ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Krystyna KONIECZNY

ULTRAFILTRACJA I MIKROFILTRACJA W UZDATNIANIU WÓD DO CELÓW KOMUNALNYCH



INŽYNIERIA ŚRODOWISKA z. 42



GLIWICE 2000

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE Nr 1465

P. 3355

Krystyna KONIECZNY

ULTRAFILTRACJA I MIKROFILTRACJA W UZDATNIANIU WÓD DO CELÓW KOMUNALNYCH

GLIWICE

SPIS TREŚCI

		Str.
OPINIODAWCY	WAŻNIEJSZE OZNACZENIA	7
Dr hab. Roman Gawroński – Prof. nadzw. Politechniki Warszawskiej		0
Dr hah int Marak M Sazański Braf Balitashniki Barnańskiai	1.1. Główne problemy w oczyszczaniu wody do picia i na potrzeby	,
Di nao. mz. marek m. sozański – Prof. Pomecninki Poznańskiej	gospodarcze	9
	1.2. Systemy membranowe w uzdatnianiu wód naturalnych	12
KOLEGIUM REDAKCYJNE	2. CEL PRACY	16
REDAKTOR NACZELNY - Prof. dr hab. Zygmunt Kleszczewski	3. PRZEGLĄD PIŚMIENNICTWA I ZAGADNIEŃ NAUKOWYCH	18
REDAKTOR DZIALU Drhab int Johnste Debdaiowiez	3.1. Techniczne aspekty ciśnieniowych procesów membranowych	18
Profesor Politechniki Śląskiej	3.1.1. Zjawisko permeacji cieczy przez membrany półprzepuszczalne3.1.2. Spadek strumienia permeatu w wyniku tworzenia się warstewki	18
SEKRETARZ REDAKCJI - Mgr Elżbieta Leśko	przymembranowej	21
	3.2. Procesy transportu masy 3.2.1. Polaryzacia steżeniowa	32
	3.2.2. Transport koloidów i zawiesin	38
REDAKCJA	3.2.3. Kinetyczna analiza zmian strumienia permeatu	44
Mgr Anna Błażkiewicz	4. ZAKRES BADAŃ	47
		10
	5. INSTALACJE BADAWCZE I METODYKA EKSPERYMENTU	49
REDAKCJA TECHNICZNA	5.1. Instalacje doswiadczalne 5.2. Charakterystyka stosowanych, membran	49
Aligia Newcolco	5.2.1. Membrany polimerowe plaskie	55
Ancja Nowacka	5.2.2. Membrany ceramiczne	58
	5.2.3. Membrany polimerowe kapilarne	59
	5.3. Obiekt badań	59
Wydano za zgodą	5.4. Metodyka prowadzenia procesu filtracji membranowej	61
Rektora Politechniki Sląskiej	6. ANALIZA, INTERPRETACJA I DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ	65
	6.1. Ocena zmian strumienia permeatu w czasie filtracji wód podziemnych	65
	6.2. Ocena zmian strumienia permeatu w czasie filtracji wód	
PL ISSN 0867-6038	powierzchniowych	67
	6.3. Modelowanie procesu filtracji membranowej wod naturalnych	/1
	6.3.2. Model hydraulicznych oporów filtracji	80
Wydawnictwo Politechniki Sląskiej	6.3.3. Mechanizm blokowania porów podczas filtracji membranowej	00
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice	w warunkach stałego ciśnienia (model Hermii)	86
tel./lax 23/-13-81, www.wydawnictwo.poisi.gliwice.pl,	6.3.4. Ocena jakości modeli filtracji membranowej	94
wydawnictwo@poisi.gnwice.pi	6.3.5. Określenie optymalnych warunków pracy modułów	0.6
Nakład 100+83 egz. Ark. wyd. 9. Ark. druk. 8,125. Papier offset, kl. III 70x100 80 g	membranowych 6.4. Efekty uzdatniania wody w procesach filtracii membranowai	96
Oddano i podpisano do druku 1.06.2000 r. Druk ukończono w czerwcu 2000 r.	6 4 1. Efektywność dezynfekcji	102
Zam. 21/2000	6.4.2. Efektywność usuwania związków chemicznych	105
Fotokopie druk i oprawe wykopano w UKiP so T&O Gabka	6.4.3. Ocena badań hydrobiologicznych	112
Gliwice 11 Pszczyńska 44 tel /faz 221.87.00		
Gravice, ul. 1 Szezyiiska 44, tel./lax 231-07-09		

A

AND A REPORT

CONTENTS

PAGE

PODSUMOWANI	E I WNIOSKI KOŃCOWE	114
LITERATURA		119
ZAŁĄCZNIK 1		125
STRESZCZENIE		127

SY	MBOLS	7
1.	INTRODUCTION	9
	purposes	9
	1.2. Membrane systems in natural water treatment	12
2.	MAIN OBJECTIVES OF THE WORK	16
3.	REVIEW OF LITERATURE AND SCIENTIFIC PROBLEMS	18
	3.1. Technical aspects of pressure-driven membrane processes	18
	3.1.1. Permeation behaviour of liquids through semipermeable membranes	18
	3.1.2. Permeate flux decline as a result of layer formed close to the membrane	21
	3.2. Processes of mass transport	32
	3.2.1. Concentration polarization	33
	3.2.2. Transport of colloids and suspensions	38
	3.2.3. Kinetic analysis of permeate flux changes	44
4.	RESEARCH SCOPE	47
5.	INSTALLATIONS APPLIED IN THE INVESTIGATION AND	
	METHODOLOGY OF EXPERIMENTS	49
	5.1. Applied research installations	49
	5.2. Characteristics of applied membranes	55
	5.2.1. Flat polymeric membranes	55
	5.2.2. Ceramic membranes	58
	5.2.3. Capillary polymeric membranes	59
	5.3. Subject of research	59
	5.4. Applied methodology to carry out membrane filtration process	61
6.	ANALYSIS, INTERPRETATION AND DISCUSSION OF RESEARCH	65
	RESULTS 6.1. Estimation of normasta flux change during filtration of ground water	65
	6.2. Estimation of permeate flux change during filtration of surface water	67
	6.3. Modelling of membrane filtration process of natural water	71
	6.3.1 Model of membrane filtration in non-stationary process	73
	6.3.2 Model of hydraulic filtration resistances	80
	6.3.3 Mechanism of nore blocking during membrane filtration	00
	in constant pressure conditions (model Hermii)	86
	6.3.4 Evaluation of the quality of membrane filtration models	94
	6.3.5. Determination of optimal performance conditions of membrane	
	modules	96
	6.4. Effects of water treatment in membrane filtration processes	102
	6.4.1. Efficiency of water disinfection	102
	6.4.2. Efficiency of the removal of chemical compounds	105
	6.4.3. Evaluation of hydrobiological investigations	112

CINTING?

SUMM	ARY AND FINAL CONCLUSIONS 11	4
LITER	ATURE	9
ANNE	X 1 12	5
SUMMA	ADV	
SUMM	12	9

WAŻNIEJSZE OZNACZENIA

a		współczynnik kierunkowy prostej [s ⁻¹],
С		lokalne stężenie substancji rozpuszczonej [kg·m ⁻³],
C _b		stężenie substancji w nadawie [kg·m ⁻³],
C _m	-	steżenie substancji na powierzchni membrany [kg·m ⁻³],
C _n		steżenie substancij w permeacie [kg·m ⁻³].
Сра	_	steżenie składnika A w permeacie [kg·m ⁻³].
Cn	_	steżenie składnika A w retentacie [kg·m ⁻¹].
D	_	współczynnik dyfuzii $[m^2 \cdot s^{-1}]$
Dn	_	współczynnik dyfuzji Browna [m ⁻ ·s ⁻¹]
DB		wapółezymik dytużji prowia [m 5];
D _{sh}		wsporezymink uyruzji wywołany semanem $(D_{sh} - \gamma T_p, D_{sh})$ [m s],
D_{sh}	-	bezwymiarowa funkcja ułamka objętościowego cząstek [-],
dh	~	średnica hydrodynamiczna kanału lub charakterystyczny wymiar [m], [cm],
d _p	-	średnica cząstek wchodzących w skład warstwy osadu [m], [µm],
F	-	powierzchnia membrany [m ²],
Fo	-	początkowa powierzchnia filtracji [m ²],
F_0	-	obliczona wartość testu Fishera dla modelu "relaksacyjnego" [-],
F_R^{2}	-	obliczona wartość testu Fishera dla modelu "oporów" [-],
F_{H}	-	obliczona wartość testu Fishera dla modelu Hermii [-],
f	-	część powierzchni, którą zajmują pory [m ⁻],
h	-	wysokość słupa cieczy [m], [cm],
\mathbf{J}_0	-	początkowy objętościowy strumień permeatu [m ³ ·m ⁻ ·s ⁻],
J _{ref}	-	objętościowy strumień permeatu w temperaturze odniesienia [m ⁻ ·m ⁻ ·s ⁻],
Js	-	średni objętościowy strumień filtracji [m ³ ·m ² ·s ⁻¹],
J _T	-	objętościowy strumień permeatu w temperaturze T [m'·m ² ·s ⁻¹],
Jv	-	objętościowy strumień permeatu po czasie t [m · m ² ·s ⁻¹],
J_{x}	-	objętościowy strumień permeatu (równowagowy) [m ³ ·m ⁻² ·s ⁻¹],
jo	-	bezwymiarowy strumień początkowy filtracji [-],
k	-	stała Boltzmanna k = 1,3805 \cdot 10 ⁻²³ [J·K ⁺],
L_v	-	przepuszczalność membrany [m [*] ·m [*] ·s [*] ·Pa [*]],
Lp	-	współczynnik hydrodynamiczny [m·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹],
m	•	liczba parametrów w modelu [-],
ΔP	-	ciśnienie transmembranowe [Pa],
р	-	liczba pomiarów [-],
Q	-	wydajność procesu [m ³ ·m ² ·s ⁻¹],
R	-	współczynnik retencji [-],
R _c	-	opór warstwy osadu (placka) na powierzchni membrany [m ⁻],
R _{clk}	-	całkowity opór hydrauliczny związany z pracą membrany [m],
R _c	-	opór właściwy warstwy osadu (opór na jednostkę grubości) [m ⁻²],
$R_{\rm fn}$	-	opór "foulingu" nieodwracalnego [m ⁻¹],
R _{fD}	-	początkowy opór "foulingu" odwracalnego [m ⁻¹],
R _m	-	opór membrany [m ⁺],
\mathbf{R}_{pol}	-	opór warstwy polaryzacyjnej [m ⁻¹],
Rx	-	opór "foulingu" odwracalnego po nieskończenie długim czasie [m ⁺],
r	-	współczynnik korelacji [-],
r _{cz}	-	promień cząstki [m], [µm],
Ter .	-	średni promień cząstki [m], [μm],

- r_p promień porów [m], [μm],
- s stała empiryczna określona dla każdej membrany [-],
- T temperatura bezwzględna [K],
- czas [s], [min],
- to stała czasowa w równaniu (6.1), [s], [min],
- t_F czas procesu [s], [min],
- topt optymalny czas procesu [s], [min],
- t_p czas przemywania membran [s], [min],
- t_r czas realizacji procesu (dla $J_v=J_\infty$) [s], [min],
- t_{R0} współczynnik wyznaczony z równania (6.12) [s], [min],
- u prędkość liniowa [m·s⁻¹],
- u₀ prędkość liniowa permeatu [m·s⁻¹],
- u_{śr} średnia prędkość liniowa [m·s⁻¹],
- V całkowita objętość permeatu uzyskana w czasie t [m³],
- V₀ objętość filtratu po czasie t₀ [m³],
- v_L prędkość bezwładnościowego unoszenia [m·s⁻¹],
- x odległość od powierzchni membrany w kierunku prostopadłym [m],
- n, k stałe charakterystyczne dla różnych mechanizmów ograniczenia wydajności w procesie filtracji [-].

OZNACZENIA GRECKIE

- α współczynnik separacji [-],
- δ grubość warstwy polaryzacyjnej [m],
- δ_m efektywna grubość membrany [m],
- δ_c grubość placka (warstwy osadu) [m],
- ε_c porowatość warstwy osadu (placka) [-],
- φ ułamek objętościowy cząstek koloidalnych o promieniu r_{cz} [-],
- γ szybkość ścinania [s⁻¹],
- η lepkość dynamiczna cieczy [Pa·s],
- η_0 bezwzględna lepkość wody przy niskim ułamku objętościowym cząstek [Pa s],
- $\eta(\phi)$ względna lepkość, która jest funkcją ułamka objętościowego [],
- ν lepkość kinematyczna cieczy (wody) [m²·s⁻¹],
- $\Delta \pi$ różnica ciśnień osmotycznych [Pa],
- θ współczynnik krętości porów, [-],
- ρ gęstość [kg·m⁻³],
- σ współczynnik odbicia [-],
- σ_k stała empiryczna [],
- τ czas bezwymiarowy [-],
- τ_m naprężenie ścinające przy powierzchni membrany [N·m⁻²],
- objętość bezwymiarowa [].

LICZBY BEZWYMIAROWE

- Re liczba Reynoldsa (Re = $\frac{\varrho}{r}$
- $(\operatorname{Re} = \frac{\varrho \cdot u \cdot d_{h}}{\eta}) [-],$
- Sc liczba Schmidta (Sc = v/D) [-],
- Sh liczba Sherwooda $(Sh = \frac{k \cdot d_h}{D})[-].$

1. WPROWADZENIE

Wobec pogłębiającego się zanieczyszczenia wód naturalnych zaopatrzenie ludności w wodę staje się poważnym problemem społecznym. Zgodnie z przepisami woda do picia powinna spełniać określone warunki bakteriologiczne oraz posiadać odpowiednie własności fizykochemiczne [1]. Aby sprostać tym wymaganiom, konieczne jest prowadzenie uzdatniania wody, a w jego ramach procesu dezynfekcji. Wytwarzanie wody o stałej i wysokiej jakości jest jednym z zasadniczych celów uzdatniania wód naturalnych.

1.1. Główne problemy w oczyszczaniu wody do picia i na potrzeby gospodarcze

Zarówno wzrost poziomu zanieczyszczenia wód naturalnych, jak i wymagań stawianych wodzie do picia i na potrzeby gospodarcze oraz rozwój technik analitycznych, pozwalających na identyfikację zanieczyszczeń występujących w wodach nawet w ilościach śladowych – to główne powody dostrzegania wielu problemów w dziedzinie oczyszczania wody do celów wodociągowych. Usuwanie z ujmowanych wód, uciążliwych bądź szkodliwych, zanieczyszczeń pierwotnych oraz zapobieganie powstawaniu zanieczyszczeń wtórnych podczas oczyszczania wody, a następnie w trakcie dostarczania jej do odbiorców, to podstawowe problemy, które należy rozwiązać.

Liczba normowanych parametrów jakości wody stale rośnie, a dopuszczalne stężenia wielu wskaźników, mających znaczenie zdrowotne, są obniżane. Sprostanie tym wymaganiom staje się często bardzo kłopotliwe w wielu zakładach uzdatniania wody eksploatujących tradycyjne układy technologiczne. Istnieje więc potrzeba modernizacji istniejących układów oczyszczania wody, polegających na ich rozbudowie o nowe wysokoefektywne procesy, które nie powodują powstawania wtórnych zanieczyszczeń. Proponowane wysokoefektywne procesy często są drogie i skomplikowane w eksploatacji [2]. Istniejący system dystrybucji pomiędzy zakładem wodociągowym a odbiorcą wody powoduje, że ostatecznie o jakości wody dostarczanej ludności decydują: skład ujmowanej wody, skuteczność jej oczyszczania oraz stan techniczny sieci wodociągowej i zachodzące w niej zjawiska.

Do najpoważniejszych problemów występujących w zakładach oczyszczania wód zaopatrujących ludność w wodę do picia i na potrzeby gospodarcze należą: zapewnienie skutecznej eliminacji uciążliwych i szkodliwych zanieczyszczeń pierwotnych oraz prekursorów zanieczyszczeń wtórnych, stosowanie skutecznych i bezpiecznych procesów oczyszczania oraz reagentów, które nie powodują powstawania szkodliwego wtórnego zanieczyszczenia. Należy również zapewnić chemiczną i biologiczną stabilność wody wprowadzanej do sieci wodociągowej.

Wiele ujmowanych wód charakteryzuje zmienny skład fizyczno-chemiczny, odbiegający od naturalnego, spowodowany działalnością gospodarczą człowieka. Dotyczy to przede wszystkim wód powierzchniowych, które są narażone na bezpośredni kontakt z odpadami stałymi, ciekłymi i gazowymi. Do tych wód wprowadzane są zanieczyszczenia antropogeniczne ze źródeł punktowych, liniowych i przestrzennych. W przypadku wód podziemnych tego typu zagrożenia występują w znacznie mniejszym zakresie [2,3].

Do najważniejszych i najistotniejszych zanieczyszczeń antropogenicznych występujących w wodach naturalnych należy zaliczyć: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, substancje powierzchniowo czynne, chlorowane związki organiczne, pestycydy, substancje ropopochodne, metale ciężkie, związki azotu, radionuklidy i inne substancje rozpuszczone [3]. Ich występowanie jest zagrożeniem dla organizmów żywych, utrudnia oczyszczanie wody, jak również może być prekursorem szkodliwych zanieczyszczeń wtórnych w wyniku dezynfekcji oraz procesu utleniania [2]. Oprócz zanieczyszczeń antropogenicznych, uciążliwych w procesie oczyszczania i uzdatniania wód, występują również zanieczyszczenia naturalne, takie jak: substancje humusowe, radionuklidy oraz substancje rozpuszczone występujące w ponadnormatywnych stężeniach.

Warunki uzdatniania muszą być korygowane w sposób ciągły, w zależności od jakości wody surowej, i obejmują szereg połączonych procesów jednostkowych. Może to być dezynfekcja, dezynfekcja i filtracja oraz dodatkowo koagulacja i osadzanie, adsorpcja na węglu aktywnym i chemiczne utlenianie. Klarowanie wody przy zastosowaniu koagulacji/flokulacji, osadzania lub filtracji wymaga prawidłowego dodawania koagulantów lub flokulantów i ustalania pH flokulacji. Automatyzacja procesu technologicznego jest sposobem rozwiązania tego problemu [4], jednakże nie jest możliwe całkowite uniknięcie przedawkowania reagentów, a w konsekwencji jakość produkowanej wody nie zawsze jest odpowiednia. Drugim problemem jest rozwiązanie utylizacji tworzących się osadów pokoagulacyjnych [2,5-7], których ilość wynosi średnio ok. 0,5-2% ilości wody uzdatnianej, w zależności od rodzaju wody oraz stosowanej metody uzdatniania [6]. Ponadto, najnowsze uregulowania prawne związane

ze skutecznością klarowania i filtracji są coraz bardziej restrykcyjne, a mętność wody uzdatnionej według amerykańskich i zachodnioeuropejskich standardów nie powinna przekraczać wartości 0,2 NTU (ang.: nefelometric turbidity unit) [8]. Preferowane w ostatnich latach metody sorpcji na węglu aktywnym skutecznie obniżają zawartość substancji organicznych. Według zaleceń Agencji Ochrony Środowiska w Stanach Zjednoczonych, stosowanie węgla aktywnego jest niezbędne szczególnie podczas oczyszczania wód powierzchniowych, w których występują prekursory chlorowanych związków organicznych [9].

Woda przed dystrybucją do sieci wodociągowej jest poddawana dezynfekcji w celu uzyskania odpowiedniej jakości mikrobiologicznej. Dezynfekcja jest procesem mającym na celu usunięcie w stopniu wymaganym normami bakterii i wirusów pozostałych w wodzie po zasadniczym ciągu technologicznym uzdatniania oraz zabezpieczenie wody przed wtórnym ich rozwojem w sieci wodociągowej.

Wybór rodzaju środka dezynfekcyjnego zależy od jakości uzdatnianej wody. Chlorowanie jest najbardziej rozpowszechnioną metodą dezynfekcji wody. Obok chloru gazowego stosuje się związki chloru, głównie chloran (I) sodu lub wapnia, a także dwutlenek chloru [4]. Działanie chloru polega na utlenieniu zawartych w wodzie związków organicznych oraz niszczeniu mikroorganizmów. Negatywnym zjawiskiem występującym przy zastosowaniu chloru jest tworzenie związków chloroorganicznych. Powstają przede wszystkim trichlorometan, tribromometan, dichlorobromometan i dibromochlorometan i inne. Związki te charakteryzują się silną toksycznością i dlatego ich obecność w wodzie do picia jest niebezpieczna. Chlorowanie wód zawierajacych ligniny i substancje humusowe może być źródłem wyjątkowo mutagennego związku określanego symbolem MX (3-chloro-4-(dichlorometylo)-5-hydroksy-2(5H)-furanon) [10-13]. Alternatywną chemiczną metodą dezynfekcji wody jest ozonowanie [4]. W procesie tym wprowadza się do wody powietrze nasycone ozonem, który po rozpadzie na tlen cząsteczkowy i atomowy działa bakteriobójczo. Powoduje on częściowy rozkład związków humusowych, fenoli i innych związków organicznych. Powoduje również niszczenie pasożytów, między innymi: oocyst Cryptosporidium parvum i cyst Giardia lamblia. Z uwagi na małą trwałość nie może być stosowany jako jedyny środek dezynfekujący, gdyż nie zabezpiecza przed wtórnym zanieczyszczeniem bakteriologicznym wody w sieci. Do najbardziej skutecznych, bezpiecznych dla zdrowia środków dezynfekcyjnych uzdatnianej wody należą ozon oraz dwutlenek chloru [2].

Do dezynfekcji wprowadza się metody fizykochemiczne, do których zalicza się działanie promieniami ultrafioletowymi [14], działanie ultradźwiękami [4], a ostatnio metody membranowe, przede wszystkim mikro- i ultrafiltrację [6-8,15]. Membrany ultrafiltracyjne są skuteczną barierą dla wirusów, bakterii i innych mikroorganizmów, a więc przechodząca przez nie woda jest bakteriologicznie zupełnie czysta i dlatego proces ultrafiltracji może być brany pod uwagę jako etap dezynfekcji w uzdatnianiu wody.

Konieczność udoskonalania istniejących technik uzdatniania wody i wprowadzania nowych wyniknęła z trzech zasadniczych przyczyn [6,8,12]:

- stopniowego pogarszania się jakości zasobów wodnych, spowodowanych wzrastającą ilością zanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska, które niszczą naturalne mechanizmy samooczyszczania,
- 2. rosnącego zapotrzebowania na wodę wysokiej jakości,
- coraz bardziej restrykcyjnych uregulowań prawnych dotyczących jakości wody do picia oraz wód zużytych odprowadzanych do środowiska naturalnego.

1.2. Systemy membranowe w uzdatnianiu wód naturalnych

Niedogodności związane z tradycyjnym oczyszczaniem wód naturalnych stwarzają możliwości zastosowania nowych technik separacji, wśród których metody membranowe mają największe zalety i możliwości i są obecnie brane pod uwagę jako procesy alternatywne [4-8,16-18]. Techniki membranowe nie były dotychczas wykorzystywane w uzdatnianiu wody do picia, z wyjątkiem odwróconej osmozy, która jest szeroko stosowana do odsalania wód [19,20]. Systemy membranowe mogą być stosowane do usuwania zanieczyszczeń z wody jako operacje samodzielne lub w połączeniu z innymi procesami fizycznymi, chemicznymi czy biologicznymi [8]. Mogą one pomóc w rozwiązywaniu problemów występujących w konwencjonalnych technikach uzdatniania wody [4,7], ponieważ:

- przy odpowiednim dobraniu rodzaju membrany (wielkość porów lub "cutoff") będzie ona efektywnie separowała zanieczyszczenia bez konieczności dodawania reagentów,
- jakość uzdatnionej wody nie będzie zależna od jakości wody surowej,
- membrany ultrafiltracyjne są skuteczną barierą dla wirusów, bakterii i innych mikroorganizmów i dlatego proces ultrafiltracyjny może być brany pod uwagę jako etap dezynfekcji w uzdatnianiu wody [7,15],

 strumień odpadowy z separacji membranowej (retentat) będzie zawierał jedynie naturalne zanieczyszczenia usunięte z wody, a nie produkty uboczne reakcji chemicznych czy innych substancji wprowadzonych w trakcie uzdatniania.

Inne korzyści wynikające z membranowej filtracji wody to: produkcja wody o stałej jakości, znacznie mniejsze ilości dodawanych chemikaliów, łatwe powiększanie skali (system modułowy), prowadzenie procesu w sposób ciągły w łagodnych warunkach środowiskowych oraz niższe zużycie energii w porównaniu do innych technik uzdatniania [21-23].

Główne wysiłki prac badawczych nad wprowadzaniem ultrafiltracji do uzdatniania wód naturalnych powinny dotyczyć: wyboru odpowiedniego materiału membranotwórczego zgodnego z warunkami uzdatniania wody, kontroli zjawiska blokowania porów w membranie zanieczyszczeniami (z ang. foulingu) oraz opracowania sposobów, które mogą być użyte do minimalizowania jego wpływu na koszty inwestycyjne i operacyjne [4,5].

Stosowane w procesie uzdatniania wody membrany i moduły membranowe powinny się charakteryzować łatwością czyszczenia metodą przemywania wstecznego (ang.: *backflushing*), niskim zużyciem energii oraz dużą zwartością (gęstością upakowania) [12,13].

Tradycyjnym surowcem do produkcji polimerowych membran półprzepuszczalnych są pochodne celulozy oraz polimery niecelulozowe o podwyższonej odporności termicznej i optymalnej wytrzymałości chemicznej. Najczęściej stosuje się membrany z polimerów niecelulozowych, a mianowicie z poliakrylonitrylu, polisulfonu i polietylenu. Ostatnio zostały wprowadzone do praktyki membrany nieorganiczne, głównie ceramiczne, odznaczające się wieloma zaletami [18]. Podkreślić należy, że w odróżnieniu od membran polimerowych membrany ceramiczne mogą pracować w szerokim zakresie pH i temperatury. Ich zastosowanie przyczynia się do oszczędności surowców, energii i siły roboczej. W tabeli 1.1 przedstawiono zestawienie zalet i wad membran ceramicznych i wytworzonych z polimerów organicznych [6]. W rzeczywistości obydwa rodzaje membran charakteryzują się własnościami, które pozwalają na ich zastosowanie w technologii uzdatniania wody.

Rodzaj modułów ultrafiltracyjnych i mikrofiltracyjnych odgrywa znaczącą rolę w optymalizacji procesu membranowej filtracji wód. Moduły rurowe wielokanałowe i kapilarne są, w porównaniu z innymi konfiguracjami, najodpowiedniejsze w zastosowaniu do uzdatniania wody [6,7,12,17]. Charakteryzują się mniejszym

zużyciem energii, są bardziej zwarte (szczególnie moduły kapilarne) i mogą być łatwo regenerowane przez przemywanie wsteczne. Moduły wielokanałowe rurowe są zasadniczo wykonywane z materiałów nieorganicznych, natomiast kapilarne z polimerów syntetycznych [12].

Tabela 1.1

Zalety i wady membran organicznych i ceramicznych

	Membrany organiczne	Membrany ceramiczne
Zalety	 duża zwartość niskie koszty wytwarzania 	 wysoka odporność na "fouling" wysoka odporność na temperaturę wysoka odporność na ciśnienie wysoka odporność na pH wąskie spektrum średnic porów długa żywotność możliwość stervlizacii para
Wady	 niska odporność na "fouling" niska odporność na ciśnienie niska odporność na temperaturę niska odporność na pH krótsza żywotność niż membran ceramicznych 	 wysokie koszty wytwarzania mniejsza zwartość niż membran organicznych

Do uzdatniania wód gruntowych można stosować bezpośrednio proces ultrafiltracji. Instalacje tego typu są dostępne komercyjnie na rynkach Zachodniej Europy i w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej [12].

Wody powierzchniowe, w odróżnieniu od wód podziemnych, charakteryzują się często obecnością dużej ilości bakterii, wirusów i mikroorganizmów, wysoką mętnością, wysokim stężeniem substancji organicznej oraz występowaniem mikrozanieczyszczeń, takich jak pestycydy, substancje smakowe i zapachowe. Procesy membranowe zastosowane jako pojedynczy proces jednostkowy są nieodpowiednie z przyczyn hydraulicznych (ograniczona wydajność spowodowana "foulingiem" membrany) oraz w wyniku produkcji wody o nieodpowiedniej jakości [6,7]. Dlatego proces ultrafiltracji w tych wypadkach łączy się z utlenianiem i/lub adsorpcją na sproszkowanym węglu aktywnym lub stosuje się nanofiltrację [7,18]. Układy takie mogą być stosowane albo bezpośrednio do uzdatniania wody surowej, albo do wody po wstępnym klarowaniu metodą klasyczną.

Przeprowadzone badania porównawcze pomiędzy nanofiltracją i różnymi układami uzdatniania opartymi na ultrafiltracji wykazały, że połączenie utleniania, adsorpcji na węglu aktywnym i ultrafiltracji oraz nanofiltracji są najefektywniejszymi rozwiązaniami pod względem wydajności hydraulicznej i jakości wody uzdatnionej [7]. Duża różnorodność zanieczyszczeń występujących w ujmowanych wodach, a w przypadku wód powierzchniowych występująca duża zmienność poziomu ich zanieczyszczenia, powodują, że skuteczne oczyszczanie jest kłopotliwe, a układ (schemat technologiczny) oczyszczania powinien być opracowywany indywidualnie dla danej wody. Aby zapewnić wymaganą jakość wody do picia i na potrzeby gospodarcze, często niezbędne jest stosowanie niekonwencjonalnych i wysokoefektywnych procesów (np. technik membranowych), bezpiecznych dla zdrowia i życia konsumentów, mimo podwyższenia kosztów i potrzeby bardzo starannej i profesjonalnej eksploatacji układu oczyszczania wody.

and and community and the second spream of the large of the second secon

2. CEL PRACY

Uzdatnianie wód naturalnych powinno prowadzić do wytwarzania wody o stałej i wysokiej jakości, przebiegać z wysoką wydajnością i przy niskich kosztach. Znaczne zanieczyszczenie ujmowanych wód powoduje, że sprostanie rosnącym wymaganiom dła wody przeznaczonej do picia i na potrzeby gospodarcze jest niemożliwe w wielu zakładach eksploatujących tradycyjne układy technologiczne. Istnieje więc konieczność modernizacji istniejących układów oczyszczania wody, polegającej na ich rozbudowie o wysokoefektywne procesy, które nie powodują powstawania nowych zanieczyszczeń.

Zasadniczym celem pracy było wykazanie skuteczności uzdatniania wód do celów komunalnych przy zastosowaniu niskociśnieniowych procesów membranowych, tak aby uzdatniona woda metodą mikrofiltracji lub ultrafiltracji spełniała wymagania stawiane przez normę dla wody do picia i celów gospodarczych. Główne wysiłki prac badawczych nad wprowadzaniem ultrafiltracji do uzdatniania wód naturalnych powinny obejmować:

- wybór właściwego modułu membranowego oraz polimeru do wytwarzania membran odpowiednich do zastosowania w uzdatnianiu wody,
- kontrolę zjawiska blokowania porów membrany (foulingu) oraz opracowania sposobów, które mogą być użyte do minimalizowania jego wpływu na koszty inwestycyjne i operacyjne.

W trakcie realizacji procesu membranowego obserwujemy początkowo silny spadek strumienia permeatu (filtratu), który po pewnym czasie stabilizuje się na stałym poziomie. Stabilizacja strumienia permeatu dla membran polimerowych i ceramicznych występuje w przedziale czasu 60-122 minut, natomiast dla membran kapilarnych wynosi on 100--384 minut. Z dotychczasowych danych literaturowych wynika, że proces membranowy należy realizować w obszarze stabilizującego się strumienia permeatu.

Teza mojej pracy opiera się jednak na założeniu, że aby zachować wysoką wydajność (procesu membranowego), należałoby prowadzić go w zakresie zmiennego w czasie strumienia permeatu. Stabilizacja strumienia permeatu następuje zwykle na znacznie niższym poziomie w stosunku do wartości wyjściowej (początkowej). Prowadzenie procesu membranowego w okresie stabilizacji strumienia powoduje, że jego realizacja nie przebiega w zakresie optymalnej wydajności. W celu osiągnięcia wysokiej wydajności procesu należy w odpowiednim momencie obniżającego się objętościowego strumienia permeatu przerwać proces filtracji membranowej i przeprowadzić proces mycia membrany, aby usunąć odwracalny "fouling" oraz przywrócić wysoką wydajność zbliżoną do początkowej. Celem

pracy jest wykazanie słuszności powyższych tez oraz określenie optymalnego czasu filtracji membranowej, wziąwszy pod uwagę, że proces membranowy będzie realizowany w warunkach nieustalonych.

Przeprowadzenie interpretacji szeregu zjawisk fizykochemicznych występujących w procesie separacji membranowej jest niezbędne wobec braku powszechnie akceptowanego opisu matematycznego określającego najbardziej optymalny czas prowadzenia procesu filtracji. Jednym z ważniejszych celów pracy jest poszukiwanie najbardziej odpowiedniego opisu matematycznego ultrafiltracji i mikrofiltracji wód przeznaczonych do celów komunalnych. W tym celu przeprowadzono weryfikację trzech modeli: filtracji membranowej w procesie niestacjonarnym, zmian oporów hydraulicznych oraz filtracji w warunkach stałego ciśnienia z uwzględnieniem mechanizmu blokowania się porów. Nieodwracalne blokowanie porów w membranie powstaje ("fouling" nieodwracalny) w małym przedziale czasu i na początku filtracji, następnie utrzymuje się na stałym poziomie przez długi okres czasu. Zasadnicze zmiany wydajności są związane z tworzeniem się zanieczyszczenia membrany o charakterze odwracalnym ("foulingu" odwracalnego).

Ponadto dokonano oceny jakości dopasowania modeli pozwalających opisać zmianę strumienia permeatu w czasie w odniesieniu do danych eksperymentalnych uzyskanych w badaniach wód naturalnych i odpowiadających seriom pomiarowym nr 1-32 (załącznik 1).

3. PRZEGLĄD PIŚMIENNICTWA I ZAGADNIEŃ NAUKOWYCH

3.1. Techniczne aspekty ciśnieniowych procesów membranowych

Koszty inwestycyjne i eksploatacyjne systemów membranowych są proporcjonalne do wielkości strumienia permeatu przechodzącego przez jednostkę powierzchni membrany w jednostce czasu, wielkość strumienia permeatu i czynniki, które na niego wpływają, mają więc zasadnicze znaczenie w przemysłowym zastosowaniu ciśnieniowych procesów membranowych w uzdatnianiu wód naturalnych. Dążność do zmniejszenia powierzchni membran i uzyskania maksymalnej wydajności w instalacjach membranowych przyczyni się do obniżenia kosztów modułów membranowych, oprzyrządowania i urządzeń do monitoringu oraz infrastruktury. Koszty wymiany membran, które zależą od ich żywotności, stanowią największą składową kosztów eksploatacyjnych.

3.1.1. Zjawisko permeacji cieczy przez membrany pólprzepuszczalne

Wspólną cechą selektywnych membran półprzepuszczalnych stosowanych w procesach membranowych jest zróżnicowanie szybkości transportu składników. Szybkość tę wyraża się przez strumienie objętościowe, molowe lub masowe. Strumień objętościowy (J_A), składnika A przenikającego przez membranę pod wpływem dowolnej siły napędowej definiuje się jako natężenie odniesione do jednostki powierzchni membrany:

$$J_{A} = \frac{1}{F} \cdot \frac{dV_{A}}{dt}$$
(3.1)

gdzie: F - powierzchnia membrany,

V_A - objętość cieczy, t - czas.

Efekt separacji składników wyraża się za pomocą współczynnika separacji (α) lub współczynnika retencji (R). W przypadku gazów i cieczy współczynnik separacji (α) jest proporcjonalny do stosunku stężenia składników (A i B) przenikających przez membranę:

$$\alpha_{AB} \cong \frac{C_{PA} / C_{PB}}{C_{RA} / C_{RB}}, \qquad (3.2)$$

natomiast współczynnik retencji substancji A można opisać równaniem:

$$R_A = 1 - \frac{C_{PA}}{C_{RA}}$$
(3.3)

gdzie: C_{PA} - stężenie w permeacie, C_{RA} - stężenie w retentacie. Strumień wody dejonizowanej (J) przechodzący przez membranę (bez uwzględnienia substancji odkładanej na jej powierzchni lub w porach) jest często opisywany przez prawo Darcy'ego [19,24,25]:

(3.4)

gdzie: η - lepkość wody,

 ΔP - ciśnienie transmembranowe, R_m - hydrauliczny opór czystej membrany.

Równanie to jest podobne w formie do równania Kedema-Katchalsky'ego wyprowadzonego z praw termodynamiki nieodwracalnej [16,25,26]. Jeżeli strumień permeatu jest znacznie większy od strumienia substancji rozpuszczonej (J_s) (w roztworze

 $J = \frac{\Delta P}{\eta \cdot R_m}$

rozcieńczonym) przechodzącej przez membranę, wówczas:

$$= L_{v}(\Delta P - \sigma \Delta \pi) \tag{3.5}$$

gdzie: L_v - przepuszczalność membrany, σ - współczynnik odbicia, $\Delta \pi$ - ciśnienie osmotyczne.

Porównując równania (3.4) i (3.5) można stwierdzić, że zależność strumienia permeatu od ciśnienia wyprowadzona z praw temodynamiki procesów nieodwracalnych jest podobna do zależności wyprowadzonej z prawa Darcy'ego. Równanie (3.4) może zostać zmodyfikowane w celu uwzględnienia redukcji ciśnienia transmembranowego spowodowanego ciśnieniem osmotycznym:

$$J = \frac{\Delta P - \sigma_k \cdot \Delta \pi}{\eta \cdot R_m}$$
(3.6)

gdzie: σ_k - stała empiryczna.

Zmiana ciśnienia osmotycznego ($\Delta\pi$) związana z retencją substancji na membranie jest w pierwszym przybliżeniu odwrotnie proporcjonalna do masy substancji zatrzymywanej. Ciśnienie osmotyczne związków wielkocząsteczkowych lub koloidalnych jest zwykle niewielkie, dlatego dla substancji zatrzymywanych w znacznych ilościach przez membrany mikrofiltracyjne i ultrafiltracyjne korekta uwzględniająca $\Delta\pi$ może zostać pominięta.

