

Nanovláknenné membrány pro čištění odpadních vod

*Ing. Jakub Hruza, Ph.D., Ing. Ganna Ungur, Ph.D., Ing. Petr Bílek, Ph.D.,
Technická Univerzita v Liberci, e-mail: jakub.hruza@tul.cz;
Ing. Jiří Bušek, BMTO GROUP a.s.*

Souhrn

Příspěvek se zabývá regenerovatelnými nanovláknennými membránami určenými pro čištění odpadních vod, aktivovaného kalu, průmyslově znečištěných vod apod. Popsán je jejich vývoj, konstrukce, parametry a základní vlastnosti. Zvláštní důraz je kladen na propojení laboratorního, poloprovozního a provozního testování při vývoji konstrukce a optimalizaci parametrů nanovláknenných membrán.

Klíčová slova: *nanofibrous antimicrobial membrane, filtration*

Úvod:

Membránová filtrace (dále jen MBR) nachází své uplatnění ve stále více oborech vědního, ale i praktického života. Setkáváme se s ní při úpravě vody, při čištění odpadních vod, ale také jako oddělovač částic v průmyslu. V současné době je největší rozvoj v kategorii čištění odpadních vod s použitím MBR technologií [Palatý, 2012]. Aplikace MBR technologií přináší následující výhody:

- Vysoká kvalita odtoku z čistírny - pokud voda projde přes čistírnu s MBR, je prakticky zbavena nerozpuštěných látek a to má za výsledek snížení BSK₅ a CHSK₅, což jsou sledované výstupní parametry z čistírny.
- Menší provozní náklady (v případě menšího objemu nádrží je možné vhnět menší množství vzduchu do čistírny a tím se snižuje největší položka chodu čistírny – spotřeba elektrické energie pro chod dmychadel).
- Menší prostorové náklady na stavbu čistírny (díky vyšší pracovní koncentraci zahuštěného kalu lze použít při stejném průtoku menší aktivní objem).

Vývoj a aplikace nanovláknenných membrán probíhá v rámci spolupráce mezi Technickou univerzitou v Liberci (TUL) a firmou BMTO Group a.s. od roku 2014. Tomu předcházela zhruba tříletý základní výzkum specifickým nanovláknenných struktur na TUL. Základní myšlenka vychází z představy většího množství pórů oproti klasickým nevláknenným membránám. To by mělo vést k lepšímu poměru mezi separační účinností a tlakovým spádem membrány. V souvislosti s vývojem membránové filtrace jsme si stanovili následující cíle:

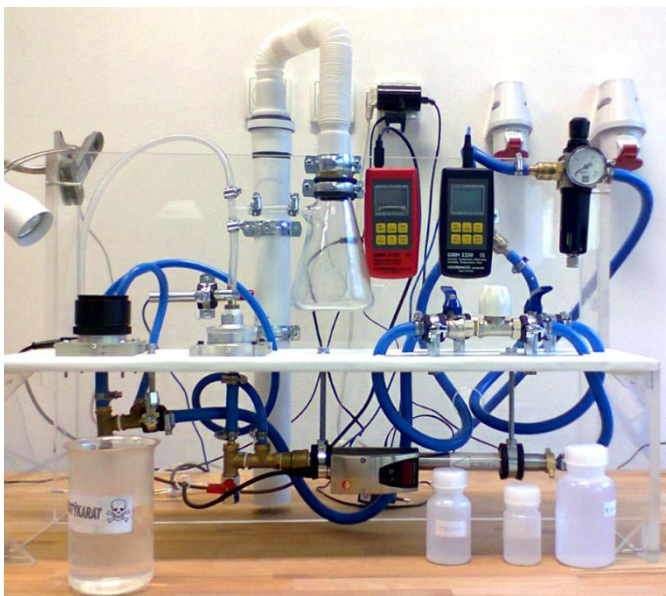
1. Separace částic a mikroorganismů o velikosti 0,1 – 10 μm, což odpovídá Mikrofiltraci (MF) dle obvyklé definice membránových procesů.
2. Průběžná regenerace membrán. Od samého počátku směřoval vývoj nanovláknenných materiálů k membránám průběžně regenerovatelným buď protiproudem, nebo pohybem bublinek plynu kombinovaným se zpětným proplachem. U prvních vzorků v roce 2011 nepřesáhla životnost membrány 10 sekund, plánovaná je v řádu roků.
3. Mechanická a chemická odolnost pro aplikace v prostředí silně kontaminovaných vod včetně aktivovaného kalu v rámci čistíren odpadních vod.
4. Rozměry odpovídající reálně používaným membránám. V našem případě 0,5 x 1 m.
5. Životnost v řádu několika let. Součástí vývoje jsou i antimikrobiální a povrchové úpravy povrchu nanovláken pro omezení prorůstání bakterií membránou.

