the type of membrane-forming polymer on the membrane fouling,” *Environment Protection Engineering*, tom 42(2), pp. 197-210, 2016.
- [102] J. Lee, Y. Ye, A. J. Ward, C. Zhou, V. Chen, A. I. Minett, S. Lee, Z. Liu, S.-R. Chae i J. Shi, „High flux and high selectivity carbon nanotube composite membranes for natural organic matter removal,” *Separation and Purification Technology*, tom 163, pp. 109-119, 2016.
- [103] S. Kertész, T. B. de Freitas i C. Hodúr, „Characterization of polymer membranes by contact angle goniometer,” *Analecta*, tom 8(2), pp. 18-22, 2014.
- [104] W. Yu, T. Liu, J. Crawshaw, T. Liu i N. Graham, „Ultrafiltration and nanofiltration membrane fouling by natural organic matter: Mechanisms and mitigation by pre-

- ozonation and pH,” *Water Research*, tom 139, pp. 353-362, 2018.
- [105] J. Byung-Moon, H. K. Lee, Y.-I. Park i Y.-N. Kwon, „Degradation of full aromatic polyamide NF membrane by sulfuric acid and hydrogen halides: Change of the surface/permeability properties,” *Polymer Degradation and Stability*, nr 162, pp. 1-11, 2019.
- [106] S. Wang, Y. Zhou i C. Gao, „Novel high boron removal polyamide reverse osmosis membranes,” *Journal of Membrane Science*, nr 554, pp. 244-252, 2018.
- [107] S. Guruvenket, G. Mohan Rao, M. Komath i A. M. Raichur, „Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene,” *Applied Surface Science*, tom 236, nr 1-4, pp. 278-284, 2004.
- [108] M. Adamczak, G. Kamińska i J. Bohdziewicz, „Zastosowanie odpadów styropianowych jako surowca do preparowania membran ultrafiltracyjnych,” w *Współczesne Problemy Ochrony Środowiska i Energetyki 2018*, Gliwice, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, 2019, pp. 65-70.
- [109] H. Xu i L. B. Casablanca, „Probing driving forces for binding between nanoparticles and amino acids by saturation-transfer difference NMR,” *Scientific Reports*, nr 10(1), pp. 1-8, 2020.
- [110] B. Khorshidi, T. Thundat, B. A. Fleck i M. Sadrzadeh, „A novel approach toward fabrication of high performance thin film composite polyamide membranes,” *Scientific reports* 6, nr 22069, 2016.
- [111] J. Yin i D. Baolin, „Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment,” *Journal of Membrane Science*, nr 479, pp. 256-275, 2015.
- [112] X. Jin, J. Shan, C. Wang, J. Wei i C. Y. Tang, „Rejection of pharmaceuticals by forward osmosis membranes,” *Journal of Hazardous Materials*, nr 227-228, pp. 55-61, 2012.
- [113] Y. Song, P. Sun, L. L. Henry i B. Sun, „Mechanisms of structure and performance controlled thin film composite membrane formation via interfacial polymerization process,” *Journal of membrane science*, nr 251(1), pp. 67-79, 2005.
- [114] G. Arthanareeswaran i V. M. Starov, „Effect of solvents on performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes: Investigation of metal ion separations,” *Desalination*, tom 167, nr 1, pp. 57-63, 2011.
- [115] W. J. Lau, A. F. Ismail, N. Misdan i M. A. Kassim, „A recent progress in thin film composite membrane: a review,” *Desalination*, nr 287, pp. 190-199, 2012.
- [116] G.-d. Kang i Y.-m. Cao, „Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review,” *Water Research*, tom 46, pp. 584-600, 2012.
- [117] K. H. Mah, H. W. Yussof, M. N. Abu Seman i A. W. Mohammad, „Polyester thin film composite nanofiltration membranes via interfacial polymerization: influence of five synthesis parameters on water permeability,” *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, tom 12, nr 1, pp. 3387-3398, 2018.
- [118] Sung-Joon Park, Soon Jin Kwon, Hyo-Eun Kwon, Min Gyu Shin, Sang-Hee Park, Hosik Park, You-In Park, Seung-Eun Nam i Jung-Hyun Lee, „Aromatic solvent-assisted

- interfacial polymerization to prepare high performance thin film composite reverse osmosis membranes based on hydrophilic supports,” *Polymer*, tom 144, pp. 159-167, 2018.
- [119] M. Namvar-Mahboub i M. Pakizeh, „Optimization of preparation conditions of polyamide thin film composite membrane for organic solvent nanofiltration,” *Korean Journal of Chemical Engineering*, tom 31, nr 2, pp. 327-337, 2014.
- [120] B. Khorshidi , T. Thundat , B. A. Fleck i M. Sadrzadeh, „Thin film composite polyamide membranes: parametric study on the influence of synthesis conditions,” *RSC Advances* , tom 5, pp. 54985-54997, 2015.
- [121] W. J. Lau, S. Gray, T. Matsuura, D. Emadzadeh, J. P. Chen i A. F. Ismail, „A review on polyamide thin film nanocomposite (TFN) membranes: history, applications, challenges and approaches,” *Water Research*, tom 80, pp. 306-324, 2015.
- [122] H. Huang, X. Qu, H. Dong, L. Zhang i H. Chen, „Role of NaA zeolites in the interfacial polymerization process towards a polyamide nanocomposite reverse osmosis membrane,” *RSC Advances*, nr 3(22), pp. 8203-8207, 2013.
- [123] H. Dong, L. Wu, L. Zhang, H. Chen i C. Gao, „Clay nanosheets as charged filler materials for high-performance and fouling-resistant thin film nanocomposite membranes,” *Journal of Membrane Science*, nr 494, pp. 92-103, 2015.
- [124] A. W. Carpenter, C. F. de Lannoy i M. R. Wiesner, „Cellulose Nanomaterials in Water Treatment Technologies,” *Environmental Science and Technology*, tom 49, nr 9, pp. 5277-5287, 2015.
- [125] S. Janakiram, M. Ahmadi , Z. Dai, L. Ansaloni i L. Deng , „Performance of Nanocomposite Membranes Containing 0D to 2D Nanofillers for CO₂ Separation: A Review,” *Membranes*, tom 8, nr 24, pp. 1-35, 2018.
- [126] M. Alberto, R. Bhavsar, J. Luque-Alled, E. Prestat, L. Gao, P. M. Budd i A. Vij, „Study on the formation of thin film nanocomposite (TFN) membranes of polymers of intrinsic microporosity and graphene-like fillers: Effect of lateral flake size and chemical functionalization,” *Journal of Membrane Science*, pp. 390-401, 565 2018.
- [127] J. Zhang, L. Ye i S. Deng, „Halloysite–epoxy nanocomposites with improved particle dispersion through ball mill homogenisation and chemical treatments,” *Composites Science and Technology*, pp. 2497-2505, 69 2009.
- [128] C.-Y. Chong, W.-J. Lau, N. Yusof, G.-S. Lai i A. F. Ismail, „Roles of nanomaterial structure and surface coating on thin film nanocomposite membranes for enhanced desalination,” *Composites Part B: Engineering*, tom 160, pp. 471-479, 2019.
- [129] A. Karkooti, A. Z. Yazdi, P. Chen, M. McGregor, N. Nazemifard and M. Sadrzadeh, “Development of advanced nanocomposite membranes using graphene nanoribbons and nanosheets for water treatment,” *Journal of Membrane Science*, pp. 97-107, 560 2018.
- [130] X. Qu, P. J. Alvarez i Q. Li, „Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment,” *Water Research*, tom 47, nr 12, pp. 3931-3946, 2013.
- [131] A. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, D. Cichocki i W. Wolany, Nanokompozyty złożone z nanorurek węglowych pokrytych nanokryształami metali szlachetnych.,