Jeżeli natomiast strumień permeatu jest otrzymany w wyniku przepływu przez czystą membranę, która stanowi wiązkę porów o charakterze kapilar, strumień permeatu w procesie mikro- i ultrafiltracji można wyrazić za pomocą zależności Hagena–Poiseuille'a:

$$\frac{J_{T}}{J_{25}} = \exp\left[2640\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273 + T}\right)\right] \qquad dla \qquad T \ge 25^{\circ}C$$
(3.8c)

$$\frac{J_{T}}{J_{25}} = \exp\left[3480\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273 + T}\right)\right] \qquad dla \quad T \le 25^{\circ}C$$
(3.8d)

3.1.2. Spadek strumienia permeatu w wyniku tworzenia się warstewki przymembranowej

Jeżeli substancje obecne w przepływającej cieczy ulegają akumulacji na powierzchni membran i wewnątrz porów, wówczas przepuszczalność membrany ulega redukcji przez blokowanie lub zwężanie porów oraz przez tworzenie warstwy osadu, który stanowi dodatkowy opór dla przepływu cieczy przez membranę (rys. 3.1) [25]. Spadek strumienia permeatu w czasie wpływa na zmniejszenie wydajności urządzeń membranowych.



Rys.3.1. Akumulacja substancji na, w i w pobliżu membrany podczas filtracji wody w przepływie krzyżowoprądowym (crossflow)

Fig.3.1. The accumulation of materials on. in, and near a membrane in the presence of a cross flow

14

Zjawiska te oraz procedury utrzymania wydajności membrany na poziomie opłacalnym ekonomicznie muszą być brane pod uwagę zarówno w projektowaniu, jak i eksploatacji urządzeń membranowych. Charakterystyka fizykochemiczna i lokalizacja substancji ulegającej akumulacji może odgrywać zasadniczą rolę w określaniu wielkości i odwracalności

$$\frac{f \cdot r_p^2 \cdot \Delta P}{8 \cdot \eta \cdot \theta \cdot \delta_m}$$

(3.7)

gdzie: f - część powierzchni, którą zajmują pory,

- r_p promień porów,
- $\boldsymbol{\theta}$ współczynnik uwzględniający krętość porów,

J =

δ_m - grubość membrany.

Z równania (3.7) wynika, że ze zmniejszeniem grubości membrany (δ_m) następuje wzrost strumienia permeatu. Fakt ten przyczynił się w latach 60. do rozwoju membran asymetrycznych zawierających warstwę naskórkową. Wielkość porów struktury porowatej warstwy nośnej w stosunku do grubości powinna być na tyle duża, aby warstwa nośna nie stawiała znaczącego oporu dla przepływającego permeatu.

Strumień permeatu wzrasta proporcjonalnie do wzrostu ciśnienia transmembranowego ΔP , co wynika z równań (3.4) i (3.5) oraz (3.7). Obecność substancji rozpuszczonych i koloidalnych w wodzie może powodować ich akumulację, a w następstwie odchylenia od liniowej zależności strumienia permeatu od ciśnienia. Równanie (3.7) wykazuje również, że przy stałych pozostałych parametrach membrana z większą efektywną średnicą porów r_p będzie się charakteryzowała większym strumieniem permeatu. Dlatego na ogół objętościowy strumień permeatu maleje dła poszczególnych technik membranowych zgodnie z sekwencją: mikrofiltracja (MF) > ultrafiltracja (UF) > nanofiltracja (NF) > odwrócona osmoza (RO). Jednakże zmniejszenie strumienia permeatu ze spadkiem wielkości porów jest częściowo łagodzone przez fakt, że współczynnik f ma tendencję do wzrostu, a grubość membran do spadku wraz ze zmniejszeniem promienia porów. W obecności substancji rozpuszczonych i koloidalnych efektywna wielkość porów może się zmieniać w czasie na skutek adsorpcji substancji na ściankach porów, które mogą również być blokowane przez cząsteczki ulegające retencji.

Strumień permeatu, jak to wynika z równania (3.7), jest funkcją lepkości cieczy, a więc zależy od temperatury. Wpływ temperatury na wielkość strumienia permeatu można wyrazić za pomocą równania Arrheniusa:

$$J_{T} = J_{ref} exp(s/T)$$
(3.8a)

gdzie: J_T - strumień permeatu w temperaturze T,

J_{ref} - strumień permeatu w temperaturze odniesienia, s - stała empiryczna określona dla każdej membrany.

Współczynnik korekcyjny dla temperatury 25°C wg Poklanda mieści się w zakresie 3% [25], zgodnie z zależnością:

 $J_T/J_{25}=1,03^{(T-25)}$ (3.8b)

20

spadku strumienia permeatu. Często odwracalny i nieodwracalny spadek strumienia permeatu jest określany mianem "foulingu". Różnica między odwracalnym i nieodwracalnym spadkiem strumienia permeatu jest zależna od warunków, w których membrany pracują i są regenerowane. Wielkość "foulingu" nieodwracalnego odzwierciedla najczęściej ekstremalne warunki pracy membrany, takie jak: najwyższe ciśnienie eksploatacyjne urządzeń membranowych albo najgorsza jakość filtrowanej wody. Dlatego najbardziej praktycznym określaniem nieodwracalnego spadku strumienia permeatu jest różnica pomiędzy objętościowym strumieniem nowej membrany a strumieniem uzyskanym po zastosowaniu najbardziej agresywnych procedur czyszczenia [25]. Hydrauliczna lub chemiczna regeneracja membran może spowodować usunięcie jedynie części substancji powodujących "fouling" i prowadzić do niepełnego odzyskania początkowej wartości strumienia permeatu.

Wysoką wydajność i stacjonarne warunki procesu separacji membranowej osiągnąć można pod warunkiem rozwiązania problemu akumulacji składników zatrzymywanych przez membranę na jej powierzchni. Jest to efekt szeregu zjawisk fizycznych, do których należą: wzrost lepkości, zmniejszenie dyfuzyjności, efekt ciśnienia osmotycznego, dodatkowe opory tworzącego się placka filtracyjnego i inne [27,28]. Kontrolowanie transportu masy składników w warstwie przymembranowej w kierunku rdzenia strumienia retentatu ma decydujący wpływ na wydajność procesu membranowego, w przypadku gdy opory warstewki dominują nad oporami membrany.

Spadek strumienia permeatu w czasie obniża wydajność procesów membranowych, co wywiera niekorzystny wpływ na ekonomikę separacji. Dłatego należy tak dobierać warunki procesowe oraz inne czynniki warunkujące wydajność, by ograniczyć do minimum poszczególne zjawiska powodujące wzrost całkowitego oporu membrany.

Zjawisko "foulingu" membran

Kolejnym problemem związanym z określaniem wydajności jest "fouling", czyli trwała, najczęściej nieodwracalna, zmiana przepuszczalności membrany pod wpływem wielu różnych czynników. "Fouling" jest to odkładanie się substancji (cząstki zawieszone, koloidy, rozpuszczalne związki wielkocząsteczkowe, sole) na powierzchni membrany i/lub w porach, ograniczające jej przepuszczalność, wywołane przez następujące rodzaje substancji [27-29]:

- substancje organiczne (związki wielkocząsteczkowe, substancje biologiczne),
- substancje nieorganiczne (wodorotlenki metali, sole wapnia, krzemionka),
- cząstki zawieszone.

"Fouling" występuje przede wszystkim w przypadku procesów membranowych, w których stosuje się membrany porowate, a więc w mikrofiltracji i w ultrafiltracji, ale również w procesach odwróconej osmozy i elektrodializy, które wymagają intensywnego wstępnego przygotowania nadawy [27,28]. W literaturze światowej ukazało się wiele prac na temat "foulingu" i jego wpływu na efektywność procesów membranowych [30-34]. Z publikacji tych wynika, że wielkość "foulingu" jest zależna od zastosowanej techniki membranowej oraz rodzaju membrany i odnosi się przede wszystkim do technik membranowych, których siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany [28].

"Fouling" może mieć charakter odwracalny, jeżeli utworzony na powierzchni membrany osad można całkowicie usunąć i w ten sposób odtworzyć początkową jej wydajność, oraz nieodwracalny, jeżeli powlekanie/zanieczyszczenie występuje wewnątrz porów membrany i dlatego mechaniczne, a nawet chemiczne czyszczenie nie zawsze daje dobre rezultaty. Najwięcej problemów stwarzają w przypadku wszystkich ciśnieniowych technik membranowych cząstki o wymiarach koloidalnych oraz sole wapnia i magnezu, a w szczególności podczas realizacji procesu odwróconej osmozy i nanofiltracji.

Zjawisko "foulingu" jest specyficzne dla każdego zastosowania techniki membranowej i jest trudne do teoretycznego opisu. Zależy ono bowiem również od fizycznych i chemicznych parametrów, takich jak stężenie, temperatura, pH, siła jonowa i materiał membrany. Najprostszym modelem, który może zostać zastosowany do opisu "foulingu", jest półempiryczna zależność [16,27,28]:

 $J_t = J_0 \cdot t^n, n < 0$

(3.9)

gdzie: J_t - strumień permeatu po czasie t, J_0 - poczatkowy strumień permeatu.

Wykładnik potęgowy (n) jest funkcją przede wszystkim prędkości przepływu nad powierzchnią membrany. Istnieje szereg innych empirycznych i półempirycznych modeli opisujących spadek strumienia permeatu w efekcie "foulingu" [33,35], ale ich wadą jest to, że nie mogą być zastosowane do wszystkich procesów membranowych. Ponadto, sposoby redukcji "foulingu" muszą być ustalane, dla każdego zastosowania oddzielnie, w trakcie badań pilotowych.

Do prawidłowego zaprojektowania instalacji membranowej niezbędne są informacje uzyskane za pomocą metod ilościowego określania szybkości i stopnia blokowania membran. Pozwala to na właściwe założenia wielkości strumienia permeatu, wielkości powierzchni membran oraz wybranie sposobu zapobieżenia blokowaniu. Obecnie brak jest skutecznej i standardowej metody określania szybkości i stopnia blokowania membran substancjami obecnymi w nadawie.

Dość powszechnie stosowana grupa metod (testów) określania tendencji do "foulingu" jest oparta na pomiarze szybkości zatykania się filtrów membranowych w trakcie filtracji roztworu. Test polega na pomiarze obniżenia się strumienia permeatu w czasie, pod stałym ciśnieniem, przy stosowaniu znormalizowanych filtrów o wielkości porów 0,1-1 µm. Do testów tych należą [25,36] (nazwy według oryginalnego brzmienia angielskiego): Filterability Index, Membrane Filter Test, Silting Index, Plugging Index, Fouling Index, Slit Density Index (SDI) oraz Modified Fouling Index (MFI). Za najodpowiedniejszy do praktycznego zastosowania uważa się dziś test SDI, opracowany przez firmę Du Pont [37].

Wymieniony test nie posiada odpowiedniej podbudowy teoretycznej, tym niemniej jego praktyczne znaczenie jest duże, bowiem został przyjęty do charakteryzowania jakości nadawy, w procesach odsalania i demineralizacji wód metodą odwróconej osmozy i elektrodializy oraz ultrafiltracji [38,39]. Test SDI jest oparty na pomiarze szybkości, przy której filtr membranowy o wielkości porów 0,45 µm staje się nieprzepuszczalny dla badanej wody pod stałym ciśnieniem 210 kPa. Najczęściej stosuje się filtry membranowe firmy Millipore. Pomiar SDI przeprowadza się w następujący sposób:

mierzy się czas t₁ potrzebny do zebrania pierwszych 500 cm³ filtratu,

mierzy się czas t₂ potrzebny do zebrania następnych 500 cm³ filtratu,

przy czym pomiar następny rozpoczyna się po 15 minutach (t) od rozpoczęcia poprzedniego pomiaru. Wskaźnik SDI oblicza się wg następującego wzoru:

$$SDI = \frac{1 - t_1 / t_2}{t}$$
 (3.10)

Jeżeli wyrażenie $(1 - t_1/t_2) \cdot 100$ jest większe od 75, wówczas czas między poszczególnymi pomiarami skraca się do 10 lub nawet 5 minut.

Wskaźnik SDI jest zatem miarą procentowego spadku strumienia filtratu przypadającego na jednostkę czasu. Test SDI prowadzony w przedziale 15-minutowym ma zakres wartości 0 - 6,67 i jest powszechnie stosowaną miarą zawartości substancji koloidalnych w wodach [40]. Niektórzy producenci membran, dając gwarancję na prawidłową ich pracę, określają dopuszczalne wartości SDI. Wadą testu SDI jest brak liniowej zależności wartości SDI od stężenia substancji koloidalnych w wodach oraz nie symuluje on warunków hydrodynamicznych występujących w rzeczywistych modułach membranowych. Dlatego zastępczą metodą określania zdolności wód do "foulingu" membran jest pomiar potencjału zeta (ζ), który jest miarą ładunku elektrycznego warstwy dyfuzyjnej koloidu. Stwierdzono, że koloidy zawarte w wodach naturalnych to przede wszystkim uwodnione glinokrzemiany o średnicach cząstek w zakresie 0,3-1,0 μm, posiadające ujemny powierzchniowy ładunek elektryczny [41]. Dlatego cząstki koloidalne tego typu łatwo ulegają adsorpcji i koagulacji na powierzchni membran, powodując ich "fouling".

Przyczyny spadku strumienia permeatu

Akumulacja substancji na powierzchni i w porach membrany powoduje wzrost oporu membrany (R_{clk}) w czasie. Opory te zależą od składu i grubości każdej warstwy, które z kolei są zależne od jakości surowej wody oraz charakterystyki transportu masy w module membranowym. W rezultacie wyrażenie (3.6) na strumień permeatu przyjmuje postać:

$$J = \frac{\Delta P - \sigma_k \cdot \Delta \pi}{\eta \cdot R_{ab}}$$
(3.11)

a po uwzględnieniu oporów składowych:

$$J = \frac{\Delta P - \sigma_k \Delta \pi}{\eta \cdot \left\{ R_m(t) + R_c \left[\delta_c(t), \dots \right] + R_{pol}(D, J) \right\}}$$
(3.12)

gdzie: Rm - opór membrany,

R_c - opór warstwy osadu (płacka) na powierzchni membrany,

R_{pol} - opór warstwy polaryzacyjnej,

δ_c - grubość osadu lub żelu,

D - współczynnik dyfuzji.

Wszystkie te opory są funkcją czasu (t) i są związane z własnościami systemu membranowego i własnościami wody surowej. Przez porównanie równania (3.4) i równania (3.7), wynikającego z praw Darcy'ego i Poiseuille'a, początkowy opór membrany $(R_m|_0)$ może być przedstawiony w postaci:

$$\mathbf{R}_{m}|_{0} = \frac{\mathbf{8} \cdot \mathbf{\theta} \cdot \delta_{m}}{\mathbf{f} \cdot \mathbf{r}_{n}^{2}}$$
(3.13)

Natomiast całkowity opór membrany (R_m) może się zmieniać w czasie z powodu występowania "foulingu" związanego z blokowaniem porów i adsorpcją wewnątrz porów oraz innych czynników fizycznych i chemicznych [25].

Tworzenie warstwy osadu na powierzchni membrany wywołane zjawiskiem "foulingu"

Blokowanie porów i fouling adsorpcyjny wydają się być głównymi przyczynami spadku strumienia permeatu w czasie pracy membran ultra- i mikrofiltracyjnych. W większości przypadków związanych z uzdatnianiem wody i oczyszczaniem ścieków można przyjąć, że warstwa polaryzacyjna nie wywołuje dodatkowego oporu dla przepływu permeatu, tzn. R_{pol}<<R_c i w związku z tym R_{pol} może zostać pominięte we wzorze (3.12). Tym niemniej

zjawisko polaryzacji stężeniowej odgrywa kluczową rolę w tworzeniu osadów filtracyjnych na powierzchni membrany i warstw żelowych.

Opór warstwy osadu R_c może być określony jako iloczyn oporu właściwego \tilde{R}_c i grubości osadu (placka) δ_c . Według równania Kozeny-Carmana opór właściwy nieściśliwego osadu złożonego z cząstek o jednakowej średnicy może zostać obliczony ze wzoru:

$$_{e} = \frac{180 \cdot (1 - \varepsilon_{e})^{2}}{d_{p}^{2} \cdot \varepsilon_{e}^{3}}$$
(3.1)

4)

gdzie: ε_c - porowatość warstwy osadu (placka),

dp - średnica cząstek wchodzących w skład warstwy osadu.

R

Ze wzoru powyższego wynika, że opór warstwy osadu utworzonego na powierzchni membrany powinien wzrastać ze zmniejszaniem się wielkości cząstek tworzących ten osad. Opór membran do odwróconej osmozy i nanofiltracji jest zwykle większy niż opór warstwy osadu wytworzonego przez substancję koloidalną. Również w przypadku membran mikro- i ultrafiltracyjnych opory placka mogą być mniejsze, jeżeli odłożone cząstki mają większe średnice od efektywnej wielkości porów membran. W takim przypadku strumień permeatu staje się niezależny od stężenia cząstek w strumieniu zasilającym zawierającym duże cząstki. Jednakże, w większości zastosowań mikro- i ultrafiltracji w uzdatnianiu wody i ścieków opór warstwy osadu wywiera znaczny wpływ na strumień permeatu. Sam placek może odgrywać rolę filtra i usuwać mniejsze cząstki lub może ulegać kompresji w czasie. Utworzona warstwa osadu w powiązaniu z blokowaniem porów i "foulingiem" adsorpcyjnym wewnątrz porów membrany wywołuje opór, który z reguły przekracza wartość oporu membrany; osad lub warstwa żelowa odgrywa rolę wtórnej membrany, przez którą musi przepływać woda. Zjawisko to często występuje w praktyce, kiedy woda surowa jest podawana na membranę bez lub z niewielkim przygotowaniem wstępnym. Obserwuje się wówczas niezmienny strumień permeatu, nawet dla membran mikro- i ultrafiltracyjnych pracujących bez wstecznego przemywania.

Jeżeli opór warstwy osadu jest większy od oporu membrany, spadek strumienia permeatu jest uzależniony od masy substancji odłożonej na membranie. W czasie stosunkowo krótkim strumień permeatu maleje do momentu, aż transport cząstek do osadu (placka) na membranie zostanie zrównoważony transportem wstecznym cząstek i strumień permeatu przyjmie w przybliżeniu wartość stałą [42].

Na przepuszczalność układu membrana–utworzona warstwa osadu wpływa również siła jonowa filtrowanego układu. Dane opisane przez Bacchina i współpracowników [43], dla filtracji zawiesiny bentonitu, potwierdzają spadek strumienia permeatu ze wzrostem siły jonowej roztworu do momentu utworzenia warstwy osadu. Te spadki strumienia permeatu są związane ze zmniejszaniem elektrostatycznego odpychania w osadzie, co prowadzi do tworzenia osadów bardzo gęstych. Ponadto, ze wzrostem siły jonowej powyżej punktu krytycznego następuje koagulacja cząstek, co w efekcie daje cząstki o większych rozmiarach i bardziej porowate warstwy osadu. Podobne wyniki opisują inni autorzy [44,45].

Proponuje się szereg strategii dla zapobieżenia spadkowi strumienia permeatu wywołanego tworzeniem się placka lub warstwy żelowej. Czyszczenie hydrauliczne i mechaniczne jest stosunkowo łatwe do zastosowania i może być automatycznie inicjowane w regularnych odstępach czasu w trakcie pracy systemu. Proponuje się jednak czyszczenie chemiczne (przy użyciu detergentów, enzymów, kwasów), kiedy metody hydrauliczne stają się nieefektywne. Jednakże takie procedury są czasochłonne i kosztowne.

Ważnym sposobem ograniczenia tworzenia się warstwy osadu jest odpowiednie dobranie warunków operacyjnych procesu. Obejmuje to odpowiednio dobrane wstępne przygotowanie wody w zależności od wielkości cząstek w wodzie surowej, usunięcie lub kompleksowanie substancji powodujących "fouling" bądź optymalizację warunków hydrodynamicznych elementów membranowych.

"Fouling" adsorpcyjny

Adsorpcja i odkładanie się substancji w porach membrany prowadzą do zmniejszenia ich promienia, a tym samym wielkości powierzchni membrany o otwartych porach. Powoduje to wzrost oporu membrany (równanie (3.7)). Spadek strumienia permeatu spowodowany adsorpcją jest często trudny do zlikwidowania.

Adsorpcja substancji organicznej na powierzchni membrany jest często istotnym czynnikiem w określaniu właściwości transportowych membran. Kwasy humusowe i inne substancje organiczne występujące w wodach naturalnych mogą mieć dużo większy wpływ na wielkość strumienia permeatu niż związki nieorganiczne i koloidy, nawet przy niewielkich stężeniach. Na wielkość "foulingu" substancji organicznych ma wpływ charakter substancji organicznych, obejmujących przede wszystkim powinowactwo do membran, masę cząsteczkową, rodzaj grup funkcyjnych i strukturę przestrzenną związku organicznego. Ujemnie naładowane grupy funkcyjne organicznych polielektrolitów (takich jak kwasy humusowe i fulwowe) mogą być odpychane przez ujemnie naładowane powierzchnie

membran. Na przykład, polisulfon, octan celulozy, membrany ceramiczne i kompozytowe stosowane do uzdatniania wody i oczyszczania ścieków posiadają ujemny ładunek na swojej powierzchni. Zwykle większej gęstości ładunku membrany towarzyszy większa jej hydrofilowość. Własności hydrofobowe mogą zwiększać akumulacje na powierzchni membrany naturalnych substancji organicznych, co prowadzi do wiekszego "foulingu" adsorpcyjnego. Leine i współpracownicy [46] stwierdzili, że woda z jeziora powoduje znacznie mniejszy "fouling" membran hydrofilowych niż hydrofobowych. Adsorpcja substancji humusowych na membranach zmniejsza pozorny potencjał elektrokinetyczny w pobliżu powierzchni membrany, zwiększając jej hydrofilowość powierzchni [47]. Odczyn wody poddawanej filtracji membranowej wywiera również wpływ na "fouling" adsorpcyjny membran [48]. Stabilność organicznej substancji naturalnej jest większa w obecności ujemnie naładowanych grup funkcyjnych na tych cząsteczkach. Takim grupom funkcyjnym towarzyszą zwykle jony wapniowe i protony, zwiększając bardziej lub mniej stabilność cząsteczek. Wyższe stężenie jonów wapnia i niższe pH sprzyja adsorpcji kwasów humusowych na weglu aktywnym i na innych ciałach stałych. Istnieje pewna liczba dowodów eksperymentalnych, że niższe wartości pH mogą zwiekszać hydrofobowość substancji humusowych [47]. Zostało to potwierdzone w badaniach pilotowych, w których twarde wody powierzchniowe wykazywały wiekszą tendencję do "foulingu" membran do odwróconej osmozy niż wody miękkie, mimo faktu, że obie wody miały ten sam indeks SDI [25]. Ostatnio obserwuje się znaczny postęp w identyfikacji naturalnych substancji organicznych (NOM), które mogą być odpowiedzialne za "fouling" podczas filtracji membranowej wód naturalnych. Mallevialle i współpracownicy [49] stwierdzili, że polisacharydowa frakcja NOM, oznaczona metoda GC/MS, jest głównym czynnikiem powodujacym "fouling" ultrafiltracyjnych membran celulozowych. Polisacharydy i związki poli(hydroksyaromatyczne) zostały zidentyfikowane jako dwie dominujące grupy NOM w wodach powierzchniowych i górskich. Grozes i inni [50] badali spadek strumienia permeatu spowodowany przez adsorpcję kwasu taninowego (masa cząsteczkowa 700) i dekstranu (masa cząsteczkowa 10400) na różnych membranach do ultrafiltracji. Związki te zostały wybrane jako wzorce NOM odpowiadające poli(hydroksyaromatom) i polisacharydom. Stwierdzono, że roztwór dekstranu posiada niewielki wpływ na wielkość strumienia permeatu membrany o granicznej rozdzielczości (cutoff) wynoszącej 100000 Da, natomiast roztwór kwasu taninowego wywołuje znaczny "fouling" (rys.3.2) [25].



Rys.3.2. Spadek strumienia permeatu dla membrany o granicznej rozdzielczości 100000 Da uzyskany dla roztworów dekstranu T10 i kwasu taninowego

Fig.3.2. Permeate flux decline for a 100000 molecular weight cutoff membrane obtained for solutions of dextran T10 and tannic acid

Adsorpcja dekstranu na powierzchni membrany była dziesięciokrotnie mniejsza niż adsorpcja kwasu taninowego.

Poza bezpośrednim wpływem na "fouling", obecność substancji organicznych w wodzie naturalnej odgrywa znaczną rolę we wzajemnym oddziaływaniu koloidów skoagulowanych na membranie. Analiza chemiczna organicznych substancji obecnych w wodach naturalnych i ich ilości w placku filtracyjnym sugerują, że związki polifenolowe, białka i polisacharydy powodują koagulację koloidów, które odkładają się na membranie i mogą cementować placek ściśle do powierzchni membrany. Dlatego "fouling" adsorpcyjny i stabilizacja osadu (lub tworzenie warstwy żelowej) utworzonego przez substancje organiczne w wodach zmniejszają efektywność hydraulicznych metod czyszczenia. Należy wówczas stosować mycie za pomocą reagentów chemicznych (ługi i enzymy), które muszą efektywnie rozkładać lub rozpuszczać substancje organiczne.

Metody zapobiegania niekorzystnym zjawiskom powodującym zmniejszanie wydajności strumienia permeatu

Zjawiska ograniczające strumień permeatu, tj. "fouling" i polaryzacja stężeniowa, występują równocześnie, a ich skutki nakładają się wzajemnie. Polaryzację stężeniową w odróżnieniu od "foulingu" cechuje występowanie równowagi, która prowadzi do stąbilizowania się strumienia permeatu na stałym poziomie. Efektem "foulingu" jest natomiast ciągłe zmniejszanie się strumienia permeatu w czasie [51].

Dla ograniczenia ujemnych skutków tych zjawisk stosuje się wstępne przygotowanie nadawy przed wprowadzeniem na membrany, modyfikację własności membrany, czyszczenie membrany oraz optymalizację warunków prowadzenia procesów membranowych.

Wstępne przygotowanie nadawy przed wprowadzeniem na membrany zależy przede wszystkim od jej składu, zawartości substancji powodującej "fouling" oraz od wielkości porów w membranie. Istnieje wiele metod wstępnego przygotowania nadawy m.in. koagulacja dla usunięcia zawiesin, chlorowanie w celu usunięcia bakterii i mikroorganizmów, filtracja, adsorpcja na węglu aktywnym i wiele innych.

O wielkości adsorpcji i "foulingu" na powierzchni oraz wewnątrz porów membrany decyduje w dużym stopniu powinowactwo w układzie substancja rozpuszczona – membrana. Na powinowactwo duży wpływ wywierają własności membrany. W przypadku substancji, które ulegają silnie adsorpcji na powierzchniach hydrofobowych (np. białek), stosuje się membrany hydrofilowe (estry celulozy, poliamidy alifatyczne). Również chemiczna modyfikacja polimerów hydrofobowych (np. sulfonowanie polisulfonu) oraz mieszanie polimerów hydrofobowych z hydrofilowymi pozwalają na zmniejszenie "foulingu" otrzymanej membrany. Innym sposobem jest wstępna obróbka membran hydrofobowych za pomocą związków powierzchniowo czynnych lub enzymów [28]. Modyfikując własności membran należy również uwzględnić wielkość porów i dystrybucję wielkości porów w membranie, a w szczególności w warstwie powierzchniowej. Wiąże się to z adsorpcją substancji na powierzchni membrany oraz blokowaniem się porów, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia strumienia permeatu i zmian selektywności membrany.

Wstępne przygotowanie nadawy oraz modyfikacja własności membrany nie eliminują całkowicie zjawiska "foulingu". Dlatego po pewnym okresie eksploatacji membrany konieczne jest jej czyszczenie, a częstotliwość tej operacji ustala się podczas badań pilotowych. Czyszczenie membrany można przeprowadzać metodami: mechanicznymi, hydrodynamicznymi, elektrycznymi i chemicznymi. Blokowaniu porów przeciwdziała odpowiednie rozwiązanie konstrukcyjne modułów wywołujące burzliwy przepływ nadawy, a w tym: pulsacja ciśnienia, rotacja membran, wibracja membran, ultradźwięki, turbulencja nadawy wywołana strumieniem gazu, pole elektryczne, falistość powierzchni membran.

Do hydraulicznych sposobów czyszczenia membran zalicza się redukcję ciśnienia i przepłukiwanie układu mieszaniną wody i powietrza oraz przepłukiwanie układu wodą lub roztworem w kierunku przeciwnym do strumienia cieczy w czasie pracy instalacji. Najskuteczniejszym sposobem hydraulicznego czyszczenia membran jest periodyczny, impulsowy, powrotny przepływ permeatu zwany techniką *backflushing* (rys.3.3). Metoda ta

polega na tym, że po określonym czasie eksploatacji membrany redukuje się ciśnienie do atmosferycznego i przepuszcza się permeat w kierunku przeciwnym niż w czasie normalnej pracy modułu [19]. Metoda ta pozwala na usunięcie osadu z powierzchni membrany i z jej porów. Zależność wielkości strumienia od czasu przy zastosowaniu i bez zastosowania przemywania wstecznego ilustruje rysunek 3.4.

Najważniejszą metodą usuwania skutków "foulingu" jest chemiczne czyszczenie membran. Najczęściej stosowanymi chemikaliami są mocne lub słabe kwasy, zasady, detergenty (zasadowe i niejonowe), środki dezynfekujące oraz substancje kompleksujące. Chemikalia te stosuje się pojedynczo lub w mieszaninie [27,28].

Do czyszczenia elektrycznego wykorzystuje się pulsujący prąd elektryczny, który wywołuje migrację naładowanych cząstek osadu lub cząsteczek z powierzchni membrany. Metoda ta stosowana może być bez przerywania pracy instalacji, czyli w sposób ciągły. Jednak aby możliwe było wykorzystanie tej metody, wymagane są membrany przewodzące prąd elektryczny oraz specjalne konstrukcje modułów membranowych.

Czyszczenie mechaniczne jest rzadko stosowaną metodą, gdyż znajduje jedynie zastosowanie w rurowych modułach membranowych, a polega na usuwaniu osadu za pomocą kulek z tworzywa piankowego [19].

Ujemne skutki polaryzacji stężeniowej i "foulingu" mogą być redukowane poprzez optymalizację transportu masy. Zasadniczy wpływ na współczynnik wnikania masy wywiera prędkość przepływu roztworu nad powierzchnią membrany. Wzrost prędkości powoduje



Rys. 3.3. Metoda przemywania wstecznego Fig. 3.3. Backwashing method





zatem wzrost transportu masy, a w konsekwencji wzrost strumienia permeatu. Współczynnik wnikania masy zależy także od konstrukcji modułu, dlatego ten czynnik również musi być brany pod uwagę. Na przykład, zmniejszenie długości modułu polepsza warunki transportu masy [19]. Dlatego też dobierając moduł membranowy należy dążyć do stworzenia odpowiednich warunków hydrodynamicznych.

Eksploatacja filtracyjnych urządzeń przepływowych pracujących w układzie krzyżowo – prądowym (crossflow) może się odbywać przy stałym ciśnieniu, przy stałym strumieniu permeatu bądź przy zmiennym strumieniu lub zmiennym ciśnieniu. Nie zostało jednak dotąd ustalone, które z tych rozwiązań jest bardziej korzystne.

Ze względu na brak konieczności stosowania układów monitorowania oraz urządzeń kontrolnych do utrzymania stałego strumienia permeatu bardziej atrakcyjna jest metoda eksploatacji pod stałym ciśnieniem. Jednak systemy o stałym strumieniu permeatu mogą być zaprojektowane w taki sposób, że zajmują niewiele miejsca, ponieważ nie ma potrzeby stosowania dużych zbiorników, koniecznych do gromadzenia nierównomiernie produkowanej wody.

3.2. Procesy transportu masy

W ciśnieniowych procesach membranowych strumień cieczy przepływający nad powierzchnią membrany i przechodzący przez nią pociąga za sobą transport substancji obecnych w wodzie naturalnej bezpośrednio w sąsiedztwo membrany. Jony i związki organiczne małocząsteczkowe nie wywierają znaczącego wpływu na strumień w obszarze nad powierzchnią membrany. Przy braku gradientu stężenia przesuwają się one na ogół wraz ze strumieniem przepływającym nad powierzchnią membrany. Natomiast cząstki większe (koloidy, zawiesiny) zaburzają w znacznym stopniu przepływ cieczy, a ich droga może być często inna niż głównego strumienia cieczy.

Transport substancji w kierunku membrany i retencja przez membranę prowadzą do ich akumulacji w pobliżu powierzchni membrany i tworzenia gradientu stężenia wywołującej proces dyfuzji wstecznej. Charakter transportu masy w kierunku membrany i dyfuzji wstecznej wzdłuż powierzchni membrany (w warunkach przepływu) określa stopień akumulacji masy w pobliżu membrany. To z kolei umożliwia określenie oporu w stosunku do strumienia permeatu, w przypadku kiedy utworzony został osad lub warstwa żelowa na powierzchni membrany. Procesy transportu masy mogą również określać warunki krytyczne wytrącania na membranie substancji rozpuszczonych powodując "fouling".

3.2.1. Polaryzacja stężeniowa

Zjawisko polaryzacji stężeniowej powoduje tworzenie się, w bezpośrednim sąsiedztwie membrany, warstwy granicznej roztworu o stężeniu przewyższającym średnie stężenie roztworu poddawanego separacji. Wywołuje to niekorzystne obniżenie szybkości procesu oraz zmianę własności separacyjnych membrany.

Na rys.3.5 przedstawiono zasadę tego zjawiska oraz przebieg zmian stężenia substancji zatrzymywanej przez membranę w miarę zwiększania się odległości od powierzchni membrany. Zobrazowano również schemat transportu masy w pobliżu warstwy polaryzacyjnej.

Jednym z podstawowych problemów związanych z projektowaniem i sterowaniem ciśnieniowych procesów membranowych jest brak powszechnie akceptowanego opisu matematycznego tych procesów. Do opisu transportu masy substancji w procesach ciśnieniowych powszechnie stosuje się tzw. model "warstewkowy" (model filmu powierzchniowego) [16,27,28], który zakłada, że warstwa polaryzacyjna przy powierzchni membrany istnieje również w warunkach przepływu burzliwego.

Podczas procesu membranowego substancja ulegająca retencji jest przenoszona do powierzchni membrany na zasadzie transportu konwekcyjnego, gromadzi się na niej, a następnie dyfunduje z powrotem do roztworu pod wpływem gradientu stężenia. Początkowo szybkość transportu konwekcyjnego przewyższa szybkość dyfuzji w kierunku przeciwnym, co wywołuje wzrost stężenia w warstwie powierzchniowej. Ostatecznie ustala się równowaga



Rys.3.5. Zasada zjawiska polaryzacji steżeniowej

Fig. 3.5. Principle of concentration polarization phenomenon

między szybkością transportu w kierunku membrany a szybkością dyfuzji wstecznej powiększoną o strumień permeatu. W tych warunkach stężenie substancji rozpuszczonej w warstwie polaryzacyjnej osiąga wartość stałą, zawsze jednak wyższą niż stężenie w głębi roztworu.

Równanie transportu masy w warunkach równowagi można otrzymać z bilansu masy:

$$J_{k} \cdot C + D \cdot \frac{dC}{dx} = J_{v} \cdot C_{p}$$
(3.15)

gdzie: Jk - strumień konwekcyjny,

Jv - strumień permeatu,

C - lokalne stężenie substancji rozpuszczonej,

C_p - stężenie substancji w permeacie,

x - odległość od powierzchni membrany w kierunku prostopadłym,

D - współczynnik dyfuzji substancji rozpuszczonej.

J

Całkując równanie (3.15) dla warunków brzegowych:

 $x = 0 \rightarrow C = C_m$

i $x = \delta \rightarrow C = C_h$

otrzymujemy zależność:

$$= \frac{D}{\delta} \cdot \ln \frac{C_m - C_p}{C_b - C_p}$$
(3.16)

Wprowadzając do równania (3.16) współczynnik wnikania masy (k): $k = \frac{D}{\delta}$ oraz współczynnik retencji (R): $R = 1 - \frac{C_p}{C}$, otrzymujemy zależności:

$$J_{v} = k \cdot \ln \frac{C_{m} - C_{p}}{C_{b} - C_{p}}$$
(3.17)

$$\frac{C_{m}}{C_{b}} = \frac{\exp\left(\frac{J_{v}}{k}\right)}{R + (1 - R)\exp\left(\frac{J_{v}}{k}\right)}$$
(3.18)

Stosunek C_m/C_h znany jest pod nazwa modułu polaryzacji stężeniowej i jest funkcją strumienia permeatu (J_v), współczvnnika dyfuzii substancii ulegajacej retencji (D) oraz grubości warstwy polaryzacyjnej (δ). Oznacza to, że polaryzacja steżeniowa jest zjawiskiem szczególnie niebezpiecznym dla membran o wysokiej przepuszczalności i substancji wielkocząsteczkowych. Zakładając, że w danych warunkach procesu membranowego strumień permeatu i współczynnik dyfuzji mają wartość stałą, zjawisko polaryzacji stężeniowej można efektywnie kontrolować grubością warstwy polaryzacyjnej, która powinna być jak najmniejsza. Grubość warstwy polaryzacyjnej zależy od wymiarów kanału nad powierzchnia membrany oraz charakteru przepływu cieczy (laminarny czy burzliwy). Dla przepływu laminarnego grubość ta jest bezpośrednio związana z wymiarem kanału w kierunku prostopadłym do kierunku przepływu cieczy - średnica, gdy przekrój kanału jest kołowy, a wysokościa kanału, gdy jest on prostokatny. Grubość warstwy polaryzacyjnej zależy w tym wypadku odwrotnie proporcjonalnie od długości kanału (lub prędkości cieczy). Dla przepływu burzliwego grubość warstwy polaryzacyjnej maleje ze wzrostem liczby Revnoldsa, a rośnie ze wzrostem rozmiarów kanału. Spotegowanie zatem burzliwości w obszarach przylegających do powierzchni membrany może ograniczyć tworzenie się warstwy polaryzacyjnej. Można to osiagnać albo przez intensywne mieszanie cieczy nad powierzchnia membrany w statycznych układach membranowych, albo przez wysokie predkości liniowe cieczy w układach dynamicznych.

Jeżeli substancja rozpuszczona jest całkowicie zatrzymywana przez membranę (R = 1, a $C_p = 0$), równanie (3.16) przyjmuje postać:

$$J_{v} = k \cdot \ln \frac{C_{m}}{C_{b}} \quad \text{lub} \quad \frac{C_{m}}{C_{b}} = \exp\left(\frac{J_{v}}{k}\right)$$
(3.19)

Jest to podstawowe równanie określające zależność zjawiska polaryzacji stężeniowej od wielkości strumienia przechodzącego przez membranę oraz współczynnika wnikania masy. Strumień permeatu jest związany z membraną, natomiast współczynnik wnikania masy z warunkami hydrodynamicznymi prowadzenia procesu membranowego.