Výzkum a vývoj membrán probíhal v pěti navzájem se prolínajících fázích.

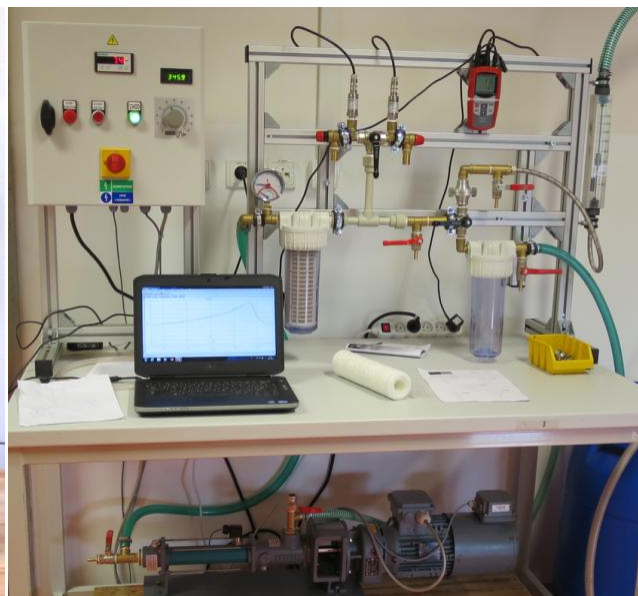
1 Vývoj metodik testování filtračních vlastností.

Při vývoji materiálů je nutné měřit základní parametry vzorků membrán (koeficient propustnosti, velikost póru, kontaktní úhel smáčení, mechanická odolnost...). Vybrané vzorky jsou podrobeny laboratornímu a poloprovoznímu simulovanému provozu, který se svými parametry blíží reálnému namáhání. Vývoj metodik hodnocení jednotlivých parametrů membrán a simulace jejich činnosti tak probíhal od počátku vývoje filtračních membrán. Jedná se o následující metody:

- **Měření velikostí pórů.** Pro tento druh měření lze využít měření průtočných pórů bublinkovou metodou na přístroji MACROPULOS 55 vyvinutém v rámci TUL. V rámci metody lze i měřit koeficient prodyšnosti, což je parametr vhodný pro odhad průtočnosti membrán (viz. obr.1).
- **Měření mechanických vlastností.** Na zařízení WPT15 (viz. obr. 2) byl navržen a realizován experiment testování odolnosti v protitlakém čištění. Tento test spočívá v upnutí kruhového vzorku po obvodu pomocí pryžového těsnění bez použití podpěrné mřížky. Vzorek je orientován tak, aby kapalina protékala v opačném směru oproti běžnému toku. Tlak kapaliny tak působí na membránu, která není podpírána ani externí mřížkou a ani vlastní podkladovou textilií. Tímto způsobem lze testovat pevnost samotné membrány a její adhezi k podkladu.



Obr. 1: Měření velikosti průtočných pórů pomocí zařízení MACROPULOS 55



Obr. 2: Měření mechanických vlastností na zařízení WPT 15

- **Stanovení úhlu smáčení membrán.** Pomocí této metody se stanovuje úhel, který svírá kapka dané kapaliny (voda, olej, ethylenglykol...) s rovinou membrány.
- **Simulace procesu čištění a regenerace filtru.** Pro ověření funkčnosti nanovlákněných membrán byly vyvinuty laboratorní a poloprovozní simulační tratě se snahou o postupné přibližování k parametrům reálného procesu filtrace.
 - o Malé laboratorní zařízení LSD 117 (liquid simulation device) bylo navrženo pro minimální objem vody 1 – 5 l. Dalším požadavkem bylo zajištění průběžné čistitelnosti membrány. Z toho důvodu je rozměr testované membránky 85 x 60 mm a rozměr průtočné plochy 65 x 30 mm. Ve filtračním modulu jsou umístěny dvě membrány se zdrojem vzduchových bublinek pro průběžnou regeneraci (viz. obr.3). Výstupem zařízení je časový průběh průtočnosti membrány a účinnost záchytu pro modelové částice, nebo bakterie.
 - o Poloprovozní zařízení LSD 215A/B (viz. obr. 4) je určeno pro simulaci větších vzorků, nebo reálných membrán. Minimální množství kapaliny je 30 l, lze i průběžně čerpat vodu z větších

nádrží. Výstupem je časový průběh průtočnosti a standardní analýza vzorků vody před a za membránou.

