

Sylvia MOZIA¹, Maria TOMASZEWSKA¹

BADANIE FOULINGU W UKŁADZIE HYBRYDOWYM PWA/UF

Streszczenie. Przedstawiono badania nad procesem ultrafiltracji oraz ultrafiltracji wspomaganą adsorpcją na pylistym węglu aktywnym (PWA). Wykorzystano płaskie membrany z poli(fluorku winylidenu) (PVDF), octanu celulozy (CA) i poliakrylonitrylu (PAN), formowane techniką inwersji fazowej. Jako nadawę zastosowano wodę destylowaną oraz modelowy roztwór kwasów humusowych i fenolu. Przeprowadzono badania wpływu obecności PWA na strumień permeatu.

STUDIES ON FOULING IN PAC/UF HYBRID PROCESSES

Summary. The laboratory – scale ultrafiltration (UF) experiments were conducted to determine the effect of the presence of powdered activated carbon (PAC) on the UF process performance, especially on flux decline. Poly(vinylidene fluoride) (PVDF), cellulose acetate (CA) and polyacrylonitrile (PAN) membranes formed by the phase inversion technique were used in the UF experiments. A model solution was prepared as a mixture of humic acids (HA) and phenol.

1. Wstęp

Stale zmniejszające się zasoby wody będącej do dyspozycji człowieka oraz wzrastający poziom ich zanieczyszczenia doprowadziły do poszukiwania nowych i bardziej efektywnych metod oczyszczania ścieków i uzdatniania wody. Interesującą alternatywą dla tradycyjnych technologii uzdatniania wody okazały się techniki membranowe, spośród których szerokie zastosowanie praktyczne znalazła dotychczas ultrafiltracja (UF). W uzdatnianiu wody do picia stosuje się ją głównie w połączeniu z innymi metodami, co pozwala uzyskać wysoką wydajność i zadowalający stopień usuwania zanieczyszczeń. Jednym z rozwiązań jest połą-

¹ Politechnika Szczecińska, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70–322 Szczecin,
e-mail: mariatom@mailbox.tuniv.szczecin.pl

czenie procesu ultrafiltracji z adsorpcją na pylistym węglu aktywnym (PWA/UF). Do zalet tego typu układu należą: (I) wysoka niezawodność procesu gwarantująca uzyskanie wody o założonej jakości, niezależnie od wahań składu wody surowej; (II) ograniczenie blokowania membran – cząstki powodujące fouling (np. kwasy humusowe) adsorbują się na PWA, a nie na powierzchni membrany; PWA tworzy ponadto dynamiczną barierę na powierzchni membrany, która przyczynia się do poprawy jakości wody oczyszczonej oraz wydajności procesu; (III) automatyzacja i zwartość instalacji; (IV) ograniczenie zużycia różnego rodzaju odczynników (koagulantów, flokulantów, substancji korygujących pH itp.).

Z ciśnieniowymi technikami separacji membranowej, a szczególnie z procesami MF i UF, wiąże się zjawisko blokowania membran, tzw. fouling (odkładanie się substancji na powierzchni lub w porach membrany, ograniczające jej przepuszczalność). Szczególnie podatne na fouling są membrany z polimerów hydrofobowych (poli(fluorek winylidenu), polipropylen, polisulfon). Membrany z polimerów hydrofilowych (octan celulozy, poliakrylonitryl) w znacznie mniejszym stopniu ulegają blokowaniu, ze względu na tworzenie się na ich powierzchni warstewki hydratacyjnej [1-3].

Celem prezentowanej pracy było zbadanie wpływu obecności PWA w nadawie na strumień permeatu przez membrany z poli(fluorku winylidenu) (PVDF), octanu celulozy (CA) i poliakrylonitrylu (PAN).

2. Metodyka badań

Membrany formowano techniką inwersji faz przez żelowanie nierozpuszczalnikiem (metoda mokra). Polimer rozpuszczano w odpowiednim rozpuszczalniku. Roztwór błonotwórczy наносono za pomocą aplikatora z regulowaną szczeliną na płyty szklane. Jako kąpiel żelującą zastosowano wodę destylowaną. Po wylaniu membrany z CA i PAN pozostawiono w stanie mokrym, natomiast membrany z PVDF suszono. Skład roztworów błonotwórczych oraz warunki formowania membran przedstawiono w tabeli 1. Charakterystykę stosowanych membran przedstawiono w tabeli 2. Szczegółowy opis preparowania membran można znaleźć w literaturze [4, 5].