Równanie (3.16) przewiduje, że w warunkach ograniczonego transportu masy strumień permeatu staje się niezależny od ciśnienia transmembranowego (rys.3.6).



Rys.3.5. Zasada zjawiska polaryzacji stężeniowej Fig.3.5. Principle of concentration polarization phenomenon

między szybkością transportu w kierunku membrany a szybkością dyfuzji wstecznej powiększoną o strumień permeatu. W tych warunkach stężenie substancji rozpuszczonej w warstwie polaryzacyjnej osiąga wartość stałą, zawsze jednak wyższą niż stężenie w głębi roztworu.

Równanie transportu masy w warunkach równowagi można otrzymać z bilansu masy:

$$_{k} \cdot C + D \cdot \frac{dC}{dx} = J_{v} \cdot C_{p}$$
(3.15)

gdzie: Jk - strumień konwekcyjny,

Jv - strumień permeatu,

C - lokalne stężenie substancji rozpuszczonej,

C_p - stężenie substancji w permeacie,

x - odległość od powierzchni membrany w kierunku prostopadłym,

D - współczynnik dyfuzji substancji rozpuszczonej.

Całkując równanie (3.15) dla warunków brzegowych:

J

 $x = 0 \rightarrow C = C_m$

 $x = \delta \rightarrow C = C_b$

otrzymujemy zależność:

$$= \frac{D}{\delta} \cdot \ln \frac{C_m - C_p}{C_b - C_n}$$
(3.16)

Wprowadzając do równania (3.16) współczynnik wnikania masy (k): $k = \frac{D}{\delta}$ oraz

współczynnik retencji (R): $R = 1 - \frac{C_p}{C}$, otrzymujemy zależności:

$$k = k \cdot \ln \frac{C_m - C_p}{C_b - C_p}$$
 (3.17)

$$\frac{C_m}{C_b} = \frac{\exp\left(\frac{J_v}{k}\right)}{R + (1 - R)\exp\left(\frac{J_v}{k}\right)}$$

(3.18)

Stosunek Cm/Cb znany jest pod nazwą modułu polaryzacji stężeniowej i jest funkcją strumienia permeatu (J_v), współczynnika dyfuzji substancji ulegającej retencji (D) oraz grubości warstwy polaryzacyjnej (δ). Oznacza to, że polaryzacja steżeniowa jest zjawiskiem szczególnie niebezpiecznym dla membran o wysokiej przepuszczalności i substancji wielkocząsteczkowych. Zakładając, że w danych warunkach procesu membranowego strumień permeatu i współczynnik dyfuzji maja wartość stała, zjawisko polaryzacji steżeniowej można efektywnie kontrolować grubościa warstwy polaryzacyjnej, która powinna być jak najmniejsza. Grubość warstwy polaryzacyjnej zależy od wymiarów kanału nad powierzchnia membrany oraz charakteru przepływu cieczy (laminarny czy burzliwy). Dla przepływu laminarnego grubość ta jest bezpośrednio związana z wymiarem kanału w kierunku prostopadłym do kierunku przepływu cieczy - średnica, gdy przekrój kanału jest kołowy, a wysokościa kanału, gdy jest on prostokatny. Grubość warstwy polaryzacyjnej zależy w tym wypadku odwrotnie proporcjonalnie od długości kanału (lub prędkości cieczy). Dla przepływu burzliwego grubość warstwy polaryzacyjnej maleje ze wzrostem liczby Revnoldsa, a rośnie ze wzrostem rozmiarów kanału. Spotęgowanie zatem burzliwości w obszarach przylegających do powierzchni membrany może ograniczyć tworzenie się warstwy polaryzacyjnej. Można to osiągnąć albo przez intensywne mieszanie cieczy nad powierzchnia membrany w statycznych układach membranowych, albo przez wysokie predkości liniowe cieczy w układach dynamicznych.

Jeżeli substancja rozpuszczona jest całkowicie zatrzymywana przez membranę (R = 1, a $C_p = 0$), równanie (3.16) przyjmuje postać:

$$J_{v} = k \ln \frac{C_{m}}{C_{b}} \quad \text{lub} \quad \frac{C_{m}}{C_{b}} = \exp\left(\frac{J_{v}}{k}\right)$$
(3.19)

Jest to podstawowe równanie określające zależność zjawiska polaryzacji stężeniowej od wielkości strumienia przechodzącego przez membranę oraz współczynnika wnikania masy. Strumień permeatu jest związany z membraną, natomiast współczynnik wnikania masy z warunkami hydrodynamicznymi prowadzenia procesu membranowego.

Równanie (3.16) przewiduje, że w warunkach ograniczonego transportu masy strumień permeatu staje się niezależny od ciśnienia transmembranowego (rys.3.6).

Tabela 3.1



Rys. 3.6. Strumień permeatu jako funkcja ciśnienia transmembranowego: strumień permeatu zależny od ciśnienia i ograniczony wymianą masy

Fig. 3.6. Permeate flux as function of transmembrane pressure: pressure-dependent and mass-transfer-limited permeate flux

Przy niższych ciśnieniach strumień permeatu może być proporcjonalny do ciśnienia (ΔP) zgodnie z równaniami (3.4) - (3.7). Natomiast niezależność strumienia permeatu od ciśnienia, w warunkach znacznej polaryzacji stężeniowej i tworzenia warstwy żelowej, może być również interpretowana w kontekście równania (3.12). Wzrost ciśnienia transmembranowego jest wówczas niwelowany przez wzrost grubości i/lub oporności warstwy polaryzacyjnej i żelowej. Jeżeli strumień permeatu jest ograniczony transportem masy, a dyfuzja jest typu Browna, strumień permeatu może być obliczony za pomocą korelacji współczynnika wnikania masy w formie związanej z liczbą Sherwooda (Sh) zależnością [52]:

$Sh = k(d_h/D) = aRe^{b}Sc^{c}$	(3.20)
	1.2.20

gdzie: Re - liczba Reynoldsa	$Re = \frac{\varrho \cdot u \cdot d_h}{n},$	(3.21)
Sc - liczba Schmidta v - lepkość kinematycz	Sc = v/D,	(3.22)
ρ - gęstość, d średnica bydrodyna	niczno konoby lub oberettere d	

u - prędkość przepływu,

- D współczynnik dyfuzji,
- a, b, c stałe.

W tabeli 3.1 podano warunki zastosowania równania (3.20) przy przepływie laminarnym i burzliwym oraz dla różnych profili geometrycznych kanałów nad powierzchnią membrany [52-54].

Parametry równania (3.20) przy różnych warunkach hydrodynamicznych przepływu I geometri kanan	0.
nad powierzchnią membrany	

Charakter	Geometria	Wartość	Ws	Współczynniki		Zakres stosowania
przeprywu	Kuraiu	-1	a	b	C	
Laminarny	Przekrój prostokątny	2×wysokość kanału	1,62	0,33	0,33	100 <re sc<="" td=""></re>
	Moduł rurowy	średnica	0,644	0,5	0,5	1<0,029 d _h Re
Burzliwy	Przekrój prostokątny	2×wysokość kanału	0,03	0,8	0,33	Sc≤1
	Moduł rurowy	średnica	0,023 0,0096	0,875 0,91	0,25 0,35	1≤Sc≤10 ³ Sc>10 ³
Laminarny	Cela z mieszaniem	średnica celi (r)	0,285	0,55	0,33	8 10 ³ <re<32 10<sup="">3</re<32>
Burzliwy	Cela z mieszaniem	$Re=w \cdot \frac{r^2}{r}$	0,044	0,75	0,33	32-10 ³ <re<82-10< td=""></re<82-10<>

w - prędkość obrotów mieszadła

Przy przepływie laminarnym wybór odpowiedniego równania zależy od długości kanału potrzebnego do osiągnięcia ustałonych warunków przepływu, natomiast przy przepływie burzliwym wybór ten zależy od liczby Schmidta, jednak najczęściej stosuje się równanie opisane przez Dreisslera [55]:

$$Sh = 0.023 \text{ Re}^{0.875} \cdot Sc^{0.25}$$
 (3.23)

(3.23) wyjaśniają ilościowy wpływ parametrów Różne formy równania hydrodynamicznych przepływu i fizykochemicznych właściwości roztworu (średnica i długość kanału, szybkość przepływu, lepkość itp.) na transport masy w układzie membranowym. Obniżenie ujemnych skutków polaryzacji stężeniowej można osiągnąć wpływając albo na strumień permeatu (J_v), albo na współczynnik wymiany masy (k), który jest funkcją współczynnika dyfuzji (D) i prędkości przepływu cieczy nad powierzchnią membrany (u). Ponieważ współczynnik dyfuzji w danej temperaturze ma wartość stałą, współczynnik wnikania masy można zwiększyć, zwiększając prędkość przepływu cieczy nad powierzchnią membrany lub poprzez zmianę wymiarów kanału w module membranowym. Dla danego modułu prędkość przepływu nad membraną jest bardzo ważnym parametrem. Do innych sposobów polepszających warunki transportu masy w modułach membranowych należy stosowanie promotorów burzliwości oraz przepływu pulsacyjnego.

Podwyższenie temperatury cieczy, przepływającej nad membraną, również powoduje zmniejszenie ujemnych skutków polaryzacji stężeniowej, ponieważ zmniejsza się lepkość roztworów. Z drugiej strony podwyższenie temperatury zwiększa strumień permeatu, co z kolei potęguje ujemne skutki polaryzacji stężeniowej.

3.2.2. Transport koloidów i zawiesin

Substancje koloidalne podlegające transportowi w kierunku membrany mogą tworzyć warstwę osadu, który zmniejsza strumień permeatu lub zaburza przepływ strumienia wody nad powierzchnią membrany. Wykorzystanie do opisu transportu koloidów w kierunku membrany i ustalenia profilu stężenia równowagowego w pobliżu membrany przy użyciu równań transportu masy wyprowadzonych dla substancji rozpuszczalnych (polaryzacja stężeniowa) prowadzi do mniejszych niż w rzeczywistości wartości strumienia permeatu. Proponuje się szereg mechanizmów transportu masy substancji koloidalnych, które uwzględniają odstępstwa od założeń przyjętych do opisu transportu substancji rozpuszczonych (z ang. *paradox flux*). Wydaje się, że część z nich jest odpowiednia do określania charakterystyki membran stosowanych w filtracji substancji koloidalnych w wodach naturalnych [56-59].

Bezwładne unoszenie cząstek koloidalnych, wywołane efektem ścinania, zmniejsza transport większych cząstek koloidalnych w kierunku membrany, szczególnie przy wysokich prędkościach nad powierzchnią membrany. Ponadto, ścinanie wywołane dyfuzją oraz inne ortokinetyczne efekty wywołują wzrost transportu wstecznego koloidów w kierunku od powierzchni membrany. Podobnie jak dyfuzja Browna, bezwładne unoszenie i ścinanie są funkcją wielkości cząstek. Szybkość dyfuzji Browna maleje ze wzrostem wielkości cząstek, natomiast szybkość bezwładnego unoszenia i ścinania wzrasta ze wzrostem wielkości cząstek. Ponadto, cząstki o większych średnicach po utworzeniu warstwy osadu na powierzchni membrany wywołują mniejszy opór przepływu cieczy przy tej samej masie osadu (patrz równanie (3.14)). Dlatego charakterystyka urządzeń membranowych i skuteczne wstępne przygotowanie wody muszą uwzględniać wielkość i dystrybucję wielkości cząstek w wodzie surowej.

Transport cząstek w kierunku membrany

Substancje rozpuszczone w wodzie surowej, przepływające nad powierzchnią membrany jako roztwór rzeczywisty, mogą być transportowane do powierzchni membrany dzięki konwekcyjnemu opadaniu, natomiast transport wsteczny substancji rozpuszczonych lub koloidalnych ma miejsce dzięki turbulencji lub dyfuzji Browna. W odróżnieniu od transportu substancji rozpuszczonych, transportowi cząstek koloidalnych i drobnych zawiesin

towarzyszy szereg dodatkowych sił, które muszą być uwzględnione przy rozważaniu ich transportu w kierunku powierzchni membrany. Dotyczy to przede wszystkim: (1) sedymentacji, (2) bezwładnego unoszenia, (3) oddziaływań Van der Waalsa między cząstkami koloidalnymi lub cząstkami i membraną, (4) dyfuzji wywołanej ścinaniem (lub innymi ortokinetycznymi mechanizmami transportu). Transport dyfuzyjny ma większe znaczenie przy niższych prędkościach przepływu nad powierzchnią membrany (małe liczby Peckleta). W strumieniu wody przepływającej nad powierzchnią membrany (rys.3.7) transport dyfuzyjny może być pominięty, ponieważ gradienty stężenia są niewielkie, a prędkości nad powierzchnią membrany stosunkowo wysokie. Można również pominąć oddziaływania wywołane siłami Van der Waalsa, które mają większe znaczenie jedynie przy małych odległościach między oddziaływającymi powierzchniami.



Rys.3.7. Przepływ cieczy nad powierzchnią membrany, warstwa polaryzacyjna i utworzony osad (placek) Fig.3.7. Bulk flow over a membrane surface and the associated boundary layer and a deposited cake

W warunkach przepływów typowych dla membran stosowanych w ciśnieniowych procesach membranowych oprócz konwekcji w mechanizmie transportu dominują siły grawitacji i bezwładnościowego unoszenia, które potencjalnie określają drogę cząstek koloidalnych w roztworze. Moduły membranowe, które oczyszczają wody o znacznej zawartości cząstek koloidalnych i drobnych zawiesin (np. ultra- i mikrofiltracja), są często instalowane pionowo, by zapobiec osadzaniu się cząstek na powierzchni membrany wywołanym siłami grawitacji. W takim przypadku tor (droga) cząstek w przepływającym roztworze opisywany jest w teorii jako tzw. bezwładnościowe unoszenie. Belford i współpracownicy [60,61] zaadaptowali wcześniejsze prace nt. transportu cząstek koloidalnych rurach [62-64] do opisu wpływu bezwładnościowego unoszenia cząstek koloidalnych w układach membranowych, otrzymując eksperymentalne potwierdzenie tej teorii [65]. Znaczenie bezwładnościowego unoszenia zostało też potwierdzone dla warunków ściśle odpowiadających tym, w których pracują membrany ultra- i mikrofiltracyjne [66,67].

Wpływ bezwładnościowego unoszenia jest niewielki dla cząstek małych, a ich droga w przepływającym roztworze jest podobna do drogi substancji rozpuszczonych, tzn. cząstki tego rodzaju mają tendencję do płynięcia w strumieniu nad powierzchnią membrany. Natomiast siły bezwładnościowego unoszenia ujawniają się w zdecydowanie większym stopniu w przypadku obecności cząstek o znacznie większych średnicach. Wówczas szybkość ich transportu w kierunku powierzchni membrany może zostać znacznie zmniejszona. Rys. 3.8 ilustruje obliczone tory dla cząstek o promieniu 2 µm (a) i 10 µm (b) w kanale o długości 0,45 m i wysokości 762 µm [66]. W przypadku mniejszych cząstek tory te są identyczne jak obliczone linie przepływu strumienia w takim systemie. Cząstki są doprowadzane do powierzchni membrany łącznie z wodą przepływającą przez nią, natomiast cząstki płynące po przeciwległej stronie kanału membrany pozostają w roztworze i opuszczają moduł łącznie z retentatem. W przypadku (b) tory cząstek nie pokrywają się z torami retentatu i wszystkie cząstki wchodzące do elementu membranowego wypływają z koncentratem.



Rys.3.8. Droga małych cząstek (r_{cz} = 2 μm) (a) i cząstek dużych (r_{cz} = 10 μm) (b) w module ultrafiltracyjnym (wymiary kanału: długość - 45 cm i wysokość - 762 μm, parametry pracy: prędkość przepływu -33,33 cm/s i strumień permeatu - 0,015 cm/s)

Fig.3.8. Position trajectories of small particles ($r_{cx} = 2 \mu m$) (a) and large particles ($r_{cx} = 10 \mu m$) (b) in ultrafiltration module (a channel geometry: length - 45 cm and height - 762 μm . working parameters: cross-flow velocity - 33,33 cm/s and permeate flux - 0,015 cm/s)

Krytyczna wielkość cząstek, poniżej której cząstki powinny być transportowane w kierunku powierzchni membrany, rośnie ze wzrostem wydajności membrany. Oznacza to, że cząstki o coraz to większych średnicach będą się odkładały na powierzchni membrany ze wzrostem wielkości strumienia permeatu, a transport konwekcyjny będzie wówczas przeważał nad siłami unoszenia. Zjawisko to wyjaśnia fakt, że w przypadku membran pracujących z większą wydajnością (membrany mikro- i ultrafiltracyjne) ma miejsce transport większej liczby cząstek większych w kierunku membrany niż dla membran bardziej zwartych (membrany do nanofiltracji i odwróconej osmozy). Krytyczna wielkość cząstek transportowanych w kierunku powierzchni membrany może zostać ustalona przez porównanie przybliżonej wielkości sił unoszenia wyrażonej prędkością v_L do wielkości strumienia permeatu (rys.3.9) [68].

Maksymalna prędkość dla bezwładnościowego unoszenia może być oszacowana na podstawie empirycznej zależności:

$$v_{\rm L} = 0.1182 \ (u_{\rm sr}^2 \cdot r_{\rm cz}^2) / \nu \cdot h^2$$
 (3.24)

gdzie: usr - średnia prędkość przepływu,

rcz - promień cząstki,

v - kinematyczna lepkość cieczy (wody),

h - wysokość słupa cieczy nad powierzchnią membrany.



Rys 3.9. Porównanie przybliżonej wielkości prędkości bezwładnościowego unoszenia w funkcji średnicy cząstki dla różnych procesów membranowych

Fig. 3.9. Comparison of the approximate magnitude of inertial lift as a function of particle diameter for several membrane processes

Wsteczny transport dyfuzyjny wewnątrz warstwy polaryzacyjnej

Analiza transportu substancji rozpuszczonej uwzględniała bilans pomiędzy transportem konwekcyjnym substancji w kierunku membrany i dyfuzyjnym transportem wstecznym. Dla substancji rozpuszczonych, małych koloidów i makrocząsteczek jest to zasadniczo dyfuzja Browna. Współczynnik dyfuzji D_B dla cząstek koloidalnych i związków wielkocząsteczkowych może zostać obliczony z równania Stokesa-Einsteina:

$$D_{\rm B} = \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}}{\mathbf{6} \cdot \pi \cdot \eta \cdot \mathbf{r}_{\rm cz}} \tag{3.25}$$

gdzie: k - stała Boltzmanna,

T - temperatura bezwzględna.

Zgodnie z tym równaniem, współczynnik dyfuzji powinien maleć ze wzrostem wielkości cząstek.

Zaproponowano szereg modeli do opisu wywołanego siłami ścinania transportu cząsteczek wzdłuż lub od powierzchni membrany. Modele te zakładają, że transport cząsteczki rośnie z kwadratem ich średnicy i liniowo wraz z szybkością ścinania. Wynika z tego, że dyfuzja Browna jest wspomagana przez dyfuzję wywołaną siłami ścinania lub dyfuzję ortokinetyczną [69]. Współczynnik dyfuzji wywołany ścinaniem rośnie ze wzrostem kwadratu średnicy cząstki i szybkością ścinania oraz ułamkiem objętościowym cząstek koloidalnych przy powierzchni membrany [69-71]. W literaturze można znaleźć pewną liczbę eksperymentalnych danych potwierdzających ten model [72]. Przy założeniu że transport wywołany dyfuzją Browna i dyfuzją ortokinetyczną jest addytywny, można wyznaczyć minimalny współczynnik dyfuzji dla cząstek koloidalnych (rys. 3.10).



Rys.3.10. Dyfuzyjność Browna i ortokinetyczna jako funkcja wielkości cząstki dla typowych warunków ultrafiltracji na membranach kapilarnych

Fig.3.10. Brownian and orthokinetic diffusivity as a function of particle size for conditions typical of hollowfiber ultrafiltration membranes

Zakładając addytywność transportu dyfuzyjnego wywołanego różnymi siłami napędowymi, model filmu powierzchniowego (równanie (3.19)) dla strumienia permeatu ograniczonego transportem masy może zostać zmodyfikowany z uwzględnieniem zarówno dyfuzji Browna, jak i dyfuzji wywołanej siłą ścinania:

$$J = \frac{D_{B} + \dot{\gamma} \cdot r_{z}^{2} \cdot \widetilde{D}_{sh}}{\delta} \cdot \ln \frac{C_{m}}{C_{b}}$$
(3.26)

gdzie: D_{sh} - współczynnik dyfuzji wywołanej ścinaniem ($D_{sh} = \dot{\gamma} \cdot r_{ez}^2 \cdot \vec{D}_{sh}$),

y - szybkość ścinania,

 \tilde{D}_{sh} - bezwymiarowa funkcja ułamka objętościowego cząsteczek wg empirycznej zależności opracowanej na podstawie danych laboratoryjnych.

Zakładając, że ułamek objętościowy wynosi 0,15 w pobliżu warstwy osadu na powierzchni membrany oraz uwzględniając zależność proponowaną przez Leightona i Acrivosa [70], drugi człon równania (3.26) może zostać w przybliżeniu wyrażony jako:

$$D_{sh} = 0.02 \frac{du}{dx} r_{cs}^2$$
(3.27)

Suma współczynników dyfuzji Browna i dyfuzji wywołanej ścinaniem (D) może być przedstawiona jako (wg Sethi #326) [25]:

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_0 \cdot r_{ex}} + \frac{r_m}{\eta_0 \cdot \eta(\varphi)} \cdot r_{ex}^2 \cdot \widetilde{D}_{th}(\varphi)$$
(3.28)

gdzie: ϕ - ułamek objętościowy cząsteczek koloidalnych o promieniu r_{cz} ,

τ_m - naprężenie ścinające przy powierzchni membrany,

no - bezwzględna lepkość wody przy niskim ułamku objętościowym cząsteczek,

 $\eta(\phi)$ - względna lepkość, która jest funkcją ułamka objętościowego.

Równoczesne uwzględnienie współczynników dyfuzji Browna i wywołanej ścinaniem prowadzi do ustalenia minimalnej wielkości cząstek podlegających transportowi wstecznemu. Wynika z tego, że akumulacji w pobliżu membrany ulegają przede wszystkim cząstki o wielkości kilku dziesiątych µm. Jednakże istnieją znaczące dowody, że większe cząstki mogą zwiększać transport cząstek mniejszych przez unoszenie ich z powierzchni membrany. Teoria transportu cząstek i praca membrany w przypadku rzeczywistych zawiesin polidyspersyjnych w wodzie jest mało rozpoznana. W celu otrzymania przybliżonych wartości, do obliczeń, można adaptować modele dla cząstek monodyspersyjnych określając odpowiedni średni promień cząsteczki, który wg (Sethi #326) [25] ma postać:

$$\overline{r}_{cr} = \frac{\sum_{i \in (koloid] c_i(1)} \frac{r_{c_i} \circ \phi_{b_i}}{D_i}}{\sum_{i \in (koloid] c_i(1)} \frac{\phi_{b_i}}{D_i}}$$

(3.29)

gdzie: Di - całkowity współczynnik dyfuzji,

φ_{bi} - ułamek objętościowy cząstek o promieniu r_{ci},

c_i - ułamek cząstek o wielkości "i" obecnych w nadawie, które przechodzą przez membranę.

3.2.3. Kinetyczna analiza zmian strumienia permeatu

Dyskusja w poprzednim rozdziale dotyczyła roli transportu masy w określaniu wielkości strumienia permeatu, wynikającego z podstawowych praw fizyki. Spadek strumienia permeatu może być rozważany w ujęciu kinetycznym [73], tzn. spadek strumienia spowodowany "foulingiem" adsorpcyjnym, tworzeniem warstwy osadu (placka), blokowaniem porów itd. może być przedstawiony za pomocą krzywej zmiany strumienia permeatu w czasie. Na przykład, jeżeli membrana jest po raz pierwszy zainstalowana w urządzeniu, opory warstwy osadu i warstwy polaryzacyjnej wynoszą zero (równanie (3.10)), a strumień permeatu jest ograniczony przez opór samej membrany. Zwiększająca się akumulacja substancji wewnątrz porów i na powierzchni membrany w czasie powoduje zwiększanie się oporów R_c i R_m w czasie. W przypadku kiedy opór R_c wywołany "foulingiem" dominuje nad oporem samej membrany (R_m), w związku z tworzeniem się warstwy osadu o stałym oporze właściwym, a R_{pol} jest do pominięcia, natomiast opór membrany jest stały w czasie (np. gdy brak "foulingu" adsorpcyjnego), to:

$$\mathbf{R}_{c} = \mathbf{R}_{c} \cdot \boldsymbol{\delta}_{c} \tag{3.30}$$

gdzie: \bar{R}_c - opór właściwy warstwy osadu (opór na jednostkę grubości), δ_c - grubość placka (warstwy osadu).

W warunkach doskonałych \bar{R}_c można obliczać przy użyciu równania (3.14). Jednakże w wielu przypadkach wartość ta będzie wzrastała w czasie w związku z kompresją osadu oraz odkładaniem się coraz mniejszych cząstek na powierzchni osadu. Wzrost grubości warstwy osadu w czasie powinien być proporcjonalny do szybkości, przy której substancja jest doprowadzana do powierzchni membrany. Jednakże ze wzrostem grubości warstwy osadu transport wsteczny materiału odkładanego na powierzchni membrany, wywołany siłami ścinania, powinien następować z większą szybkością. Założenia te mogą zostać wyrażone za pomocą następującego równania różniczkowego, opisującego zmianę grubości warstwy osadu (placka) w czasie:

$$\frac{\partial \delta_{c}}{\partial t} = k_{1} \cdot J - k_{2} \cdot \delta_{c}$$
(3.31)

Stała k₁, opisująca szybkość transportu substancji tworzących warstwę osadu w kierunku membrany, powinna wzrastać ze wzrostem ich stężenia w wodzie surowej, a maleć ze wzrostem średnicy cząstek i wzrostem prędkości przepływu ze względu na wpływ unoszenia bezwładnościowego [61]. Stała k₂ jest związana z mechanizmem transportu wstecznego w usuwaniu materiału z powierzchni membrany i również rośnie ze wzrostem prędkości wody nad powierzchnią membrany.

Przy założeniu stałego oporu membrany, stałego spadku ciśnienia oraz że dominujący opór i opór właściwy warstwy osadu są niezmienne w czasie (rów.(3.12)), zróżniczkowanie równania (3.12) względem czasu daje:

$$\frac{\partial J}{\partial t} = \frac{-J \hat{R}_{c} (k_{1} J - k_{2} \delta_{c})}{R_{m} + \hat{R}_{c} \delta_{c}}$$
(3.32)

W początkowym stadium tworzenia warstwy osadu odkładanie substancji na membranie może być znacznie większe niż ubytek spowodowany ścinaniem strumienia (k_1 ·J> k_2 · δ_c), a początkowy opór warstwy osadu może być mniejszy niż opór membrany ($R_m \ge a \cdot \delta_c$). Przy takich założeniach zmiany strumienia permeatu w czasie w początkowym okresie filtracji moga być określane jako równanie pseudodrugiego stopnia dla J:

$$\frac{\partial J}{\partial t} \cong -\dot{k}_3 J^2 \tag{3.33}$$

gdzie: $k_3 = \hat{R}_c \cdot k_1 / R_m$.

Należy zauważyć, że wyższa wartość oporu właściwego \bar{R}_c daje wyższe wartości k_3 . Osady powstałe z większych cząstek powinny zatem wykazywać niższy opór właściwy [59]. Dlatego wzrost wielkości cząstek może zmniejszać k_3 zarówno w wyniku transportu cząstek, jak i morfologii osadu. Nachylenie liniowego wykresu (1/J) od czasu pozwala na wyznaczenie stałej szybkości tworzenia osadu k_3 . W trakcie tworzenia osadu $\bar{R}_c \cdot \delta_c \ge R_m$. W przypadku aktywnego tworzenia osadu, kiedy k_1 ·J> k_2 · δ_c , a oporność osadu kontroluje strumień permeatu, otrzymuje się następujące równanie:

$$\frac{\partial J}{\partial t} \equiv -\dot{k}_3 \cdot \left(\frac{\dot{R}_e}{\Delta P}\right) \cdot J^3$$
(3.34)

Stała szybkości tworzenia osadu może być wyprowadzona metodą najmniejszych kwadratów z wykresu $1/J^2$ od czasu. Spadek ciśnienia transmembranowego ΔP często rośnie wraz ze zmniejszaniem się J, jeżeli układ pracuje w warunkach stałego ciśnienia. Jeżeli natomiast systemy membranowe pracują w układzie stałego strumienia permeatu, ciśnienie

transmembranowe rośnie w czasie. Wówczas do obliczania równowagowego (względnego) strumienia permeatu $J^* = J/\Delta P$ można zastosować równania podobne do (3.33) i (3.34).

Podobne równania można również wyprowadzić przy założeniu innych mechanizmów spadku strumienia permeatu, takich jak: tworzenie warstwy polaryzacyjnej, blokowanie porów membrany i adsorpcja materiału na membranie. Część tych równań przedstawia tabela 3.2. Ogólna stała szybkości K w tych równaniach określa szybkość, z jaką maleje strumień permeatu. We wszystkich przypadkach stała K jest wprost proporcjonalna do stałych szybkości osadzania substancji koloidalnej, adsorpcji lub tworzenia warstwy osadu (placka) (np. k_1 w równaniu (3.31)).

Analiza danych strumienia permeatu przy użyciu równań kinetycznych przedstawionych w tabeli 3.2 pozwala na porównanie wpływu warunków procesowych, jakości wody surowej i charakteru membrany na szybkość, rozmiar i charakter zmiany spadku strumienia permeatu [73]. Wartości stałych szybkości wyznaczone na postawie danych przemysłowych, przy założeniu prostego mechanizmu spadku strumienia permeatu, mogą być użyte do porównania Tabela 3.2

Równanie strumienia permeatu	Liniowa forma równania
$J = \frac{J_0}{1 + J_0 \cdot K \cdot t}$	$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + K \cdot t$
$J^2 = \frac{J_0^2}{1 + J_0^2 \cdot K \cdot t}$	$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + K \cdot t$
$J = J_{ss}^* + B \cdot exp(-K \cdot t)$	$\ln (J - J_{ss}) = \ln B - K \cdot t$
$\mathbf{J} = \mathbf{J}_{ss} + \mathbf{B} \cdot \exp(-\mathbf{K} \cdot \mathbf{t})$	$\ln (J - J_{ss}) = \ln B - K \cdot t$
$\mathbf{J} = \mathbf{J}_0 \cdot \exp \cdot (-\mathbf{K} \cdot \mathbf{t})$	$\ln\left(\frac{J}{J_0}\right) = -K \cdot t$
	Równanie strumienia permeatu $J = \frac{J_0}{1 + J_0 \cdot K \cdot t}$ $J^2 = \frac{J_0^2}{1 + J_0^2 \cdot K \cdot t}$ $J = J_{ss}^* + B \cdot exp(-K \cdot t)$ $J = J_{ss} + B \cdot exp(-K \cdot t)$ $J = J_0 \cdot exp \cdot (-K \cdot t)$

Równania kinetyczne określające spadek strumienia permeatu

*Jss - objętościowy strumień permeatu w warunkach ustalonych (równowagowy)

podatności na oczyszczanie różnych surowych wód, jak również wpływu różnych metod wstępnego oczyszczania na strumień permeatu. Wybór równania kinetycznego, które najlepiej opisuje strumień permeatu, może sugerować mechanizm *kolmatacji* i "foulingu" membrany. Mogą być również przydatne w planowaniu częstotliwości procedury regeneracji membran, takich jak: hydrodynamiczne lub chemiczne czyszczenie oraz w celu ustalenia rodzaju "foulingu" powodującego redukcję strumienia permeatu. W praktyce można wyprowadzić szereg równań kinetycznych, które odzwierciedlają dane eksperymentalne i na ogół jest tak, że szereg różnych mechanizmów wpływa na redukcję strumienia permeatu.

4. ZAKRES BADAŃ

Realizację postawionego celu pracy dotyczącego wykazania skuteczności uzdatniania wód naturalnych, przy zastosowaniu ultrafiltracji i mikrofiltracji, wykonano dla dwóch obiektów badawczych, różniących się zasadniczo składem, a mianowicie naturalnych wód podziemnych oraz wód powierzchniowych. Charakterystykę obiektów badawczych zamieszczono w rozdziale 5.3. Procesy ultrafiltracji i mikrofiltracji prowadzono dla trzech rodzajów modułów membranowych: modułu płytowo-ramowego, modułu rurowego oraz modułu kapilarnego. Rodzaje użytych membran w poszczególnych modułach i ich charakterystykę przedstawiono w rozdziale 5.2. Efektywność i skuteczność procesu membranowego do uzdatniania wód dla celów komunalnych oceniano za pomocą dwóch kryteriów: pomiaru objętościowego strumienia permeatu w czasie oraz analizy fizycznochemicznej, bakteriologicznej i hydrobiologicznej wody surowej i permeatu. Wyniki badań zaprezentowano w rozdziałach 6.1 i 6.2 oraz 6.4. Część badań wykorzystanych w niniejszej pracy, a dotyczących efektywności uzdatniania wód naturalnych za pomocą niskociśnieniowych procesów membranowych, z wykorzystaniem membran polimerowych oraz ceramicznych, jak również modułów o różnej konfiguracji (płaskie, rurowe i kapilarne), została opublikowana w roku 1998 w następujących artykułach:

- 1. Konieczny K.: Treatment of surface waters with polymeric ultrafiltration membranes, Environment Protection Engineering, No.1-2, (1998), pp.17-34.
- 2. Konieczny K.: Treatment of natural waters using capillary membranes, Polish J.Environ. Studies, Vol. 7, (4), (1998), pp.213-220.
- 3. Konieczny K.: Micro- and ultrafiltration of natural waters with ceramic membranes, Inżynieria i Ochrona Środowiska, Vol. 1, (2), (1998), ss.135-152.
- 4. Konieczny K.: Disinfection of surface and ground waters with polymeric ultrafiltration membranes, Desalination, Vol. 119, (1998), pp.251-258.
- 5. Konieczny K., Bodzek M.: Ground water treatment by means of ultrafiltration with polymeric membranes, part. II: Ultrafiltration of well water, Vom Wasser, Vol. 90, (1998), pp.81-92.

W celu potwierdzenia tezy pracy dotyczącej konieczności prowadzenia procesu filtracji membranowej w zakresie zmiennego, nie ustabilizowanego strumienia permeatu oraz przeprowadzenia weryfikacji modeli matematycznych opisujących proces membranowy, jak również oceny jakości dopasowania tych modeli do wyników badań eksperymentalnych, wykorzystano doświadczalnie wyznaczone zależności objętościowego strumienia permeatu od czasu.

Modelowanie procesu niskociśnieniowej filtracji membranowej wód naturalnych oparto na:

- modelu matematycznym opisującym jawnie zmiany wartości strumienia permeatu w czasie,
- modelu matematycznym opartym na prawie Darcy'ego, opisującym czasowe zmiany oporów transportu masy w filtracji membranowej,
- modelu Hermii filtracji przy stałej różnicy ciśnień, pozwalającym również na określenie najbardziej prawdopodobnego mechanizmu blokowania porów membrany w czasie filtracji membranowej.

Dla każdej membrany i modułu membranowego analizowano:

- zależność objętościowego strumienia wody dejonizowanej (J_w) od czasu dla membrany nowej - nieeksploatowanej,
- zależność objętościowego strumienia wody naturalnej (J_v) od czasu,
- zależność objętościowego strumienia wody dejonizowanej (J_w) od czasu, po 45-60 h eksploatacji membrany.

Analiza wyników takiej sekwencji badań pozwoliła na określenie udziałów poszczególnych składowych oporu całkowitego procesu, będących następstwem różnych rodzajów "foulingu" (odwracalnego i nieodwracalnego).

5. INSTALACJE BADAWCZE I METODYKA EKSPERYMENTU

5.1. Instalacje doświadczalne

Stosowane w procesie uzdatniania wody membrany i moduły membranowe powinny spełniać takie wymagania, jak [7,19, 25,27,94,102]:

- łatwość czyszczenia modułu metodą przemywania wstecznego,
- niskie zużycie energii,
- duża zwartość (gęstość upakowania) modułu.

Rodzaj modułów ultra- i mikrofiltracyjnych odgrywa znaczącą rolę w optymalizacji procesu membranowej filtracji wód. Moduły rurowe wielokanałowe i kapilarne są najbardziej odpowiednie w zastosowaniu do uzdatniania wody w porównaniu z innymi konfiguracjami [7,10]. Charakteryzują się mniejszym zużyciem energii, są bardziej zwarte (szczególnie moduły kapilarne) i mogą być łatwo regenerowane przez przemywanie wsteczne. Moduły wielokanałowe rurowe są zasadniczo wykonywane z materiałów nieorganicznych, natomiast kapilarne z połimerów syntetycznych. Moduły z włókien kapilarnych mogą być odpowiednie do uzdatniania wody, ponieważ posiadają zalety związane z łatwością czyszczenia i niskimi kosztami wytwarzania [74-76]. W porównaniu do innych konfiguracji: płytowo-ramowej, spiralnej czy rurowej - włókna kapilarne mają dwie zasadnicze zalety:

- największą gęstość upakowania,
- najlepszą możliwość mycia wstecznego.

Do produkcji komercyjnej modułów z włókien kapilarnych stosuje się różne polimery, takie jak: polisulfon, poli(difluorek winylu), poli(alkohol winylowy), polipropylen i estry celulozy. Ostatnio zostały wprowadzone do praktyki membrany nieorganiczne, głównie ceramiczne, odznaczające się wieloma zaletami [10]. W rzeczywistości obydwa rodzaje membran charakteryzują się własnościami, które pozwalają na ich zastosowanie w technologii uzdatniania wody [7,10].

Na rys. 5.1 przedstawiono stosowaną w pracy aparaturę do prowadzenia procesu filtracji membranowej wód podziemnych oraz testowania membran, natomiast na rys. 5.2 do prowadzenia procesu filtracji wód powierzchniowych.

Retentat Retentat Termometr Pompa Chłodzenie Zbiornik

- Rys. 5.1. Schemat aparatury do charakteryzowania membran oraz filtracji membranowej wód podziemnych (M – manometry, V – zawory, T – termometr)
- Fig. 5.1. Scheme of apparatus used for membrane testing and membrane filtration of ground water (M manometers, V valves T thermometer)



Rys.5.2. Schemat aparatury do filtracji membranowej wód powierzchniowych (M – manometry, V – zawory, T – termometr)

Fig.5.2. Scheme of apparatus for membrane filtration of surface waters (M - manometers, V - valves T - thermometer)

Porównawczo zastosowano trzy rodzaje modułów membranowych:

- moduł płytowo-ramowy firmy Osmonics Inc. (USA), typ Sepa-CF-NP, do filtracji z zastosowaniem membran płaskich polimerowych (rys.5.3),
- moduł rurowy, firmy francuskiej TechSep, zawierający membrany ceramiczne 7-kanalikowe i 19-kanalikowe (rys.5.4 i 5.5),
- moduł kapilarny firmy Euro-Sep, Warszawa (rys. 5.6).