Gliwice: International OCSCO World Press, 2015.

- [132] P. Sharma, R. Joshi i B. S. Hsiao, „A Simple Approach to Prepare Carboxycellulose Nanofibers from Untreated Biomass,” *Biomacromolecules*, tom 18, nr 8, pp. 2333-2342, 2017.
- [133] M. Ghanbari, D. Emadzadeh, W. J. Lau, S. O. Lai, T. Matsuura i A. F. Ismail, „Synthesis and characterization of novel thin film nanocomposite (TFN) membranes embedded with halloysite nanotubes (HNTs) for water desalination,” *Desalination*, nr 358, pp. 33-41, 2015.
- [134] E. Fontananova, V. Grosso, S. A. Aljlil, M. A. Bahattab, D. Vuono, F. P. Nicoletta, E. Curcio, E. Drioli i G. Di Profio, „Effect of functional groups on the properties of multiwalled carbon nanotubes/polyvinylidene fluoride composite membranes,” *Journal of Membrane Science*, nr 541, pp. 198-204, 2017.
- [135] S. Kurwadkar, T. V. Hoang, K. Malwade, S. R. Kanel, W. F. Harper Jr. i G. Struckhoff, „Application of carbon nanotubes for removal of emerging contaminants of concern in engineered water and wastewater treatment systems,” *Nanotechnology for Environmental Engineering*, nr 4 (12), pp. 1-16, 2019.
- [136] B. Hudaib, V. Gomes, J. Shi, C. Zhou i Z. Liu, „Poly (vinylidene fluoride)/polyaniline/MWCNT nanocomposite ultrafiltration membrane for natural organic matter removal,” *Separation and Purification Technology*, nr 190, pp. 143-155, 2018.
- [137] E. Celik, H. Park, H. Choi i H. Choi, „Carbon nanotube blended polyethersulfone membranes for fouling control in water treatment,” *Water Research*, nr 45, pp. 274-282, 2011.
- [138] A. S. Ahmad, M. I. A. Qureshi, S. Anum i G. Yaqub, „Applications of carbon nanotubes (CNTs) for the treatment of drinking and waste water-a brief review,” *International Journal of Advanced Research and Development*, nr 1(12), pp. 11-16, 2016.
- [139] Y. Manawi, V. Kochkodan, M. A. Hussein, M. A. Khaleel, M. Khraisheh i N. Hilal, „Can carbon-based nanomaterials revolutionize membrane fabrication for water treatment and desalination?,” *Desalination*, nr 391, pp. 69-88, 2016.
- [140] A. Inurria, P. Cay-Durgun, D. Rice, H. Zhang, D.-K. Seo, M. L. Lind i F. Perreault, „Polyamide thin-film nanocomposite membranes with graphene oxide nanosheets: Balancing membrane performance and fouling propensity,” *Desalination*, nr 451, pp. 139-147, 2019.
- [141] J. Phiri, L.-S. Johansson, P. Gane i T. Maloney, „A comparative study of mechanical, thermal and electrical properties of graphene-, graphene oxide- and reduced graphene oxide-doped microfibrillated cellulose nanocomposites,” *Composites Part B: Engineering*, nr 147, pp. 104-113, 2018.
- [142] N. Gholami i H. Mahdavi, „Nanofiltration composite membranes of polyethersulfone and graphene oxide and sulfonated graphene oxide,” *Advanced Polymer Technology*, nr 37, pp. 3529-3541, 2018.

- [143] J. Prakash, S. Sun, H. C. Swart i R. K. Gupta, „Noble metals-TiO₂ nanocomposites: From fundamental mechanisms to photocatalysis, surface enhanced Raman scattering and antibacterial applications,” *Applied Materials Today*, nr 11, pp. 82-135, 2018.
- [144] C. Ursino, R. Castro-Muñoz, E. Drioli, L. Gzara, M. H. Albeirutty i A. Figoli, „Progress of Nanocomposite Membranes for Water Treatment,” *Membranes*, nr 8 (18), pp. 1-40, 2018.
- [145] K. Kosmala i R. Szymańska, „Nanocząstki tytanu (IV). Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie,” *Kosmos - Problemy Nauk Biologicznych*, tom 65, nr 2 (311), pp. 235-245, 2016.
- [146] K. I. Wolska, K. Markowska, M. Wypij, P. Golińska i H. Dahm, „Nanocząstki srebra, synteza i biologiczna aktywność,” *Kosmos - Problemy Nauk Biologicznych*, tom 66, nr 1 (314), pp. 125-138, 2017.
- [147] J. Auclair, C. Peyrot, K. J. Wilkinson i F. Gagne, „The Influence of Silver Nanoparticle Form on the Toxicity in Freshwater Mussels,” *Applied Sciences*, nr 12 (3), pp. 1-14, 2022.
- [148] L. A. Shah, T. Malik, M. Siddiq, A. Haleem, M. Sayed i A. Naeem, „TiO₂ nanotubes doped poly(vinylidene fluoride) polymer membranes (PVDF/TNT) for efficient photocatalytic degradation of brilliant green dye,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, nr 7 (5), p. 103291, 2019.
- [149] M. Shaban, A. M. Ashraf, H. AbdAllah i H. M. Abd El-Salam, „Titanium dioxide nanoribbons/multi-walled carbon nanotube nanocomposite blended polyethersulfone membrane for brackish water desalination,” *Desalination*, nr 444, pp. 129-141, 2018.
- [150] Y. Wang, Y. Guan, Y. Li, Z. Li, J. Wan, Y. Zhang i J. Fu, „High adsorption behavior and photoregeneration of modified graphite oxide-titanium dioxide nanocomposites for tetracycline removal in water,” *Process Safety and Environmental Protection*, nr 149, pp. 123-134, 2021.
- [151] E. Demirel, B. Zhang, M. Papakyriakou, S. Xia i Y. Chen, „Fe₂O₃ nanocomposite PVC membrane with enhanced properties and separation performance,” *Journal of Membrane Science*, nr 529, pp. 170-184, 2017.
- [152] B. Jaleh, E. Zare, S. karimiankosar, S. Azizian, M. Hajivaliei i O. Qanati, „Fabrication and characterization of polysulfone/titanium dioxide ultrafiltration membrane,” *Applied Physical Chemistry*, pp. 389-392, 2019.
- [153] Y. Pan, Z. Yu, H. Shi, Q. Chen, G. Zeng, H. Di, X. Ren i Y. He, „A novel antifouling and antibacterial surface-functionalized PVDF ultrafiltration membrane via binding Ag/SiO₂ nanocomposites,” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, nr 92 (3), pp. 562-572, 2016.
- [154] Y. Ozay, N. Dizge, H. E. Gulsen, C. Akarsu, E. Harputlu, E. Ozer, A. Unyayar i K. Ocakoglu, „Investigation of Electroactive and Antibacterial,” *CLEAN Soil Air Water Properties of Polyethersulfone Membranes Blended With Copper Nanoparticles*, nr 44(8), pp. 930-937, 2016.
- [155] J. Li, X. Liu, Y. Wang, G. Li i F. Zhao, „Anti-bacterial properties of ultrafiltration