- Testovací reálná ČOV (viz. obr. 5) umožňuje současný provoz pěti oddělených sekcí reálných membrán, kde každá sekce má filtrační plochu cca 5 m². Výstup je stejný jako u LSD 215.

- **Stanovení separační účinnosti.** Pro stanovení separační účinnosti byla vyvinuta metodika využívající počítání částic pomocí laseru [Bílek, 2015], možné je též využít analýzu vybraných bakterií před a za filtrem.



Obr. 3: Testovací zařízení LSD 117



Obr. 4: Testovací zařízení LSD 215A

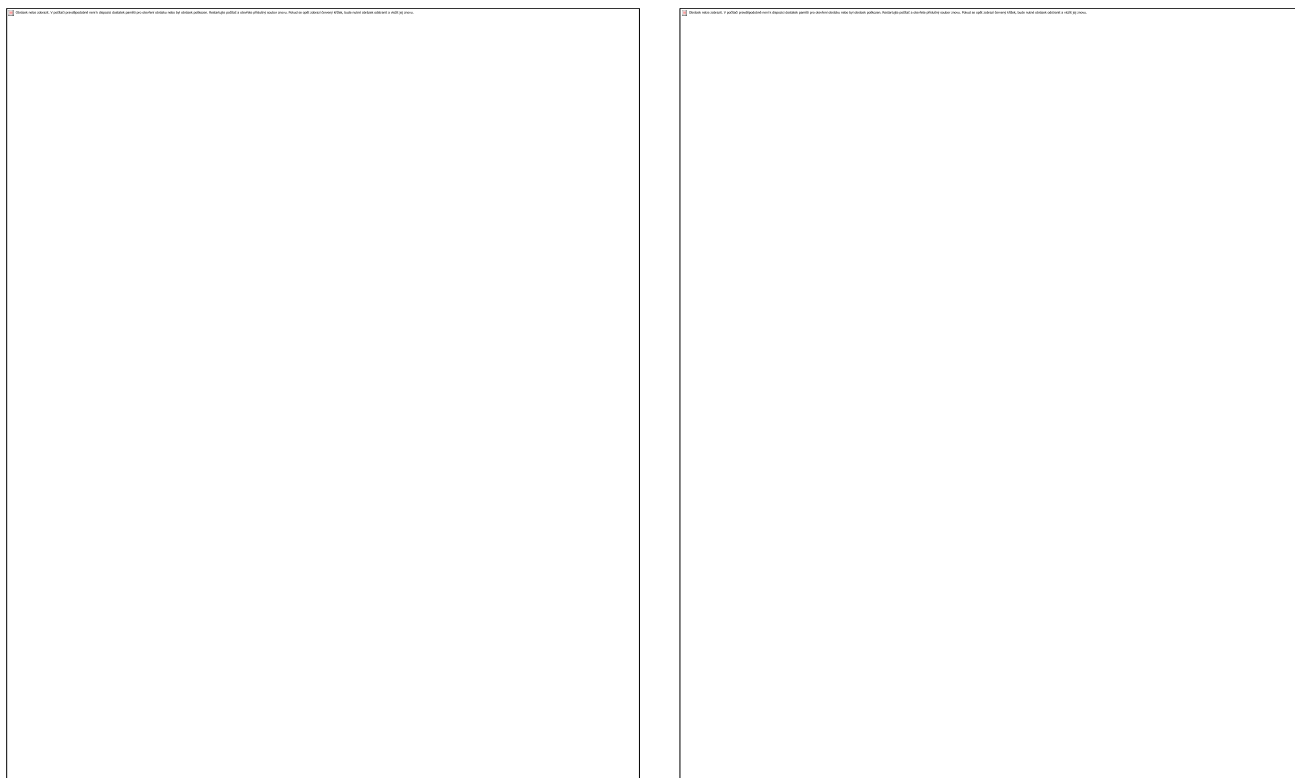


Obr. 5: Testovací reálná ČOV

2. Příprava specifické struktury membrány

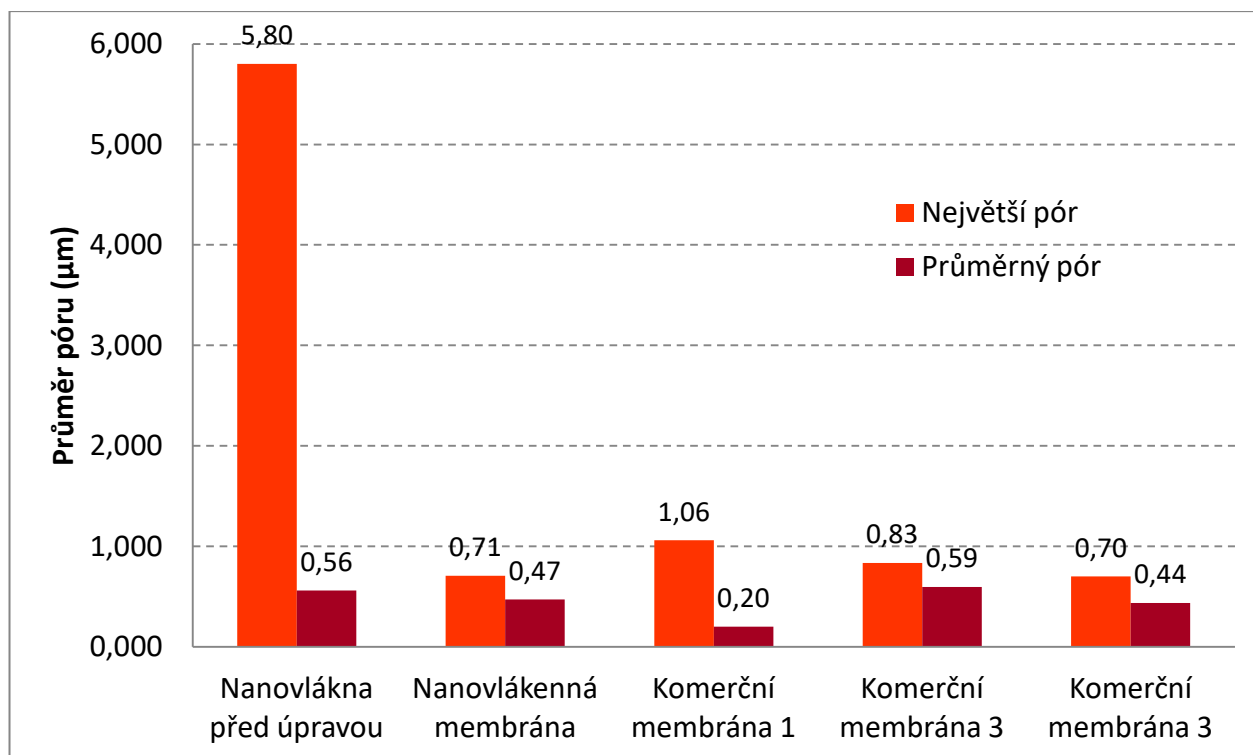
Běžná nanovláknenná vrstva je spíše vhodná pro hloubkovou filtraci, kde částice jsou zachytávány uvnitř vláknenné struktury. Pro membránovou filtraci kapalin je však klíčová velikost průtočných pórů a pro aplikaci regenerovatelných membrán i schopnost zachytu částic na povrchu filtru. Tento požadavek nelze splnit pouhým zvyšováním plošné hmotnosti vrstev, neboť dochází k zvyšování tloušťky, pročež zaplnění (včetně velikosti pórů) se příliš nemění. Vzhledem k tomu, že běžně používané vrstvy polymerních nanovláken mají jen velmi malou mechanickou odolnost a soudržnost, umísťují se obvykle mezi dvě vrstvy jiného materiálu do blízkosti středu filtru, případně do blízkosti jeho odtokové strany, aby tak byly chráněny proti přímému působení přitékajícího filtrovaného média a v něm obsažených nečistot. To však obvykle znemožňuje plně využít jejich vysoké filtrační schopnosti, a v případě, kdy filtrovaná kapalina obsahuje nežádoucí mikroorganismy, které by vrstva polymerních nanovláken odfiltrovala, umožňuje, aby tyto mikroorganismy pronikly do části vnitřní struktury filtru předřazené vrstvě polymerních nanovláken, a přežily v ní.