W przypadku modułów: płytowo-ramowego i rurowego, zestawy badawcze składały się z następujących elementów:

- modułu membranowego,
- filtru wstępnego o wielkości porów od 50 do 100 μm,
- zaworów do regulacji ciśnienia,
- zestawu manometrów do pomiaru ciśnienia roboczego,
- rotametru do pomiaru natężenia przepływu,
- zbiornika bezodpływowego (w przypadku badań w układzie zamkniętym), lub układu przewodów doprowadzających i odprowadzających wodę (w przypadku badań w układzie otwartym),
- pompy typu CN 2 firmy Grundfos,
- chłodnicy (w przypadku pracy w układzie zamkniętym),
- termometru.

Moduł membranowy amerykańskiej firmy Osmonics typu SEPA CF-NP jest modułem płytowo-ramowym o powierzchni membrany 0,0155 m² i składa się z dwóch płyt z tworzywa sztucznego, pomiędzy którymi znajduje się membrana. Całość umieszczona jest w obudowie stalowej, która umożliwia zmianę ciśnienia dociskającego membranę [77]. W module stosowano płaskie membrany polimerowe wytwarzane w Instytucie Inżynierii Wody i Ścieków, których charakterystykę przedstawiono w punkcie 5.3. Układ może pracować przy zmiennej prędkości liniowej wody nad powierzchnią membrany w zakresie 0,1 – 4,5 m/s oraz zmiennym ciśnieniu 0,05 – 0,7 MPa.

Do procesu uzdatniania wód naturalnych wykorzystano moduł rurowy (rys.5.4), który zawierał membrany ceramiczne typu Micro Kerasep[™]40, firmy Tech-Sep, Francja przedstawione na rys.5.5. Stosowane membrany 7 - kanalikowe posiadały powierzchnię 0,037 m², natomiast membrany 19 - kanalikowe 0,06 m².





Rys. 5.3. Konstrukcja modułu membranowego firmy Osmonics, USA:

1 - dolna część korpusu celi membranowej

2 - element dystansujący przepływ nadawy

- 3 prowadnica
- 4 górna część korpusu celi membranowej
- 5 obudowa celi membranowej 6 - lącznik
- 7 uszczelka
- 8 wlot nadawy

1 -

7 - 8 -

9 - gniazdo membrany - membrana 10 - płyta zbierająca permeat 11 - odprowadzenie permeatu 12 - zawór kontrolujący przepływ retentatu 13 - odprowadzenie retentatu 14 - manometr 15 - manometr obudowy celi

Fig. 5.3. Construction o membrane module made by firm Osmonics. USA:

1 - cell body bottom	9 - mei
2 - feed spacer (mash spacer shown)	10 - nerr
3 - guideposts	10 - perm
4 - cell body top	12 perm
5 - cell holder	12 - CONC
6 - pressure connector	13 - conc
7 - o-rings	14 - CONC
8 - feed inlet	15 - cell i
- J	

mbrane neate carrier neate outlet centrate flow control valve centrate outlet centrate manometer holder manometer



- Rys.5.4. Rurowy moduł membranowy zawierający membranę ceramiczną firmy Tech-Sep, Francja (1 obudowa modułu, 2 - końcówka modułu, 3 - nakrętka, 4 - uszczelka membrany, 5 - membrana ceramiczna)
- Fig.5.4. Tubular membrane module containe ceramic membrane made of Tech-Sep, France (1- module body, 2 module end, 3 - union nut, 4 - o-ring, 5 - ceramic membranes)

Membrana ceramiczna osadzona jest w obudowie wykonanej z tworzywa sztucznego (rys. 5.4) wyposażonej w elementy uszczelniające oraz łączące z pozostałą częścią aparatury badawczej [78].



Rys.5.5. Przekrój 7-kanalikowych i 19-kanalikowych membran ceramicznych Micro Kerasep[™] 40 Fig. 5, 5, Cross-section of 7-channel and 19-channel ceramic membranes Micro Kerasep[™] 40

Trzecim rodzajem modułu stosowanego w badaniach był moduł zawierający polimerowe membrany kapilarne. W tym przypadku badania przeprowadzono na wielkolaboratoryjnej instalacji membranowej, której schemat przedstawiono na rys. 5.6, wykonanej przez firmę "EURO-SEP" [79,80].



Rys. 5.6. Schemat procesu filtracji z wykorzystaniem membran kapilarnych

Fig. 5.6. Scheme of filtration system using capillary membranes

Charakterystyka instalacji przedstawia się następująco:

- wydajność 5-20 dm3/h, liczba modułów 1 szt.,
- temperatura pracy w układzie cyrkulacyjnym 278-313 K,
- maksymalne ciśnienie 0,2 MPa,
- wymiary gabarytowe: długość 1200 mm, szerokość 600 mm, wysokość 1600 mm,
- parametry elektryczne: moc znamionowa 1,4 kW, napięcie zasilania 220 V, prąd znamionowy 0,2 A,
- parametry sprężonego powietrza przy płukaniu zwrotnym: ciśnienie 0,6 MPa, zapotrzebowanie ok.50 dm³/h, rodzaj sterowania - ręczne.

Instalacja może pracować w systemie wsadowo-szarżowym oraz w systemie ciągłym.

W systemie wsadowo-szarżowym woda surowa podawana jest do zbiornika w ilości równoważnej do ilości odprowadzanego permeatu. Pompa zasilająca podaje wodę surową przez filtr wstępny - świecowy, zabezpieczający membranę przed większymi zanieczyszczeniami, na moduł ultrafiltracyjny. Permeat odprowadzany jest z modułu do zbiornika przemywania wstecznego (ang.*backflush*), a po jego napełnieniu do zbiornika permeatu. Retentat zawracany jest do zbiornika wody surowej. W systemie otwartym - przepływowym wodę surową podaje się do zbiornika zasilającego układ w sposób ciągły w ilości równoważnej do ilości odprowadzanego retentatu, którego nie zawraca się do zbiornika wody surowej, lecz odprowadza z układu.

Płukanie wsteczne realizowane jest dzięki zbiornikowi sprężonego powietrza i systemowi zaworów elektromagnetycznych. Czas płukania i jego częstotliwość ustawia się na cyfrowym przekaźniku czasowym. W trakcie płukania przekaźnik podaje sygnał otwierający zawór elektromagnetyczny, w wyniku czego sprężone powietrze znajdujące się w zbiorniku przemywania wstecznego wypiera z niego filtrat i tłoczy go przez ścianki membran w kierunku przeciwnym do właściwego procesu filtracji membranowej. Jednocześnie zamyka się zawór odcinający odprowadzenie filtratu do zbiornika permeatu oraz otwiera zawór odprowadzający retentat. Po zakończeniu płukania zawory powracają do położenia początkowego, a zbiornik jest ponownie napełniony sprężonym powietrzem [80].

5.2. Charakterystyka stosowanych membran

5.2.1. Membrany polimerowe plaskie

Filtrację membranową wód naturalnych prowadzono przy użyciu płaskich membran polimerowych z poliakrylonitrylu (PAN), polisulfonu (PSF) oraz mieszaniny PAN i PSF, wykonanych w laboratorium Instytutu Inżynierii Wody i Ścieków Politechniki Śląskiej. Otrzymywano je metodą inwersji faz [81], polegającą na uformowaniu cienkiej błony (0,2-0,25 mm) z roztworu polimeru w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku (N,N-dimetyloformamid-D,MF), a następnie jej żelowaniu w nierozpuszczalniku polimeru, co prowadzi do wytworzenia porowatej struktury membrany [82,83]. Membrany formowano na płytce szklanej za pomocą aplikatora o zmiennej wysokości. Czynnikiem żelującym była woda dejonizowana, natomiast w przypadku membrany z mieszaniny PAN/PSF - 0,5% roztwór wodny dimetyloformamidu [83]. Poprzez zmianę składów roztworów błonotwórczych i warunków preparowania (tabeła 5.1) uzyskano membrany zróżnicowane

pod względem właściwości transportowo-separacyjnych (oznaczone symbolami PAN-13, PAN-15, PSF-13, PSF-15, PAN/PSF-15). Otrzymane w tych warunkach membrany przemywano wodą dejonizowaną w ciągu 12 h w celu wymycia resztek rozpuszczalnika.

Tabela 5.1

	Skład roztworu błonotwórczego	Grubość	Czas	Temp					
Rodzaj membrany	Poli	Polimer		Polimer Rozpuszo		czalnik	wylanego filmu	odparo- wania rozpusz-	kąpieli żelującej
	rodzaj	masa [g]	rodzaj	objętość [cm ³]	[mm]	[\$]	[K]		
PAN-15	PAN	15	DMF	89,4	0.2	5	291-293		
PAN-13	PAN	13	DMF	91,6	0.2	5	291-293		
PSF-13	Polisulfon	13	DMF	91.6	0.2	5	277-280		
PSF-15	Polisulfon	15	DMF	89.4	0.2	5	277-280		
PAN/PSF- 15	PAN i PSF	13,5+1,5	DMF i CH ₃ COOH ^{*)}	85,8+3,6	0,25	8	296-298		

⁹ DMF z dodatkiem modyfikatora, który stanowił 95-procentowy CH₃COOH (3-5% kwasu octowego w roztworze błonotwórczym)

Sposób preparowania i dokładną charakterystykę stosowanych membran przedstawiono w [21].

Zależność objętościowego strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia transmembranowego dla stosowanych rodzajów membran przedstawiono na rys. 5.7. Najwyższą wydajnością charakteryzuje się membrana PSF/PAN-15 otrzymana z roztworu błonotwórczego zawierającego mieszaninę włókna poliakrylonitrylowego i polisulfonu (objętość strumienia wody dejonizowanej pod ciśnieniem 0,25 MPa wynosi $J_w = 10,6\cdot10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}$). Wydajność pozostałych membran (pod tym samym ciśnieniem) w porządku malejącym jest następująca:

- PAN-13 $J_w = 6,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
- PSF-13 $J_w = 6,00 \ 10^{-5} \ m^3/m^2 \cdot s$
- PAN-15 $J_w = 4,48 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
- PSF-15 $J_w = 3,38 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$

Zależność objętościowego strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia można w tym przypadku opisać równaniem kwadratowym w postaci:

$$J_{w} = a(\Delta P)^{2} + b \cdot \Delta P + c \qquad (5.1)$$



Rys.5.7. Zależność objętościowego strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia transmembranowego (prędkość liniowa wody u=1,5 m/s, temperatura T=299 K. sumaryczny czas testu 5 h)

Fig. 5.7. Dependence of the volumetric water flux on the transmembrane prossure (cross-flow velocity of water u = 1.5 m/s, temperature T=299K, total time of testing 5 h)

W tabeli 5.2 przedstawiono obliczone wartości stałych równania oraz współczynnika korelacji (r). Wysokie wartości współczynnika świadczą o dobrej zgodności wyników pomiarów z równaniem.

Tabela 5.2

Współczynniki równania opisującego zależność objętościowego strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia dla płaskich membran polimerowych

Membrana	a	b	c	r
PAN-13	-77,5	46,2	-0,01	0,999
PAN-15	-80,7	37,8	0,03	0,999
PSF-13	-41,75	35,0	0,09	0,995
PSF-15	-22,1	26,5	0,08	0,993
PAN/PSF-15	-133	76,2	-0,07	0,999

Właściwości separacyjne membran zależą nie tylko od wymiarów cząsteczek stosowanych do testowania, ale również od ich kształtu, giętkości oraz adsorpcji na powierzchni membrany. Określanie zatem zależności współczynnika retencji od masy molowej charakteryzuje membrany ultrafiltracyjne w sposób warunkowy. Producenci membran podają wartość tzw. przepuszczalności granicznej (ang. cut-off), definiowanej w odniesieniu do białek lub polimerów syntetycznych o znanej masie molowej. Przepuszczalność graniczna charakteryzuje membranę poprzez wskazanie najmniejszej masy molowej substancji ulegającej zatrzymaniu w stopniu określonym zadanym współczynnikiem retencji (najczęściej jest to wartość równa 90%). Ze względu na dobrze zdefiniowaną charakterystykę i bardzo słabą adsorpcję na membranach, najczęściej stosowaną substancją testującą są dekstrany.

Po przyjęciu definicji "cut-off" wg [29] graniczna rozdzielczość w odniesieniu do cukrów dla poszczególnych membran przedstawia się następująco:

- PSF-15 i PSF-13: 20-30 tys. Da,
- PAN/PSF-15: ok. 50 tys. Da,
- PAN-15 i PAN-13: ok. 100 tys. Da.

5.2.2. Membrany ceramiczne

W badaniach zastosowano dwa rodzaje membran ceramicznych firmy Tech-Sep (Francja), różniących się liczbą kanalików oraz wielkością porów. W badaniach wykorzystano następujące membrany 7-kanalikowe:

- membrana ultrafiltracyjna K00X1040 (graniczna rozdzielczość 15 kDa),
- membrana ultrafiltracyjna K00X3040 (graniczna rozdzielczość 300 kDa),
- membrana mikrofiltracyjna K00X4040 (średnica porów 0,1μm),
- membrana mikrofiltracyjna K00X5040 (średnica porów 0,2 μm),
- membrana mikrofiltracyjna K00X6040 (średnica porów 0,45 μm).
 Membrany 19-kanalikowe były oznaczone symbolami:
- membrana mikrofiltracyjna K00W4040 (średnica porów 0,1μm),
- membrana mikrofiltracyjna K00W5040 (średnica porów 0,2 μm),
- membrana mikrofiltracyjna K00W6040 (średnica porów 0,45 μm). Charakterystyka stosowanych membran jest następująca:
- porowata warstwa nośna o składzie Al₂O₃ · TiO₂,
- średnica porowatego nośnika: 20 mm, długość: 400 mm, średnica kanałów:
 a) 4,5 mm dla membran typu K00X xxxx, liczba kanałów: 7 szt.,
 b) 2,5 mm dla membran typu K00W xxxx, liczba kanałów: 19 szt.,
- skład warstwy aktywnej membrany: TiO₂ lub ZrO₂,
- powierzchnia membran w module: a) 0,037 m², b) 0,06 m²,
- wytrzymałość na ciśnienie: 5,0 MPa, ciśnienie robocze: 1,2 MPa,
- odporność na pH w zakresie: 0-14, odporność na temperaturę: max. 673 K,
- odporność na rozpuszczalniki.

5.2.3. Membrany polimerowe kapilarne

W badaniach stosowano mikrofiltracyjny moduł z membranami kapilarnymi z polipropylenu (PP) i dwa ultrafiltracyjne moduły z membranami z polisulfonu (PSF) oraz polieterosulfonu (PES). Charakterystykę modułów przedstawiono w tabeli 5.3.

Tabela 5.3

Charakterystyka stosowanych w badaniach modułów kapilarnych

Właściwości	Moduł z polipropylenu	Moduł z polisulfonu	Moduł z polieterosulfonu
rodzaj modułu wymiar modułu powierzchnia membran rodzaj membran liczba kapilar średnica wewnętrzna kapilar grubość ścianki średni rozmiar porów maksymalny rozmiar porów	PRIMA HDtypDN50/0,5/1,8 50x500 mm 0,48 m ² kapilama ACCUREL® polipropylen 190 szt. 1,8 mm 0,4 mm 200 nm 600 nm	ULTRA-5 DN50/0,5/6008 50x500 mm 1,17 m ² kapilarna SPS6008 polisulfon 1056 szt. 0,8 mm 80 μm 30000(cut-off)	ULTRA-U DN50/0,5/ 50x500 mm 0,556 m ² ultra PES-1,5 polieterosulfon 258 szt. 1,5 mm 0,3 mm
maksymalne dopuszczalne ciśnienie transmembranowe	0,16 MPa	0,5 MPa	0,8 MPa

5.3. Obiekt badań

Do badań wytypowano podziemne wody naturalne zanieczyszczone chemicznie i bakteriologicznie oraz powierzchniowe wody naturalne pochodzące z ujęć wód w województwie śląskim.

W badaniach dotyczących wód podziemnych wykorzystano wodę pochodzącą ze studni indywidualnej w Gliwicach-Żernicy. W pobliżu studni zlokalizowana jest wytwórnia lodów, która prawdopodobnie jest odpowiedzialna za występujące w wodzie bakterie grupy coli (ścieki przenikające do wód gruntowych).

Cykl badawczy wody powierzchniowej dotyczył ujęcia w Kozłowej Górze na przepływowym zbiorniku wodnym "Świerklaniec". Woda ta jest zanieczyszczona bakteriologicznie, a okresowo obserwuje się w niej zakwity glonów, dlatego na stacji uzdatniania stosuje się wstępne chłorowanie i filtrację na złożach z węglem aktywnym. Schemat technologiczny stacji uzdatniania w Kozłowej Górze zamieszczony jest na rys.5.8, gdzie miejsce poboru wody (surowej) do badań oznaczono punktem B.

Drugim ujęciem wody powierzchniowej, na którym prowadzono badania, była woda z rzeki Wisły, ze stacji uzdatniania w Strumieniu koło Ustronia. Badania wód powierzchniowych prowadzono w okresie X 1996 - IV 1997 oraz III 1998 – V 1999.



- Rys.5.8. Schemat technologiczny stacji uzdatniania wody w Kozłowej Górze (ZS zbiornik wody surowej. K - koagulant, P 1° - pompownia 1°, Cl - chlorowanie wstępne i dezynfekcja końcowa. FP- filtry pospieszne żwirowo-węglowe, ZWCz - zbiornik wody czystej. B - punkt poboru wody do badań. P 11°pompownia []?
- Fig.5.8. Flow diagram of the water treatment station at Kozłowa Góra (ZS raw water tank, K coagulant, P1° - pumping station 1°, Cl - prechlorination and final disinfection, PP - graveller-carbon rapid filters, ZWC - clean water tank, B - place of water coolection for testing, PP II ° - pumping station II °)

Temperatura wody wahała się w granicach 279- 285 K. Schemat realizacji procesu uzdatniania wody (na ujęciu z rzeki Wisły) metodą konwencjonalną oraz proponowaną membranową przedstawiono na rys.5.9.

W tabeli 5.4. przedstawiono oznaczane zawartości zanieczyszczeń dla badanych wód powierzchniowych i podziemnych oraz porównano je z normą dla wody do picia.



- Rys.5.9. Schemat uzdatniania wody metodą konwencjonalną oraz proponowaną metodą membranową na stacji uzdatniania w Strumieniu
- Fig.5.9. Scheme of water treatment system using conventional and proposeed membrane methods in Strumień water treatment plant

	Tabela 5.4
Porównanie składu fizyczno-chemicznego badanej wody z wartościami dopus	szczalnymi dla wody pitnej

Wskaźnik jakości	Zawartość w	wodzie surowej	Zawartość dopuszczalna dla
	podziemnej	powierzchniowej	wody pitnej, zgodnie z [1]
Magnez [mg/dm ³]	64-112	43,8-80,7	60
Wapń [mg/dm ³]	50-101	51,3-93	-
Węgiel ogólny [mg/dm ³]	19-35	22,8-45	-
Mangan [mg/dm ³]	1,46-2,26	0,02-0,8	0.1
Żelazo [mg/dm ³]	0,48-3,71	0,03-0,28	0,3 (1,5*)
Chlorki [mg/dm ³]	8,2-104	25-15	250
Siarczany [mg/dm ³]	127-254	59-149	200
Mętność [mgSiO ₂ /dm ³]	3,6-23,4	2,1-6,5	10*
Przewodnictwo [mS/cm]	0,73-0,99	0,19-0,36	-
Sucha pozostałość [mg/dm ³]	532-811	270-333	-
Pozostałość po prażeniu [mg/dm ³]	248-471	-	-
рН	6,8-8,5	7,6-8,86	6,5-7,5
Absorbancja UV, 254 nm	0,0358-0,248	0,225-0,278	-

* dla studni

Woda podziemna charakteryzowała się wysoką zawartością żelaza w (3,14 mg/dm³; 3,17 mg/dm³), przekraczającą wymagania stawiane wodzie do picia (1,5 mg/dm³ - dla wód studziennych nie dezynfekowanych i nie uzdatnianych) oraz manganu. W jednej z badanych serii oznaczona w wodzie surowej zawartość żelaza była sześciokrotnie niższa, co było spowodowane zmianą własności fizyczno-chemicznych wody, prowadzącą do kłaczkowania żelaza. Przyczyna zmian w składzie wody na przestrzeni trzech miesiecy badań było prawdopodobnie zaniechanie eksploatacji studni przez właścicieli. W zwiazku z tym podczas badań zmienił się również sposób pobierania prób. Niewątpliwie na zmienność składu wody miały także wpływ warunki atmosferyczne (opady, roztopy) i pora roku (wczesna wiosna i lato).

Wody powierzchniowe, które są w sposób bezpośredni narażone na wpływ działalności gospodarczej człowieka, charakteryzują się zmiennością składu fizyczno-chemicznego i większą różnorodnością substancji w nich występujących niż wody podziemne.

5.4. Metodyka prowadzenia procesu filtracji membranowej

Nowe membrany były kondycjonowane przez przepuszczanie przez układ wody dejonizowanej w ciągu 16 godzin w celu uzyskania stabilnych parametrów pracy. Kondycjonowanie prowadzono w obiegu zamkniętym, tzn. permeat był zawracany do zbiornika z wodą surową (rys.5.1). Parametry kondycjonowania [84-87] były zależne od rodzaju stosowanego modułu membranowego.

Następnie membrany testowano wodą dejonizowaną w celu określenia:

- zależności objętościowego strumienia permeatu od ciśnienia w zakresie od 0,075 do 0,3 MPa w przedziałach co 0,05 MPa,
- zmian objętościowego strumienia permeatu w czasie 5 godzin pod ciśnieniem 0,2 MPa.

W obydwu przypadkach temperatura była utrzymywana na poziomie 292-295 K, a prędkość liniowa była zależna od rodzaju modułu membranowego. Testowanie prowadzono w ten sposób, że permeat i retentat zawracano do zbiornika z wodą dejonizowaną.

Po zakończeniu testowania membran układy poddawano dezynfekcji 1% roztworem dialiny (mieszanina kwasu octowego i nadoctowego z dodatkiem stabilizatorów). Dezynfekcja trwała 15 minut, a następnie układy płukano kilkakrotnie wodą dejonizowaną.

Ultrafiltrację i mikrofiltrację wody podziemnej prowadzono sposobem wsadowoszarżowym (rys.5.1), tzn. do zbiornika wprowadzano w sposób ciągły wodę badaną w ilości równej ilości odbieranego permeatu, przez okres 5 godzin. Permeat odprowadzano z układu, pobierając co 1 godzinę próbki do analizy. Badania prowadzono przy stałych parametrach procesowych, które kształtowały się następująco:

Moduł - Membrana	Płaska	Ceramiczna	Kapilarna
Ciśnienie, MPa	0,1	0,2	0,1
Prędkość liniowa, m/s	1,5	4	1,73(PP);1,97(PSF)
Temperatura, K	300	300	300-312

Filtrację membranową wód powierzchniowych prowadzono w układzie przedstawionym na (rys.5.2). Wodę pobierano bezpośrednio ze zbiornika wody surowej, a permeat i retentat odprowadzano z powrotem do zbiornika. Cykl badawczy trwał 10 godzin dla membran płaskich i ceramicznych oraz 40 godzin dla membran kapilarnych. Temperatura wody surowej wynosiła 279 - 285 K w zależności od pory roku, w jakiej prowadzono badania.

W załączniku 1 zestawiono wszystkie serie pomiarowe (nr 1 - 32), z zaznaczeniem miejsca poboru wody naturalnej do badań, rodzaju stosowanego modułu i membrany oraz parametrów procesowych realizacji filtracji membranowej.

Końcowe testowanie membrany wodą dejonizowaną prowadzono w sposób identyczny jak początkowe. Celem badań w tym etapie było określenie stopnia zużycia membran (zmian wydajności) oraz potrzeby ich regeneracji. Porównanie strumienia wody dejonizowanej przed i po procesie filtracji membranowej wód naturalnych umożliwiło określenie zanieczyszczenia membrany o charakterze odwracalnym i nieodwracalnym. Efektywność procesu filtracji membranowej określano przez pomiar objętościowego strumienia permeatu w czasie oraz oznaczenie zawartości bakterii w wodzie surowej i w permeacie. Analizowano również skład wody surowej i po procesie filtracji pod względem chemicznym. Oznaczano zawartość:

- żelaza, manganu, chlorków i siarczanów przy użyciu testów firmy Merck, stosując fotometr SQ 200 Merck,
- magnezu i wapnia metodą miareczkową z EDTA,
- węgla ogólnego (TC) za pomocą analizatora firmy Beckman typ 915-B,
- suchej pozostałości metodą wagową.
 Określano:
- mętność mętnościomierzem model 800-P firmy Engineered System & Desings,
- pH, pH-metrem CD-311,
- przewodnictwo konduktometrem CC-311,
- absorbancję przy długości fali 254 nm, spektrofotometrem CECIL 1000.

Proces dezynfekcji wody naturalnej kontrolowano pod względem mikrobiologicznym zgodnie z Polską Normą [88]. Próbki permeatów analizowano po 1, 2, 3, 4 i 5 godzinach dla wód podziemnych oraz po 1, 5,10, 20, 30, 40 godzinach dla wód powierzchniowych. Badania mikrobiologiczne obejmowały następujące oznaczenia:

- Ilość bakterii mezofilnych metodą płytek lanych z bulionem agarowym. 1cm³ badanej wody przenoszono jałową pipetą na sterylną płytkę Petriego, po czym wlewano ok.10 cm³ pożywki. Po zestaleniu pożywki płytkę inkubowano przez 24 h w 37°C.
- Wyznaczenie indeksu coli (wskaźnik, *indeks coli*: jest to liczba pałeczek okrężnicy stwierdzona w 100 cm³ badanej wody) metodą filtrów membranowych. 50 cm³ próbki (lub mniejszą ilość odpowiednio rozcieńczoną) sączono pod ciśnieniem przez celulozowy filtr membranowy w aparacie Sartoriusa, a następnie przenoszono filtr na płytkę z pożywką selektywną Endo i inkubowano w 37°C. Po 24 h liczono wyrosłe charakterystyczne kolonie bakterii Escherichia coli (E.coli).
- Określenie NPL (najbardziej prawdopodobna liczbę bakterii E.coli w 100 cm³ wody) metodą fermentacyjną z pożywką laktozową. W tej metodzie badaną wodę posiewano w odpowiednich rozcieńczeniach na płynną pożywkę Ejkmana, próbówki umieszczano w termostacie o temp. 37°C na 24-48 h. NPL odczytywano z tablic na podstawie uzyskanych wyników dodatnich (zmiana barwy i obecność gazu w rurkach Durhama). Metodę tę wprowadzono ze względu na to, że dość często odczytanie liczebności bakterii

Eschericha coli, oznaczanych metodą filtrów membranowych, było mało dokładne lub wręcz niemożliwe ze względu na dużą liczebność innych bakterii saprofitycznych zarastających filtr. Metodę fermentacyjną stosuje się dla wód o większym zanieczyszczeniu.

Wszystkie opisane zabiegi związane z analizą sanitarną wody przeprowadzone były w warunkach sterylnych. Metody sterylizacji szkła laboratoryjnego i podłoży hodowlanych opisano w normie [88].

Dodatkowo dla wody z ujęcia w Strumieniu wykonano badania hydrobiologiczne. Na jakość wody uzdatnionej mają wpływ nie tylko bakterie grupy coli i bakterie mezofilne, ale również obecne w wodzie organizmy roślinne i zwierzęce, takie jak np. zielenice, okrzemki itp. Obecność ich w wodzie jest również niepożądana. Konwencjonalne metody uzdatniania wody nie zawsze skutecznie usuwają organizmy roślinne i zwierzęce. Dlatego przeprowadzono porównanie obniżenia ilości organizmów wodnych za pomocą membran mikrofiltracyjnych w stosunku do konwencjonalnych metod uzdatniania. Badaniom planktonu została poddana woda naturalna powierzchniowa pochodząca ze stacji uzdatniania w Strumieniu (z poszczególnych stopni uzdatniania konwencjonalnego) oraz permeaty po procesie mikrofiltracji (rys.5.9). Obserwacje pod mikroskopem umożliwiły obliczenie liczebności osobników obecnych w 1 cm³ oznaczanej próbki.

6. ANALIZA, INTERPRETACJA I DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

6.1. Ocena zmian strumienia permeatu w czasie filtracji wód podziemnych

Wydajność procesu filtracji membranowej określano przez oznaczanie zależności objętościowego strumienia permeatu (wody) od czasu.

Rys. 6.1 przedstawia porównawczo uzyskane wyniki objętościowego strumienia wody dejonizowanej dla membrany nowej, wody podziemnej oraz wody dejonizowanej po badaniach z wodą ze studni dla wybranych polimerowych membran płaskich. Wartości dla wody badanej są niższe niż przy ultrafiltracji wody dejonizowanej. Po 45 godz. eksploatacji strumień wody dejonizowanej ponownie wzrasta, ale membrana nie osiąga już poprzedniej wydajności, chociaż wartości te są niewiele niższe od strumienia wody dejonizowanej membrany nowej. Następuje więc częściowa regeneracja membrany spowodowana wypłukiwaniem zanieczyszczeń przez burzliwy przepływ wody nad powierzchnią membrany.



Rys. 6.1. Zależność objętościowego strumienia wody dejonizowanej od czasu dla membran polimerowych nowych i po 45 godz. eksploatacji oraz strumienia permeatu wody podziemnej: a) membrana PAN-13 (seria pomiarowa nr 1), b) membrana PSF-13 (seria pomiarowa nr 3)

Fig. 6.1. Dependence of the volumetric flux of deionized water on time for new polymeric membranes and after 45 h of operation and dependece of the volumetric permeate flux of ground water on time: a) membrane PAN-13 (series of measurement no 1), b) membrane PSF-13 (series of measurement no 3)

Tabela 6.1 przedstawia wyniki strumienia wody dejonizowanej dla membrany nowej oraz strumień wody ze studni dla membran ceramicznych. Wydajność membrany zależy od jej zwartości, tj.: wyższe wartości otrzymano dla membrany mikrofiltracyjnej (ok. 3,4-10⁻⁵m³/m²·s), a niższe dla ultrafiltracyjnej (ok.2,6-10⁻⁵m³/m²·s). Stwierdzono stabilność wydajności (objętościowego strumienia permeatu) membran w czasie 5-godzinnej eksploatacji, szczególnie dla membrany ultrafiltracyjnej. Uzyskane wyniki dla wszystkich przebadanych membran przedstawiono w pracach [21,84,86,87,89-93].

Objętościowy strumień wody dejonizowanej i podziemnej od czasu przy zastosowaniu membran ceramicznych: ultrafiltracyjnej i mikrofiltracyjnej

		Objęto	ściowy strumień	wody (J _v -10 ⁵),	m^3/m^2 s	
Czas	mem	brana 300) kDa	mer	nbrana 0,	lµm
t, min	woda dejonizowana	woda badana /seria 7	woda dejonizowana po badaniach	woda dejonizowana	woda badana /seria 8	woda dejonizowana po badaniach
1	6,80	2,90	5,4	7,90	3,85	7,00
5	6,50	2,85	5,3	7,50	3,70	6,65
10	6,20	2,78	5,2	7,30	3,45	6,50
30	5,90	2,70	5,2	6,90	3,20	6,45
60	5,51	2,54	5,1	6,60	3,20	6,38
120	5,10	2,55	4,8	6,50	3,20	6,15
180	5,00	2,55	4,44	6,50	3,45	6,00
240	4,95	2,53	4,35	6,40	3,38	6,00
300	4,95	2,50	4,2	6,40	3,19	5,85

Wyniki wydajności procesu filtracji membranowej z zastosowaniem modułów kapilarnych przedstawiono w tabeli 6.2.

Tabela 6.2

Objętościowy strumień wody dejonizowanej i podziemnej od czasu przy zastosowaniu membran kapilarnych mikrofiltracyjnej PP i ultrafiltracyjnej PSF

	0	bjętościowy st	rumień wody (J. 10 ⁵), m	1 ³ /m ² s
Czas t, min	woda woda woda dejonizowana badana po badaniach		woda dejonizowana po dezynfekcii	
	ylenu (PP) /seria 11			
1	11,40	6,95	7,20	11,9
5	11,20	6,70	6,88	11.5
10	11,05	6,58	6,72	11,4
30	10,82	6,35	6,58	10,9
60	9,84	6,15	6,58	9.84
120	8,33	5,56	6,35	7,93
180	7,93	5,49	6,35	8,33
240	7,58	4,63	6,08	7,92
300	6,92	4,60	4,92	5,90
	Kapil	ary z polisulfo	nu (PSF) /seria 12	,
1	3,48	1,29	2,38	3,92
5	3,30	1,25	2,32	3.55
10	3,10	1,20	2,25	3,40
30	2,95	1,15	2,20	3.05
60	2,80	1,12	2,13	2.96
120	2,69	1,10	1,99	2.94
180	2,61	1,10	1,96	2.90
240	2,56	1,05	1,94	2.23
300	2,36	1,00	1.70	2.20

Analizując wyniki wydajności badanych modułów dla wód podziemnych można stwierdzić, że krótkotrwała praca na zanieczyszczonej wodzie studziennej nie pogorszyła w znaczący sposób ich wydajności, natomiast dezynfekcja dialiną M zdecydowanie ją poprawia. Fakt, że membrana kapilarna nie traci swoich własności transportowych po pracy z wodami studziennymi, może świadczyć o nieblokowaniu porów membrany substancjami obecnymi w wodzie. Obserwuje się tendencję spadkową w trakcie 5-godzinnego cyklu badań.

6.2. Ocena zmian strumienia permeatu w czasie filtracji wód powierzchniowych

Na rys. 6.2 przedstawiono uzyskane wyniki wydajności dla dwóch płaskich membran polimerowych i dwóch membran ceramicznych podczas filtracji membranowej wód powierzchniowych z ujęcia w Kozłowej Górze. Pomiary realizowano dla pięciu membran polimerowych, czterech ceramicznych i dwóch kapilarnych. Wszystkie uzyskane wyniki przedstawiono w publikacjach [85 – 87,92,93].



Rys. 6.2. Zależność objętościowego strumienia wody dejonizowanej i wody z ujęcia w Kozłowej Górze dla membran polimerowych: a) PAN-13 (seria pomiarowa nr 13), b) PSF-13 (seria pomiarowa nr 15) i ceramicznych, c) 300 kDa (seria pomiarowa nr 18), d) 0,1 μm((seria pomiarowa nr 19), od czasu

Fig. 6.2. Dependence of volumetric flux of deionized water and surface water at Kozłowa Góra on time for the polymeric membranes: a) PAN-13 (series of measurement no 13), b) PSF-13 (series of measurement no 15), and ceramic membranes c) 300 kDa (series of measurement no 18), d) 0,1 μm (series of measurement no 19)

Wartości objętościowego strumienia wody podczas filtracji membranowej wody powierzchniowej były niższe niż odpowiednie wartości dla wody dejonizowanej, zarówno dla membran polimerowych. iak i ceramicznych. Wynikało to zapewne z niższych temperatur eksploatacji wód powierzchniowych oraz obecności mikrozanieczyszczeń i bakterii w wodzie surowej, które wywołuja zatykanie się porów membran i "fouling". Wyższą wydajnością charakteryzowała się membrana PSF-13, natomiast membrana PAN-13 miała niższą wydajność - praktycznie stałą podczas 10godzinnej eksploatacji. Dla badanych membran ceramicznych (300 kDa, 0,1µm) strumień permeatu był stabilny, a spadek wydajności bardzo mały. Można z tego wnioskować, że zjawisko "foulingu" było niewielkie. Brak "foulingu" prawdopodobnie był spowodowany zamontowaniem przed modułem membranowym filtru wstępnego, który skutecznie eliminował zanieczyszczenia o wielkości powyżej 100 µm.

Na kolejnych rysunkach 6.3 i 6.4 przedstawiono wyniki filtracji wody naturalnej z ujęcia w Strumieniu przy zastosowaniu membran ceramicznych 19-kanalikowych.



Rys. 6.3. Zależność objętościowego strumienia wody dejonizowanej i permeatu od czasu, membrana ceramiczna 19-kanalikowa: a) 0,1 µm (seria pomiarowa nr 28), b) 0,45 µm (seria pomiarowa nr 32) dla wody z ujęcia w Strumieniu

Fig. 6.3. Dependence of volumetric water and permeate flux passing through the 19-chanel ceramic membranes on time: a) 0,1 μm (series of measurement no 28), b) 0,45 μm (series of measurement no 32) for surface water from Strumień



- Rys. 6.4. Zależność objętościowego strumienia wody dejonizowanej i permeatu od czasu dla membrany ceramicznej 19-kanalikowej 0,2 µm, dla wody z ujęcia w Strumieniu: a) seria pomiarowa nr 29, b) seria pomiarowa nr 30, c) seria pomiarowa nr 31
- Fig. 6.4. Dependence of volumetric water and permeate flux passing through the 19-chanel ceramic membrane on time for membrane 0,2 µm and surface water from Strumień: a) series of measurement no 29, b) series of measurement no 30, c) series of measurement no 31

ceramicznych membran wyniki dla badanych uzyskane Analizujac 19-kanalikowych, stwierdzono, że objętościowy strumień wody zmniejsza się w czasie. Wartości objętościowego strumienia permeatu podczas mikrofiltracji wody powierzchniowej są odpowiednio niższe od wartości dla wody dejonizowanej. Wyniki pomiaru oceniającego spadek objętościowego strumienia permeatu, spowodowanego zanieczyszczeniem membran "foulingiem", obrazuje krzywa opisana na rysunkach 6.3 i 6.4 "po pracy". Obserwuje się wzrost wydajności strumienia permeatu ze wzrostem ciśnienia pomiarowego (rys. 6.4 a-c). Fakt zbliżonych wartości objętościowego strumienia permeatu dla membran o porowatości: 0,1 µm i 0,45 µm (wg danych producenta) można wyjaśnić zróżnicowaną gęstością upakowania porów tych membran. Membrana o porowatości 0,2 µm cechuje się dwukrotnie wyższym objętościowym strumieniem, co zdecydowało o jej wyborze do badań na wodach naturalnych przy zastosowaniu zróżnicowanego ciśnienia.