Tabela 1

Skład roztworów błonotwórczych oraz warunki formowania membran

Rodzaj membrany	Skład roztworu błonotwórczego [% mas.]			Szerokość szczeliny aplikatora [mm]	Czas ekspozycji przed żelowaniem [s]	Temperatura kąpeli żelującej [K]
	Polimer	Rozpuszczalnik	Modyfikator			
PVDF	8	92 (DMA)	–	0,1	15	277
PAN	16	84 (DMF)	–	0,1	5	294
CA	17	48,5 (acetone)	34,5 (formamid)	0,15	10	283

Tabela 2

Charakterystyka stosowanych membran

Parametr	Wartość		
	PVDF	CA	PAN
Porowatość, %	79,4	79,8	81,1
Grubość, μm	35	80	55
Graniczna masa mołowa, kDa (dekstrany)	70	40	110
Strumień, $\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$ (woda destylowana)	0,1 MPa	–	2,0
	0,2 MPa	1,1	2,8
	0,3 MPa	1,4	3,6
	0,5 MPa	2,0	–

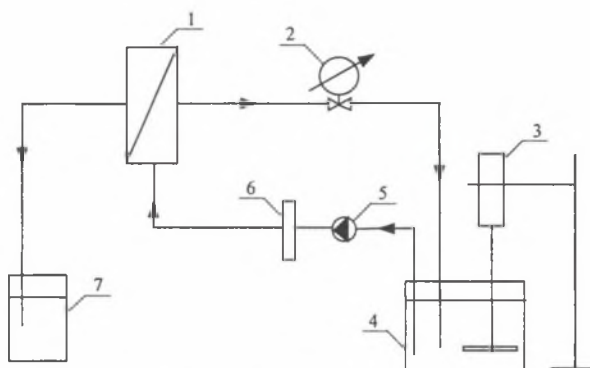
Ze względu na hydrofobowy charakter poli(fluorku winylidenu) membran z tego polimeru nie można zwilżyć przez zanurzenie w wodzie. Suche membrany zwilżano w alkoholu izopropylowym, który następnie wymieniano na wodę przez wielokrotne zanurzenie membrany w czystej wodzie. Tak przygotowane membrany wykorzystano w procesach UF i PWA/UF.

W badaniach stosowano *pyliste węgle aktywne* CWZ 11 i CWZ 30 produkowane przez firmę Gryfskand Sp. z o. o., Zakład Produkcyjny w Hajnówce. Rozkład ziaren użytych węgla przedstawia się następująco (dane producenta): CWZ 11: $>100 \mu\text{m}$ – 10%, $>88 \mu\text{m}$ – 20%, $>60 \mu\text{m}$ – 30%; CWZ 14: $>100 \mu\text{m}$ – 7%, $>88 \mu\text{m}$ – 15%, $>60 \mu\text{m}$ – 25%. Dawki PWA mieściły się w granicach 10 – 100 mg/dm^3 . PWA dodawano na początku procesu do zbiornika nadawy. Na podstawie badań wstępnych adsorpcji fenolu i kwasów humusowych na pięciu pylistych węglach aktywnych produkcji krajowej (CWZ 11, CWZ 14, CWZ 22, CWZ 30 i CWZ 35) do dalszych badań wytypowano węgiel CWZ 30 jako najskuteczniejszy w usuwaniu tych zanieczyszczeń. Doboru węgla dokonano po analizie izoterm adsorpcji. Wpływ dodatku PWA na strumień wody destylowanej w przypadku membrany z PVDF badano przy zastosowaniu węgla CWZ 11 i CWZ 30. Nie stwierdzono różnic w uzyskanych wynikach. Do badań nad UF przez membrany z CA i PAN zastosowano węgiel CWZ 30.

Jako *nadawę* stosowano wodę destylowaną oraz modelowy roztwór kwasów humusowych (ok. 10 mg/dm^3) i fenolu (ok. 1 mg/dm^3). Zastosowano kwasy humusowe produkcji Fluka, Szwajcaria. Odczyn roztworu modelowego wynosił 6,1. Nie stosowano buforów ani nie prowadzono korekty pH.