- membrane modified by graphene oxide with nano-silver particles,” *Journal of Colloid and Interface Science*, nr 484, pp. 107-115, 2016.
- [156] S. Mintova, J. Grand i V. Valtchev, „Nanosized zeolites: Quo Vadis?,” *Comptes Rendus Chimie*, nr 19 (1-2), pp. 193-191, 2016.
- [157] T. Kihara, Y. Zhang, Y. Hu, Q. Mao, Y. Tang i J. Miyake, „Effect of composition, morphology and size of nanozeolite on its in vitro cytotoxicity,” *Journal of Bioscience and Bioengineering*, nr 111 (6), pp. 725-730, 2011.
- [158] C. Feng, K. C. Khulbe, T. Matsuura, R. Farnood i A. F. Ismail, „Recent Progress in Zeolite/Zeotype Membranes,” *Journal of Membrane Science and Research*, nr 1, pp. 49-72, 2015.
- [159] R. R. Aquino, M. S. Tolentino, M. S. Foronda, D. A. Mata i K. P. B. Susbilla, „Fabrication and Characterization of Polycaprolactone /Nanozeolite Membrane Films via Phase Inversion Technique,” *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, nr 894 (012004), pp. 1-5, 2020.
- [160] S. Radoor, J. Karayil, J. Parameswaranpillai i S. Siengchin, „Removal of anionic dye Congo red from aqueous environment using polyvinyl alcohol/sodium alginate/ZSM-5 zeolite membrane,” *Scientific Reports*, nr 10 (15452), pp. 1-15, 2020.
- [161] S. F. Anis, R. Hashaikh i N. Hilal, „Flux and salt rejection enhancement of polyvinyl(alcohol) reverse osmosis membranes using nano-zeolite,” *Desalination*, nr 470 (114104), pp. 1-12, 2019.
- [162] M. Maghami i A. Abdelrasoul, „Zeolites-Mixed-Matrix Nanofiltration Membranes for the Next Generation of Water Purification,” w *Nanofiltration*, Londyn, IntechOpen, 2018, pp. 47-64.
- [163] M. Adamczak, G. Kamińska i J. Bohdziewicz, „Modification of PES ultrafiltration membranes for removal of caffeine,” *Desalination and Water Treatment*, nr 128, pp. 351-357, 2018.
- [164] N. Ghaemi, S. Madaeni, A. Alizadeh, H. Rajabi i P. Daraei, „Preparation and characterization and performance of polyethersulfone/organically modified montmorillonite nanocomposite membranes in removal of pesticides,” *Journal of Membrane Science*, nr 382, pp. 135-147, 2011.
- [165] M. T. Pendergast, J. Nygaard, A. Ghosh i E. Hoek, „Using nanocomposite materials technology to understand and control reverse osmosis membrane compaction,” *Desalination*, nr 261 (3), pp. 255-263, 2010.
- [166] W. Yang, H. Xu, W. Chen, Z. Shen, M. Ding, T. Lin, H. Tao, Q. Kong, G. Yang i Z. Xie, „A polyamide membrane with tubular crumples incorporating carboxylated single-walled carbon nanotubes for high water flux,” *Desalination*, nr 479, p. 114330, 2020.
- [167] F. Behdarvand, E. Valamohammadi, M. A. Tofighy i T. Mohammadi, „Polyvinyl alcohol/polyethersulfone thin-film nanocomposite membranes with carbon nanomaterials incorporated in substrate for water treatment,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, nr 9(1), p. 104650, 2021.
- [168] G. S. Lai, W. J. Lau, P. S. Goh, Y. H. Tan, B. C. Ng i A. F. Ismail, „A novel interfacial