Na rys. 6.5a przedstawiono wyniki strumienia permeatu membran kapilarnych dla wód powierzchniowych z ujęć w Kozłowej Górze oraz na rzece Wiśle (w Strumieniu). Wydajność modułu z polipropylenu malała w ciągu pierwszych dziesięciu godzin, po czym ustabilizowała się na stałym poziomie ok. $2 \cdot 10^{-5}$ m³/m²s. Zmiany wydajności w trakcie badań są wynikiem stosowania płukania wstecznego. Wydajność membran z polisulfonu ustabilizowała się już po 4 godzinach pracy na poziomie ok. $0.54 \cdot 10^{-5}$ m³/m²s. Stabilny przebieg wydajności w czasie wynika z niezastosowanego w tym przypadku płukania zwrotnego.

Wydajność objętościowego strumienia wody dejonizowanej dla membrany nowej, wody naturalnej i wody dejonizowanej po badaniach właściwych, po przeprowadzonej dezynfekcji, w funkcji czasu przedstawiono na przykładzie membrany kapilarnej wykonanej z polipropylenu (rys. 6.5b). Pozostałe wyniki z tego rodzaju badań zamieszczono w pracach [86,89,91-93]. Można zaobserwować znaczne obniżenie strumienia wody dejonizowanej po badaniach na wodzie naturalnej. Dezynfekcja poprawia własności membran, choć uzyskane wyniki są niższe niż przy teście wodą dejonizowaną przeprowadzonym dla membrany nowej.

Typową zmianę wydajności membran ultrafiltracyjnych, w funkcji czasu, przedstawiono na rys. 6.2-6.5. Początkowy spadek jest gwałtowny, a następnie strumień osiąga wartość



Rys. 6.5. Zależność objętościowego strumienia od czasu dla wody powierzchniowej przechodzącej przez membrany kapilarne: a) wyniki uzyskane w seriach pomiarowych nr 22-25, b) wyniki uzyskane w serii pomiarowej nr24. dla trzech cykli pracy, tzn. membrany nowej, badań właściwych oraz testu po dezynfekcji

Fig. 6.5. Dependence of volumetric water flux on time for surface water passing through the capillary membranes: a) results of series of measurement no. 22-25, b) results of series of measurement no. 24, for three operating cycles i.e. new membrane actual testing and test after disinfection

pseudostałą. Spowodowane to jest osiadaniem cząstek na powierzchni membrany. Opór warstwy polaryzacyjnej (żelowej) wzrasta do momentu, w którym osiągnięta zostanie równowaga między transportem cząstki w kierunku membrany i transportem wstecznym. Odpowiedni graniczny strumień permeatu jest niezależny od rodzaju membrany i w przybliżeniu jest proporcjonalny do szybkości ścinania przy jej powierzchni, ale zależy również od rodzaju (charakteru) zanieczyszczeń obecnych w wodzie. Model ten nie może być jednak wykorzystany do przewidywania wolnego długoterminowego spadku strumienia permeatu, gdyż zjawisko "foulingu" jest trudne do ilościowego ujęcia [7].

Z ekonomicznego punktu widzenia obserwowany w stanie równowagi strumień permeatu jest stosunkowo niski. Prowadzi to do konieczności stosowania metod podnoszących wydajność membrany. Przemywanie wsteczne przywraca początkową wartość strumienia permeatu membran ultrafiltracyjnych hydrofilowych, natomiast dla membran hydrofobowych lub mikrofiltracyjnych odzyskiwanie początkowej wydajności jest niższe lub nawet nie następuje. Badania prowadzone w długim okresie przy użyciu różnych wód potwierdziły utrzymanie stałego strumienia permeatu na poziomie, który może zostać uznany za ekonomiczny, bez konieczności chemicznego czyszczenia membran. Membrany hydrofilowe (do tej grupy należą membrany: polimerowe PAN, kapilarne PES oraz ceramiczne) są mniej czułe na "fouling" niż hydrofobowe (membrany polimerowe PSF, kapilarne PP i PSF) z uwagi na niewystępowanie penetracji cząstek do wnętrza porów membrany [6-8,10].

6.3. Modelowanie procesu filtracji membranowej wód naturalnych

Do podstawowych problemów w eksploatacji ciśnieniowych procesów membranowych w uzdatnianiu wód naturalnych należą: zmniejszanie się wydajności, występowanie zjawiska uniezależnienia się wydajności procesu od ciśnienia transmembranowego oraz odwracalny i nieodwracalny "fouling", czyli zespół zjawisk prowadzących często do nieodwracalnych zmian własności membrany. Te niekorzystne zjawiska obniżające wydajność filtracyjnych instalacji przemysłowych, a zarazem podwyższające koszty eksploatacyjne spowodowały zainteresowanie się tym problemem.

Istnieje wiele modeli, opisujących przyczyny zmniejszania się strumienia permeatu w procesie filtracji [94]. Większość z nich została opracowana dla ustalonych warunków eksploatacyjnych. W literaturze znaleźć można prace dotyczące "foulingu" i zmniejszenia strumienia permeatu również dla warunków nieustalonych [95-98]. Jednakże modele te zostały opracowane dla filtracji wielkocząsteczkowych, organicznych substancji

rozpuszczonych o stężeniu kilka rzędów wielkości większej od stężenia naturalnej substancji organicznej występującej w wodach naturalnych. Ponadto badania były prowadzone w aparatach z przepływem równoległym permeatu (*dead-end*) z mieszaniem lub bez mieszania pod stałym ciśnieniem. Przy zastosowaniu ultrafiltracji na dużą skalę do uzdatniania wody stosuje się przede wszystkim filtrację przepływową. Duża baza wyników z przeprowadzonych badań filtracji na wodach naturalnych zachęciła do weryfikacji przedstawionego modelu wyznaczenia stałej czasowej t₀ charakteryzującej spadek wydajności procesu w granicach najwyższej opłacalności.

W przeprowadzonych badaniach (rozdziały 6.1 i 6.2) porównano efektywności ultrafiltracji i mikrofiltracji wód podziemnych i powierzchniowych przy wykorzystaniu membran o różnej konfiguracji [21,84-87,89-93]. Na podstawie tych badań podjęto próbę:

- a) weryfikacji modelu filtracji w oparciu o zmianę objętościowego strumienia w czasie z wyznaczeniem stałej czasowej charakteryzującej spadek wydajności procesu filtracji do wartości poniżej opłacalności ekonomicznej (rozdział 6.3.1),
- b) wyznaczenia sumarycznego (całkowitego) oporu przepływu dla badanych membran oraz jego składowych (R_{cik} = R_m +R_{f0} +R_{fn}) dla procesu filtracji przy danym ciśnieniu, spowodowanego filtracją membranową zanieczyszczonych wód naturalnych (rozdział 6.3.2),

c) weryfikacji modelu filtracji membranowej w warunkach stałego ciśnienia (rozdział 6.3.3),
d) określenia optymalnych warunków pracy modułów (rozdział 6.3.5).

Cykliczny proces filtracji membranowej i regeneracji membrany można przedstawić schematycznie jako ciąg krzywych opadających zgodnie z rysunkiem 6.6.



Rys. 6.6. Cykliczne zmiany strumienia permeatu w czasie (proces filtracji membranowej i regeneracji membran): J₀ - wartość strumienia początkowego, J_k - wartość strumienia nasycenia (końcowego), I_F - czas procesu, I_p - czas regeneracji

Fig. 6.6. Cyclic changes of permeate flux in time (process of the filtration and regeneration of membranes): J_0 - value of initial flux, J_k - value of saturation flux (closing one), t_F - time of the process, t_p - regeneration time

Przedstawiony na rysunku 6.6 czas t_F określa czas realizacji procesu filtracji membranowej, a t_p odpowiada czasowi mycia membrany, a więc przywracania jej pierwotnej wydajności. W skrajnych przypadkach przemysłowego zastosowania technik membranowych wartości te mogą być nawet do siebie zbliżone. Praktyczne znaczenie opisu i przewidywania zmian wydajności strumienia permeatu w czasie wiąże się z optymalizacją procesu, a więc określeniem stałej czasowej t₀, określeniem czasu przemywania/regeneracji t_p oraz rodzaju czynnika regenerującego, jak również doboru parametrów procesowych realizacji filtracji membranowej.

6.3.1. Model filtracji membranowej w procesie niestacjonarnym

Zmiany objętościowego strumienia permeatu w czasie można opisać za pomocą równania różniczkowego. Jest to proces kinetyczny, w którym zmniejszanie się strumienia permeatu jest proporcjonalne do jego wartości:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\,\mathrm{t}}\left(\mathrm{J}-\mathrm{J}_{\infty}\right)+\frac{1}{\mathrm{t}_{0}}\left(\mathrm{J}-\mathrm{J}_{\infty}\right)=0\tag{6.1}$$

Równanie jest słuszne przy uwzględnieniu warunku: $J(t) |_{t=0} = J_0$.

J.

Rozwiązanie tego równania prowadzi do zależności:

$$\frac{-J_{\infty}}{-J_{\infty}} = e^{\frac{1}{T_{\alpha}}}$$
(6.2.a)

$$\ln\left(\frac{J-J_{\infty}}{J_{0}-J_{\infty}}\right) = -\frac{t}{t_{0}}$$
(6.2.b)

gdzie: J_0 - strumień początkowy $J|_{t=0} = J_0$,

 J_{∞} - strumień nasycenia (równowagowy) $J_{t \to \infty} = J_{\infty}$, to - stała czasowa.

Równanie (6.2.b) posłużyło do wyznaczenia stałej czasowej t₀, charakteryzującej szybkość zanikania strumienia permeatu. Wartość t₀ wyznacza się graficznie z równania:

$$\frac{1}{a}$$
 (6.3)

gdzie: a - współczynnik kierunkowy prostej opisanej równaniem y = a t, które charakteryzuje proces filtracji dla badanej membrany.

 $t_0 =$

Rysunek 6.7 przedstawia przykładowo sposób wyznaczenia i następnie obliczenia z równania (6.3) wartości t_0 dla mikrofiltracji wody podziemnej i membran polimerowych PAN-15 i PSF-13. Wyniki obliczeń uzyskane dla wszystkich przebadanych membran i wód przedstawiono w pozycjach [99-101].

b)

a)



Rys. 6.7. Metoda wyznaczania charakterystycznego czasu zanikania (t₀) procesu filtracji membranowej: a) woda podziemna, membrana polimerowa PSF-13 (seria pomiarowa nr 3), b) woda podziemna, membrana polimerowa PAN-15 (seria pomiarowa nr 2)

Fig. 6.7. Method of determination of characteristic decline time (t_a) of membrane filtration process: a) ground water. polimeric membrane PSF-13 (series of measurement no 3), b) ground water. polimeric membrane PAN-15 (series of measurement no 2)

Przekształcając równanie (6.2a) uzyskano wzór, na podstawie którego można obliczyć zależność (chwilowego) objętościowego strumienia teoretycznego od czasu:

$$J_{1}(t) = (J_{0} - J_{\infty}) e^{-I_{0}} + J_{\infty}$$
(6.4)

Obliczenie teoretycznego (chwilowego) objętościowego strumienia permeatu w czasie (równanie 6.4) umożliwiło porównanie tych wartości z rzeczywistymi wartościami objętościowego strumienia permeatu podczas badań wód naturalnych. W początkowym okresie filtracji membranowej mają miejsce bardziej złożone procesy, niż wynikałoby to z modelu (6.1). Tym niemniej dalszy przebieg zarówno doświadczeń, jak i wartości otrzymanych z modelu wskazuje na bardzo dobrą ich zgodność. Na rysunku 6.8 przedstawiono wyniki Z badań uzyskane na stacji uzdatniania wody w Strumieniu na membranach ceramicznych 19-kanalikowych. Punkty na rysunku obrazują wyniki pomiarów doświadczalnych, natomiast krzywa prezentuje dopasowanie funkcji opisane równaniem (6.4).



Rys. 6.8. Zależność objętościowego strumienia doświadczalnego i teoretycznego od czasu, dla membran 19kanalikowych ceramicznych i wody z ujęcia w Strumieniu: a) membrana 0,1 μm (seria pomiarowa nr 28), b) membrana 0,2 μm (seria pomiarowa nr 29)

Fig 6.8. Dependence of experimental and theoretical volumetric flux on time for 19-channel ceramic membranes and water from Strumień water plant: a) membrane 0,1 μm (series of measurement no 28), b) membrane 0,2 μm (series of measurement no 29)

Na podstawie zależności objętościowego strumienia doświadczalnego wyznaczono pozostałe parametry występujące w modelu filtracji, a więc wartość początkową objętościowego strumienia (J₀) w chwili t=0 oraz wartość objętościowego strumienia w stanie nasycenia (równowagowym) (J_∞). Wykorzystując te dwa wyznaczone parametry uzyskano jawny opis zmian strumienia filtracji w funkcji czasu. Formuły te zostały wykorzystane do interpretacji mechanizmu blokowania porów membrany w modelu Hermii (rozdział 6.3.3), wyznaczenia oporów membran (rozdział 6.3.2) w procesie filtracji oraz optymalizacji (rozdział 6.3.5).

Średni objętościowy strumień permeatu

Wydajność procesu filtracji w pełnym cyklu można wyrazić za pomocą wartości średnich obliczonych w odpowiednich przedziałach czasu. Charakterystycznymi okresami czasu w przyjętym modelu filtracji jest czas t_0 oraz czas t_r , po upływie którego strumień filtracji osiąga stan równowagowy, czyli wartość J_{∞} . Średnią wartość strumienia teoretycznego obliczono z definicji wartości średniej dla J(t) wyrażonego wzorem (6.2a) lub rozwiązując równanie (6.4.) w granicach całkowania: t = 0 i $t = t_0$; średnia wartość strumienia teoretycznego ($J_{s,t}$) wynosi:

$$J_{s_1} = \frac{1}{t_0} \cdot \int_{0}^{t_0} J_1(t) dt = J_0 - \frac{(J_0 - J_\infty)}{e} = J_0 - 0,37(J_0 - J_\infty)$$
(6.5)

Natomiast doświadczalną średnią wartość strumienia Jsrdośw w czasie, zdefiniowano

następująco:
$$J_{\text{sr dos}}(t) = \frac{1}{t_r} \cdot \int_0^v J_{\text{dos}}(t) dt$$
 (6.6)

gdzie: t_r – czas powyżej t₀, w którym objętościowy strumień permeatu osiąga wartość równowagową oznaczoną J_∞.

Wyniki obliczeń średniego strumienia permeatu doświadczalnego (J_{srdosw}) oraz teoretycznego (J_{st}) dla wód powierzchniowych przedstawiono w tabelach 6.3 i 6.4, a dla wód podziemnych w tabeli 6.5.

Tabela 6.3

Porównanie średniego strumienia permeatu (teoretycznego i doświadczalnego) oraz wyznaczony czas t_o, dla membran 19-kanalikowych ceramicznych w czasie trzech cykli pracy: test za pomocą wody dejonizowanej, badanie na wodzie powierzchniowej, test wodą dejonizowaną po pracy membrany

rodzaj membrany	$J_{\text{sr dos} \text{w}} * 10^5$ [m ³ /m ² s]	$\frac{J_{\text{sr tcor}} * 10^5}{[\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}]}$	t _o [min]	% odchylenia
	wod	a dejonizowana		
0,1 μm. 0,1 MPa	2,502	2,660	116	5,94
0,2 μm 0,1 MPa	5,056	5,496	102	8,01
0,2 μm 0,15 MPa	7,357	7,476	43	1,59
0,2 μm 0,2 MPa	8,924	9,121	87	2,16
0,45 μm 0,1 MPa	2,673	2,844	116	6,01
-	W	oda z ujęcia ^{*)}		
0,1 μm. 0,1 MPa/28	1,518	1,671	60	9,16
0,2 μm 0,1 MPa/29	2,534	2,941	78	13,8
0,2 μm 0,15 MPa/30	3,727	3,831	96	2,71
0,2 μm 0,2 MPa/31	3,968	4,268	88	7,03
0,45 µm 0,1 MPa/32	1,774	2,003	60	11,4
	woda dejonizov	wana po pracy mer	nbrany	
0,1 μm. 0,1 MPa	2,168	2,349	68	7,71
0,2 μm 0.1 MPa	5,139	5,357	38	4,07
0.2 μm 0,15 MPa	5,105	5,004	61	2,02
0,2 μm 0,2 MPa	6,710	7,148	64	6,13
0,45 µm 0,1 MPa	2,085	2,362	48	11,7

^{*}^{*} Badania wykonane w stacji uzdatniania w Strumieniu odpowiadają seriom pomiarowym nr 28-32 (załącznik 1)

Wykorzystując wzór (6.4) można prognozować zmianę strumienia permeatu w czasie eksploatacji systemów membranowych znając jedynie trzy wielkości charakteryzujące proces filtracji opisany modelem (6.1): J₀ - początkowy strumień permeatu,

 J_{∞} - równowagowy strumień permeatu,

to - stała czasowa.

Uzyskane wielkości z modelu pozwalają na ocenę jakości membrany przy następującym kryterium doboru: rosnącej stałej czasowej (t₀) oraz wysokim średnim objętościowym strumieniu permeatu (J_{śrt}).

Kolejna korzyść wynikająca z wyznaczenia trzech stałych charakterystycznych to możliwość obliczenia średnich oporów, które powstaną w czasie eksploatacji membran.

Wyznaczone stałe mogą zostać wykorzystane do optymalizacji pełnego cyklu procesu filtracji, wyznaczenia czasu optymalnego (t_{opt}).

Wyniki uzyskane w badaniach doświadczalnych i obliczeniach teoretycznych przyczynią się do lepszego poznania mechanizmów procesu filtracji przez membrany oraz umożliwią wyznaczenie makroskopowych parametrów występujących w opisie fenomenologicznym. Parametry makroskopowe, takie jak: stała czasowa t₀ i opór całkowity (w tym również membrany), odgrywają istotną rolę podczas eksploatacji urządzeń filtracyjnych.



					Wody powie	rzchniowe		1					
Rodzaj		woda dejonizo	wana			woda z ujęcia ^{*)}				woda dejonizowana po pracy membrany			
membrany/numer serii pomiarowej	$J_{\frac{\text{sr dosw}}{\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}}} *10^3$	$J_{sr tcor} * 10^5$ [m ³ /m ² s]	% odchyl	t _o [min]	$J_{\frac{\text{sr dosw}}{\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}}} *10^{10}$	$J_{sr lcor} *10^{5}$ [m ³ /m ² s]	% odchyl	t ₀ [min]	$J_{\frac{\text{sr dosw}}{\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}}} *10^5$	$\begin{bmatrix} J_{\text{sr leor}} *10^5 \\ [m^3/m^2s] \end{bmatrix}$	% odchyl	t ₀	
PAN 13 KOZŁ.G/13	4,336	4,638	6,52	73	1,091	1,198	8,91	114	3,069	3,168	3.13	25	
PAN 15 KOZŁ.G/14	3,765	3,880	2,98	88	1,902	2,113	9,97	119	3,291	3,406	3.37	96	
PSF 13 KOZŁ.G/15	3,620	3,883	6,77	110	1,433	1,594	10,08	80	2,947	3,067	3,90	122	
PSF 15 KOZŁ.G/16	2,831	2,890	2,04	49	1,586	1,907	16,82	59	2,445	2,498	1.71	45	
PAN + PSF 15 KOZŁ.G/17	6,412	6,628	3,26	126	2,231	2,447	8,84	55	2,764	2,839	2,64	82	
300 kD KOZŁ.G/18	2,938	3,046	3,55	102	1,692	1,842	8,17	81	2,345	2,393	2,02	97	
0,1 µm. KOZŁ.G/19	2,211	2,275	2,81	78	1,407	1,465	3,95	99	1,549	1,601	3,23	40	
0,2 μm. KOZŁ.G/20	14,847	15,156	2,04	43	4,847	5,319	8,88	87	11,804	12,254	3,67	78	
0,45 μm. KOZŁ.G/21	3,166	3,356	5,67	75	1,576	1,838	14,25	58	2,558	2,651	3,51	46	
PP _{kap} . KOZŁ.G/22	7,763	7,985	2,78	75	2,223	2,359	5,76	159	4,676	4,853	3,64	179	
PSF _{kap} . KOZŁ/23	2,841	3,167	10,30	120	0,573	0,626	8,53	103	0,722	0,754	4,29	118	
PPkap. STR '98/24	7,379	7,479	1,34	125	3,611	3,692	2,18	357	5,494	5,556	1,12	89	
PES _{kap} STR'98/25	2,174	2,274	4,40	185	1,682	1,751	3,95	384	2,031	2,116	4.02	434	
PP _{kap} . STR'99/26	7,418	7,542	1,65	285	2,480	2,712	8,54	322	5,500	5,569	1.23	116	
PESkap STR'99/27	-	-	-	-	3,178	3,626	12,36	143			-	-	

Porównanie średniego strumienia permeatu (teoretycznego i doświadczalnego) oraz wyznaczony czas t₀ dla badanych membran w czasie trzech cykli pracy: testu za pomocą wody dejonizowanej, pracy na wodzie powierzchniowej, testu woda dejonizowaną po pracy

Tabela 6.5

Porównanie średniego strumienia permeatu (teoretycznego i doświadczalnego) oraz wyznaczony czas to dla badanych membran w czasie trzech cykli pracy: testu za pomocą wody dejonizowanej, pracy na wodzie podziemnej, testu wodą dejonizowaną po pracy

					Wody pod	ziemne				1 34		
Rodzai		woda dejoniz	owana			woda podzie	mna")		woda dejo	onizowana po	pracy mem	brany
membrany/ numer serii pomiarowej	$J_{\text{sr dosw}} * 10^{5}$ $[m^{3}/m^{2}s]$	$J_{sr teor} *10^{5}$ $[m^{3}/m^{2}s]$	% odchyl	t _o [min]	$J_{\frac{\text{sr dosw}}{\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}}} *10^5$	$ \begin{array}{c} J_{\frac{1}{sr \ lcor}} *10^{5} \\ [m^{3}/m^{2}s] \end{array} $	% odchyl	t _o [min]	$ \begin{array}{c} J_{ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $ $	$ \begin{matrix} J_{wsr tcor} *10^5 \\ [m^3/m^2s] \end{matrix} $	% odchyl	t _o [min]
PAN 13/1	3.585	3,718	3,57	70	3,344	3,416	2,11	119	3,427	3,516	2,53	80
PAN 15/2	3.980	4,227	5,84	62	3,122	3,190	2,12	65	3,373	3,461	2,54	63
PSF 13/3	3 867	4.061	4,78	76	2,619	2,785	5,96	83	3,151	3,233	2,53	57
PSF 15/4	2,692	2.814	4,34	59	2,372	2,429	2,33	90	2,527	2,595	2,63	61
PAN + PSF 15/5	5 998	6,175	2,86	59	4,956	5,142	3,63	89	5,158	5,425	4,92	73
15 kD/6	6.057	6 380	5.07	65	2,223	2,348	5,31	122	4,670	4,753	1,74	69
300 kD/7	5 919	6 1 19	3.28	49	2,672	2,753	2,94	82	4,849	4,959	2,21	122
0.1.um/8	7 053	7 348	4.02	53	3,423	3,607	5,11	82	6,333	6,577	3,71	100
0.2	6 774	7,011	3 39	68	3.877	4,311	10,08	73	5,479	5,542	1,15	31
0,2 µm/9	2 2 2 2 2	2 606	8.55	44	1,105	1,158	4,58	102	2,165	2,190	1,13	23
0,45 μm/10	2,383	0.752	4.62	122	5.985	6,085	1,65	80	6,104	6,361	4,04	322
PP kap. Zer./11	9,301	9,132	7.40	120	1 127	1.183	4,76	133	2,031	2,130	4,64	192
PSF kap. Żer./12	2,841	3,068	7,40	120	1,127	1,183	4,76	133	2,031	2,130	4,64	

⁹ Badania wykonane dla wód naturalnych, tabela 6.4 woda powierzchniowa w Strumieniu, serie pomiarowe 13-27, tabela 6.5. woda podziemna, serie pomiarowe 1-12.

6.3.2. Model hydrauliczny oporów filtracji

Modelowanie wydajności membrany można również oprzeć na analizie oporów, jakie stawia przepływającej cieczy membrana i zjawisk wywołanych wzajemnym oddziaływaniem: membrana-substancje znajdujące się w wodach naturalnych.

W ciśnieniowych technikach separacji membranowej występują dwa niekorzystne zjawiska: polaryzacja stężeniowa oraz blokowanie membran "foulingiem" cząstkami o promieniu większym niż promienie porów w membranie. Wywołują one powstawanie dodatkowych oporów na powierzchni membrany, a w konsekwencji spadek strumienia permeatu w czasie. Do spadku wydajności procesów membranowych przyczyniają się także: adsorpcja na powierzchni membrany, deformacja porów pod wpływem ciśnienia oraz tworzenie warstwy żelowej na powierzchni membrany. Składowe oporu w przepływie zawiesin/roztworów przez membrany porowate przedstawia rysunek 6.9 [27].



Rys. 6.9. Składowe oporu w przepływie zawiesin/roztworów (koloidalnych) przez membrany porowate Fig. 6.9. Elements of resistance in flow of suspension solutions (colloidal) through porous membranes

W proponowanym modelu filtracji membranowej wód naturalnych zmiana (wzrost)

oporów w poszczególnych cyklach badawczych związana jest z blokowaniem membran "foulingiem", czyli zespołem zjawisk fizycznych, chemicznych i biologicznych powodującym zanieczyszczenie o charakterze odwracalnym i nieodwracalnym.

W celu określenia poszczególnych składowych oporów membrany (jakie stawia membrana przepływającemu medium) skorzystano z zależności strumienia permeatu od ciśnienia transmembranowego, uwzględniającego opór hydrauliczny stawiany przepływającej przez membranę cieczy:

 $J_v = \frac{\Delta P}{\eta \cdot R_{clk}}$

gdzie: R_{clk} - całkowity opór hydrauliczny związany z pracą membrany,

 ΔP - ciśnienie transmembranowe,

η - lepkość cieczy.

Całkowity opór hydrauliczny jest sumą oporów składowych, tzn. oporu membrany R_m , oraz sumy oporów wynikających z polaryzacji stężeniowej i "foulingu" [102,103]. Opór związany z polaryzacją stężeniową można pominąć, gdyż stężenia zanieczyszczeń występujących w wodzie są zbyt niskie, by powstała warstewka polaryzacyjna mająca istotny wpływ na opór całkowity. Opór związany z "foulingiem" posiada dwie składowe: opór związany z "foulingiem" odwracalnym (R_{fD}) i opór związany z "foulingiem" nieodwracalnym (R_{fD}). Równanie (6.7) można więc przedstawić w postaci:

$$J_{v} = \frac{\Delta P}{\eta \cdot \left(R_{m} + R_{f0} + R_{fn}\right)}$$
(6.8)

W celu wyznaczenia poszczególnych składowych oporu należy:

- wyznaczyć zależności J_v = f(t) dla nowej (czystej) membrany za pomocą wody dejonizowanej, co pozwala obliczyć opór membrany R_m,
- z podobnej zależności uzyskanej dla wód naturalnych obliczyć opór całkowity Reik:

$$R_{clk} = \frac{\Delta P}{J_v \cdot \eta}$$
(6.9)

- określić zależności objętościowego strumienia wody dejonizowanej w czasie dla membrany po badaniach na wodach naturalnych, co pozwala obliczyć sumę oporów R_m+ R_{fn},
- odejmując odpowiednie wartości oporu uzyskane w wymienionych trzech seriach pomiarów, obliczyć opór odwracalny (R_{f0}) i nieodwracalny (R_{fn}).

Na rysunku 6.10 przedstawiono przykładowo zależności zmian oporu podczas filtracji wody powierzchniowej na ujęciu w Strumieniu w funkcji czasu dla membran ceramicznych 19-kanalikowych.

Podobne zależności uzyskano dla wszystkich przebadanych membran i wód naturalnych, wyniki przedstawiono w pracy [104]. Opory przedstawione na rysunku 6.10 potwierdzają wcześniej wysuniętą tezę, że opór nieodwracalny tworzy się w początkowym krótkim czasie procesu i o wydajności decyduje zmienny w czasie opór odwracalny.

80

(6.7)



Rys. 6.10. Zależność zmian oporu R_c, R_m, R_{fo}, R_{fn} w funkcji czasu dla membran ceramicznych (19-kanalikowych) podczas filtracji wody powierzchniowej w Strumieniu koło Ustronia: a) 0,1 µm (0,1 MPa, seria pomiarowa nr 28), b) 0,45 µm (0,1 MPa, seria pomiarowa nr 32), c) 0,2µm (0,1 MPa, seria pomiarowa nr 29), d) 0,2 µm(0,15 MPa, seria pomiarowa nr 30)

Fig. 6.10. Dependence of resistance change R_c, R_m, R_{fo}, R_{fo} on time for ceramic membranes (19-channel) during filtration of surface water from Strumien treatment plant: a) 0,1 μm (0,1 MPa, series of measurement no 28), b) 0.45 μm (0,1 MPa, series of measurement no 32), c) 0.2μm (0,1 MPa, series of measurement no 29), d) 0,2 μm (0,15 MPa, series of measurement 30)

W celu określenia zależności zmian oporu odwracalnego przyjmuje się założenie, że zmiany tego oporu w czasie, można opisać równaniem analogicznym do równania (6.1) $\frac{d}{dt} (J - J_{\infty}) + \frac{1}{t_0} (J - J_{\infty}) = 0$ opisującego zmiany strumienia permeatu w czasie, a mianowicie:

$$\frac{d}{dt} (R_{\infty} - R) + \frac{1}{t_{R0}} (R_{\infty} - R) = 0$$
(6.10)

Uzasadnienie tego równania wynika z faktu, że opór powstający w związku z występowaniem "foulingu" odwracalnego jest proporcjonalny do ilości substancji odłożonej na membranie. Całkując równanie (6.10) i uwzględniając, że $R_0=0$, otrzymujemy:

$$R_{fD} = R_{\infty} \left[1 - \exp(-\frac{t}{t_{RD}}) \right]$$
(6.11)

gdzie: R_{f0} - początkowy opór "foulingu" odwracalnego i można przyjąć, że R_{f0} = 0 w t=0,

R_x - opór "foulingu" odwracalnego po nieskończenie długim okresie czasu, wartość została wyznaczona bezpośrednio z eksperymentu,

t_{R0} - współczynnik wyznaczony z równania (6.12).

Równanie (6.11.) zawiera dwie stałe: R_x i t_{RO}. Stałe te można wyznaczyć na podstawie danych eksperymentalnych. Wyznaczenie stałej t_{RO} wymaga przekształcenia równania (6.11) do postaci (6.12):

$$\frac{\mathbf{R}_{\infty} - \mathbf{R}_{0}}{\mathbf{R}_{\infty}} = \exp\left(-\frac{\mathbf{t}}{\mathbf{t}_{RO}}\right) \tag{6.12}$$

które po zlogarytmowaniu daje równanie linii prostej przechodzącej przez początek układu współrzędnych. Z nachylenia tej prostej można wyznaczyć współczynnik t_{RO}.



Rys. 6.11. Zależność opisana równaniem (6.12) dla wody naturalnej: a) podziemnej, membrana polimerowa PSF-15, seria pomiarowa nr 4, b) powierzchniowej, membrana PSF-15, seria pomiarowa nr 16, c) powierzchniowej, membrana ceramiczna UF 300 kD, seria pomiarowa nr 18, d) powierzchniowej, membrana ceramiczna 0,2 μm (0,1 MPa), Strumień '99, seria pomiarowa nr 29

Fig. 6.11. Dependence described by equation (6.12.) for natural water: a) ground water. polimeric membrane PSF-15, series of measurement no 4, b) surface water, polimeric membrane PSF-15, series of measurement no 16, c) surface water, ceramic membrane 300 kD, series of measurement no 18, d) surface water, ceramic membrane 0,2 μm (0,1 MPa). Strumień '99 series of measurement no 29

Na rysunku 6.11 przedstawiono (dla wybranych czterech przypadków) zależność opisaną równaniem (6.12) dla wody podziemnej oraz powierzchniowej z ujęcia w Kozłowej Górze i membrany polimerowej płaskiej PSF-15 (rys.6.11 a i b), oraz dla membrany ceramicznej 7-kanalikowej stosowanej na ujęciu w Kozłowej Górze (rys.6.11 c) i dla membrany ceramicznej 19-kanalikowej użytej w badaniach na Wiśle (rys.6.11 d).

W celu weryfikacji proponowanego modelu do wyników doświadczalnych obliczono wartość oporu powstającego w związku z występowaniem "foulingu" odwracalnego wykorzystując równanie (6.11). Następnie obliczono objętościowy strumień permeatu opisany równaniem (6.8) podstawiając wartości oporu membrany i oporu "foulingu" nieodwracalnego wyznaczone z doświadczenia, natomiast wartość oporu odwracalnego obliczoną z równania modelowego (6.11). Otrzymane zależności z obliczeń modelowych oraz doświadczalne punkty pomiarowe zaprezentowano na rysunkach 6.12 (a-d) i 6.13 (a-b). Przedstawione przykłady dla badanych wód naturalnych i membran potwierdzają dobrą zgodność proponowanego modelu z uzyskanymi wynikami doświadczalnymi. O dobrym dopasowaniu modelu do wyników uzyskanych w doświadczeniach świadczy również wysoki współczynnik korelacji (r = 0,89-0,98).



Rys. 6.12. Zależność objętościowego strumienia doświadczalnego i teoretycznego (obliczony modelem oporu odwracalnego) od czasu dla badanych membran ceramicznych i wody z ujęcia w Strumieniu: a) seria 28, b) seria 29, c) seria 30, d) seria 31

Fig. 6.12. Dependence of experimental and theoretical volumetric flux (calculated with reversible resistance model) on time for investigated ceramic membranes and waters from Strumień water plant: a) series 28, b) series 29, c) series 30, d) series 31



Rys.6.13. Zależność objętościowego strumienia doświadczalnego i teoretycznego (obliczony modelem oporu odwracalnego) od czasu dla membrany polimerowej PSF-15 oraz badanej wody podziemnej i powierzchniowej: a) seria pomiarowa nr 4, b) seria pomiarowa nr 16

Fig. 6.13. Dependence of experimental and theoretical volumetric flux (calculated with reversible resistance model) on time for polimeric PSF-15 membrane and investigated ground and surface waters: a) series of measurement no.4, b) series of measurement no.16

W tabeli 6.6. przedstawiono obliczone wartości: współczynnika t_{RO} oraz oporu związanego z "foulingiem" odwracalnym dla wszystkich badanych rodzajów membran oraz wód naturalnych.

Wyniki zamieszczone w tabeli 6.6. w pozycjach 1-12 uzyskano dla wód podziemnych z wykorzystaniem trzech rodzajów membran: polimerowych płaskich (1-5), kapilarnych (11-12) i ceramicznych 7-kanalikowych (6-10). Następne przedstawione wyniki dotyczą wód powierzchniowych (13-23), których badania prowadzono w Kozłowej Górze oraz w Strumieniu (24-32).

Przeprowadzenie porównania praktycznego zastosowania proponowanych modeli, opisujących szybkość obniżania się strumienia objętościowego permeatu w procesie filtracji wód naturalnych (modelu "relaksacyjnego" i modelu "oporowego"), preferuje model "relaksacyjny". Model oporu związany z zanieczyszczeniem o charakterze odwracalnym jest poprawny, ale wymaga większej liczby eksperymentów. Niezbędne jest otrzymanie charakterystyki membrany za pomocą wody dejonizowanej, zarówno dla membrany nowej, jak i po procesie "pracy" w celu wyznaczenia poszczególnych składowych oporu występujących w równaniu (6.8). Ta niedogodność spowodowała wybór modelu "relaksacyjnego" do dalszych rozważań optymalizacyjnych procesu filtracji wód naturalnych.

Numer serii pomiarowej	Typ membrany	Typ membrany 10^{-12} , m ⁻¹		Wartość t _{RO} obl.z rów.(6.12),min ⁻¹	
1.	PAN-13	0,101	0.075	455	
2.	PAN-15	0,055	0.328	588	
3.	PSF-13	1,148	0.328	122	
4.	PSF-15	0,680	0.085	109	
5.	PAN/PSF-15	0,036	0,128	556	
6.	UF 15 kD	2,778	1.881	76	
7.	UF 300 kD	1,727	1.596	115	
8.	MF 0,1 µm	1,425	1.169	96	
9.	MF 0,2 μm	1,07	0.317	80	
10.	MF 0,45 μm	5,00	3,652	49	
11.	PP kapilary	0,515	0,050	85	
12.	PSF kapilary	4,118	3,550	74	
13.	PAN-13	14,52	8,909	104	
14.	PAN-15	7,089	2,563	123	
15.	PSF-13	12,20	4,545	61	
16.	PSF-15	13,69	0,548	88	
17.	PAN/PSF-15	5,404	0,321	63	
18.	UF 300 kD	5,236	1,524	78	
19.	MF 0,1 μm	2,014	0,814	167	
20.	MF 0,2 μm	2,807	1,863	64	
21.	MF 0,45 μm	7,061	2,437	69	
22.	PP kapilary KG	3,547	2,390	83	
23.	PSF kapilary KG	3,814	3,151	175	
24.	PP kapilary Str 98	1,077	0,871	68	
25.	PES kanilary Str 98	1,637	0,878	103	
26.	PP kapilary Str 99	6,176	1,464	400	
28.	MF 0,1 μm	2,314	1,505	60	
29.	MF 0,2 µm 0,1 MPa	3,474	0,911	94	
30.	MF 0,2 µm 0,15MPa	2,372	0,920	55	
31.	MF 0,2 µm 0,2MPa	3,348	1,429	81	
32.	MF 0,45 μm	0,478	0,635	370	
			,	- / 0	

6.3.3. Mechanizm blokowania porów podczas filtracji membranowej w warunkach stałego ciśnienia (model Hermii)

Procesy separacji membranowej w większości odnoszą się do rozdzielenia roztworów zawierających substancje małocząsteczkowe i wielkocząsteczkowe. Wyjątek stanowi mikrofiltracja i w pewnym zakresie proces ultrafiltracji koloidów i zawiesin, które są związane z separacją składników mieszanin heterogenicznych. W procesie ultrafiltracji możliwa jest zmiana charakteru roztworu – układu dyspersyjnego pod wpływem zmian warunków środowiska, takich jak temperatura, odczyn, stężenie itp. Tworzenie się agregatów lub ich dezintegracja, możliwa podczas ultrafiltracji zawiesin i roztworów związków wielkocząsteczkowych, związana jest z rozmieszczeniem ładunków elektrycznych cząsteczek.

Dobór odpowiedniego modelu filtracji membranowej sprawia w takim przypadku wiele trudności. Proces mikrofiltracji jest odmianą zwykłej filtracji dla bardzo drobnych elementów tworzących zawiesinę, podczas którego można się spodziewać nietypowych zjawisk związanych między innymi ze zmianą kształtu (w przypadku komórek mikroorganizmów) lub koalescencją kropelek tworzących emulsję.