Widma w podczerwieni wykonano przy użyciu spektrofotometru Jasco FT-IR 430 (Japonia).

Schemat instalacji do prowadzenia procesu UF i PWA/UF przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat instalacji do ultrafiltracji (układ krzyżowy): (1) moduł membranowy, (2) manometr kontaktowy, (3) mieszadło, (4) zbiornik nadawy, (5) pompa tłokowa, (6) amortyzator pulsacji, (7) zbiornik permeatu

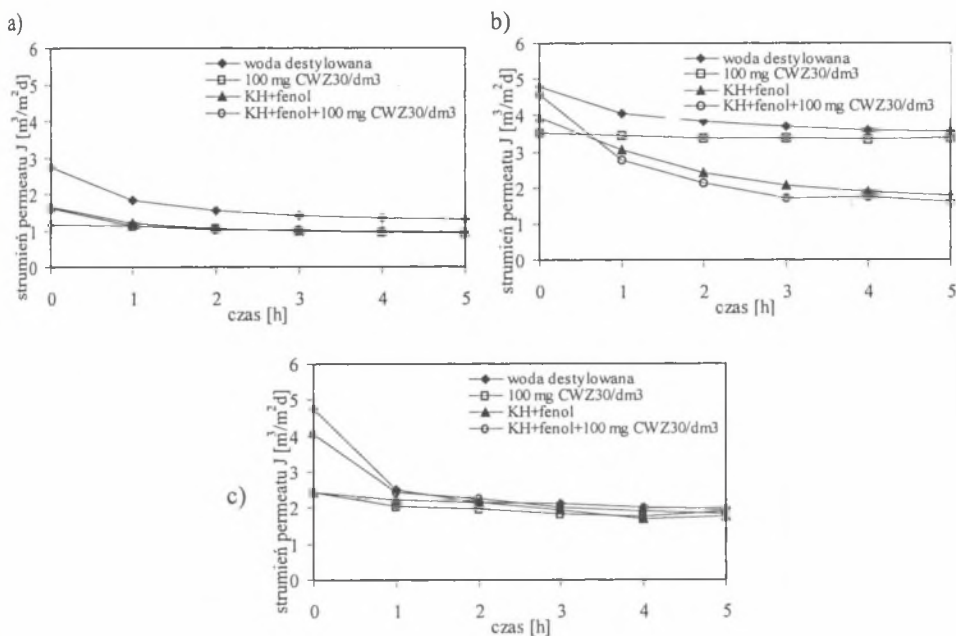
Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for cross-flow filtration: (1) membrane module, (2) pressure regulator, (3) stirrer, (4) feed tank, (5) suction pump, (6) pressure damper, (7) permeate tank

Membrany płaskie ($15,2 \text{ cm}^2$) umieszczano w module ultrafiltracyjnym (1). Nadawa ze zbiornika (4) zasysana była pompą tłokową (5). Większa część dopływającej do modułu membranowego nadawy jako retentat zwracana była do zbiornika nadawy. Na przewodzie odprowadzającym retentat umieszczony był zawór dławiący z manometrem kontaktowym (2). Permeat z modułu odpływał do zbiornika permeatu (7). Proces prowadzono przy ciśnieniu $0,3 \text{ MPa}$ przy prędkości przepływu nadawy $58 - 60 \text{ dm}^3/\text{h}$.

3. Dyskusja wyników

Na rysunkach 2a – 2c przedstawiono zmiany strumienia permeatu podczas ultrafiltracji wody destylowanej oraz modelowego roztworu kwasów humusowych i fenolu, z i bez dodatku PWA. Zastosowano membrany z PVDF, CA i PAN. Zauważyć można wyraźny wpływ dodatku PWA na strumień wody destylowanej jedynie w przypadku membrany z PVDF. Strumień permeatu obniżył się o około 30%. Zjawiska takiego nie obserwuje się natomiast w przypadku membran z CA i PAN. Obniżenie się strumienia podczas ultrafiltracji przez membranę z PVDF może być efektem oddziaływań pomiędzy hydrofobowymi cząstkami PWA a hydrofobową powierzchnią membrany (napięcie powierzchniowe PVDF: $\gamma_s=33,2 \text{ mN/m}$ [6]). Membrany z CA i PAN są hydrofilowe ($\gamma_s=45,9 \text{ mN/m}$ (CA) i $\gamma_s=50,0 \text{ mN/m}$ (PAN) [6]), zatem silniej będą oddziaływać z cząsteczkami wody niż z cząstkami węgla. Na powierzchni

membran hydrofilowych powstaje warstewka hydratacyjna, ograniczająca zjawisko blokowania.