- polymerization approach towards synthesis of graphene oxide-incorporated thin film nanocomposite membrane with improved surface properties,” *Arabian Journal of Chemistry*, nr 12(1), pp. 75-87, 2019.
- [169] W. Zhao, H. Liu, N. Meng, M. Jian, H. Wang i X. Zhang, „Graphene oxide incorporated thin film nanocomposite membrane at low concentration monomers,” *Journal of Membrane Science*, nr 565, pp. 380-389, 2018.
- [170] Q. Li, Z. Liao, L. Ni, C. Wang, J. Qi, X. Sun, L. Wang i J. Li, „Enhancing nanofiltration performance by incorporating tannic acid modified metal-organic frameworks into thin-film nanocomposite membrane,” *Environmental Research*, nr 191 (110215), pp. 1-8, 2020.
- [171] M. B. M. Yap Ang, C. A. Trilles, M. R. De Guzman, J. M. Pereira, R. R. Aquino, S.-H. Huang, C.-C. Hu, K.-R. Lee i J.-Y. Lai, „Improved performance of thin-film nanocomposite nanofiltration membranes as induced by embedded polydopamine-coated silica nanoparticles,” *Separation and Purification Technology*, nr 224, pp. 113-120, 2019.
- [172] D. Emadzadeh, W. J. Lau, T. Matsuura, M. Rahbari-Sisakht i A. F. Ismail, „A novel thin film composite forward osmosis membrane prepared from PSf-TiO₂ nanocomposite substrate for water desalination,” *Chemical Engineering Journal*, tom 237, pp. 70-80, 2014.
- [173] V. Dalvi, Y. P. Tang, C. Staudt i T. S. Chung, „Influential effects of nanoparticles, solvent and surfactant treatments on thin film nanocomposite (TFN) membranes for seawater desalination,” *Desalination*, tom 420, pp. 216-225, 2017.
- [174] Z. Yang, H. Guo, Y. Mei i C. Y. Tang, „Hydrophilic Silver Nanoparticles Induce Selective Nanochannels in Thin Film Nanocomposite Polyamide Membranes,” *Environmental Science and Technology*, nr 53(9), p. 5301–5308, 2019.
- [175] R. Rajakumaran, M. Kumar i R. Chetty, „Morphological effect of ZnO nanostructures on desalination performance and antibacterial activity of thin-film nanocomposite (TFN) membrane,” *Desalination*, nr 495, p. 114673, 2020.
- [176] A. K. Mahmood, R. H. Alanbari i F. A. Rasin, „Applications of Synthesized Nanocomposite Membranes for Water Purification in Iraqi Brackish Water,” *Civil and Environmental Research*, nr 7(7), pp. 6-12, 2015.
- [177] X. Guo, D. Liu, T. Han, H. Huang, Q. Yang i C. Zhong, „Preparation of thin film nanocomposite membranes with surface modified MOF for high flux organic solvent nanofiltration,” *AIChE Journal*, nr 63(4), pp. 1303-1312, 2017.
- [178] F. Asempour, D. Emadzadeh, T. Matsuura i B. Kruczek, „Synthesis and characterization of novel Cellulose Nanocrystals-based Thin Film Nanocomposite membranes for reverse osmosis applications,” *Desalination*, tom 439, pp. 179-187, 2018.
- [179] L. Bai, Y. Liu, A. Ding, N. Ren, G. Li i H. Liang, „Fabrication and characterization of thin-film composite (TFC) nanofiltration membranes incorporated with cellulose nanocrystals (CNCs) for enhanced desalination performance and dye removal,”

- Chemical Engineering Journal*, tom 358, pp. 1519-1528, 2019.
- [180] H. Yang, J. Guo, P. Yan, H. Gong i F. Fang, „Sorption-desorption behavior of sulfamethoxazole, carbamazepine, bisphenol A and 17 α -ethinylestradiol in sewage sludge,” *Journal of Hazardous Materials*, tom 368, pp. 739-745, 2019.
- [181] N. García-Vaqueroa, E. Lee, R. Jiménez Castañeda, J. Cho i J. A. López-Ramírez, „Comparison of drinking water pollutant removal using a nanofiltration pilot plant powered by renewable energy and a conventional treatment facility,” *Desalination*, tom 347, pp. 94-102, 2014.
- [182] Y. Deng, Y. Sik Ok, D. Mohan, C. U. Pittman Jr. i X. Dou, „Carbamazepine removal from water by carbon dot-modified magnetic carbon nanotubes,” *Environmental Research*, tom 169, pp. 434-444, 2019.
- [183] L. J. Banasiak, B. Van Der Bruggen i A. I. Schäfer, „Sorption of pesticide endosulfan by electro dialysis membranes,” *Chemical Engineering Journal*, tom 166, nr 1, pp. 233-239, 2011.
- [184] A. Konieczna, A. Rutkowska i D. Rachoń, „Health risk of exposure to bisphenol A (BPA),” *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, tom 66, nr 1, pp. 5-11, 2015.
- [185] D. Łaszczycza, K. Paradowska i K. Makarova, „Zanieczyszczenie środowiska bisfenolem A,” *Biuletyn Wydziału Farmaceutycznego Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego*, nr 1, pp. 1-5, 2015.
- [186] D. Rogala, K. Kulik-Kupka, A. Spychała, E. Śnieżek, A. Janicka i O. Moskalenko, „Bisfenol A – niebezpieczny związek ukryty w tworzywach sztucznych,” *Problemy Higieny i Epidemiologii*, nr 97(3), pp. 213-219, 2016.
- [187] A. Koszowska, M. Ebisz i T. Krzyśko-Łupacka, „Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment as a new issue of environmental health,” *Environmental Medicine*, nr 18 (1), pp. 62-69, 2015.
- [188] Q. Sui, J. Huang, S. Deng, G. Yu i Q. Fan, „Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China,” *Water Research*, nr 44(2), pp. 417-426, 2010.
- [189] T. Kosjek, H. R. Andersen, B. Kompare, A. Ledin i E. Heath, „Fate of Carbamazepine during Water Treatment,” *Environmental Science and Technology*, nr 43, pp. 6256-6261, 2009.
- [190] J. Weber, C. J. Halsall, D. Muir, C. Teixeira, J. Small, M. Hermanson, H. Hung i T. Bidleman, „Endosulfan, a global pesticide: A review of its fate in the environment and occurrence in Arctic,” *Science of Total Environment*, nr 408, pp. 2966-2984, 2010.
- [191] A. K. Halse, M. Schlabach, J. K. Schuster, K. C. Jones, E. Steinnes i K. Breivik, „Endosulfan, pentachlorobenzene and short-chain chlorinated paraffins in background soils from Western Europe,” *Environmental Pollution*, nr 196, pp. 21-28, 2015.
- [192] „www.timesnano.com/en”.
- [193] G. Kamińska i A. Marszałek, „Advanced Treatment of Real Grey Water by SBR Followed by Ultrafiltration—Performance and Fouling Behavior,” *MDPI Water*, nr 12(1), 154, pp. 1-16, 2020.

