

*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

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. Zdecydowanie 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%.