Rys. 2. Zmiany strumienia permeatu podczas ultrafiltracji różnych roztworów; membrany:

a) PVDF; b) CA; c) PAN

Fig. 2. Changes of permeate flux in time for different solutions; membranes:

a) PVDF; b) CA; c) PAN

Zdjęcia z mikroskopu skaningowego (nie umieszczono) dowiodły, że nie zachodzi blokowanie wewnątrz porów membrany ze względu na dużo większe rozmiary cząstek PWA niż porów. PWA osadza się jedynie na powierzchni membrany, tworząc placek filtracyjny o znacznie większej porowatości niż porowatość membrany (ściślej: skórki). Wynika stąd, że placek węglowy nie powinien wpływać na spadek strumienia. Zaobserwowano, że w przypadku membran z CA i PAN dodatek PWA nie powoduje obniżenia strumienia permeatu podczas ultrafiltracji wody destylowanej. W przypadku membrany z PVDF placek węglowy nie jest jednak oddzielony od jej powierzchni warstewką hydratacyjną, czego efektem może być blokowanie (zatykanie) zewnętrznych porów membrany. Przejawia się to obniżeniem strumienia permeatu.

Na rys. 2 umieszczono również wyniki uzyskane w procesie ultrafiltracji roztworu kwasów humusowych i fenolu. Kwasy humusowe, znane jako jedne z głównych substancji powodujących fouling membran, przyczyniły się do obniżenia strumienia permeatu w przypad-

ku membran z PVDF (z poziomu 1,4 do ok. $1 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$) oraz CA (z 3.6 do ok. $2 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$). Nie zaobserwowano natomiast żadnego wpływu obecności kwasów humusowych na wydajność ultrafiltracji przez membranę z PAN, co wynika prawdopodobnie z faktu, że jest to membrana najbardziej hydrofilowa. Dodanie PWA do roztworu zawierającego kwasy humusowe i fenol nie spowodowało dalszego obniżenia strumienia permeatu, nie poprawiło też jednak wydajności procesu. Obecność węgla pozwoliła jednakże na usunięcie substancji, które nie są zatrzymywane przez membranę (fenol, małocząsteczkowe frakcje kwasów humusowych).

Przeprowadzono analizę widm w podczerwieni czystych membran oraz membran po ultrafiltracji roztworu kwasów humusowych i fenolu. Uzyskane wyniki wyjaśniają częściowo zjawisko dużo większego spadku strumienia podczas ultrafiltracji roztworu zawierającego kwasy humusowe przez membranę z CA niż przez membranę z PVDF. Mimo wyższej hydrofilowości membrany z CA strumień permeatu obniżył się w porównaniu do wody destylowanej o ok. 45%, podczas gdy w przypadku membrany z PVDF obserwuje się tylko 30% spadek wydajności procesu. Prawdopodobnie związane jest to z chemiczną budową membran. Na widmie membrany z CA zanieczyszczonej kwasami humusowymi obserwujemy zanik pasm pochodzących od grupy karboksylowej (pasma przy 1770 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} i $960\text{-}880 \text{ cm}^{-1}$). Wynika stąd, że kwasy humusowe oddziałują przede wszystkim z ujemnie naładowanymi grupami na powierzchni membran, takimi jak wspomniane grupy karboksylowe. Zatem kwasy humusowe w większym stopniu będą blokowały ujemnie naładowaną powierzchnię membrany z CA niż nie posiadającą ujemnie naładowanych grup funkcyjnych membranę z PVDF. Efektem tego zjawiska może być obserwowany w przypadku membrany z CA znaczny spadek strumienia permeatu.