Ogólny model opisujący ważniejsze przypadki filtracji zawiesin podczas filtracji w warunkach stałego ciśnienia przedstawił Hermia [105]. Model ten opisuje zmianę wydajności procesu filtracji za pomocą prostego dwuparametrowego równania:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV}\right)^n \tag{6.13}$$

gdzie: V - objętość permeatu,

Tabela 6.6

t - czas procesu filtracji,

n, k - stałe charakterystyczne dla różnych mechanizmów ograniczenia wydajności podczas procesu filtracji w warunkach stałego ciśnienia.

Model opisany równaniem (6.13) można zastosować jako dogodne kryterium identyfikowania różnych mechanizmów blokowania porów w membranie po wykonaniu badań rejestrujących objętościowy strumień permeatu w czasie, w warunkach stałego ciśnienia. Przy założeniu że parametr n może przyjmować cztery dyskretne wartości: n=2, n=3/2, n=1 i n=0, druga stała, k w każdym przypadku ma inny wymiar, żeby fizyczna interpretacja zjawisk przedstawiona w modelu została zachowana. Na rysunku 6.14 [33] przedstawiono cztery mechanizmy blokowania się porów odpowiadające różnym wartościom stałej n.



Rys. 6.14. Mechanizm kompletnego blokowania się porów w membranie (n=2), standardowego blokowania się porów (n=3/2), przejściowego (n=1) oraz plackowego blokowania się porów (n=0)

Fig. 6.14. Mechanism of complete membrane blocking (n=2), standard pore blocking (n=3/2), intermediate (n=1) and cake pore blocking (n=0)

Jeżeli stała przyjmuje wartość n=2, odpowiada to mechanizmowi kompletnego blokowania się porów, który zakłada, że wszystkie cząsteczki zawiesiny biorą udział w blokowaniu porów. Każda cząstka docierająca do otworu w powierzchni membrany powoduje jego zatykanie, a cząsteczki nie osadzają się na sobie i nie oddziałują w żaden inny sposób na siebie. Przy takich założeniach otrzymujemy proporcjonalną zależność pomiędzy zablokowaną powierzchnią a objętością permeatu. Tak więc stałe w ogólnym równaniu (6.13) wyraża się następująco:

$$n = 2, k = \sigma \cdot u$$

gdzie: u0 - prędkość liniowa permeatu,

σ - stała proporcjonalności, zależna od własności zawiesiny opisana wzorem:

 $\sigma = 1,5 \frac{\varrho_s \cdot \phi}{\varrho_0 \cdot \mathbf{d} \cdot \Psi}$

ρ_s, ρ₀ - gęstość zawiesiny i substancji rozpuszczonej,
φ - udział masowy substancji rozpuszczonej w zawiesinie,
d - średnica ekwiwalentna cząstki,
Ψ - współczynnik kształtu.

Mechanizm standardowego blokowania porów zakłada, (dla n=3/2), że blokowanie występuje we wnętrzu porów, których objętość zmniejsza się proporcjonalnie do objętości permeatu. Przyjmuje się również jednakową średnicę i długość porów. Stała k w równaniu (6.13) ma postać:

$$k=2\,\frac{C}{l}\cdot\sqrt{\frac{J_o}{F_o}}$$

gdzie: l - długość porów,

Fo - powierzchnia porów w chwili początkowej,

Jo - strumień permeatu w chwili początkowej,

C - stosunek objętości zatrzymanych cząsteczek zawiesiny do objętości permeatu, który w tym czasie przepłynął przez membranę.

 Przejściowy mechanizm blokowania się porów zakłada (dla n=1), że nie wszystkie cząstki docierają do porów membrany, ale część z nich osadza się na cząstkach już wcześniej unieruchomionych na membranie. Prawdopodobieństwo dotarcia cząstki do porów jeszcze nie zablokowanych stale się zmniejsza wraz ze zmniejszaniem się powierzchni

tych porów. Stała w równaniu ogólnym jest wyrażona: $k = \frac{\sigma}{F_0}$.

 Zgodnie z plackowym mechanizmem blokowania (dla n=0) przepływ filtratu zmniejsza się z powodu wzrostu oporów w warstewce przyściennej membrany wywołanego akumulacją masy składnika zatrzymanego na membranie. Całkowity opór jest wtedy sumą oporów placka oraz samej membrany. Zakłada się przy tym, że opory placka są proporcjonalne do masy osadzonej substancji.

Wartość stałej w równaniu (6.13) ma postać:

$$c = \frac{\alpha \cdot \varrho \cdot \phi}{F^2 \cdot R_0 \cdot J_0 (1 - m\phi)}$$

gdzie: R₀ - opór membrany,

α - opór właściwy placka,

ρ - gęstość permeatu,

o - udział masowy substancji rozpuszczonej w zawiesinie,

m - stosunek masy placka wilgotnego do suchego,

Jo - strumień permeatu w chwili początkowej,

F - powierzchnia porów.

Proponuje się weryfikację modelu filtracji w warunkach stałego ciśnienia, przedstawionego przez Hermię [105] w postaci równania (6.13) do opisu mechanizmu blokowania się porów w procesie uzdatniania i oczyszczania wód naturalnych. Część uzyskanych wyników została opublikowana w materiałach konferencyjnych [100], pozostałe w formie podsumowującej są zaprezentowane w pracy.

Wyniki pomiarów przedstawione w pracach [21,84-87,89-93] wykorzystano do opisu procesu filtracji w warunkach stałego ciśnienia. Równanie (6.13) uzupełniono następującymi warunkami brzegowymi:

$$V(t)_{t=0} = 0$$
 i $\frac{dV}{dt}|_{t=0} = F_0 \cdot J_0$ (6.14)

$$V(t)\Big|_{t=0} = 0$$
 i $V(t)\Big|_{t=t_0} = V_0$ (6.15)

Występujący w równaniu (6.13.) współczynnik k ma zmienny charakter w zależności od wykładnika n, co stanowi utrudnienie w analizie procesu filtracji.

W celu wyprowadzenia bezwymiarowej wartości współczynnika k (z równania 6.13) wprowadzono nowe wielkości odnoszące się do bezwymiarowej objętości (υ) i czasu (τ):

$$\tau = \frac{t}{t_0} \quad i \qquad \upsilon = \frac{V}{V_0} \tag{6.16}$$

Skąd po przekształceniu otrzymano: $\frac{d^2\tau}{d\nu^2} = \left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{t}_0^{n-1}}{\mathbf{V}_0^{n-2}}\right) \cdot \left(\frac{d\tau}{d\nu}\right)^n \quad \text{lub} \quad \frac{d^2\tau}{d\nu^2} = \mathbf{k}_n \cdot \left(\frac{d\tau}{d\nu}\right)^n \quad (6.17)$

Równania (6.13) i (6.17) zawierają jawnie dwa parametry k i n lub (k_n i n). Przekształcając odpowiednio warunki (6.14) do równania (6.17) otrzymano:

$$\left. \nu(\tau) \right|_{\tau=0} = 0 \ i \ \left. \frac{d\nu}{d\tau} \right|_{\tau=0} = j_0$$

 $j_0 = \frac{J_0}{J_s}; \ J_s = \frac{1}{F_0} \cdot \frac{V_0}{t_0};$

(6.18)

gdzie: j0 - bezwymiarowy strumień początkowy filtratu,

F₀ - powierzchnia filtracji,

J₅ - średni strumień filtratu odniesiony do powierzchni początkowej,

Vo - objętość filtratu po czasie to.

Na podstawie uzyskanych wyników pomiarowych, a więc objętości permeatu w jednostce czasu z danej powierzchni zastosowanej membrany, co można zapisać równaniem: $J = \frac{dV}{F \cdot dt}$

wynika zależność:
$$J_0 = \left(\frac{1}{F} \cdot \frac{dV}{dt}\right)|_{t=0}$$
 zatem $j_0 = \frac{\left(\frac{dV}{dt}\right)|_{t=0}}{\left(\frac{V_0}{t_0}\right)}$ (6.19)

Podstawowym parametrem doświadczalnym, umożliwiającym interpretację modelu filtracji Hermii, jest wielkość jo. Bezwymiarowy strumień początkowy jo określa bezpośrednio wykładnik modelu Hermii "n", z którego można wnioskować o mechanizmach blokowania porów w membranie. Dlatego też jego dokładne wyznaczenie jest konieczne w celu uniknięcia błędnych interpretacji modelu. Graficzną interpretację wyznaczania parametru jo przedstawiono na rys. 6.15.



Rys. 6.15. Interpretacja graficzna bezwymiarowego strumienia jo

Fig. 6.15. Graphic interpretation of dimensionless flux in

Jak wynika z prezentowanego rysunku, dla dokładnego wyznaczenia parametru j₀ należy z dużą dokładnością wyznaczyć czas charakterystyczny t₀, odpowiadającą mu wartość uzyskanej objętości V₀ oraz dokładnie określić i przeanalizować początkową wydajność objętościowego strumienia permeatu w pierwszych minutach procesu filtracji. Wartość pochodnej $\frac{dV}{dt}$ w chwili początkowej uzyskana z przebiegu doświadczalnego wyrażona jest tangensem kąta nachylenia stycznej do wykresu V(t) w punkcie początkowym i jest proporcjonalna do wartości początkowej strumienia permeatu.

Przeprowadzenie siecznej przechodzącej przez początek układu i punkt (V_0 , t_0) obrazuje średnią wartość strumienia objętościowego permeatu, która wyraża się tangensem kąta nachylenia tej siecznej do osi czasu. Jak wynika z definicji opisanej wzorem (6.19), parametr j₀ jest wyrażony stosunkiem tangensów kąta nachylenia stycznej do siecznej i można go opisać wzorem:

$$j_0 = \frac{\lg \alpha}{\lg \beta} \rangle 1 \tag{6.20}$$

Wyznaczony w eksperymencie parametr j_0 pozwala rozwiązać równanie Hermii (6.17). Rozwiązanie równania przyjmuje jawną postać i w dalszym opracowaniu będzie możliwa interpretacja mechanizmów blokowania się membran.

Tak więc warunki przedstawione równaniem (6.19) przyjmują postać:

$$\upsilon(\tau) \Big|_{\tau=0} = 0$$
 i $\upsilon(\tau) \Big|_{\tau=1} = 1$ (6.21)

a rozwiązując równanie (6.17) przy spełnieniu warunków (6.18) i (6.21), wyznaczono stałą k opisującą mechanizm procesu, co przedstawiono w tabeli 6.7, kolejno dla odpowiednich wartości: n=0; 1; 3/2; 2.

Na podstawie wyników uzyskanych z badań doświadczalnych wykonano wykresy zależności objętości bezwymiarowej u w funkcji bezwymiarowego czasu τ , co przedstawiono na rysunku 6.16. Dla danego rodzaju membrany pracującej w tych samych warunkach przeprowadzono analizę porównawczą krzywej doświadczalnej i krzywych modelowych dla poszczególnych wartości wykładnika n (równanie 6.13).

bezwymiarowej

Tabela 6.7 Zestawienie obliczonych objętości bezwymiarowych i stałych k dla poszczególnych wartości stałej n $\frac{\mathbf{k}_0 \cdot \boldsymbol{\upsilon}^2}{2} + \mathbf{j}_0 \cdot \boldsymbol{\upsilon}$ n = 0 $\upsilon(\tau) = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4j_0|j_0 - 1|}}{2|j_0 - 1|}$ $k_0 = 2 \frac{|j_0 - l_1|}{|j_0 - l_1|}$ $\upsilon(\tau) = \frac{1}{k_1} \cdot \ln\left(1 + j_0 \cdot k_1 \cdot \tau\right)$ n = 1 $\upsilon(\tau) = \frac{1}{2|j_0 - 1|} \cdot \ln\left(1 + \left(e^{2|j_0 - 1|} - 1\right) \cdot \tau\right)$ $k_1 = 2 |j_0 - 1|$ $\upsilon(\tau) = \frac{J_0}{|j_0 - 1|} \cdot \left(1 - \frac{1}{|j_0 - 1|}\right)$ $\upsilon(\tau) = \frac{1}{k_{3/2}} \cdot \left[2\sqrt{j_0} - \frac{4}{\frac{2}{\sqrt{j_0}} - k_{3/2} \cdot \tau} \right]$ n = 3/2 $k_{3/2} = \frac{2|j_0 - 1|}{\sqrt{j_0}}$ $\upsilon(\tau) = \frac{\mathbf{j}_0}{\mathbf{k}_2} \cdot \left(\mathbf{1} - \mathbf{e}^{-\mathbf{k}_2 \cdot \tau}\right)$ $\upsilon(\tau) = \frac{1 - e^{-k_2 \cdot \tau}}{1 - e^{-k_2}}$ n = 2 $k_2 = 2 \cdot \frac{|j_0 - 1|}{1}$



Miarą zgodności krzywych jest obliczony współczynnik korelacji. Największa jego wartość wskazuje na najlepszą zgodność modelu i doświadczenia. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń dla wód podziemnych oraz dla wód powierzchniowych przedstawiono w tabeli 6.8.

Tabela 6.8

Współczynnik korelacji (r) dopasowania krzywej doświadczalnej i krzywych modelowych w zależnośc
od wartości n dla procesu filtracji wód przy pomocy różnych membran

		Wst	oółczynnik kore	lacji, r	
Typ membrany / numer serii pomiarowej	n=0	n=I	n=3/2	n=2	Wartość max. współczynnika korelacji, r
		Wody podzie	mne		
PAN-13/1	0.9794	0.9794	0.9795	0.9795	0.9795
PAN-15/2	0.9811	0.9801	0.9797	0.9792	0.9811
PSF-13/3	0.9919	0.9939	0.9945	0.9948	0.9948
PSF-15/4	0.9776	0.9808	0.9801	0.9809	0.9809
PAN/PSF-15/5	0.9512	0.9498	0.9491	0.9481	0.9512
UF 15 kD/6	0.9536	0.9524	0.9521	0.9519	0.9536
UF 300 kD/7	0.9855	0.9858	0.9860	0.9862	0.9862
MF 0,1 µm/8	0.8978	0.9009	0.9023	0.9037	0.9037
MF 0,2 µm/9	0.9797	0.9792	0.9787	0.9780	0.9797
MF 0,45 µm/10	0.9492	0.9484	0.9480	0.9475	0.9492
PP kapilary/11	0.9835	0.9846	0.9845	0.9838	0.9846
PSF kapilary/12	0.9507	0.9469	0.9448	0.9427	0.9507
		Wody powierzc	hniowe	1.6.6	ALL CONTRACT
PAN-13/13	0.9653	0.9613	0.9589	0.9563	0.9653
PAN-15/14	0.9688	0.9659	0.9642	0.9621	0.9688
PSF-13/15	0.9937	0.9907	0.9884	0.9857	0.9937
PSF-15/16	0.9808	0.9739	0.9697	0.9650	0.9808
PAN/PSF-15/17	0.9967	0.9952	0.9939	0.9922	0.9967
UF 300 kD/18	0.9732	0.9686	0.9663	0.9638	0.9732
MF 0,1 µm/19	0.9797	0.9788	0.9783	0.9778	0.9797
MF 0,2 µm/20	0.9503	0.9447	0.9418	0.9388	0.9503
MF 0,45 µm/21	0.9890	0.9841	0.9811	0.9778	0.9890
PP kapilary KG/22	0.9397	0.9352	0.9327	0.9301	0.9397
PSF kapilary KG/23	0.9593	0.9568	0.9554	0.9540	0.9593
PP kapilary Str98/24	0.9429	0.9479	0.9505	0.9530	0.9530
PES kapilary Str98/25	0.9669	0.9700	0.9715	0.9729	0.9729
PP kapilary Str99/26	0.8879	0.8996	0.9060	0.9129	0.9129
PES kapilary Str99/27	0.9972	0.9958	0.9943	0.9922	0.9972
	W	ody powierzchn	iowe '99		
MF 0,1 µm, 0,1 MPa/28	0.8845	0.8776	0.8743	0.8712	0.8845
MF 0.2 µm, 0,1 MPa/29	0.9937	0.9901	0.9878	0.9849	0.9937
MF 0.2 µm 0,15 MPa/30	0.9627	0.9615	0.9606	0.9595	0.9627
MF 0,2 µm, 0,2 MPa/31	0.9592	0.9527	0.9489	0.9449	0.9592
MF0,45µm, 0,1 MPa/32	0.7785	0.7695	0.7655	0.7622	0.7785

Mechanizm blokowania się porów w membranach mikrofiltracyjnych i ultrafiltracyjnych prawie dla wszystkich badanych przypadków odpowiada wartości n=0. Natomiast wartości n=2, odpowiadające mechanizmowi kompletnego blokowania się porów, wystąpiły w siedmiu przypadkach (na 32 przypadki analizowane), dla membran polimerowych płaskich wykonanych z PSF-13 i PSF-15 oraz ceramicznych 300 kD i 0,1 µm oraz wód podziemnych. Wynika to z największej wartości współczynnika korelacji (tabela 6.8). Trudno jednak jednoznacznie ocenić, że mechanizm blokowania porów przebiega całkowicie zgodnie z założeniem o kompletnym blokowaniu się porów czy innym mechanizmem, ponieważ wartości współczynnika korelacji dla pozostałych obliczonych wartości n=3/2, 1 i 0 nie różnią się istotnie pomiędzy sobą. Należy przypuszczać, że proces zachodzi wg mieszanego mechanizmu, tzn. część cząstek powoduje kompletne blokowanie porów, a pozostałe osadzają się na powierzchni membrany. Występowanie mieszanego mechanizmu blokowania się porów w czasie procesu filtracji wód związane jest prawdopodobnie z występowaniem dużej liczby jonów wapnia i magnezu w wodach poddanych badaniom.

6.3.4. Ocena jakości modeli filtracji membranowej

W celu przeprowadzenia oceny jakości dopasowania proponowanych modeli (rozdziały 6.3.1-6.3.3), w odniesieniu do danych eksperymentalnych uzyskanych w badaniach wód naturalnych i opisanych: seria pomiarowa nr 1-32 (załącznik 1), zastosowano test Fishera [106]. Do interpretacji wyników obliczonych za pomocą testu F wykorzystano dane tabelaryczne znajdujące się w pozycji [106] str. 162.

Test Fishera (F) pozwala ocenić, czy wariancja zniesiona przez korelację (model) jest istotna w porównaniu z resztkową wariancją oszacowaną na podstawie doświadczeń. Wartość testu F obliczono za pomocą równania:

$$\mathbf{F} = \frac{\mathbf{r}^2 \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{m} - \mathbf{l})}{(\mathbf{l} - \mathbf{r}^2) \cdot \mathbf{m}}$$

gdzie: r - współczynnik korelacji,

- m liczba parametrów w modelu (dla trzech rozpatrywanych modeli: m=3),
- p liczba pomiarów wykorzystanych do obliczania współczynnika korelacji (dla serii pomiarowych nr 1-27; wartość p=9, dla serii pomiarowych nr 28-32; wartość p=22).

Współczynniki korelacji proponowanych modeli oraz obliczone wartości poziomu istotności dla poszczególnych modeli przedstawiono w tabeli 6.9.

Obliczone wartości testu F zostały porównane z krytycznymi [106] dla poziomu istotności 5%. Wartości uzyskane z obliczeń są większe od krytycznych, co świadczy o dobrym dopasowaniu rozpatrywanych modeli, a między zmiennymi występuje przyjęta zależność z 95% prawdopodobieństwem.

Współczynniki korelacji uzyskane dla zastosowanych modeli w odniesieniu do danych doświadczalnych oraz uzyskane wartości poziomu istotności przy wykorzystaniu testu Fishera

Tabela 6.9

			Współ	czynnik kore	lacji	Warto	ść testu Fis	hera
pomiar.	V ₀ , dm ³	t _o , min	model "relaksa- cviny"	model "oporów"	model Hermii	F ₀ ¹⁾	${F_R}^{2)}$	F _H ³⁾
1	2.69	110	0.9810	0.9807	0,9795	42,61	41,93	39,40
1	1.97	65	0.9418	0.9427	0,9810	13,09	13,31	42,61
2	2.01	83	0.9950	0.9928	0.9948	165,4	114,5	159,0
2	2,01	90	0.9768	0.9792	0.9809	34,67	38,82	42,38
4	4.02	80	0.8798	0.8808	0.9511	5,71	5.77	15,80
2	5.07	122	0.8933	0.9435	0,9536	6,58	13,51	16,72
0	1.02	82	0.9463	0.9710	0,9862	14,3	27,5	59,14
0	6.01	82	0.6285	0.7103	0,9037	1,09	1,69	7,42
0	6.12	73	0.8820	0.9143	0,9797	5,84	8,49	39,80
10	2.56	102	0.9538	0.9496	0.9492	16,79	15.30	15,16
10	120	80	0.9534	0.9501	0.9846	16,64	15,46	52,87
11	100	122	0.9367	0.9506	0.9507	11.93	15,63	15,66
12	1.12	1114	0.9550	0.9629	0.9653	17.28	21,22	22.77
13	2.04	110	0.9500	0.9663	0.9688	19,96	23,48	25,47
14	2.04	117	0.9703	0.9905	0.9937	39,01	86,47	131,0
15	0.94	50	0.9137	0.9687	0.9808	8,425	25,38	42,16
10	0.72	55	0.9865	0 9944	0.9967	60,48	147,6	251.3
1/	2.06	91	0.9464	0.9518	0.9732	14,31	16,05	29,85
18	2.15	00	0.9795	0.9800	0.9797	39.41	40,42	39,80
19	0.11	97	0.9172	0.9464	0.9503	8,83	14,31	15,53
20	9.11	59	0.9172	0.9700	0.9890	14,61	26,53	74,51
21	1.75	150	0.9255	0.9422	0.9397	9,96	13,18	12,58
22	20.5	103	0.9233	0.9344	0,9593	6.54	11,47	19,23
23	294.0	257	0.0727	0.9288	0.9530	15,04	10,47	16,49
24	2211	291	0.0745	0.9687	0.9729	31,44	25,38	29,50
25	246.0	222	0.9103	0.8401	0.9128	8,06	3.99	8,33
20	140.9	1/2	0.9885	0.0101	0.9972	71,22		296,4
21	2 2 2 4	60	0.8625	0.8744	0.8845	17,43	19,48	21,6
28	3,20	70	0.0025	0.9919	0.9937	88.98	365.88	471,7
29	12.0	10	0.9601	0.9541	0.9627	70,72	60,89	75,96
30	13.0	90	0.9001	0.9619	0.9592	37,81	74,27	69.06
- 31	12,5	60	0.9290	0.8055	0.7785	33,11	11.08	9.23

F₀¹⁾ wartość testu Fishera obliczona dla modelu "relaksacyjnego",

 F_{R}^{2} wartość testu Fishera obliczona dla modelu "oporów",

F_H³⁾ wartość testu Fishera obliczona dla modelu Hermii.

Zastosowanie testu Fishera [106] dla wariancji o poziomie istotności 0,05 wykazało, że dla 32 serii pomiarowych mikro- i ultrafiltracji wód naturalnych w 14 przypadkach największe prawdopodobieństwo dla postawionej hipotezy odnosi się do modelu Hermii. Natomiast dla pozostałych serii pomiarowych uzyskane wartości testu Fishera wskazują na równoważność rozpatrywanych modeli. Równoważność modeli jest potrójna (seria pomiarowa nr 1,4,10,19,25,28 i 30) lub podwójna (np. seria pomiarowa 3,12-14,20,22,24,26,31) i w przeważającej liczbie występuje dla modelu Hermii z modelem "oporów". Dla serii

pomiarowej nr 32 największe prawdopodobieństwo postawionej hipotezy o najlepszym dopasowaniu wystąpiło dla modelu "relaksacyjnego", natomiast w serii nr 8 żaden z modeli nie jest poprawny (właściwy). Przeprowadzona analiza obliczonych współczynników korelacji na poziomie istotności 0,05, za pomocą testu Fishera, potwierdza dobre dopasowanie rozpatrywanych (proponowanych) modeli do wyników doświadczalnych i umożliwia uszeregowanie w następującej kolejności:

- najczęściej i z największym prawdopodobieństwem słuszny jest model Hermii (14 przypadków),
- potrójna równoważność modeli, brak wyraźnego zróżnicowania wartości testu F (tabela 6.9) dla 7 badanych przypadków,
- 3. podwójna równoważność modeli dla 9 rozpatrywanych przypadków.

Nie zaobserwowano istotnego związku pomiędzy rodzajem stosowanych membran, rodzajem badanych wód i prawdopodobieństwa postawionej hipotezy z wykorzystaniem testu F (żadnego z rozważanych modeli nie można przyporządkować wyłącznie do opisu i charakteryzowania wód podziemnych lub np. membran ceramicznych).

Eksperymentalne wyznaczenie trzech parametrów, mianowicie: J_0 początkowego strumienia permeatu, J_{∞} równowagowego strumienia permeatu oraz t_0 czasu charakterystycznego (m=3), jest wystarczającą informacją dla zastosowania modelu Hermii i "relaksacyjnego" oraz charakteryzowania produkowanych membran. Wyznaczenie tych parametrów dla jednej produkowanej w danym sortymencie membrany pozwala scharakteryzować pozostałe, przy założeniu że powtarzalność produkowanych membran jest bardzo wysoka.

6.3.5. Określenie optymalnych warunków pracy modulów membranowych

Punktem wyjścia do obliczeń optymalizacyjnych jest uzyskanie zależności objętościowego strumienia permeatu od czasu. Jednym z najprostszych modeli, który był rozważany w rozdziale 6.3.1, jest opis prowadzący do równania:

$$\mathbf{J}_{v} = \left(\mathbf{J}_{0} - \mathbf{J}_{\infty}\right) \exp\left(-\frac{\mathbf{t}}{\mathbf{t}_{0}}\right) + \mathbf{J}_{\infty}$$
(6.22)

gdzie: Jv - objętościowy strumień permeatu w dowolnej chwili procesu t,

 J_0 - objętościowy strumień permeatu w czasie t = 0,

 J_∞ - objętościowy strumień permeatu w czasie "nasycenia", równowagowy, a więc po ustabilizowaniu się wydajności.

Z równania (6.22) wynika, że strumień permeatu maleje zgodnie z funkcją eksponencjalną. Oznacza to, że ilość uzyskanego permeatu od początku procesu do danego czasu t będzie równa:

$$\int_{0}^{t} J_{v} \cdot dt = \int_{0}^{t} \left[\left(J_{0} - J_{\infty} \right) \exp\left(-\frac{t}{t_{0}} \right) + J_{\infty} \right] \cdot dt = \left(J_{0} - J_{\infty} \right)_{0}^{t} \exp\left(-\frac{t}{t_{0}} \right) \cdot dt + \int_{0}^{t} J_{\omega} dt =$$

$$= \left(J_{0} - J_{\infty} \right) \left[-t_{0} \cdot \exp\left(-\frac{t}{t_{0}} \right) \right] \left|_{0}^{t} + J_{\infty} t = t_{0} \left(J_{0} - J_{\infty} \right) \left[-\exp\left(-\frac{t}{t_{0}} \right) + 1 \right] + J_{\infty} \cdot t$$
(6.23)

Po scałkowaniu równania (6.23) w granicach t=0 i t=t, otrzymamy (6.24):

zyli
$$\int_{0}^{t} J_{v} \cdot dt = t_{0} \left(J_{0} - J_{\infty} \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{t_{0}} \right) \right] + J_{\infty} t$$
 (6.24)

Z równania tego wynika, że ilość otrzymanego permeatu w zależności od czasu t jest funkcją monotonicznie rosnącą. W praktycznej realizacji filtracji membranowej należy tak prowadzić proces, aby uzyskać maksymalną ilość permeatu przypadającą na czas jednego cyklu, tzn. sumarycznego czasu filtracji i czasu przemywania. Tak rozumianą wydajność (Q) można zdefiniować równaniem:

$$Q = \frac{\int_{0}^{0} J_{v} \cdot dt}{t + t_{v}}$$
(6.25)

gdzie: t - czas prowadzenia procesu,

С

t_p - czas przemywania membran.

Funkcja Q opisana równaniem (6.25) posiada maksimum, co przedstawiono na rysunkach 6.17 i 6.18 dla badanych wód naturalnych oraz membran ceramicznych i kapilarnych.

Jak widać z rysunków 6.17 i 6.18, funkcja Q rośnie początkowo bardzo szybko osiągając maksimum, a następnie łagodnie opada. Znalezienie punktu optymalnego wymaga obliczenia pierwszej pochodnej i przyrównania jej do zera (warunek konieczny istnienia ekstremum funkcji). Różniczkując równanie (6.25) względem czasu (t), otrzymamy:

$$\frac{\mathrm{dQ}}{\mathrm{dt}} = \frac{J_{\chi}(t+t_{p}) - \int J_{\chi} \cdot \mathrm{dt}}{(t+t_{p})^{p}} = 0$$
(6.26)

Zerowanie się wyrażenia (6.26) jest związane z zerowaniem się licznika tego wyrażenia, a więc:





Fig.6.17. Dependence of process capacity (Q) on time, described by equation (6.25) for filtration of surface water (Strumień'99), using 19-channel ceramic membranes



- Rys. 6.18. Zależność wydajności procesu (Q) w funkcji czasu, opisanej równaniem (6.25), dla filtracji badanych wód, przy zastosowaniu membran ceramicznych i kapilarnych
- Fig.6.18. Dependence of process capacity (Q) on time, described by equation, (6.25) for filtration of natural water using ceramic and capillary membranes

$$J_{v}(t+t_{p}) - \int J_{v} \cdot dt = 0$$
(6.27)

Po podstawieniu równania (6.22) i (6.24) do równania (6.27) otrzymamy równanie:

$$\left(\mathbf{J}_{0}-\mathbf{J}_{\infty}\right)\exp\left(-\frac{\mathbf{t}}{\mathbf{t}_{0}}\right)+\mathbf{J}_{\infty}\left[\left(\mathbf{t}+\mathbf{t}_{p}\right)-\mathbf{t}_{0}\left(\mathbf{J}_{0}-\mathbf{J}_{\infty}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{\mathbf{t}}{\mathbf{t}_{0}}\right)\right]-\mathbf{J}_{\infty}\cdot\mathbf{t}=0$$
(6.28)

Dalsze przekształcenia równania (6.28) prowadzą do następujących równań:

$$(J_0 - J_{\infty}) \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right) (t + t_p) + J_{\infty} (t + t_p) - t_0 (J_0 - J_{\infty}) + t_0 (J_0 - J_{\infty}) \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right) - J_{\infty} t = 0$$
 (6.29)

$$\left(\mathbf{J}_{0} - \mathbf{J}_{\infty}\right) \exp\left(-\frac{\mathbf{t}}{\mathbf{t}_{0}}\right) \left(\mathbf{t} + \mathbf{t}_{0} + \mathbf{t}_{p}\right) = -\mathbf{J}_{\infty} \cdot \mathbf{t}_{p} + \mathbf{t}_{0} \cdot \mathbf{J}_{0} - \mathbf{J}_{\infty} \cdot \mathbf{t}_{0}$$

$$(6.30)$$

$$\exp\left(-\frac{t}{t_{0}}\right)\left(t+t_{p}+t_{0}\right) = \frac{\left[\left(J_{0}-J_{\infty}\right)\cdot t_{0}-J_{\infty}\cdot t_{p}\right]}{\left(J_{0}-J_{\infty}\right)}$$
(6.31)

Końcowa postać równania (6.31) przyjmuje postać:

$$\exp\left(-\frac{t}{t_0}\right)\left(t+t_p+t_0\right) = t_0 - \frac{J_{\infty}}{J_0 - J_{\infty}} \cdot t_p$$
(6.32)

Równanie (6.32) pozwala na obliczanie optymalnego czasu procesu t (t_{opt}). Rozwiązanie równania (6.32) nie jest proste, gdyż jest to równanie nieliniowe. Znalezienie t_{opt} jest więc związane z zastosowaniem numerycznej metody poszukiwania rozwiązania ze względu na t. Proponuje się zastosowanie najprostszej metody prób i błędów (interacyjnej), polegającej na przekształceniu równania (6.32) do równania (6.33), założeniu wartości t, obliczeniu prawej strony równania (6.33) i porównaniu otrzymanej wartości z założoną:

$$\mathbf{t}_{n+1} = \left(\mathbf{t}_0 - \frac{\mathbf{J}_{\infty}}{\mathbf{J}_0 - \mathbf{J}_{\infty}} \cdot \mathbf{t}_p\right) \cdot \exp\left(\frac{\mathbf{t}_n}{\mathbf{t}_0}\right) - \mathbf{t}_p - \mathbf{t}_0; \quad \mathbf{t}_{n=0} = \mathbf{t}_0$$
(6.33)

Następnie należy skorygować założoną wartość i ponownie obliczyć kolejne przybliżenia optymalnego czasu procesu. Procedurę należy powtórzyć do uzyskania zadowalającej zgodności (np. 3 - 4-krotnie).

Przedstawione powyżej postępowanie pozwala na określenie optymalnego czasu procesu filtracji membranowej wód. Na rysunku 6.19 przedstawiono zmiany wydajności procesu w funkcji czasu Q = f(t), z zaznaczoną wartością optymalną.





Rys. 6.19. Zależność zmiany wydajności procesu Q od czasu filtracji, dla wody powierzchniowej w Strumieniu, przy zastosowaniu membran ceramicznych 19-kanalikowych: a) o wielkości porów 0.1 µm, 0,2 µm oraz 0,45 µm i przy stałym ciśnieniu procesu 0,1 MPa, b) o wielkości porów 0,2 µm, przy zmiennym ciśnieniu procesu (0,1-0,2 MPa)

rig. 0.19.	Dependence of process capacity change Q on filtration time for surface water in Strumien using 19-
	channel ceramic membranes: a) pore size 0,1 µm, 0,2 µm and 0,45 µm at constant pressure 0,1 MPa
	b) pore size 0.2 μ m at variable pressure (0,1 – 0,2 MPa)

Podobne zależności uzyskano dla wszystkich przypadków stosowanych w pracy membran i wód naturalnych. Charakteryzują się one szybkim wzrostem wartości Q do wartości maksymalnej, a następnie obserwuje się łagodne obniżanie wartości Q ze wrostem czasu trwania procesu filtracji. Z praktycznego punktu widzenia korzystniej jest realizować proces dla nieco dłuższych czasów filtracji niż t_{opt}, gdyż ewentualne obniżenie wydajności przypadające na jeden cykl jest nieznaczne. Realizacja procesu dla czasów krótszych niż optymalny czas procesu powoduje, że wydajność gwałtownie spada. W tabeli 6.10. przedstawiono obliczone wartości optymalnego czasu realizacji procesu oraz czasu t_o.

∫yp membrany/ numer serii pomiarowej	Objęt. strum. J ₀ -10 ⁵ , m ³ m ⁻² s ⁻¹	Objęt. strum. J_{∞} -10 ⁵ , m ³ m ⁻² s ⁻¹	Wartość t _o (wyzn. z równania (6.1)), min	Wartość t _{opt} (wyzn. z równania (6.33)), min
PAN-13/1	3.60	3,10	119	88
PAN-15/2	3.30	3,00	65	103
PSF-13/3	3.30	1,90	83	37
PSF-15/4	2.62	2,10	90	62
PAN/PSF-15/5	5,40	4,70	89	84
UF 15 kD/6	2.55	2,00	122	67
UF 300 kD/7	2.90	2,50	82	78
MF 0.1 µm/8	3.85	3,19	82	67
MF 0.2 µm/9	4,90	3,30	73	41
ME 0.45 µm/10	1.25	1,00	102	65
PP/11	6.95	4,60	80	42
PSF Incide /12	1.29	1,00	133	68
PAN-13/13	1.40	0,85	114	45
PAN-15/14	2.51	1,43	119	43
PSF-13/15	1,98	0,93	80	32
PSF-15/16	2,51	0,87	59	24
PAN/PSF-15/17	3,08	1,36	55	26
UF 300 kD/18	2,10	1,40	81	41
MF 0.1 um/19	1,59	1,25	99	62
MF 0.2 µm/20	6,00	4,15	87	46
MF 0.45 µm/21	2,25	1,13	58	28
PP Lumilary KG/22	2,62	1,91	159	65
PSF kapilary KG/23	0,70	0,50	103	52
PP Lender Str 98/24	4,10	2,99	357	94
PES Lapitan Str 98/25	1,98	1,36	385	90
PP Lapilary Str 99/26	3,44	1,46	322	59
PES kapilary Str 99/27	4,58	1,98	142	40
MF 0,1 µm/28	1,89	1,28	60	38
MF 0,2 µm 0,1 MPa/29	3,75	1,80	78	31
MF 0,2 µm 0,15MPa/30	4,44	2,82	96	43
MF 0,2 µm 0,2MPa/31	5,00	3,01	88	39
MF 0,45 µm/32	2,36	1,53	60	36

Praktyczny czas realizacji jednego cyklu procesu filtracji powinien prowadzić do maksymalnej wydajności, wyznaczonej czasem optymalnym t_{opt}, a zastosowanie czasu procesu większego o 10-20% od czasu wyznaczonego byłoby uzasadnione.

6.4. Efekty uzdatniania wody w procesach filtracji membranowej

Jednym z celów prowadzenia procesu membranowego było otrzymanie wody o wysokiej jakości spełniającej wymagania stawiane wodom do picia i celów gospodarczych. Metodykę i zakres badań w tym zakresie opisano w rozdziałach 4 i 5. W kolejnych podrozdziałach przedstawiono porównanie parametrów wody przed i po procesie filtracji membranowej. Oddzielne porównania wykonano dla wód głębinowych i dla wód powierzchniowych. Pod uwagę wzięto następujące parametry charakteryzujące jakość wody: pH, zawartość żelaza, manganu, wapnia, magnezu, chlorków i siarczanów, przewodnictwo i suchą pozostałość, zawartość węgla ogólnego i absorbancję (przy długości fali 254 nm), która jest miarą zawartości substancji humusowych, oraz mętność. Dla oceny jakości wody powierzchniowej po procesie filtracji z ujęcia w Strumieniu oznaczano dodatkowo ChZT, utlenialność i zawartość kwasów humusowych. Ponadto analizowano parametry mikrobiologiczne oraz hydrobiologiczne wody, takie jak: zawartość bakterii Escherichia coli i bakterii mezofilnych, jak również występowanie mikroorganizmów wodnych (okrzemków, zielenic, sinic itp.).

We wszystkich badanych przypadkach jakość uzyskanego permeatu odpowiada normatywnym wartościom stawianym wodom dla celów pitnych. Dodatkowo zauważono dużą stabilność parametrów permeatu, pomimo fluktuacji początkowych parametrów wody surowej w obu badanych grupach wód głębinowych i powierzchniowych.

6.4.1. Efektywność dezynfekcji

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z 4 maja 1990 r. [1], woda ze studni powinna odpowiadać następującym warunkom:

- liczba bakterii grupy coli nie większa niż 2 w 100 cm³,
- liczba kolonii na agarze odżywczym po 24 h w temperaturze 37°C (bakterie mezofilne) nie większa niż 40,

natomiast woda podawana do sieci wodociągowej powinna spełniać następujące kryteria:

- liczba bakterii grupy coli w 100 cm³ nie większa niż 0,
- liczba kolonii na agarze odżywczym po 24 h w temperaturze 37°C (bakterie mezofilne) nie większa niż 10.