- [194] „wiki.anton-paar.com/br-pt/potencial-zeta”.
- [195] P. Aryanti, S. Subagjo, D. Ariono i I. G. Wenten, „Fouling and Rejection Characteristic of Humic Substances in Polysulfone Ultrafiltration,” *Journal of Membrane Science and Research*, nr 1, pp. 41-45, 2015.
- [196] M. S. Kebria, A. Rahimpour i R. Abedini, „Preparation and characterisation of new microporous Elvaloy4170 coated PVDF membrane for desalination by air gap membrane distillation,” *Micro & Nano Letters*, nr 14 (5), pp. 551-555, 2019.
- [197] A. Razmjou, J. Mansouri i V. Chen, „The effects of mechanical and chemical modification of TiO₂ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes,” *Journal of Membrane Science*, nr 378, pp. 73-84, 2011.
- [198] S. Mozia, P. Sienkiewicz, K. Szymański, M. Zgrzebnicki, D. Darowna, A. Czyżewski i A. W. Morawski, „Influence of Ag/titanate nanotubes on physicochemical, antifouling and antimicrobial properties of mixed-matrix polyethersulfone ultrafiltration membranes,” *Journal of Chemical Technological Biotechnology*, nr 94, p. 2497–2511, 2019.
- [199] O. D. Ojajuni, S. L. Holder, G. Cavalli, J. Lee i D. P. Saroj, „Rejection of Caffeine and Carbamazepine by Surface-Coated PVDF Hollow-Fiber Membrane System,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, nr 55(8), p. 2417–2425, 2016.
- [200] A. Jagoda, W. Żukowski i B. Dąbrowska, „Investigations of the presence of caffeine in the Rudawa River, Kraków, Poland,” *Environmental Monitoring and Assessment*, nr 187 (566), pp. 1-12, 2015.
- [201] T. Mantel, P. Benne, S. Parsin i M. Ernst, „Electro-Conductive Composite Gold-Polyethersulfone-Ultrafiltration-Membrane: Characterization of Membrane and Natural Organic Matter (NOM) Filtration Performance at Different In-Situ Applied Surface Potentials,” *Membranes*, nr 8(3), 64, 2018.
- [202] X. Fang, J. Li, X. Li, X. Sun, J. Shen, W. Han i L. Wang, „Polyethyleneimine, an effective additive for polyethersulfone ultrafiltration membrane with enhanced permeability and selectivity,” *Journal of Membrane Science*, nr 476, pp. 216-223, 2015.
- [203] V. Vatanpour, S. S. Madaeni, R. Moradian, S. Zinadini i B. Astinchap, „Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite,” *Journal of Membrane Science*, nr 375(1-2), pp. 284-294, 2011.
- [204] W. Yu, T. Liu, J. Crawshaw, T. Liu i N. Graham, „Ultrafiltration and nanofiltration membrane fouling by natural organic matter: mechanisms and mitigation by pre-ozonation and pH,” *Water Research*, nr 139, pp. 353-362, 2018.
- [205] T. Sun, H. Fan, Q. Zhuo, X. Liu i Z. Wu, „Covalent incorporation of aminated carbon nanotubes into epoxy resin network,” *High Performance Polymers*, tom 26 (8), pp. 892-899, 2014.
- [206] S. Ali, S. A. U. Rehman, I. A. Shah, M. U. Farid, A. K. An i H. Huang, „Efficient removal of zinc from water and wastewater effluents by hydroxylated and carboxylated

- carbon nanotube membranes: Behaviors and mechanisms of dynamic filtration,” *Journal of Hazardous Materials*, tom 365, p. 64–73, 2018.
- [207] S. Hamzah, N. Ali, M. M. Ariffin, A. Ali i A. W. Mohammad, „High performance of polysulfone ultrafiltration membrane: effect of polymer concentration,” *ARPJ Journal of Engineering and Applied Science*, tom 9, nr 12, pp. 2543-2550, 2014.
- [208] S. H. Woo, B. R. Min i J. S. Lee, „Change of surface morphology, permeate flux, surface roughness and water contact angle for membranes with similar physicochemical characteristics (except surface roughness) during microfiltration,” *Separation and Purification Technology*, nr 187, pp. 274-284, 2017.
- [209] R. Khan, M. K. Khan, H. Wang, K. Xiao i X. Huang, „Grafting D-amino acid onto MF polyamide nylon membran for biofouling control using biopolymer alginate dialdehyde as a versatile platform,” *Separation and Purification Technology*, nr 231, p. 115891, 2019.
- [210] G. Bakeri, A. F. Ismail, M. Shariaty-Nissar i T. Matsuura, „Effect of polymer concentration on the structure and performance of polyetherimide hollow fiber membranes,” *Journal of Membrane Science*, nr 363 (1-2), pp. 103-111, 2010.
- [211] M. C. Nayak, A. M. Isloor, Inamuddin, B. Lakshmi, H. M. Marwani i I. Khan, „Polyphenylsulfone/multiwalled carbon nanotubes mixed ultrafiltration membranes: Fabrication, characterization and removal of heavy metals Pb²⁺, Hg²⁺, and Cd²⁺ from aqueous solutions,” *Arabian Journal of Chemistry*, nr 13 (3), pp. 4661-4672, 2020.
- [212] L. D. Nghiem, P. J. Coleman i C. Espendiller, „Mechanisms underlying the effects of membrane fouling on the nanofiltration of trace organic contaminants,” *Desalination*, nr 250 (2), pp. 682-687, 2010.
- [213] J. Lowenberg, A. Zenker, M. Baggenstos, G. Koch, C. Kazner i T. Wintgens, „Comparison of two PAC/UF processes for the removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent: Process performance and removal efficiency,” *Water Research*, nr 56, pp. 26-36, 2014.
- [214] M. Bodzek, K. Konieczny i A. Kwiecińska-Mydlak, „New generation of semipermeable membranes with carbon nanotubes for water and wastewater treatment: Critical review,” *Archives of Environmental Protection*, nr 47, pp. 3-27, 2021.
- [215] K. Razmgar i M. Nasirae, „Polyvinyl alcohol-based membranes for filtration of aqueous solutions: A comprehensive review,” *Polymer Engineering & Science*, nr 62 (1), pp. 25-43, 2021.
- [216] A. I. Schäfer, L. D. Nghiem i N. Oschmann, „Bisphenol A retention in the direct ultrafiltration of greywater,” *Journal of Membrane Science*, nr 283 (1-2), pp. 233-243, 2006.
- [217] M. Alaghmand, J. Alizdeh-Saei i S. Barakat, „Adsorption and removal of a selected emerging contaminant, carbamazepine, using Humic acid, Humasorb and Montmorillonite. Equilibrium isotherms, kinetics and effect of the water matrix,” *Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, nr 55(13), pp. 1534-1541, 2020.