4. Wnioski

1. Wpływ dodatku PWA na strumień permeatu podczas ultrafiltracji wody destylowanej uwidacznia się szczególnie w przypadku membrany z PVDF. Obniżenie strumienia wynika prawdopodobnie z oddziaływań pomiędzy hydrofobowymi cząstkami węgla a hydrofobową powierzchnią membrany.
2. Podczas ultrafiltracji roztworu zawierającego kwasy humusowe dodanie PWA nie powoduje dodatkowego obniżenia się strumienia permeatu, niezależnie od zastosowanej membrany.
3. Kwasy humusowe blokują pory membran z PVDF i CA. Strumień obniżył się o ok. 30% w przypadku membrany z PVDF i o ok. 45% w przypadku membrany z CA. Większy wpływ kwasów humusowych na obniżenie wydajności procesu prowadzonego przy użyciu membrany z CA wynika prawdopodobnie ze znacznego udziału ujemnie naładowanych grup funkcyjnych na powierzchni tej membrany.

Literatura

1. Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K., Winnicki T.: Analysis of membrane fouling in the treatment of water solutions containing humic acids and mineral salts, *Desalination*, 1999, 126, 179 - 185.
2. Fane A. G., Fell C. J. D.: A Review of Fouling and Fouling Control in Ultrafiltration, *Desalination*, 1987, 62, 117 – 136.
3. Majewska-Nowak K., Kabsch-Korbutowicz M.: Hydrophilic membranes in separation of organic macromolecules, *Environment Protection Engineering*, 1995, 1 – 4 (21), 51 – 70.
4. Tomaszewska M.: Preparation and properties of flat - sheet membranes from poly(vinylidene fluoride) for membrane distillation, *Desalination*, 1996, 104, 1 – 11.
5. Bodzek M.: Studia nad otrzymywaniem, strukturą, własnościami transportowymi i zastosowaniem membran do ultrafiltracji, *ZN Pol. Śl., s. Inżynieria Środowiska*, z. 27, Gliwice 1985.
6. Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A.: *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, Inc., fourth edition.

Abstract

In the present work three different polymeric ultrafiltration membranes were tested in order to examine their applicability for water purification. The influence of powdered activated carbon (PAC) addition on UF process, especially on flux decline was investigated.

The membranes were formed from poly(vinylidene fluoride) (PVDF), cellulose acetate (CA) and polyacrylonitrile (PAN), respectively, by the phase inversion technique, using water as the precipitation bath. The concentrations of polymers in casting solutions were: 8 wt.% for PVDF, 17 wt.% for CA and 16 wt.% for PAN (Table 1). The characteristics of the membranes are presented in Table 2. Different PAC such as CWZ 11 and CWZ 30 (Gryfskand sp. z o.o., Hajnówka, Poland) were used as the adsorbents. PAC was added to the feed tank at the beginning of the membrane filtration cycle. The process was conducted in the cross – flow system. Retentate was recycled to the feed tank. CWZ 30 was chosen for subsequent studies on the basis of adsorption isotherms of phenol and humic acids.

The experimental results obtained during ultrafiltration of distilled water show that the PAC addition strongly affects the permeate flux only in the case of the PVDF membrane (Fig. 2). The permeate flux, in comparison with the pure water flux was lower of about 30%. During the ultrafiltration through the CA and PAN membranes no significant effect on the flux was observed. The observed drop in the permeate flux during ultrafiltration through the PVDF membrane may result from the effect of attractive forces between hydrophobic PAC

particles and hydrophobic PVDF membrane surface. The CA and PAN membranes are hydrophilic, so they attract water rather than PAC particles.

The hydrophilic properties of the membranes were very important during ultrafiltration of solution containing hydrophobic humic acids. In these experiments a significant drop in the permeate flux in comparison with pure water flux was observed for the PVDF (from 1.4 to about $1 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$) and CA (from 3.6 to about $2 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{d}$) membranes. The significant drop in the permeate flux during UF through CA membrane can result from the chemical properties of this membrane (Fig. 3). In the case of the PAN membrane, no effect of humic acid solution of the flux was observed. This may result from the highest hydrophilicity of this membrane.

The PAC addition to the solution containing HA and phenol does not impair the membrane properties, however it helps in removal of substances which cannot be removed by UF alone (e.g. phenol or low molecular HA fractions).