Efektywność dezynfekcji procesu filtracji membranowej określano przez oznaczanie liczby bakterii E.coli i bakterii mezofilnych w permeacie i w wodzie surowej.

Wody podziemne

W tabeli 6.11 przedstawiono wyniki badań bakteriologicznych wód surowych ze studni i permeatów otrzymanych podczas filtracji membranowej przy użyciu membran polimerowych pracujących w układzie płytowo-ramowym, membran ceramicznych i kapilarnych.

Tabela 6.11

Analiza mikrobiologiczna wody ze studni (Gliwice-Żernica) przy zastosowaniu	membran polimerowycl
i ceramicznych w różnym układzie modułowym	

Podzai	Indeks	s coli, NPL ¹⁾ 100 cm^3		Liczba bakterii mezofilnych, w 1 cm ³ 37°C/24h			
membrany	Woda surowa Permeat		R ²⁾	Woda surowa	Permeat	R ²⁾	
memorany		Membrany	olimerow	e płaskie			
PAN-13	100	0	100	250	20	92	
DAN-15	50	3	94	1500	212	86	
PSE-13	20	0	100	400	18	95,5	
DSE 15	510hb>2400N	5	99.8	3660	36	99	
PAN/PSF-15	PL.	lub<5NPL	99.8	15000	300	98	
1744151-15	>2400NPL	5NPL		and the second		1	
		Membra	any cerami	czne			
ME 01um	23	1	95,7	1600	40	97,5	
ME 0.2 um	>2400NPL	<5NPL	99.8	3660	82	99,4	
WIF = 0,2μm.	>2400NPL	<5NPL	99.8	300	40	90,0	
UF = 13 kDa	n.w.	n.w.	-	400	200	50,0	
01 - 300 KDa		Memb	rany kapila	arne			
Dolinropylan	1 000-2000 lub	T 0 lub	100	1800	0	100	
Foubiobalen	>2400NPI	<5 NPL	(99.8)				
Policulfon	1150 lub	0 lub	100	1130	0	100	
1 onsunon	>2400NPL	<5 NPL	(99,8)				

¹⁾ NPL - najbardziej prawdopodobna liczba bakterii coli, ²⁾ R - współczynnik retencji,%, n.w. - nie wykryto ze względu na specyfikę metody

W przypadku membran polimerowych płaskich skuteczność dezynfekcji poszczególnych membran była wysoka w odniesieniu zarówno do bakterii E.coli, jak i bakterii mezofilnych. Te pierwsze były usuwane w bardzo wysokim stopniu, bowiem współczynniki retencji dochodziły do 100% praktycznie dla wszystkich membran. Wysokie było również usunięcie bakterii mezofilnych 92-95,5%. Tym samym woda poddana procesowi dezynfekcji przy zastosowaniu tych membran spełniała warunki bakteriologiczne określone w Rozporządzeniu [1]. Zastosowane w badaniach membrany ceramiczne różniły się wielkością porów, co miało wpływ na efektywność dezynfekcji. Badania wykazały, że membrany mikrofiltracyjne spowodowały znaczną redukcję liczby bakterii E.coli oraz bakterii mezofilnych (współczynnik retencji 75-97,5%). Tym samym woda poddana procesowi dezynfekcji przy użyciu tych membran spełniła również warunki bakteriologiczne określone w Rozporządzeniu [1] lub tylko w nieznacznym stopniu odbiegała od tych norm. Nie udało się w pełni ocenić przydatności membran ultrafiltracyjnych pod względem skuteczności

usunięcia bakterii, ponieważ najprawdopodobniej badania nie zawsze przeprowadzano w układzie sterylnym. Z uwagi jednak na fakt, że membrany ultrafiltracyjne są bardziej zwarte niż mikrofiltracyjne, skuteczność dezynfekcji będzie jeszcze większa [19]. Porównanie skuteczności różnych membran ceramicznych było też utrudnione z uwagi na zmienne obciążenie bakteriologiczne wód (badania prowadzono w różnych porach roku).

Skuteczność dezynfekcji membran kapilarnych była całkowita, tzn. membrany zatrzymywały w 100% zarówno bakterie Eschericha.coli, jak i bakterie mezofilne [86,87].

Wody powierzchniowe

W tabeli 6.12 zestawiono wyniki badań bakteriologicznych wód surowych i permeatów otrzymanych podczas ultrafiltracji wody powierzchniowej.

Tabela 6.12

Analiza mikrobiologiczna wody powierzchniowej (ujęcie w Kozłowej Górze) przy zastosowaniu membran polimerowych i ceramicznych w różnym układzie modułowym

Rodzaj	Indeks w	coli, NPL ¹⁾ 100 cm ³	Liczba bakterii mezofilnych, w 1 cm ³ 37°C/24h			
membrany	Woda surowa	Permeat	R ²⁾	Woda surowa	Permeat	R ²⁾
		Membrany po	limerowe p	łaskie		
PAN-13	63 (240)	0 (<5)	100	36	3	917
PAN-15	60 (240)	0 (<5)	100	205	1	00.5
PSF-13	45 (240)	0 (<5)	100	250	Ó	100
PSF-15	60 (240)	0 (<5)	100	320	4	08 75
PAN/PSF-15	30 (20)	6 (6)	80	60	6	90,75
		Membrany	ceramiczn	le		700
MF - 0,1 µm.	60 (240)	0 (<5)	100	205	1	00.5
MF - 0,2 μm.	60 (240)	0 (<5)	100	220	2	88.0
MF - 0,45 µm	30 (23)	0 (<5)	100	60	4	03.3
UF - 300 kDa	63 (240)	0 (<5)	100	36	4	88.9
		Membran	v kapilarne			
Polipropylen	86(62)	0 (<5)	100	24	0	100
Polisulfon	28(23)	1(<5)	96,4	23	4	82.6

¹⁾NPL - najbardziej prawdopodobna liczba bakterii coli, ²⁾ R - współczynnik retencji,%

Proces dezynfekcji na membranach polimerowych płaskich i ceramicznych prowadzony był przez 10 godzin. Uzyskane wyniki: indeks coli w zakresie od 45 do 63, liczba bakterii mezofilnych od 36 do 250, NPL 240, świadczą, że woda surowa była wodą silnie zanieczyszczoną, nie nadającą się do celów spożywczych [1]. Skuteczność dezynfekcji poszczególnych membran była wysoka w odniesieniu zarówno do bakterii E. Coli, jak i bakterii mezofilnych. Te pierwsze były usuwane w bardzo wysokim stopniu, bowiem współczynniki retencji wynosiły 100% dla wszystkich membran. Wysokie było również usunięcie bakterii mezofilnych 89-100% [21,85,87].

Podczas filtracji membranowej wód powierzchniowych na membranach kapilarnych uzyskano całkowite zatrzymanie bakterii typu coli oraz bakterii mezofilnych. Proces filtracji prowadzony był przez 40 godzin. Woda po filtracji na module z polipropylenu spełniała wymagania sanitarne stawiane wodzie do picia lub potrzeb gospodarczych [1]. Natomiast woda po ultrafiltracji na module z polisulfonu zawierała bakterie typu coli i inne, co spowodowane było uszkodzeniem mechanicznym kapilar (stwierdzonym po badaniach) [86].

Uzyskane wyniki badań bakteriologicznych potwierdziły tezę, że membrany ultrafiltracyjne i mikrofiltracyjne są skuteczną barierą dla bakterii i mogą być z powodzeniem stosowane w miejsce chemicznych metod dezynfekcji, które wprowadzają do wody dodatkowe substancje, a te mogą reagować z zanieczyszczeniami wody tworząc związki chemiczne niebezpieczne dla zdrowia człowieka.

6.4.2. Efektywność usuwania związków chemicznych

Wody podziemne

Uzyskane wyniki efektywności ultafiltracyjnego uzdatniania wody przy zastosowaniu wszystkich pięciu badanych płaskich membran polimerowych przedstawiono w tabelach 6.13 i 6.14.

Wyniki badań fizyczno-chemicznych wody surowej i uzdatnionej uzyskane podczas UF wody ze studni na płaskich membranach z PAN

Tabela 6.13

Wskaźnik	Memb	rana PAN-	-13 Membrana PAN-15			Membrana PAN/PSI-15			
obciążenia wody	woda	permeat	R*)	woda surowa	permeat	R*)	woda surowa	permeat	R*1
nH	72	83	-	8.5	8,1	-	7,2	6,9	-
Magnez mg/dm	112	109	2.68	77.8	74.2	4,62	99,8	97,2	2,60
Wann mg/dm ³	53.3	48.5	9.00	89.8	89,8	0	64,7	62,0	4,17
Zelazo mg/dm	3 71	0.25	93.3	0.73	<0,1	98,6	0,48	<0,1	97.9
Mangan mg/dm	17	1.7	0	1.51	1,46	3,31	1,71	1,57	8,19
Chlorki mg/dm	104	101	2.88	8.2	8,0	2,44	98.0	69,0	19,4
Siarczany mg/dm	171	159	7.02	129	123	4,65	254	223	12,2
Brzewodnictwo mS/ cm	0.99	0.97	2.02	0.77	0,73	5.19	0,90	0,88	2,22
Sucha pozost mg/dm ³	740	688	7 02	644	612	4,97	72,0	62,0	13.9
Bozost no praż mg/dm ³	438	406	7 31	328	300	8,54	41,0	35,0	14,6
Wagial agólny mg/dm ³	353	171	516	-	-	-	19,0	10,3	45,8
Absorbancia 254nm	0.040	0	100	0.248	0.010	96.0	-	-	-
Metność, NTU	23,4	0,28	98.8	6,10	0,39	93,6	1,39	0,20	85,6

"R - współczynnik retencji,%

Wskaźnik obciążenia		Membrana PS	F-13		Membrana PSF-15			
wody	woda surowa	permeat	R*,	woda surowa	permeat	R'n		
pH	8,8	8,1	-	7,85	7.6			
Magnez, mg/dm ³	91,4	91,4	0	90,5	90,5	0		
Wapń, mg/dm ³	101	101	0	50	50	0		
Żelazo, mg/dm ³	3,14	0,17	94,6	0,59	<0,1	98.3		
Mangan, mg/dm ³	2,26	1,80	20,4	2,10	1,51	28,5		
Chlorki, mg/dm ³	95	91	4,21	92	80	13,0		
Siarczany, mg/dm ³	151	144	4,64	191	155	18,8		
Przewodnictwo, mS/cm	0.88	0,83	5,68	0,77	0,76	1,30		
Sucha pozostałość, mg/dm3	596	580	2,68	811	760	6,21		
Pozostałość po prażeniu, mg/dm	427	387	9,60	471	410	12,6		
Wegiel ogólny, mg/dm ³	31,5	20,0	36.5	31,9	15,0	53,0		
Absorbancja, 254 nm	0.036	0.017	95.2	-	-	-		
Metność, NTU	20.3	0.11	99.5	3,60	0,19	94,7		

Wyniki badań fizyczno-chemicznych wody surowej i uzdatnionej uzyskanych podczas ultrafiltracji na membranach z polisulfonu

"R - współczynnik retencji,%

Stwierdzono praktycznie całkowite usunięcie mętności i żelaza (93,3% i 91,4%). W wodzie pitnej, jak również w niektórych wodach przeznaczonych do celów przemysłowych zbyt duże stężenie żelaza jest niepożądane. Wapń i magnez są zatrzymywane przez badane membrany w stopniu niewielkim (0-9%), co odpowiada charakterowi membran ultrafiltracyjnych. Mangan nie jest usuwany przez membrany z PAN, natomiast membrany z PSF zatrzymują ten jon aż w ponad 20%. Podobnie jak kationy, aniony (chlorki i siarczany) są zatrzymywane przez membrany ultrafiltracyjne w niewielkim stopniu, a współczynnik retencji zależy od rodzaju i zwartości membrany. Przewodnictwo permeatu i wody surowej niewiele się różniło od siebie dla obu badanych membran. Współczynnik retencji suchej pozostałości po prażeniu wynosi kilka procent. Ten ostatni wskaźnik obciążenia wody jest związany z ogólną zawartością substancji nieorganicznych i odpowiada współczynnikom retencji poszczególnych jonów. Stwierdzono dosyć znaczne usunięcie związków organicznych z wody, ponieważ współczynniki retencji węgla ogólnego wynosiły ok. 50%, a absorbancji (254 nm) dochodziły nawet do 100% [21].

Tabela 6.15 przedstawia wyniki analiz fizykochemicznych badanej wody oraz otrzymanego permeatu po procesie mikrofiltracji i ultrafiltracji dla membran ceramicznych.

Stwierdzono praktycznie całkowite usunięcie związków żelaza dla wszystkich badanych membran, natomiast inne jony nieorganiczne (Mg, Ca, Mn, siarczany i chlorki) nie są zatrzymywane przez badane membrany lub są zatrzymane w niewielkim stopniu. Również przewodnictwo permeatu niewiele się różniło od przewodnictwa wody surowej. Stwierdzono znaczne usunięcie związków organicznych, ponieważ zawartość węgla ogólnego zmniejsza

się w zakresie 18-33,5%, w zależności od rodzaju membrany, a absorbancja UV (254 nm) w zakresie 91-100%. Obniżeniu ulega również sucha pozostałość w stopniu proporcjonalnym do obniżenia innych wskaźników obciążenia wody. Stwierdzono natomiast praktycznie całkowite usunięcie mętności wody do poziomu ok. 0,2 NTU, a więc wg normy zalecanej przez amerykańskie i zachodnioeuropejskie uregulowania prawne [12,19,20].

Tabela 6.15

Wyniki badań fizyczno-chemicznych wody surowej i uzdatnionej uzyskane podczas filtracji membranowej wody podziemnej na membranach ceramicznych

Г	Wskaźnik	Mem	brana MF - 0),1 µm	Meml	orana MF – 0,	2 µm
	obciążenia wody	woda surowa	permeat	R*)	woda surowa	permeat	R*1
	nH	8.1	8,15	-	-		
	Magnez mg/dm	68.1	68,1	0	90,5	90,5	0
	Wann mg/dm ³	88.2	88,2	0	50,0	50,0	0
	Żelazo mg/dm ³	0.8	<0,1	87,5	0,59	<0,1	83,0
	Mangan mg/dm ³	1.76	1,51	14.2	1,89	1,51	20,1
	Chlorki mg/dm ³	106	101	4,71	89,0	80,0	10,1
	Siarczany mg/dm ³	147	139	5,44	168	155	7,8
	Przewodnictwo mS/cm	0.79	0,66	16,4			-
	Wegiel ogólny mg/dm ³	26.2	21,4	18,3	31,3	16,2	48,2
	Sucha pozostalość mg/dm ³	564	556	1,42	811	660	18,6
	Absorbancia 254 nm	0.111	0.010	91,0	-		-
	Metność NTI	7.3	0.10	98,6	2,2	0,19	91,4
ŀ	Wekaźnik	Men	nbrana UF -	15 kDa	Mem	brana UF – 30	0 kDa
	obciążenia wody	woda	permeat	R*)	woda	permeat	R*)
-		Surowa			7.0	7.45	-
	pH (13	69.1	681	0	112	104	7.14
	Magnez, mg/dm	00,1	80.8	l õ	53.5	46.5	13.1
	wapn, mg/dm	07,0	017	94.4	211	0.51	75.8
	Zelazo, mg/dm ⁻	1.80	1.8	5.0	130	1.63	-
	Mangan, mg/dm	1,09	01.0	5,0	119	117	1.68
	Chlorki, mg/dm	03,0	151	10.7	129	146	-
	Starczany, mg/dm	109	131	10,7	0.99	1.04	- 1
1	Przewodnictwo, mS/cm	066	69.0	206	35.5	23.6	33.5
	Wegiel ogolny, mg/dm	90,0	580	3.0	651	537	17.5
	Sucha pozostalość, mg/dm	0.085	0.010	776	0.0462	0.0	100
	Absorbancja, 254 nm	0,085	0,019	00.4	17.4	0.09	99.5
	Metność, NTU	17,4	0,11	79,4	1/,4	0,07	17,0

"R - współczynnik retencji,%

Efektywność usuwania związków chemicznych podczas membranowego uzdatniania wody podziemnej przy wykorzystaniu membran kapilarnych przedstawiono w tabeli 6.16.

Obserwuje się wysoki stopień usunięcia żelaza i mętności, natomiast węgiel ogólny usuwany jest w granicach 40-76% w zależności od rodzaju membrany. Znacznie zmniejszyła się liczba związków organicznych, humusowych (prekursorów THM-ów), o czym świadczy obniżona absorbancja - wartość współczynnika retencji wynosi 35-55,5%. W niewielkim stopniu w procesie filtracji zmniejszyła się zawartość soli, co potwierdza stała wartość przewodnictwa i w niewielkim procencie obniżona wartość suchej pozostałości. Obraz zmian

zawartości analizowanych związków chemicznych podczas badań w 1., 3. i 5. godzinie prowadzenia procesu przedstawiono w publikacji [86]. Prezentowane w tabeli 6.16 wyniki odnoszą się do końcowej godziny procesu filtracji (piątej).

Tabela 6.16

Wyniki badań fizyczno-chemicznych wody surowej i uzdatnionej uzyskane podczas filtracji membranowej wody ze studni na membranach kapilarnych

Wskaźnik obciążenia wody	Memb	rana z polipr	opylenu	Membrana z polisulfonu		
	woda surowa	permeat	R*)	woda surowa	permeat	R*)
рН	6,46	6,49	-	6.17	6.20	-
Magnez, mg/dm ³	82,7	80,7	2,40	77.8	74.9	3 70
Wapń, mg/dm ³	97.8	96,2	1.60	94.6	92.9	1.80
Żelazo, mg/dm ³	0,57	0.03	94.7	0.27	0.15	44.4
Mangan, mg/dm ³	1,04	0.84	19.2	0.80	0.59	30.0
Chlorki, mg/dm3	89,0	84.0	5.6	64.0	64.0	0
Siarczany, mg/dm ³	205	183	10.7	214	207	3 30
Przewodnictwo, mS/cm	0,77	0.75	-	10	1.0	5.50
Węgiel ogólny, mg/dm3	15,2	9.54	37.2	290	7.00	757
Sucha pozostałość, mg/dm ³	657	643	2.10	1050	600	247
Absorbancja, 254 nm	0.09	0.04	55.5	0.071	0.046	25.2
Mętność, NTU	7.0	0.08	98.8	1.80	0.28	84.4

"R - współczynnik retencji,%

Wody powierzchniowe

Uzyskane wyniki ultrafiltracji uzdatniania wody w Kozłowej Górze przy zastosowaniu badanych membran polimerowych, ceramicznych i kapilarnych przedstawiają tabele 6.17 - 6.19. Natomiast efektywność uzdatniania wody w Strumieniu przedstawiają tabele 6.20 i 6.21.

Dla wszystkich badanych membran można dostrzec następujące prawidłowości:

- nastąpiło całkowite usunięcie żelaza i manganu, co ma istotne znaczenie w eksploatacji membran w celach uzdatniania i dezynfekcji,
- osiągnięto bardzo wysoki stopień usunięcia mętności (91-99%),
- wapń i magnez zostały usunięte tylko w nieznacznym stopniu (2-20%) w zależności od rodzaju membrany,
- nie stwierdzono usunięcia chlorków z badanej wody, natomiast siarczany zostały usunięte w 19-32%,
- przewodnictwo i sucha pozostałość wody powierzchniowej zostały obniżone w stopniu zależnym od zwartości membrany,
- uzyskano dobre wyniki obniżenia zawartości węgla ogólnego (w zakresie 28-43%).

Wyniki badań fizyczno-chemicznych wody surowej i uzdatnionej uzyskane podczas UF wody powierzchniowej w Kozłowej Górze na płaskich membranach z PAN i PSF

Wskaźnik obciażenia	Men	brana PAN	N-13	Men	Membrana PAN-15			Membrana PAN/PSF-15		
wody	W.S")	permeat	R*)	w.s*)	permeat	R*)	W.S	permeat	R*)	
nH	7.7	7.8	-	7,8	7,9	-	7,7	7,9		
Magnez mg/dm ³	76.85	65.25	9.13	46,6	38,9	16,5	59,3	58,3	1,69	
Wanú mg/dm ³	86.6	78.55	21,6	51,3	44,8	12,7	67,3	62,5	7,13	
Żelazo mg/dm ³	0.05	0	100	0,19	0	100	0.03	0	100	
Mangan mg/dm ³	0.15	0	100	0,11	0	100	0,19	0,08	57,9	
Chlorki mg/dm ³	15.0	15.0	0	25,0	25,0	0	18,0	18.0	0	
Siarczany mg/dm ³	59.0	45.0	32.0	80,0	60,0	25,0	113	86,0	23.9	
Przewodnictwo mS/cm	0 233	0.178	6.31	0,228	0,213	6,58	0,273	0,273	0	
Sucha pozostałość mg/dm ³	300	257	18.6	280	214	23,6	333	315	5,41	
Wegiel ogólny mg/dm ³	38.8	28.9	28,1	45,0	25,5	43,3	30,4	26,9	11.5	
Mętność, NTU	4	0,1	91,4	6,5	0,05	99.2	2,3	0.16	93.0	

Wskaźnik obciażenia	Membra	na PSF-15		Membrana PSF-13			
wody	woda surowa	permeat	R*)	woda surowa	permeat	R*)	
nH	7.75	7,85	-	8,1	8,1	-	
Magnez mg/dm	80.7	73,9	8,43	43,8	39,8	9,13	
Wann mg/dm ³	93.0	77,0	17,2	59,3	46,5	21,6	
Żelazo mg/dm ³	0.28	0	100	0,18	0	100	
Mangan mg/dm ³	0.30	0	100	0,02	0	100	
Chlorki mg/dm ³	15.0	15,0	0	17,0	17,0	0	
Siarczany, mg/dm ³	89.0	75,0	15,7	72,0	49.0	32,0	
Przewodnictwo, mS/cm	0,228	0,202	11,4	0,190	0,178	6,31	
Sucha pozostałość mg/dm ³	307	219	28,7	295	240	18,6	
Wegiel ogólny mg/dm ³	38.5	23,4	39,2	29,5	21,2	28,1	
Metność NTU	6.0	0.06	99,0	3,5	0,3	91,4	

")w.s - woda surowa, R - współczynnik retencji,%

W tabeli 6.19 przedstawiono wyniki analiz fizyczno-chemicznych uzyskane podczas 40-godzinnej filtracji membranowej wód powierzchniowych w Kozłowej Górze przy użyciu membran kapilarnych. Prezentowane wyniki odzwierciedlają obraz wody z ostatniej godziny pomiarowej (czterdziestej), natomiast zmiany stężenia analizowanych związków chemicznych w uzdatnionej wodzie w 1., 10., i 40. godzinie procesu filtracji przedstawiono w publikacji [86]. Membrany kapilarne usunęły żelazo i mangan w 100%, natomiast mętność w zakresie 64-95%. W nieco mniejszym stopniu został usunięty węgiel ogólny i związki organiczne, których miarą jest absorbancja przy długości fali 254 nm. Natomiast jony wapnia i magnezu nie są usuwane przez membrany kapilarne. Odczyn i przewodność utrzymywały się na niezmienionym poziomie.

W kolejnych tabelach 6.20 i 6.21 prezentowane są wyniki analiz fizyczno-chemicznych wody surowej na ujęciu z Wisły oraz uzyskanych permeatów po zastosowaniu membran ceramicznych 19-kanalikowych i membran kapilarnych w procesie filtracji. Wyniki permeatów odzwierciedlają skuteczność uzdatniania z 10. godziny prowadzenia procesu.

Tabela 6.18

Wyniki badań fizyczno-chemicznych wody surowej i uzdatnionej uzyskane podczas filtracji membranowej wody powierzchniowej w Kozłowej Górze na membranach ceramicznych

Wskaźnik	Membra	ana MF 0,1 µ	m	Membr	Membrana MF 0.2 µm		
obciążenia wody	woda surowa	permeat	R*1	woda surowa	nermeat	R*)	
pH	7,8	7,95		7.8	79		
Magnez, mg/dm ³	46,6	37.9	18.7	80.7	73.0	9 12	
Wapń, mg/dm ³	49,6	42.8	137	93.0	78.5	156	
Żelazo, mg/dm ³	0,19	0	100	0.25	0,5	100	
Mangan, mg/dm ³	0.06	0	100	0.3	0	100	
Chlorki, mg/dm ³	25	25	0	14	14	100	
Siarczany,mg/dm ³	85	69	18.8	87	66	241	
Przewodnictwo, mS/cm	0.228	0.210	7 89	0.223	0.102	24,1	
Sucha pozostalość, mg/dm ³	270	200	25.9	307	0,195	13,5	
Węgiel ogólny, mg/dm3	45.0	317	29,6	285	244	20,5	
Metność, NTU	6.5	0.07	08.0	60	27.3	29,1	
Wskaźnik	Membra	na MF 0.45un	n	Membrana LIE 300 kDa			
obciążenia wody	woda surowa	permeat	R	woda surowa	narmaat	n 5	
pН	7.7	7.8		7.6		R,	
Magnez, mg/dm ³	58.4	53.5	8 30	72.0	(,/	172	
Wapń, mg/dm ³	67.3	59 3	110	86.6	00,3	17,3	
Żelazo, mg/dm ³	0.03	0	100	0.06	83,4.	3,70	
Mangan, mg/dm ³	0.2	0.1	50.0	0,00	0 02	100	
Chlorki, mg/dm ³	18	18	0,0	0,15	0,02	86,7	
Siarczany,mg/dm ³	110	01	173	50.0	14,0	0	
Przewodnictwo, mS/cm	0.277	0.251	0.20	59,0	42,0	28.8	
Sucha pozostalość mg/dm ³	333	306	9,30	0,233	0,198	15,0	
Wegiel ogólny mg/dm ³	30.4	25.2	0,11	313	261	16,6	
Metność NTU	21	23,3	10,8	38,8	26,9	30,7	
	2,1	0,19	91,5	4,0	0,2	95.0	

"R - współczynnik retencji,%

Tabela 6.19 Wyniki badań fizyczno-chemicznych wody surowej i uzdatnionej uzyskane podczas filtracji membranowej wody powierzchniowej na membranach kapilarnych

Wskaźnik	Mem	brana z polip	Membrana z polisulfonu			
obciążenia wody	woda surowa	permeat	R*)	woda surowa	permeat	R*)
pH	8,86	8,72	-	8.62	8.41	+
Magnez, mg/dm ³	46,6	44.7	4.10	46.7	44 7	1 30
Wapń, mg/dm ³	56,1	52.9	5.70	59.3	57.6	2.00
Żelazo, mg/dm ³	0.07	0	100	0.10	0	2,50
Mangan, mg/dm ³	< 0.05	0	100	0,80	0	100
Chlorki, mg/dm3	15	15	0	15	14	6 70
Siarczany, mg/dm ³	146	79	450	140	14	0,70
Przewodnictwo, mS/cm	0.36	0.36	0	0.29	92	38,2
Wegiel ogólny, mg/dm ³	22.8	20.0	122	22.2	0,35	-
Sucha pozostałość, mg/dm ³	291	20,0	12,5	23,3	21,9	6,00
Absorbancia 254 nm	0.278	0.105	20.0	20/	264	8,00
Metność NTU	3.8	0,195	29,8	0,225	0,167	25,8
	,0	U, Z I	94.3	4.70	2.78	140.8

"R - współczynnik retencji,%

Wyniki badań fizyczno-chemicznych wody surowej i permeatów uzyskanych podczas filtracji na membranach ceramicznych - ujęcie Strumień

Wekaźnik obciażenia	Membrana			Membrana			Membrana			
w skazink obciązenia		0,1µm		(0, 2 μm		0,45 μm			
wody	W.S*)	p *)	R"	W.S	p. 7	R"	W.S	p *1	R*)	
Chlorki, mg/dm ³	11,4	11,1	2,6	11,8	11,5	2,5	11,9	10,5	11,7	
Magnez, mg/dm ³	19,4	17,5	9,9	19,4	16,5	14,9	19,4	17,5	9,9	
Mangan, mg/dm ³	0,4	0,1	73,3	0,5	0,2	60,4	0,3	0,1	68,7	
Siarczany [mg/dm ³	244	50	79,5	238	150	36,9	224	83	62,9	
Wapń, mg/dm ³	28,8	24,1	16,6	28,8	25,7	11,1	30,5	25,7	15,8	
Żelazo, mg/dm ³	0,9	0	100	1,1	0	100	1,1	0	100	
pН	7,0	7,0	-	6,9	7	-	7	7,1	-	
Przewodnictwo,	0.52	0.52	0.56	0.56	0.56	0	0.58	0.56	31	
mS/cm	0,55	0,55	0,50	0,50	0,50		0,50	0,50	5,1	
Mętność, NTU	13,8	0,2	98,5	15,9	0,4	97,2	10,8	0,2	97,9	
Absorbancja, 254 nm	0,16	0,05	65,4	0,20	0,03	86,6	0,2	0,04	79,5	
ChZT, mg/dm ³	36,9	10,4	71,8	34,7	24	30,8	32,2	23,8	26,1	
Kwasy humusowe,	30.0	32	80.2	270	13.8	50.6	263	13.4	49.0	
mg/dm ³	50,0	2,2	07,2	21,5	15,0	50,0	20,5	15,4	-17,0	
Utlenialność, mg/dm ³	0,9	0,2	76,6	0,8	0,2	74,4	0,6	0,4	31,0	
Sucha poz. mg/dm ³	188	153	18,6	177	145	18,1	167	142	14,9	

*) w.s - woda surowa, p - permeat, R - współczynnik retencji, %

Tabela 6.21

Wyniki badań fizyczno-chemicznych wody surowej i permeatów uzyskanych podczas filtracji na membranach kapilarnych - ujęcie Strumień

Wskażnik obciążenia	Me	mbrana F	р	Membrana PES			
wody	W.S	15 2)	R	W.S	p.	R	
Chlorki, mg/dm ³	11	11	0	12	12	0	
Magnez, mg/dm ³	19,45	17,5	10	19,45	18,4	5	
Mangan, mg/dm ³	0,45	0,09	80	0,48	0,34	29	
Siarczany, mg/dm ³	244	79	68	238	142	40	
Wapń, mg/dm ³	28,9	25,6	11	28,9	27,2	6	
Żelazo, mg/dm ³	0,99	0,01	99	1,1	0,67	39	
pH	7,03	6,92	-	6,95	7,36	-	
Przewodnictwo, mS/cm	0,533	0,531	0	0,562	0,557	1	
Mętność, NTU	13,79	0,23	98	15,92	3,21	80	
Absorbancja, 254 nm	0,156	0,069	56	0,201	0,097	52	
ChZT, mg/dm ³	36,9	11,6	69	34,7	25,1	28	
Kwasy humusowe, mg/dm ³	30,01	10,2	66	27,88	22,27	20	
Utlenialność, mg/dm ³	0,94	0,20	79	0,86	0,15	83	
Sucha poz., mg/dm ³	188	146	22	177	157	11	

") w.s - woda surowa, p - permeat, R - współczynnik retencji, %

Zarówno membrany ceramiczne, jak i kapilarne dobrze usunęły żelazo i mangan (z wyjątkiem membrany PES), stopień retencji mętności wyniósł 80-98%. Membrana z polipropylenu uzyskała podobne wyniki dla obydwu badanych wód powierzchniowych i nadaje się z powodzeniem do uzdatniania wód o dużej zawartości substancji organicznych. Przemawia za tym wysoki stopień redukcji kwasów humusowych (66%), ChZT (70%), utlenialności (80%) i absorbancji (30-56%). Membrany kapilarne nie powodują znaczących zmian odczynu i przewodnictwa filtrowanej wody oraz nie usuwają jonów.

6.4.3. Ocena badań hydrobiologicznych

Badania hydrobiologiczne wykonano dla wody powierzchniowej z Wisły na stacji uzdatniania w Strumieniu. Obserwacjom mikroskopowym poddano wody pobrane na każdym stopniu konwencjonalnego uzdatniania wody na stacji oraz permeaty z każdej membrany. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 6.22.

Badania hydrobiologiczne wody surowej oraz uzdatnionej z ujęcia w Strumieniu

Tabela 6.22

		METODA	KONWENCJ	TECHNIKI MEMBRANOWE			
Mikroorganizmy	Woda	Woda z	Woda	Wodano		Membran	y
	surowa	dopływu na filtry	filtrowana	chlorowaniu	0,1 µm	0,2 μm	0,45 µm
Sinice - Cyanophyta*	16	0	2	0	0	0	0
Okrzemki – Bacillariophyceae '	90	24	6	0	2	0	0
Zielenice – Chlorophyta"	612	85	67	41	5	1	3
Inne	362	135	62	37	13	10	6
Razem	1080	244	137	78	20	11	9
Stopień redukcji, %	-	77,4	87,3	92,7	98,15	98,98	99,17

^{')} - liczebność osobników w 1 cm³

Badania wody surowej wskazały na wysoki stopień jej troficzności. Zbiorniki eutroficzne charakteryzują się [107]:

- bogatym zasobem soli mineralnych (fosforany, azotany),
- wysokim wzrostem produkcji pierwotnej,
- obfitością roślinności litoralnej (przybrzeżnej).

Ze względu na dużą ilość zielenic i intensywnie rozwijający się różnogatunkowy fitoplankton można przypuszczać, że woda wykazuje tendencję do zakwitu zielenicowego. Ponieważ analiza wody surowej była niepełna (brak analizy zooplanktonu, który w przeważającej liczbie jest wskaźnikiem poszczególnych stopni saprobowości), oceniając wodę na podstawie wyłącznie organizmów roślinnych można przypuszczać, że była ona zanieczyszczona związkami organicznymi na poziomie β-mezosaprobowym. Potwierdzeniem tego były cechy fizyczne: barwa i zapach pochodzące od glonów, brak zapachu amoniaku i siarkowodoru. Dodatkowo badania hydrobiologiczne wykazały, że mikrofiltracja jest procesem skuteczniejszym w redukcji organizmów żyjących w wodzie aniżeli konwencjonalne metody uzdatniania. Dowodem na to jest pojawienie się zielenic po procesie

chlorowania. Stopień redukcji organizmów wodnych był wysoki i stanowił 98% dla wszystkich membran, z których najlepsza okazała się membrana 0,45 µm (redukcja 99,17%). Uzyskane wyniki badań pozwalają przypuszczać, że membrany ultrafiltracyjne i mikrofiltracyjne mogą stanowić znakomite zabezpieczenie przed pasożytami. Do szczególnie zagrażających zdrowiu należą, np.: *Cryptosporidum* i *Giardia Lamblia*.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

Filtracja membranowa wód jest procesem trudnym do jednoznacznego opisu matematycznego. Jest to związane ze zmiennym składem wód oraz różnymi oddziaływaniami fizykochemicznymi pomiędzy membraną i wodą oraz substancjami wchodzącymi w jej skład. W pracy dokonano odpowiednich modyfikacji modeli matematycznych: "relaksacyjnego", "oporowego", Hermii do opisu procesu ultrafiltracji i mikrofiltracji wód przeznaczonych do celów komunalnych. W wyniku przeprowadzonych obliczeń modelowych i porównań z danymi doświadczalnymi dokonano krytycznej oceny przydatności tych modeli do wymienionych powyżej celów.

Wybrane modele nie były do tej pory stosowane do opisu procesów ultrafiltracji i mikrofiltracji badanych mediów. Analizowane modele: "relaksacyjny", "oporowy" i Hermii, pozwalają na ocenę natury analizowanych zjawisk, jednakże żaden z nich nie daje uniwersalnego opisu procesu dla wszystkich badanych wód i rodzajów modułów (membran).

Model "relaksacyjny" jest relatywnie prosty i nie wymaga wykonywania dodatkowych eksperymentów pozwalających na określenie stałych występujących w tym modelu. Został on wykorzystany jako przykładowy do obliczeń optymalizacyjnych. Przedstawiona procedura optymalizacyjna jest ogólna i może być zastosowana do innego niż model "relaksacyjny" opisu zmian strumienia permeatu w czasie. Znając trzy wielkości charakteryzujące proces filtracji: początkowy objętościowy strumień permeatu, końcowy objętościowy strumień permeatu dla danej membrany i wody oraz wyznaczoną charakterystyczną stałą czasową, można prognozować wydajność procesu podczas eksploatacji systemów membranowych. Przyjęty model, opisujący zależność objętościowego strumienia permeatu od czasu (równanie (6.1)), pozwala stwierdzić, że strumień permeatu maleje eksponencjalnie. Praktyczny czas realizacji jednego cyklu procesu filtracji powinien prowadzić do maksymalnej wydajności, wyznaczonej czasem optymalnym t_{opt}, a zastosowanie nieco dłuższego czasu procesu jest uzasadnione, gdyż ewentualne obniżenie wydajności przypadające na jeden cykl jest nieznaczne.

Wyznaczenie całkowitego oporu membran w czasie filtracji wód oraz poszczególnych jego składowych, wynikających z "foulingu" odwracalnego, nieodwracalnego i połaryzacji stężeniowej, potwierdziło tezę, że opór nieodwracalny powstaje w krótkim i początkowym okresie procesu, a o wydajności procesu decyduje opór odwracalny. Określono zależność zmian oporu odwracalnego od czasu, uzyskując stałą t_{RO}.

Wykorzystując model Hermii opisujący proces filtracji membranowej przy stałym ciśnieniu, ustalono metodą symulacji komputerowej dominujący dla poszczególnych membran i wód naturalnych model blokowania się porów. Model ten wymaga dokładnego pomiaru strumienia początkowego permeatu. Dla prezentowanych wyników badanych membran i wód naturalnych występuje dość dobra zgodność funkcji opisujących wydajność objętościową uzyskaną w doświadczeniach i równaniach teoretycznych. Stwierdzono, że mechanizm blokowania się porów w membranach najczęściej przebiega wg mechanizmu plackowego, a w niektórych rodzajach membran odpowiada mechanizmowi całkowitego blokowania się porów. Jednak zdecydowane stwierdzenie występowania tylko jednego rodzaju mechanizmu blokowania się porów jest ryzykowne. Świadczy o tym niewielkie zróżnicowanie wartości współczynnika korelacji (tabela 6.8). Należy więc przypuszczać, że występuje mieszany mechanizm blokowania się porów w membranach. Przeprowadzenie analizy obliczonych współczynników korelacji na poziomie istotności 0,05, za pomocą testu Fishera, potwierdziło dobre dopasowanie rozpatrywanych modeli do wyników doświadczalnych, ze wskazaniem na modele o największym prawdopodobieństwie w kolejności: model Hermii, model "relaksacyjny", model "oporów".