- [218] E. M. Wanda, B. B. Mamba i T. A. Msagati, „Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes/Polyethersulfone Blend Membranes for Removing Emerging Micropollutants,” *Clean Soil Air Water*, tom 45(1), pp. 1-12, 2017.
- [219] A. N. Siyal, S. Q. Memon, S. Parveen, A. Soomro, M. I. Khaskheli i M. Y. Khuhawar, „Chemical Recycling of Expanded Polystyrene Waste: Synthesis of Novel Functional Polystyrene-Hydrazone Surface for Phenol Removal,” *Journal of Chemistry*, tom 842435, pp. 1-8, 2013.
- [220] H. Wu, X. Niu, J. Yang, C. Wang i M. Lu, „Retentions of bisphenol A and norfloxacin by three different ultrafiltration membranes in regard to drinking water treatment,” *Chemical Engineering Journal*, nr 294, pp. 410-416, 2016.
- [221] W. N. Utami, R. Iqbal i G. Wenten, „Rejection characteristics of organochlorine pesticides by low pressure reverse osmosis membrane,” *Jurnal Air Indonesia*, tom 6(2), pp. 103-108, 2018.
- [222] N. K. Khazada, M. U. Farid, J. A. Kharraz, J. Choi, C. Y. Tang, L. D. Nghiem, A. Jang i A. K. An, „Removal of organic micropollutants using advanced membrane-based water and wastewater treatment: A review,” *Journal of Membrane Science*, tom 598, pp. 117-672, 2020.
- [223] C. Sheng, A. G. Agwu Nnanna, Y. Liu i J. D. Vargo, „Removal of Trace Pharmaceuticals from Water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system,” *Science of The Total Environment*, tom 550, pp. 1075-1083, 2016.
- [224] J. Guo, . J.-H. Liu, L.-y. Wang i H. Liu , „Modification of ultrafiltration membranes with carbon nanotube buckypaper for fouling alleviation,” *Membrane Water Treatment*, tom 6, pp. 1-13, 2015.
- [225] M. Xu, C. Xu, K. P. Rakesh, Y. Cui, J. Yin, C. Chen, S. Wang, B. Chen i L. Zhu, „Hydrophilic SiC hollow fiber membranes for low fouling separation of oil-in-water emulsions with high flux,” *RSC Advances*, nr 10, pp. 4832-4839, 2020.
- [226] S. Walker i M. Narbaitz, „Hollow fiber ultrafiltration of Ottawa River water: Flootation versus sedimentation pre-treatment,” *Chemical Engineering Journal*, nr 288, pp. 228-237, 2016.
- [227] Y. Wang, X. Wei, R. Zhang, Y. Wu, M. U. Farid i H. Huang, „Comparison of chemical, ultrasonic and thermal regeneration of carbon nanotubes for acetaminophen, ibuprofen, and triclosan adsorption,” *RSC Advances*, nr 7, p. 52719–52728, 2017.
- [228] K. Dai, L. Shia, J. Fang, D. Zhang i B. Yu, „NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotubes,” *Materials Letters*, nr 59, p. 1989–1992, 2005.
- [229] J. Heikkinen, H. Kyllönen, E. Järvelä, A. Grönroos i C. Y. Tang, „Ultrasound-assisted forward osmosis for mitigating internal concentration polarization,” *Journal of Membrane Science*, nr 528, pp. 147-154, 2017.
- [230] B. Czech, P. Oleszczuk, A. E. Wiącek i M. Barczak, „Water treatment by H₂O₂ and/or UV affects carbon nanotube (CNT) properties and fate in water and tannic acid solution,” *Environmental Science and Pollution Research*, nr 22, p. 20198–20206,

2015.

- [231] A. Naghizadeh, F. Momeni i H. Kamani⁴, „Study of Ultrasonic Regeneration and Adsorption of Humic Acid on Activated Carbon,” *Health Scope*, nr 7(2), pp. 1-6, 2018.
- [232] M. Toński, M. Paszkiewicz, J. Dołzonek, M. Flejszar, A. Bielicka-Giełdoń, P. Stępnowski i A. Białk-Bielińska, „Regeneration and reuse of the carbon nanotubes for the adsorption of selected anticancer drugs from water matrices,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, nr 618, p. 126355, 2021.
- [233] Y. Sasai, N. Matsuzaki, S.-i. Kondo i M. Kuzuya, „Introduction of carboxyl group onto polystyrene surface using plasma techniques,” *Surface and Coatings Technology*, nr 202 (22-23), pp. 5724-5727, 2008.
- [234] A. Najjar, S. Sabri, R. Al-Gaashani, M. A. Atieh i V. Kochkodan, „Antibiofouling Performance by Polyethersulfone Membranes Cast with Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes and Arabic Gum,” *Membranes*, nr 32, 2019.
- [235] Y. Wang, X. Wei, R. Zhang, Y. Wu, M. U. Farid i H. Huang, „Comparison of chemical, ultrasonic and thermal regeneration of carbon nanotubes for acetaminophen, ibuprofen and triclosan adsorption,” *RSC Advances*, nr 7, p. 52719, 2017.
- [236] M. Said, A. W. Mohammad, M. T. Nor, S. R. S. Abdullah i H. A. Hasan, „Chemical cleaning of fouled polyethersulphone membranes during ultrafiltration of palm oil mill effluent,” *Membrane Water Treatment*, nr 5 (3), pp. 207-219, 2014.
- [237] B. Malczewska i A. Żak, „Structural Changes and Operational Deterioration of the UF Polyethersulfone (PES) Membrane Due to Chemical Cleaning,” *Scientific Reports*, nr 9:422, pp. 1-14, 2018.
- [238] M. J. López-Muñoz, A. Sotto, J. M. Arsuaga i B. Van der Bruggen, „Influence of membrane, solute and solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranes,” *Separation and Purification Technology*, nr 66 (1), pp. 194-201, 2009.
- [239] H. Yılmaz i M. Özkan, „Micropollutant Removal Capacity and Stability of Aquaporin Incorporated Biomimetic Thin Film Composite Membranes,” *SSRN Electronic Journal*, pp. 1-18, 2021.

SPIS RYSUNKÓW

- Rysunek 1. Skuteczność ciśnieniowych technik membranowych w usuwaniu zanieczyszczeń [52].
- Rysunek 2. Proces międzyfazowej polimeryzacji [110, 113]: a) powstanie suportu w procesie inwersji faz; b) umieszczenie na powierzchni suportu jednego z roztworów zawierających aminę; c) umieszczenie na powierzchni membrany roztworu zawierającego drugi monomer; d) reakcja polikondensacji, powstanie warstwy naskórkowej [52]
- Rysunek 3. Substancje stosowane w procesie międzyfazowej polimeryzacji *in situ* i przebieg reakcji polikondensacji pomiędzy MPD i TMC [115, 116]
- Rysunek 4. Wpływ poszczególnych etapów preparowania membran kompozytowych typu „cienki film” na właściwości powstającej membrany, w oparciu o dane naukowe [117, 118, 119, 120, 52].
- Rysunek 5. Rodzaje membran modyfikowanych nanomateriałami [111]: a) typowa modyfikowana membrana integralnie asymetryczna; b) membrana TFN z dodatkiem nanocząstek w warstwie naskórkowej; c) membrana TFN z dodatkiem nanocząstek w warstwie suportu [52].
- Rysunek 6. Rodzaje preparowanych polimerowych membran ultrafiltracyjnych.
- Rysunek 7. Schemat instalacji do prowadzenia filtracji ciśnieniowej w układzie dead-end (rysunek własny).
- Rysunek 8. Schemat instalacji do prowadzenia procesów membranowych w układzie cross-flow [193].
- Rysunek 9. Elektrokinetyczny analizator do badania powierzchni ciał stałych SurPASS™ 3 (A) oraz ogólny schemat pomiaru potencjału zeta (B) [194].
- Rysunek 10. Krzywe wzorcowe wybranych mikrozanieczyszczeń: A – bisfenol A, B – kofeina, C – karbamazepina, D – α -endosulfan. Punkty reprezentują wartość średnią z trzech pomiarów.
- Rysunek 11. Etapy przeprowadzonych badań.
- Rysunek 12. Reakcja polikondensacji pomiędzy m-fenylenodiaminą a chlorkiem poliacylu, w wyniku której powstaje warstwa poliamidu.
- Rysunek 13. Objętościowy strumień permeatu w zależności od stężenia polimeru oraz zawartości nanorurek węglowych (układ dead-end, $\Delta P = 0,075$ MPa, nadawa DI-CAF).