Z výše uvedených důvodů byla modifikována struktura nanovláknenných vrstev působením tlaku a teploty. Na obr. 6 lze vidět rozdíl mezi původní a modifikovanou strukturou nanovláknenné membrány. Způsob modifikace je uveden v užitém vzoru UV 31410 [Hrůza, 2018].

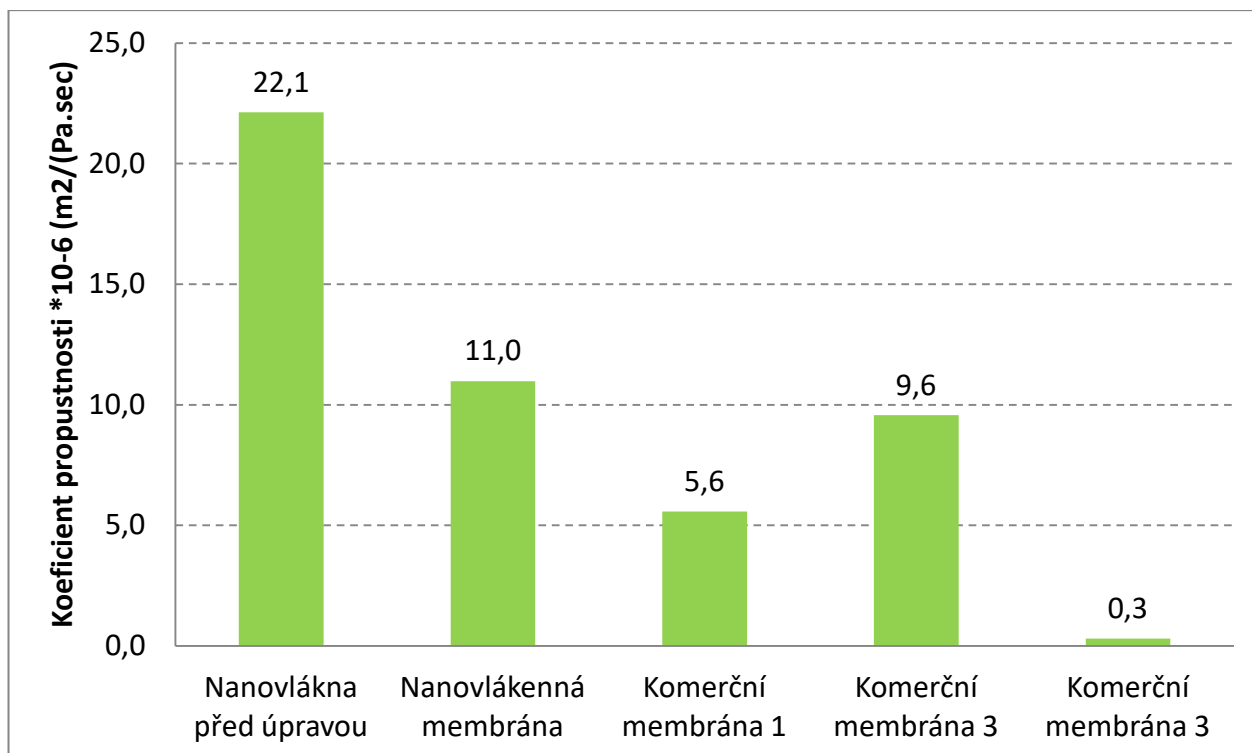


Obr. 6: PA6 nanovláknenná struktura před a po modifikaci struktury.

U připravených vzorků byla testována velikost maximálního a průměrného průtočného póru a koeficient prodyšnosti. Na obr. 7 a 8 jsou uvedeny změřené hodnoty pro nanovláknennou vrstvu, nanovláknennou membránu a pro tři komerčně používané membrány.