Analizując wyniki badań stwierdzono, że objętościowy strumień permeatu dla wody naturalnej jest mniejszy niż strumień wody dejonizowanej. Wynika to z faktu, że w wodzie surowej występują substancje, które są zatrzymywane przez membrany, oraz jej temperatura jest niższa od temperatury otoczenia, zwłaszcza w okresie jesienno-zimowym. Spadek objętościowego strumienia permeatu w funkcji czasu, zarówno dla wody dejonizowanej, jak i wody surowej, jest wynikiem ciśnieniowej kompresji porów membrany oraz zatykania się mikroporów membran. Membrany ceramiczne, polimerowe (PAN-13) oraz kapilarne (szczególnie z PSF) charakteryzują się stabilnością pracy na wodzie naturalnej surowej. Zaobserwowano, że regeneracja membran po badaniach na wodzie naturalnej czynnikami o własnościach silnie utleniających pozwala na otrzymanie wydajności zbliżonych do wydajności membran nowych oraz że membrany hydrofilowe (do których należą: polimerowe (PAN), kapilarne (PES) i ceramiczne) są mniej czułe na "fouling" niż hydrofobowe (membrany polimerowe (PSF), kapilarne (PP i PSF)).

Uzdatnianie wód podziemnych i powierzchniowych było wysoce efektywne, gdyż:

 wszystkie badane membrany zarówno ultrafiltracyjne, jak i mikrofiltracyjne wykazały pełną skuteczność dezynfekcyjną wód w odniesieniu do bakterii typu coli, natomiast bakterie mezofilne zostały usunięte w około 92-100%, przy wysokiej wydajności, zależnej od zwartości membrany. Uzyskany indeks coli w wodzie uzdatnionej był zawsze niższy, niż podaje Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej [1],

- w procesie membranowego uzdatniania wody oprócz bakterii nastąpiło praktycznie całkowite usunięcie mętności. Związki żelaza i manganu zostały usunięte w zakresie 50-100%, natomiast związki organiczne były usuwane w stopniu zależnym od charakteru substancji i rodzaju membrany. Pozostałe parametry jakości wody praktycznie nie ulegały zmianie lub zmieniały się w znacznie mniejszym stopniu,
- zawartość każdego z badanych wskaźników w permeacie mieści się w normach dla wody do picia,
- przeprowadzona analiza hydrobiologiczna pozwala stwierdzić, że membrany ceramiczne zatrzymują organizmy wodne na poziomie bliskim 100%.

Wyniki uzyskane w badaniach doświadczalnych i obliczeniach teoretycznych przyczyniają się do lepszego poznania mechanizmów towarzyszących procesowi filtracji membranowej oraz umożliwiają wyznaczenie makroskopowych parametrów występujących w opisie fenomenologicznym procesu filtracji. Poznanie mechanizmów, np. blokowania się porów, dostarcza informacji mających znaczenie dla producentów membran oraz daje wskazówki co do możliwości i sposobu ich regeneracji. Parametry makroskopowe, takie jak: stała czasowa procesu filtracji i opór sumaryczny procesu, odgrywają istotną rolę w projektowaniu i podczas eksploatacji urządzeń filtracyjnych.

Otrzymane wyniki potwierdzają tezę, że techniki membranowe mogą być stosowane z powodzeniem w procesie uzdatniania wód do celów komunalnych. Szczególnie polecane są membrany kapilarne i ceramiczne.

Kierunki dalszych badań

1. Ostateczne wyjaśnienie procesów kontrolujących "fouling" i retencję membran może się przyczynić do rozszerzenia zastosowania technologii membranowej w uzdatnianiu wody do picia i celów komunalnych. Mechanizm i wielkość "foulingu" spowodowanego przez naturalne organiczne substancje obecne w wodach nie zostały dotychczas jednoznacznie wyjaśnione. Spadek wydajności membran w czasie, związany z adsorpcją wewnątrz porów i na powierzchni membrany, tworzeniem się warstwy żelowej i polaryzacją stężeniową, powinien zostać jednoznacznie skorelowany z charakterystyką membrany i jakością wody surowej oraz parametrami operacyjnymi procesu. Ilościowy opis transportu i odkładania się koloidów na membranach wymaga również uwzględnienia jakości wody

surowej. Szczególnie dotyczy to roli wielkości cząstek koloidalnych i ich stabilności, jak również wzajemnego oddziaływania między rozpuszczoną substancją organiczną a cząstkami nierozpuszczalnymi. Ponadto, badania powinny dotyczyć określenia składu chemicznego substancji odkładanych na powierzchni membrany, co wiąże się z optymalizacją procedur wstępnego przygotowania wody przed procesem membranowym oraz regeneracją (myciem) membran w trakcie eksploatacji układu. Dalsze poszukiwania modeli opisujących dokładniej przebieg procesu filtracji w warunkach nieustalonych, z uwzględnieniem optymalnego czasu regeneracji membran, wpłynie na obniżenie kosztów i proponowane techniki membranowe będą mogły zastąpić, lub przynajmniej uzupełniać (wspomagać) istniejące i stosowane technologie uzdatniania wód do celów komunalnych.

- 2. Badań wymaga hydrodynamika odkładania się bakterii w urządzeniach membranowych. Dotyczy to przede wszystkim czasu przebywania wody w układzie i innych czynników, które mogą wpływać na produkty przemian i fazy wzrostu mikroorganizmów. Adsorpcja i wytrącanie rozpuszczalnych produktów przemian mikrobiologicznych są ważnymi czynnikami występowania biologicznego "foulingu" membran.
- 3. Możliwości procesów membranowych w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych, takich jak pestycydy, i innych toksycznych substancji organicznych oraz produktów ubocznych dezynfekcji wymagają również dalszych badań. Bardzo ciekawe jest usuwanie bakterii i wirusów oraz zastosowanie membran do dezynfekcji wody bez użycia chemikaliów. Na uwagę zasługuje fakt, że w tradycyjnej metodzie uzdatniania wody nie można uzyskać efektu usunięcia bakterii i innych drobnoustrojów, pasożytów (*Cryptosporidium* i *Giardia Lamblia*) oraz ich form przetrwalnikowych, co stanowi istotne zagrożenie dla użytkowników uzdatnianych wód powierzchniowych. Na podstawie dotychczas uzyskanych wyników (usunięcie bakterii w 100% przez wszystkie zastosowane membrany w procesie filtracji) można przypuszczać, że z takim samym skutkiem będą usunięte niebezpieczne dla zdrowia pasożyty, cysty i inne bakterie oraz glony.
- 4. Konieczne jest rozszerzenie badań w celu oceny efektywności różnych układów hybrydowych obejmujących procesy filtracji membranowej. Wykorzystanie do tego celu adsorpcji, koagulacji, wymiany jonowej, chemicznego utleniania i oczyszczania biologicznego w połączeniu z procesami membranowymi dla zwiększenia strumienia permeatu lub skuteczności procesu wymaga oceny w badaniach laboratoryjnych i pilotowych. Uzdatnianie wód naturalnych przy wykorzystaniu technik membranowych powinno się koncentrować na określeniu warunków wprowadzania procesów ultrafiltracji

i/lub mikrofiltracji w ciąg technologiczny uzdatniania konwencjonalnego, tworząc układy hybrydowe zdolne do wytworzenia wody do celów komunalnych odpowiadającej najwyższym standardom. W celu wyboru optymalnej konfiguracji uzdatniania z wykorzystaniem procesów membranowych konieczne są analiza kosztów i dobór najkorzystniejszych parametrów procesowych.

the second second second second second second second second second

interest interest banks and provide the second second

president and a set of the set of

LITERATURA

- 1. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze. Dz.U. Nr 35 z 4 maja 1990 r., Zał.1 Warunki organoleptyczne i fizykochemiczne, Zał. 2 Wymagania bakteriologiczne.
- 2. Świderska-Bróż M.: Wybrane problemy w oczyszczaniu wody do picia i na potrzeby gospodarcze, Ochrona Środowiska, Vol. 74, (4), (1999), ss.7-12.
- 3. Zakrzewski S.F.: *Podstawy toksykologii środowiska* (tłumaczyli z języka angielskiego Boczoń W., Koroniak H.), Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997.
- 4. Cabassud C., Anselme C., Bersillon J.L., Aptel P.: Ultrafiltration as a nonpolluting alternative to traditional clarification in water treatment, Filtration & Separation, Vol. 28, (5/6), (1991), pp.194-198.
- 5. AWWA Desalting and Reuse Committee, Committee report: Membrane desalting technologies, Journal AWWA, Vol. 81, (11), (1989), pp.30-37.
- 6. Sozański M.M.: Technologia usuwania i unieszkodliwiania osadów z uzdatniania wody, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1999.
- Aptel P., Bersillon J.L.: Ultrafiltration applied to drinking water treatment, w: Membranes in Bioprocessing - Theory and Applications (Howell J.A., Sanchez V., Field R.W., Eds.), Blackie Academic&Professional, London 1993, pp.179-193.
- 8. Boudin I., Anselme C., Mazounie P.: Optimum use of ultrafiltration in surface water treatment, the case of complex treatment line, w: Recents Progress an Genie des Procedes, "Membrane Processes, Water Treatment Pervaporation", (Aimar P., Aptel P., Eds.), Lavoisier Press, Paris, Vol. 6, (21), (1992), pp.133-139.
- 9. Simpson K.L., Hayes K.P.: Drinking water disinfection by-products. An Australian perspective, Water Research, No. 5, (1998), p.1523.
- 10. Moulin C., Bourbigot M.M., Tazi-Pain A., Bourdon F.: Design and performance of membrane filtration installations: Capacity and product quality for drinking water applications, Environmental Technology, Vol. 12, (1991), pp.841-858.
- Tanghe N., Kopp V., Dard K., Faivre M.: Application of nanofiltration to obtain drinking water, w: Recents Progress an Genie des Procedes, "Membrane Processes, Water Treatment - Pervaporation", (Aimar P., Aptel P., Eds.), Lavoisier Press, Paris, Vol. 6, (21), (1992), pp.67-72.
- 12. Wiesner M.R., et. al.: Committee report: Membrane processes in potable water treatment, Journal AWWA, Vol. 84, (1), (1992), pp.59-67.
- 13. Bień J., Stępniak L., Wolny L.: Ultradźwięki w dezynfekcji wody i preparowaniu osadów ściekowych przed ich odwadnianiem, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1995.
- 14. Maćkowska E., Gogolin R., Gaca J.: *Występowanie THM w wodzie do picia w Bydgoszczy*, w: Materiały konferencyjne "Chemia w ochronie środowiska", Lublin, styczeń 1993, ss.162-169.
- 15. Dojlido J.R.: Chemia wód powierzchniowych, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
- 16. Selecki A., Gawroński R.: Podstawy projektowania wybranych procesów rozdzielania mieszanin, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1992.
- 17. Parys S.: Dezynfekcja wody przy użyciu lamp UV alternatywą dla chlorowania, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, Nr 7, (1993), ss.332-335.
- Jacangelo J.G., Laine J.M., Carns K.E., Cummings E.W., Mallevialle J.: Low-pressure membrane filtration for removing Giardia and microbial indicators, Journal AWWA, Vol. 83, (9), (1991), pp.97-106.

- 19. Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K.: Techniki membranowe w ochronie środowiska, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
- 20. Bodzek M.: Wykorzystanie technik membranowych w uzdatnianiu wody do celów komunalnych, Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna "Zaopatrzenie w wodę miast i wsi", Poznań 1996, tom I, ss.451-482.
- 21. Konieczny K., Bodzek M.: Groundwater treatment by means of ultrafiltration with polymeric membranes, part. II: Ultrafiltration of well water, Vom Wasser, Vol. 90, (1998), pp.81-92.
- 22. Bodzek M., Konieczny K.: Metody membranowe w uzdatnianiu wód naturalnych, IV Konferencja Naukowo Techniczna, "Ujmowanie i Uzdatnianie Wód", Zielona Góra, maj 1997, ss.83-97.
- 23. Konieczny K., Bodzek M., Mrozowska J.: Ultrafiltracja nowa metoda dezynfekcji wody. Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna "Zaopatrzenie w wodę miast i wsi", Poznań 1996, tom III, ss.291-301.
- 24. Narębska A.: Membrany i membranowe techniki rozdziału, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 1997.
- 25. Wiesner M.R., Aptel P.: Mass transport and permeate flux and fouling in pressuredriven processes, w: Water Treatment Membrane Processes, (Mallavialle J., Odendaal P.E., Wiesner M.R., Eds.) McGraw-Hill, New York-San Francisco-Washington, D.C. 1996.
- 26. Szaniawska D.: Studia nad własnościami transportowymi membran formowanych dynamicznie z uwodnionego tlenku cyrkonu(IV) i poli(kwasu akrylowego), Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej, Nr 526, Szczecin 1996.
- 27. Mulder M.: Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London 1991.
- Mulder M.: Polarization phenomena and membrane fouling, w: "Membrane Separation Technology" (Noble R.D., Stern S.A., Eds.), Elsevier Science, Amsterdam 1995, pp.45-84.
- 29. Membrany i techniki membranowe nazewnictwo polskie, cz. I.: Ciśnieniowe techniki separacyjne, Polimery, Vol. 36, (1991), ss.158-162.
- 30. Belford G., Altena F.W.: Toward an inductive understanding of membrane fouling, Desalination, Vol. 47, (1983), pp.105-127.
- 31. Fane A.G., Fell C.J.D.: A review of fouling and fouling control in ultrafiltration, Desalination, Vol. 62, (1987), pp.117-136.
- 32. Matthiasson E., Sivik B.: Concentration, polarization and fouling, Desalination, Vol. 35, (1980), pp.59-103.
- 33. Kołtuniewicz A.: Wydajność ciśnieniowych procesów membranowych w świetle teorii odnawiania powierzchni, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1996.
- 34. Winnicki T., Ohya H.: Postęp wiedzy i technologii membranowej w Japonii z perspektywy zastosowań, II Ogólnopolska Konferencja Naukowa, "Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska", Ustroń-Jaszowiec 1997, tom I, ss.69-77.
- 35. Potts D.E., Allert R.C., Wang S.S.: A critical review of fouling of reverse osmosis membranes, Desalination, Vol. 36, (1981), pp.235-264.
- 36. Winfield B.A.: Study of the factors affecting the rate of fouling of reverse osmosis membranes treating secondary sewage effluents., Water Research., Vol. 13, (7), (1979), pp. 565-569.
- 37. Schippers J.C., Verdouw J.: The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water, Desalination, Vol. 32, (1980), pp.137-148.

- 38. Bodzek M., Konieczny K.: Metody określania zdolności wód i ścieków do powlekania membran substancjami koloidalnymi, Gospodarka Wodna, Vol. 40, (1990), ss.37-40.
- 39. Rice D.B.: Consider membrane treatment for roughing demineralization, Power, Vol. 135, (8), (1991), pp.49-53.
- 40. Schippers J.C., Folmer H.C.: The effect of pretreatment of river Rhineter on fouling of spiral wound reverse osmosis membranes, w: Proc. 7th International Symposium on "Fresh Water from the Sea", No. 2, (1980), pp.297-306.
- 41. Brunelle M.T.: Colloidal fouling of reverse osmosis membranes, Desalination, Vol. 36, (1980), pp.127-135.
- 42. Gourgues C., Aimar P., Sanchez V.: Ultrafiltration of bentonite suspension with hollow fibre membranes, Journal of Membrane Sci., Vol. 74, (1992), pp.51-69.
- 43. Bacchin P., Aimar P., Sanchez V.: Influence of surface interaction on transfer during colloidal ultrafiltration, Journal of Membrane Sci., Vol. 115, (1996), pp.49-63.
- 44. McDonogh R.M., Fell C.J.D. and Fane A.G.: Surface charge and permability in the ultrafiltration of non-floculation colloids, Journal of Membrane Sci., Vol. 21, (1984), pp.285-294.
- 45. McDonogh R.M., Fane A.G., Fell C.J.D.: Charge effects in the crossflow filtration of colloids and particulates. Journal of Membrane Sci., Vol. 43, (1989), pp.69-85.
- 46. Laine J.M., et al.: Effects of ultrafiltration membrane composition, Journal AWWA, Vol. 81, (11), (1989), pp.61-67.
- 47. Clark M.M., Jucker C.: Interactions between hydrophobic ultrafiltration membranes and humic substances, Proceedings of the Membrane Technology Conference, (1993), Baltimore, Md.
- 48. Lahoussine-Turcaud V. et al.: Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a surface water, Journal AWWA, Vol. 82, (12), (1990), pp.76-81.
- 49. Mallevialle J., Anselme C., Marsigny O.: Effecs of humic substances on membrane processes, w: Advances in Chemistry, American Chemical Society, (1989), Denver, Colo.
- 50. Grozes G., Anselme C., Mallevialle J.: Effecs of adsorption of organic matter on fouling of ultrafiltration membranes, Journal of Membrane Sci., Vol. 84, (1993), pp.61-77.
- 51. Waters A.G., Fane A.G.: Initial flux and rejection characteristic of partially permeable ultrafiltration membranes, J.Apll.Polymer Sci., Vol. 26, (1981), pp.3002-30014.
- 52. Fane A.G., Fell C.J.D., Wiley A., Mc Donogh R.: Concentration polarization, mass transfer and fluid dynamics in membrane systems, paper presented on Summer School on Engineering Aspects of Membrane Processes, Denmark (1986).
- 53. Grober H., Erk S., Grigull U.: Fundamentals of heat transfer, Mc Graw-Hill, New York 1961.
- 54. Harriot P., Hamilton R.M.: Solid-liquid mass transfer in turbulent pipe flow, Chem.Eng.Sci., Vol. 20, (12), (1965), pp.1073-1078.
- 55. Geskas V., Hallströem B.: Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow. I. Critical literature review and adaptation of existing Sherwood correlations to membrane operations., Journal of Membrane Sci., Vol. 30, (2), (1987), pp.153-170.
- 56. Lahoussine-Turcaud V., Wiesner M.R., Bottero J.Y.: Fouling in tangential-flow ultrafiltration: the effect of colloid size and coagulation pretreatment, Journal of Membrane Sci., Vol. 52, (1990), pp.173-190.
- 57. Wiesner M.R., Clark M.M., Mallevialle J.: Membrane filtration of coagulated suspensions, Journal of Environmental Enginnering, American Society of Civil Engineers, Vol. 115, (1), (1989), pp.20-40.

- 58. Wiesner M.R., Chellam S.: Mass transport considerations for pressure-driven membrane processes, Journal AWWA, Vol. 84, (1), (1992), pp.88-95.
- 59. Fane A.G.: Ultrafiltration of suspensions, Journal of Membrane Sci., Vol. 20, (1984), pp.249-259.
- 60. Green G., Belfort G.: Fouling of ultrafiltration membranes: Lateral migration and particle trajectory model, Desalination, Vol. 35, (1980), pp.129-147.
- 61. Altena F.W., Belfort G.: Lateral migration of spherial particles in porous flow chennels: Application to membrane filtration, Chemical Engeneering Science, Vol. 49, (20), (1984), pp.343-355.
- 62. Cox R.G., Brenner H.: The lateral migration of solid particles in poiseuille flow-1 theory, Chemical Engineering Science. Vol. 23, (1968), pp.147-173.
- 63. Cox R.G., Mason S.G.: Suspended particles in fluid flow through tubes, Annual Review of Fluid Mechanics, Vol. 3, (1971), pp.291-316.
- 64. Saffman P.G.: The lift on a small sphere in slow shear flow, Journal of Fluid Mechanics, Vol. 22, (2), (1967), pp.386-400.
- 65. Otis J.R. et al.: Measurements of single spherical particle trajectories with lateral migration in a slit with one porous wall under laminar flow conditions, Experiments in Fluids, Vol. 4, (1986), pp.1-10.
- 66. Chellam S. and Wiesner M.R.: Particle transport in clean membrane filters in laminar flow, Environmental Science and Technology, Vol. 26, (8), (1992), pp.1611-1621.
- 67. Belfort G., Davis R.H, Zydney A.L.: The behaviour of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, Journal of Membrane Sci., Vol. 96, (1994), pp.1-58.
- 68. Belfort G.: Fluid Mechanic of membrane modules, Journal of Membrane Sci., Vol. 40, (1989), pp.123-147.
- 69. Davis R.H., Leighton D.T.: Shear-induced transport of a particle layer along a porous wall, Chemical Engineering Science, Vol. 42, (2), (1987), pp.275-281.
- 70. Leighton D., Acrivos A.: The shear-induced migration of particles in concentrated suspensions, Journal of Fluid Mechanics, Vol. 181, (1987), pp.415-439.
- 71. Romero C.A., Davis R.H.: Global model of crossflow microfiltration based on hydrodynamic particle diffusion, Journal of Membrane Sci., Vol. 39, (1988), pp.157-185.
- 72. Romero C.A., Davis R.H.: Experimental verification of the sheer-induced hydrodynamic diffusion model of crossflow microfiltration, Journal of Membrane Sci., Vol. 62, (1991), pp.249-273.
- 73. Wiesner M.R., Veerapaneni S., Brejchova D.: Improvements in membrane microfiltration using coagulation pretreatment. w: (Hahn H., Klute R., Eds.) Chemical Water and Wastewater Treatment II, Springer-Verlage, 1992, Berlin.
- 74. Abdul-Kareem M.: Integrated and nonintegrated power/MSF/SWRO plants, part 1, Desalination and Water Reuse, Vol. 2, (3), (1992), pp.10-16.
- 75. Abdul-Kareem M.: Integrated and nonintegrated power/MSF/SWRO plants, part II, Desalination and Water Reuse, Vol. 2, (4), (1992), pp.42-46.
- 76. Bailey P., Skelton R.: Ultrafiltration with spiral wound modules, Filtration & Separation, Vol. 18, (3), (1981), pp.207-212.
- 77. Sepa CF Membrane cell instruction manual materialy firmy Osmonics (1995).
- 78. Materiały firmowe Tech Sep, Francja (1993).
- 79. Instrukcja stosowania i montażu filtrów PRIMA-HD, materiały firmowe EURO-SEP (1994).
- 80. Instrukcja obsługi instalacji badawczej z modułem kapilarnym firmy EURO-SEP materiały firmowe EURO-SEP (1996).

- 81. Loeb S., Sourirajan S.: High-flow semipermeable membranes for separation of water from saline solutions. Adv. Chem. Ser., Vol. 38, (1961), pp.117-132.
- Bodzek M.: Preparation, structure and properties of ultrafiltration membranes made of polyacrylonitrile and poly(vinyl chloride), w: "Synthetic polymeric membranes" (Sedlacek B., Kahovec E., Eds.), de Gruyter, Berlin 1987, pp.193-202.
- 83. Ai-lian L., Qing C.: Polyacrylonitrilic/polysulfone (PAN/PS) blend ultrafiltration (UF) membranes, Desalination, Vol. 101, (1995), pp. 51-56.
- 84. Bodzek M., Konieczny K.: Groundwater treatment by means of ultrafiltration with polymeric membranes, part I: Transport, separation and structural characteristics of the membranes, Vom Wasser, Vol. 90, (1998), pp.65-79.
- 85. Konieczny K.: Treatment of surface waters with polymeric ultrafiltration membranes, Environment Protection Engineering, No.1-2, (1998), pp.17-34.
- 86. Konieczny K.: Treatment of natural waters using capillary membranes. Polish J.Environ. Studies, Vol. 7, (4), (1998), pp.213-220.
- 87. Konieczny K.: Micro- and ultrafiltration of natural waters with ceramic membranes. Inżynieria i Ochrona Środowiska, Vol. 1, (2), (1998), ss.135-152.
- 88. PN-75/C-04615. Woda i ścieki. Badania mikrobiologiczne (1990).
- 89. Bodzek M., Konieczny K.: Comparision of various membrane types and module configurations in the treatment of natural water by means of low-pressure membrane methods, Separation and Purification Technology, Vol. 14, (1998), ss.69-78.
- 90. Konieczny K.: Disinfection of surface and ground waters with polymeric ultrafiltration membranes, Desalination, Vol. 119, (1998), pp.251-258.
- 91. Bodzek M., Konieczny K.: Comparision of ceramic and capillary membranes in the treatment of natural water by means of ultrafiltration and microfiltration, Desalination, Vol. 119, (1998), pp.191-198.
- 92. Konieczny K., Bodzek M.: Badania nad zastosowaniem niskociśnieniowych technik membranowych w uzdatnianiu wód naturalnych, III Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna "Zaopatrzenie w wodę miast i wsi", Poznań 1998, tom III, ss.43-62.
- 93. Konieczny K., Bodzek M.: Dezynfekcja wód naturalnych przy zastosowaniu kapilarnych membran z polipropylenu. II Ogólnopolska Konferencja Naukowa, "Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska", Ustroń-Jaszowiec 1997, tom II, ss.107-117.
- 94. Rautenbach R.: *Procesy membranowe* (z niemieckiego tłumaczyła Buzek L.), Wydawnictwo Naukowo - Techniczne, Warszawa 1996.
- 95. Zydney A.L., Colton C.K.: A concentration polarization model for the filtrate flux of cross-flow microfiltration of particulate suspension, Chem. Eng. Commun., Vol. 47, (1985), pp.1.
- 96. Chudacek M.W., Fane A.G.: The dynamics of polarization in unstirred and strirred ultrafiltration. Journal of Membrane Sci., Vol. 21, (1984), pp.145-160.
- 97. Suki A.B., Fane A.G., Fell C.D.J.: Flux decline in protein ultrafiltration, Journal of Membrane Sci., Vol. 21, (1984), pp.269-283.
- 98. Aimar P., Taddei C., LaFaille J.P., Sanchez V.: Mass transfer limitations during ultrafiltration of cheese whey with inorganic membranes, Journal of Membrane Sci., Vol.38, (1988), pp.203-221.
- 99. Konieczny K.: *Techniki membranowe w uzdatnianiu wody*, raport etapowy (nr 1) z realizacji projektu badawczego, Symbol rejestracyjny Uczelni BW-537RIE-4/98 (styczeń 1999).
- 100. Konieczny K.: Modelowanie procesu filtracji membranowej wód naturalnych, III Ogólnopolska Konferencja Naukowa, "Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska", Szczyrk 1999, tom III, ss.301-314.

- 101. Konieczny K., Rafa J.: Modelling of the membrane filtration process of natural waters Polish J.Environ. Studies, Vol. 9, (1), (2000), pp. 57-63.
- 102. Cheryan M.: Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, Technomic Publishing Co., Inc. Lancaster/Basel 1998.
- 103. Jones K.L., Odderstol E.S., Wetterau G.E, Clark M.M.: Using a hydraulic model to predict hollow-fiber UF performance, Journal AWWA, Vol. 85, (10), (1993), pp. 87-97.
- 104. Konieczny K.: Techniki membranowe w uzdatnianiu wody, raport etapowy (nr 2) z realizacji projektu badawczego, Symbol rejestracyjny Uczelni BW-415/RIE-4/99 (styczeń 2000).
- 105. Hermia J.: Constant presure blocking filtration laws- application to power-law nonnewtonian fluids, Trans IChemE., Vol. 60, (1982), pp.183-187.
- 106. Volk W.: Statystyka stosowana dla inżynierów (tłumaczyli z języka angielskiego Wiśniewska T., Wojtyniak B.), Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1973.
- 107. Praca zbiorowa (red. Mrozowska J.): Laboratorium z mikrobiologii ogólnej i środowiskowej, Skrypty Uczelniane nr 2144, Wydawnictwo Politechniki Śl., Gliwice 1999.

ZAŁĄCZNIK 1

Opis poszczególnych serii pomiarowych,	użytych membran, rodzajow(miejsca poboru)
badanych wód naturalny	ch oraz parametrów procesu

			Pa	arametry pro	cesu
Nr serii pomiarowej	Rodzaj membrany użytej do badań	Miejsce badań wód naturalnych	Ciśnienie, ∆P, MPa	Prędkość liniowa, u, m/s	Temperatura K
1	PAN-13		0.1	1,5	299
	polimerowa PAN-15		0,1	1,5	299
2	polimerowa PSE-13		0.1	1,5	299
3	polimerowa PSE-15		0.1	1,5	299
5	polimerowa PAN/PSF-15		0,1	1,5	299
6	ceramiczna 7 kanal. UF 15kD	emne	0,1	4.0	303
7	ceramiczna 7 kanalików UF 300kD	zpod	0,1	4,0	303
8	ceramiczna 7 kanal. mikrofiltracyjna o porowatości 0,1 µm	wody	0,1	4,0	303
9	ceramiczna 7 kanal. mikrofiltracyjna o	Żemik	0,1	4,0	303
10	ceramiczna 7 kanal. mikrofiltracyjna o	_	0,1	4,0	303
	porowatosci 0,45 µm		0.1	173	300
11	kapilama PP		0,1	1.97	300
12	kapilama PSF		0,1	1.5	279
13	Dolimerowa PAIN-15		0,2	1.5	235
14	polimerowa PAIN-13		0,2	1.5	285
15	polimerowa PSF-15	Q	0,2	1.5	283
16	polimerowa PSF-15 polimerowa PAN/PSF-15	chniow	0,2	1,5	279
18	ceramiczna 7 kanalików UF 300kD	owierz	0,2	4,0	279
19	ceramiczna 7 kanal. mikrofiltracyjna o porowatości 0,1 um	od kipom	0,2	4,0	285
20	ceramiczna 7 kanal. mikrofiltracyjna o porowatości 0,2 um	wa Góra/	0,2	4,0	283
21	ceramiczna 7 kanal. mikrofiltracyjna o	Kozło	0,2	4,0	279
22	kanilarna PP	1	0,1	1,73	280
22	kanilama PSF	1	0,1	1,97	280
23	kapilama PP	Strumień'98/	0,125	1,71	290
25	kapilarna PES	wody powierzch.	0,125	1,71	290

11 Damage Market Street and a second street and a second street and a second street and a second street and a s

cd. załącznika 1

26	kapilarna PP		0,125	1,71	293
27	kapilama PES		0,125	1,71	293
28	ceramiczna 19 kanal. mikrofiltracyjna o porowatości 0,1 µm	rzchniowe	0,1	4	293
29	ceramiczna 19 kanal. mikrofiltracyjna o porowatości 0,2 µm	dy powie	0,1	4	293
30	ceramiczna 19 kanal. mikrofiltracyjna o porowatości 0,2 μm	ow /66 i	0,15	4	293
31	ceramiczna 19 kanal. mikrofiltracyjna o porowatości 0,2 µm	Strumier	0,2	4	293
32	ceramiczna 19 kanal. mikrofiltracyjna o porowatości 0,45 µm		0,1	4	293

Wody opisane numerem serii pomiarowej od 1 do 12 są wodami podziemnymi, natomiast wszystkie pozostałe od 13 do 32 są wodami z ujęć powierzchniowych.

ULTRAFILTRACJA I MIKROFILTRACJA W UZDATNIANIU WÓD DO CELÓW KOMUNALNYCH

STRESZCZENIE

Zgodnie z przepisami woda do picia i na potrzeby gospodarcze powinna spełniać określone warunki bakteriologiczne oraz posiadać odpowiednie własności fizykochemiczne. Aby sprostać tym wymaganiom, konieczne jest prowadzenie uzdatniania wody, a w jego ramach dezynfekcji. Produkcja wody o stałej i wysokiej jakości oraz z dużą wydajnością jest jednym z zasadniczych celów uzdatniania wód do celów komunalnych. Znaczne zanieczyszczenie ujmowanych wód powoduje, że sprostanie rosnącym wymaganiom dla wody przeznaczonej do picia i na potrzeby gospodarcze jest niemożliwe w wielu zakładach eksploatujących tradycyjne układy technologiczne. Istnieje więc konieczność modernizacji istniejących układów oczyszczania wody polegające na rozbudowaniu o wysokoefektywne procesy mikrofiltracji i ultrafiltracji.

W pracy wykazano skuteczność procesu uzdatniania wód do celów komunalnych przy zastosowaniu niskociśnieniowych procesów membranowych oraz określono warunki osiągania wysokiej wydajności w mikrofiltracji i ultrafiltracji z wykorzystaniem membran płaskich, ceramicznych i kapilarnych oraz modułów o różnej konfiguracji: płytoworamowego, rurowego i kapilarnego. Ważnym czynnikiem warunkującym zastosowanie membran w instalacjach uzdatniania wody do picia jest poznanie przyczyn spadku strumienia permeatu w funkcji czasu i opisanie go stosunkowo prostymi zależnościami matematycznymi. Znanych jest wiele modeli opisujących przyczyny zmniejszania się strumienia permeatu w procesie filtracji membranowej, ale dotyczą one filtracji roztworów substancji wielkocząsteczkowych, organicznych substancji rozpuszczonych oraz stężeń wyższych, niż występują w wodach naturalnych. Istotną rolę odgrywa zjawisko "foulingu" oraz blokowania porów membrany substancjami koloidalnymi i rozpuszczonymi w wodzie.

Uzyskane wyniki badań ultrafiltracji i mikrofiltracji wód naturalnych powierzchniowych i podziemnych zaprezentowano w postaci zależności strumienia objętościowego permeatu od czasu. Na podstawie tych wyników, przedstawiono różne metody opisu matematycznego procesu filtracji. Zweryfikowano model opisujący zmiany wartości strumienia permeatu w czasie: model "relaksacyjny". Następnie model zmiany wartości strumienia, na podstawie prawa Darcy'ego, opisano jako czasowe zmiany oporów transportu masy w filtracji membranowej. Na tej podstawie określono udział oporów warstw będących następstwem różnych rodzajów "foulingu" membran. Zastosowanie modelu Hermii, opisującego filtracje w

warunkach stałego ciśnienia, pozwoliło określić najbardziej prawdopodobny mechanizm blokowania porów membrany. Wykorzystując test statystyczny Fishera, oceniono stopień dopasowania proponowanych modeli matematycznych z danymi doświadczalnymi zmiany strumienia permeatu w czasie. Wybrane modele nie były dotychczas stosowane do opisu procesów filtracji membranowej wód naturalnych. Analizowane modele: "relaksacyjny", "oporowy" i Hermii, pozwalają na ocenę natury analizowanych zjawisk, jednakże żaden z nich nie daje uniwersalnego opisu procesu dla wszystkich badanych wód i rodzajów modułów (membran). Ponadto uzyskaną zależność zmiany strumienia permeatu od czasu analizowano matematycznie w celu określenia optymalnego czasu trwania cyklu filtracji i przemywania membrany, dla którego wydajność jest maksymalna. Poszukiwanie optymalnego rozwiązania, uzyskanie maksymalnej jednostkowej ilości permeatu w czasie jednego cyklu sprowadza się do prostego zadania optymalizacji z pojedynczą funkcją celu.

Drugim zasadniczym problemem, oprócz wydajności procesu, jest efektywność, skuteczność uzdatniania wód do celów komunalnych. Zastosowano trzy istotne kryteria, a mianowicie: skład fizykochemiczny, bakteriologiczny i hydrobiologiczny wód "surowych" i po uzdatnianiu technikami membranowymi. Obiecujące wyniki całkowitego usunięcia bakterii i innych drobnoustrojów pozwalają przypuszczać, że membrany stanowią absolutną barierę również dla pasożytów i ich przetrwalników, między innymi: *Cryptosporidium* i *Giardia Lamblia*. Otrzymane wyniki potwierdzają tezę, że techniki membranowe mogą być stosowane z powodzeniem w procesie uzdatniania wód do celów komunalnych, a szczególnie polecane jest stosowanie membran ceramicznych i kapilarnych.

ULTRAFILTRATION AND MICROFILTRATION IN POTABLE WATER TREATMENT

SUMMARY

According to the regulations, drinking water as well as water for household purposes should meet definite bacteriological conditions and should have respective physicochemical properties. In order to satisfy these requirements, water should be subjected to treatment, and to disinfection being a part of it. The production of water characterized by invariably high quality and high production yield is one of the principle objectives for the potable water treatment. Considerable pollution of water subjected to treatment means that the increasing requirements involving drinking water or household water are impossible to meet by many treatment plants which apply traditional technological systems. Therefore, it is necessary to modernize the existing water treatment plants by the introduction of most efficient microfiltration and ultrafiltration processes.

The work confirms high efficiency of low-pressure membrane processes applied for the potable water treatment, and defines conditions to obtain high production yield in microfiltration and ultrafiltration processes, with the application of flat, ceramic and capillary membranes as well as modules having various configurations: plate-frame, tubular and capillary. An important factor which determines the application of membranes in drinking water treatment installations is to learn the reasons for the drop of permeate flux in the function of time, and to describe it with relatively simple mathematical relations. There are many models describing the reasons for the drop of permeate flux in the process of membrane filtration, but they involve the filtration of high-molecular substances, dissolved organic substances and concentrations higher than those occurring in natural waters. An important part is played by "fouling" and blocking of membrane pores with colloidal substances and substances dissolved in water.

The obtained results of investigation studies on ultrafiltration and microfiltration of natural surface and underground waters have been presented as the dependence of volumetric permeate flux on time. Basing on these results, different methods of mathematical description of filtration process have been presented. The model describing changes of permeate flux in time has been verified: "relaxation" model. Then, basing on the Darcy's law, the flux change model has been described as time-based changes of the resistance of mass transport in the membrane filtration process. Basing on the above, the share involving the resistance of layers

effected by various types of membrane fouling has been defined. The application of Hermi's model, which describes the filtration in constant pressure conditions, made it possible to define the most probable mechanism of membrane pores blocking. Making use of Fisher's statistics test, the agreement level of suggested mathematical models with experimental data involving the change of permeate flux in time has been determined. The selected models have not been so far used for the description of membrane filtration processes of natural waters. The analyzed models: "relaxation" model, resistance model and Hermi's model provide a perspective for the assessment of the nature of analyzed phenomena, but none of them provides a universal description of the process for all investigated waters and module (membrane) types. The obtained dependence of permeate flux change on time was furthermore subjected to mathematical analysis in order to define optimal duration time of filtration and washing cycles of membranes for which the efficiency is the highest. The search for optimal solution, the acquisition of maximum unitary volume of permeate within one cycle resolves itself into a simple optimization task with a single objective function.

Another important problem, apart from production yield of the process, is the effectiveness and efficiency of water treatment for municipal needs. The following three basic criteria have been applied: physicochemical, bacteriological and hydrobiological composition of "raw" waters, as well as their composition after the treatment with membrane techniques. Promising results, where all bacteria and microorganisms were removed, give rise to the assumptions that membranes can also be an unsurpassable barrier for parasites and their resting spores, as among others: Cryptosporidium or Giardia Lambilia. The obtained results confirm the thesis that membrane techniques can be successfully applied in the process of potable water treatment, and in particular the application of ceramic and capillary membranes is most advisable for that purpose.

the summaries he considered and a because and work and reason because he was and a second of the summaries her summaries and a because and the summaries and

BIBLIOTEKA GŁÓWNA Politechniki Śląskiej 142 2551 Druk: Drukarnia Gliwice, ul. Zwycięstwa 27, tel. 230 48 50