- Rysunek 14. Retencja kofeiny w procesie ultrafiltracji z wykorzystaniem preparowanych membran w zależności od stężenia polimeru oraz zawartości nanorurek węglowych (układ dead-end, $\Delta P = 0,075$ MPa, nadawa DI-CAF).
- Rysunek 15. Strumień permeatu (A) i retencja kofeiny (B) dla membran integralnie asymetrycznych modyfikowanych nanorurkami węglowymi typu HPLSA-SWCNT (układ dead-end, $\Delta P = 0,075$ MPa, nadawa DI-CAF).
- Rysunek 16. Charakterystyka ciśnieniowa na wodę dejonizowaną membran integralnie asymetrycznych z dodatkiem nanorurek z grupami karboksylowymi SWCNT-COOH (A) i o zwiększonej powierzchni właściwej – HPLSA-SWCNT (B).
- Rysunek 17. Zależność kąta zwilżalności preparowanych membran integralnie asymetrycznych od stężenia polimeru oraz rodzaju i udziału nanorurek węglowych SWCNT-COOH i HPLSA-SWCNT w roztworze membranotwórczym
- Rysunek 18. Zmiany potencjału zeta membran integralnie asymetrycznych w zależności od pH roztworu. A – membrany z dodatkiem nanorurek SWCNT-COOH, B – membrany z dodatkiem nanorurek HPLSA-SWCNT.
- Rysunek 19. Porowatość preparowanych membran w zależności od stężenia polimeru i udziału nanorurek węglowych w roztworze membranotwórczym.
- Rysunek 20. Strumień permeatu preparowanych membran kompozytowych typu cienki film w zależności od stężenia polimeru oraz zawartości nanorurek węglowych i ich umiejscowienia (układ dead-end, $\Delta P = 0,1$ MPa, nadawa DI-CAF).
- Rysunek 21. Zależność stopnia retencji kofeiny otrzymanych w wyniku filtracji za pomocą preparowanych membran kompozytowych typu cienki film w zależności od umieszczenia oraz zawartości nanorurek węglowych (układ dead-end, $\Delta P = 0,1$ MPa, nadawa DI-CAF).
- Rysunek 22. Charakterystyka ciśnieniowa wody dejonizowanej preparowanych membran kompozytowych typu cienki film w zależności od umieszczenia oraz zawartości nanorurek węglowych (układ dead-end, $\Delta P = 0,05 - 0,2$ MPa)
- Rysunek 23. Kąt zwilżalności preparowanych membran kompozytowych typu cienki film w zależności od stężenia polimeru i udziału nanorurek a także ich umiejscowienia.

- Rysunek 24. Zmiany potencjału zeta membrany kompozytowej typu cienki film PES 12 TFN 0.02 w zależności od pH roztworu.
- Rysunek 25. Porowatość preparowanych membran kompozytowych typu cienki film w zależności od stężenia polimeru membranotwórczego i udziału nanorurek węglowych oraz ich umiejscowienia.
- Rysunek 26. Współczynnik retencji wybranych mikrozanieczyszczeń uzyskany w procesie UF prowadzonym na modyfikowanych membranach integralnie asymetrycznych o różnej zawartości nanorurek węglowych HPLSA-SWCNT (układ dead-end, $\Delta P = 0,1$ MPa, nadawa DI).
- Rysunek 27. Współczynnik retencji wybranych mikrozanieczyszczeń uzyskany podczas ultrafiltracji nadawy DI z zastosowaniem membran kompozytowych typu cienki film o różnej zawartości nanorurek węglowych HPLSA-SWCNT (układ dead-end, $\Delta P = 0,1$ MPa, nadawa DI).
- Rysunek 28. Współczynnik retencji wybranych mikrozanieczyszczeń uzyskany za pomocą membran integralnie asymetrycznych o różnej zawartości nanorurek węglowych SWCNT-COOH i HPLSA-SWCNT (układ cross-flow, $\Delta P = 0,5$ MPa, nadawa DW).
- Rysunek 29. Współczynniki retencji wybranych mikrozanieczyszczeń uzyskane za pomocą membran kompozytowych typu cienki film o różnej zawartości nanorurek węglowych HPLSA-SWCNT (układ cross-flow, $\Delta P = 0,5$ MPa, nadawa DW).
- Rysunek 30. Współczynniki retencji wybranych mikrozanieczyszczeń uzyskane dla membran integralnie asymetrycznych o różnej zawartości nanorurek węglowych w procesie ultrafiltracji nadawy DK SWCNT (układ cross-flow, $\Delta P = 0,5$ MPa, nadawa DK).
- Rysunek 31. Współczynnik retencji bisfenolu A z zastosowaniem membran integralnie asymetrycznych modyfikowanych SWCNT-COOH w zależności od jego stężenia: 0,25 mg/l (A) i 0,5 mg/l (B) (układ dead-end, $\Delta P = 0,1$ MPa, nadawy DI-BPA 0,25 i 0,5).
- Rysunek 32. Współczynnik retencji bisfenolu A z wykorzystaniem membran integralnie asymetrycznych (15% wag. PES) o zawartości nanorurek węglowych 0,02% wag. (A) i 0,05% wag. (B) w zależności od pH nadawy (układ dead-end, $\Delta P = 0,1$ MPa, nadawa DI-BPA).