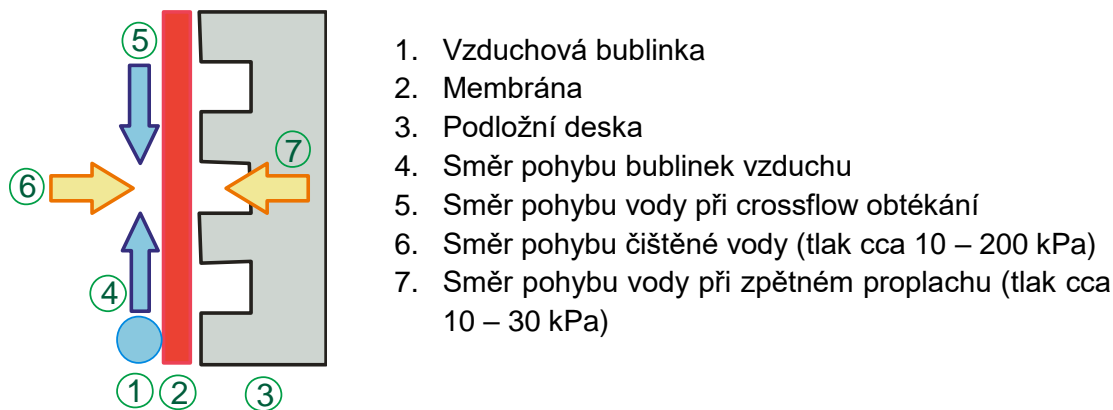
Obr. 7: Velikost průměrného a maximálního průtočného póru pro různé vrstvy.



Obr. 8: Velikost koeficientu prodyšnosti pro různé vrstvy.

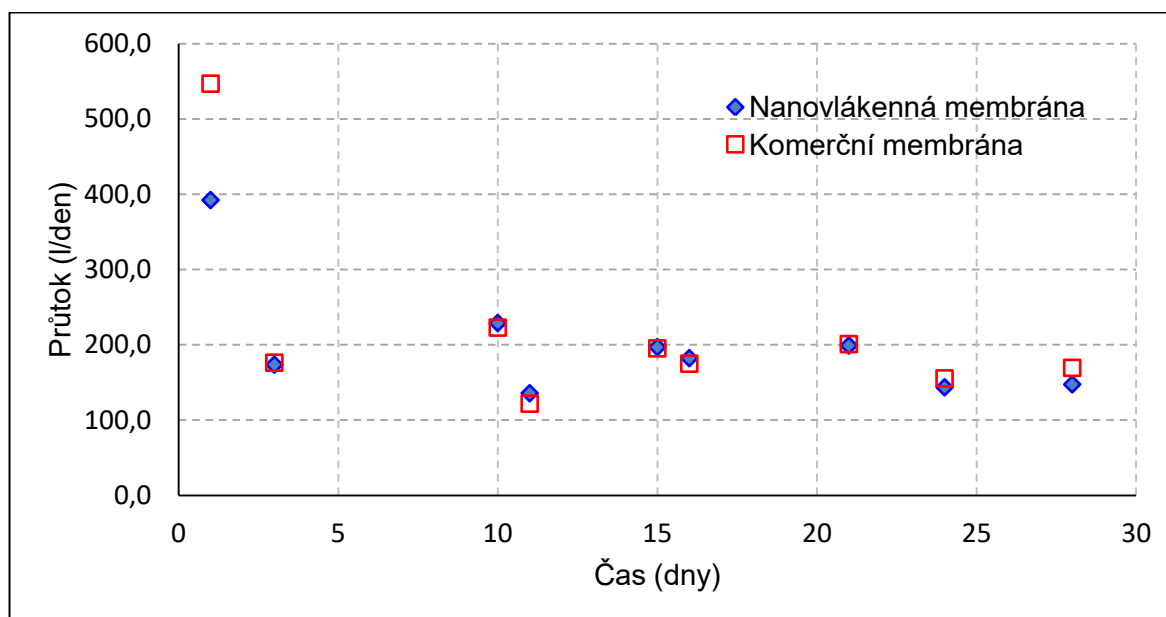
3. Příprava a testování malých vzorků membrán

Vzhledem k předpokládané aplikaci deskových membrán o rozměru např. 1 x 0,5 m bylo nutné zvýšit pevnost membrán laminací na vhodný textilní nosič, aniž by došlo k nežádoucímu poklesu průtočnosti. Výsledná membrána musí být schopná odolat dlouhodobému tlaku cca do 300 kPa a protitlaku 100 kPa. To klade na pevnost membrány i laminovaného spoje velké nároky. Z toho důvodu bylo nutné vyvinout a optimalizovat parametry laminace nanovláknenné membrána na textilní podklad. Ukázka mechanického namáhání je na obr. 9. Výsledná membrána je na okrajích navařena na plastovou desku, musí tedy být na celé ploše dostatečně mechanicky odolná vůči působení protékající kapaliny, pohybu regeneračních bublinek, nebo crossflow obtékání a v neposlední řadě proti působení protitlaku.