- Rysunek 33. Zmiana względnego strumienia permeatu dla membran PES 15, PES 15 0.02, PES 15 0.05 i PES 15 0.1 w układzie bez płukania wstecznego SWCNT (układ cross-flow, $\Delta P = 0,5$ MPa).
- Rysunek 34. Względny strumień permeatu dla membran integralnie asymetrycznych modyfikowanych nanorurkami SWCNT-COOH w układzie z płukaniem wstecznym (układ cross-flow, $\Delta P = 0,5$ MPa, nadawa DW).
- Rysunek 35. Względny strumień permeatu dla membrany PES 12 TFN 0.02 w układzie bez i z płukaniem wstecznym (układ cross-flow, $\Delta P = 0,5$ MPa, nadawa DW).
- Rysunek 36. Opór niepracujących membran integralnie asymetrycznych niemodyfikowanych i modyfikowanych nanorurkami SWCNT-COOH.
- Rysunek 37. Opór generowany przez warstwy zanieczyszczeń będących wynikiem przebiegającego zjawiska foulingu: odwracalnego (R_{rev}) i nieodwracalnego (R_{irr}) dla membran PES 15 (A), PES 15 0.02 (B), PES 15 0.05 (C), PES 15 0.1 (D), PES 12 TFN 0.02 (E).
- Rysunek 38. Zmiana względnego strumienia permeatu membran w zależności od czasu trwania filtracji ciśnieniowej w procesie regeneracji w polu ultradźwiękowym (układ cross-flow, $\Delta P = 0,5$ MPa, nadawa DW).
- Rysunek 39. Stopień retencji mikrozanieczyszczeń przed regeneracją ultradźwiękami oraz po pierwszym (I) i drugim (II) etapie regeneracji (układ cross-flow, $\Delta P=0,5$ MPa, nadawa DW).
- Rysunek 40. Stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń za pomocą membrany PES 15 HP 0.02 przed i po jej regeneracji metodami chemicznymi (układ cross-flow, $\Delta P=0,5$ MPa, nadawa DW).
- Rysunek 41. Stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń za pomocą membrany PES 12 TFN 0.02 przed i po jej regeneracji metodami chemicznymi (układ cross-flow, $\Delta P=0,5$ MPa, nadawa DW).
- Rysunek 42. Kąt zwilżalności membran przed i po filtracji nadawy oraz po regeneracji chemicznej i fizycznej (układ cross-flow, $\Delta P=0,5$ MPa, nadawa DW).
- Rysunek 43. Potencjał zeta [mV] powierzchni membran przed i po filtracji nadawy oraz po ich regeneracji chemicznej i fizycznej (układ cross-flow, $\Delta P=0,5$ MPa, nadawa DW).
- Rysunek 44. Porowatość membran przed i po filtracji nadawy oraz po regeneracji chemicznej i fizycznej (układ cross-flow, $\Delta P=0,5$ MPa, nadawa DW).

SPIS TABEL

- Tabela 1. Podział i pochodzenie mikrozanieczyszczeń organicznych [2, 7].
- Tabela 2. Przykładowe stężenia wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych w ściekach surowych i oczyszczonych w oczyszczalniach ścieków na świecie.
- Tabela 3. Właściwości powierzchniowe membran wytworzonych z wybranych polimerów.
- Tabela 4. Podział nanomateriałów ze względu na ich kształt [124, 125].
- Tabela 5. Właściwości fizyczno-chemiczne badanych mikrozanieczyszczeń organicznych [180, 181, 182, 183].
- Tabela 6. Właściwości stosowanych nanorurek węglowych [192].
- Tabela 7. Skład przygotowanych nadaw.
- Tabela 8. Granice oznaczalności wybranych mikrozanieczyszczeń (LOQ)
- Tabela 9. Wskaźniki fizykochemiczne wody powierzchniowej wykorzystywanej w badaniach.
- Tabela 10. Skład i warunki wytwarzania membran integralnie asymetrycznych
- Tabela 11. Skład i parametry wytwarzania suportów membran kompozytowych typu cienki film.
- Tabela 12. Metody regeneracji membran polimerowych modyfikowanych nanomateriałami węglowymi.
- Tabela 13. Składy roztworów membranotwórczych preparowanych membran integralnie asymetrycznych.
- Tabela 14. Składy roztworów membranotwórczych preparowanych membran integralnie asymetrycznych modyfikowanych nanorurkami o zwiększonej powierzchni właściwej (HPLSA-SWCNT).
- Tabela 15. Graniczna rozdzielczość membran integralnie asymetrycznych o zawartości polimeru w roztworze membranotwórczym 15% modyfikowanych za pomocą nanorurek SWCNT-COOH i HPLSA-SWCNT.
- Tabela 16. Gęstość i lepkość roztworów membranotwórczych w zależności od stężenia polimeru oraz rodzaju i zawartości modyfikatorów.
- Tabela 17. Właściwości transportowo-separacyjne i powierzchniowe wybranych membran niemodyfikowanych i modyfikowanych nanorurkami węglowymi HPLSA-SWCNT.

- Tabela 18. Uzyskane względne strumienie permeatu membran PES 15, PES 15 0.02, PES 15 0.05, PES 15 0.1 i PES 12 TFN 0.02 w końcowej fazie ultrafiltracji (po 240 min) bez płukania wstecznego oraz z płukaniem wstecznym oraz ich średnie z całego procesu (cross-flow, $\Delta P=0,5$ MPa, nadawa DW).
- Tabela 19. Względne strumienie permeatu dla membran po procesach regeneracji chemicznej.

SPIS ZDJĘĆ

- Zdjęcie 1. Fotografia wykonana za pomocą SEM (skaningowy mikroskop elektronowy) membrany kompozytowej typu cienki film z dodatkiem nanorurek węglowych (TFN). Badania własne.
- Zdjęcie 2. Automatyczny aplikator filmu membranowego Elcometer 4340 (zdjęcie własne).
- Zdjęcie 3. Przekrój poprzeczny membrany PES 15 (badania własne).
- Zdjęcie 4. Przekrój poprzeczny membrany PES 15 0.02 (badania własne).
- Zdjęcie 5. Przekrój poprzeczny membrany PES 15 HP 0.02 (badania własne).
- Zdjęcie 6. Powierzchnia membrany TFC (badania własne).
- Zdjęcie 7. Powierzchnia membrany PES 12 0.02 TFN (badania własne).
- Zdjęcie 8. Powierzchnia membrany PES 12 TFN 0.02 (badania własne).
- Zdjęcie 9. Przekroje poprzeczne membran: PES 14 0.02 TFN (A) i PES 12 0.02 TFN (B) (badania własne).
- Zdjęcie 10. Przekrój poprzeczny membrany integralnie asymetrycznej PES 15 HP 0.02 po regeneracji za pomocą pola ultradźwiękowego (badania własne).
- Zdjęcie 11. Przekrój poprzeczny membrany kompozytowej typu cienki film PES 12 TFN 0.02 po regeneracji za pomocą pola ultradźwiękowego (badania własne).
- Zdjęcie 12. Zdjęcie powierzchni membrany integralnie asymetrycznej PES 15 HP 0.02 po regeneracji za pomocą pola ultradźwiękowego (badania własne).
- Zdjęcie 13. Zdjęcie powierzchni membrany kompozytowej typu cienki film PES 12 TFN 0.02 po regeneracji za pomocą pola ultradźwiękowego (badania własne).