Obr. 9: Mechanické namáhání reálné membrány

Na obrázku 10 je patrné srovnání časové změny průtoku čištěné vody nanovláknennou a komerční membránou. Průtok byl měřen na zařízení LSD 215B s celkovou plochou každého vzorku 1 m². Lze vidět počáteční pokles průtoku daný ucpáváním větších pórů, kde částice uvíznou uvnitř membrán. Následuje stabilní průběh činnosti obou membrán.



Obr. 10: Průtok nanovláknennou a komerčně používanou membránou při čištění vody s aktivovaným kalem na zařízení LSD 215B.

4. Příprava a testování reálných membrán

Vzhledem k tomu, že žádné laboratorní zařízení není schopno dokonale simulovat chování membrán v reálném prostředí je nutno při optimalizaci parametrů membrán provádět poloprovozní a provozní testy. Při ruční výrobě není možné odstranit některé nestability a vady. Z toho důvodu probíhá od roku 2016 vývoj a optimalizace provozní výroby nanovláknenných membrán o rozměru 1 x 0,5 m. Na obr. 11 jsou vidět instalované membrány v čistírně odpadních vod.



Obr. 11: Boxy s osazenými nanovláknennými membránami aktivaci ČOV

Parametry měřené na reálné membráně jsou uvedeny v tab. 1.

Název vzorku	NFM-2	
Kód vzorku	WML 160405-WML 160616	
Popis	Ověřovací série, podklad PET spunbond	
Parametry	Průměr	Směr. odch.
Plošná hmotnost	127 g/m²	0,4 g/m ²
Materiál (nanovlákná/pojivo/podkladovka)	PA/coPA/PET	
Velikost maximálního póru	0,78 μm	0,03 μm
Velikost průměrného póru	0,48 μm	0,01 μm
Pevnost ve zpětném tlaku	110 kPa	8,6 kPa
Intenzita toku (stabilizovaná pro slabě znečištěnou vodu)	16,1 l/hod/m²	1,01 l/hod/m ²
Intenzita toku (stabilizovaná pro silně znečištěnou vodu)	8.16 l/hod/m²	0,6 l/hod/m ²
Záchyt vybraných polutantů membránovým filtrem:		
Adsorbovatelné organické halogeny (AOX)	60 %	-
Anorganické parametry	94 %	-
Nerozpuštěné látky	>99,5%	-
Koliformní bakterie	98%	-

Tab. 1: Parametry testované nanovlákněné membrány

5. Optimalizace materiálu a povrchové úpravy

Pro další vývoj zaměřený na čištění specificky kontaminovaných vod je nutné snižovat adhezi nečistot na povrchu membrány a zvyšovat její chemickou odolnost. Proto v současnosti probíhá vývoj v oblasti nových materiálů a povrchových úprav.

Nanovlákněné membrány vykazují vysokou účinnost při záchytu různých bakteriálních kmenů. Pro zachování dlouhodobé účinnosti je však nutné omezit možnost postupného prorůstání struktury membrán bakteriemi. Dlouhodobými testy antimikrobiálně neupravených nanovlákněných membrán bylo zjištěno, že zhruba po 6 měsících dochází k zvyšování počtu bakterií za filtrem a zároveň ke snižování permeability membrán. Tento nepříznivý jev je možné řešit občasným zpětným proplachem antimikrobiálně upravenou vodou. Uvedené řešení nicméně komplikuje řízení procesu čištění odpadních vod a nemůže plně zabránit procesu ucpávání průtočných pórů filtru, neboť mrtvé bakterie dále blokují strukturu membrány.

Jako vhodné řešení prodloužení životnosti filtru a zvýšení jeho schopnosti eliminace bakterií ve vodě je antimikrobiální úprava povrchu membrány. Pro první testy byly aplikovány částice CuO přímo v roztoku zvlákněvaného polymeru [Ungur, 2015], nebo nános antimikrobiálního činidla ve formě sol-gel na povrch nanovláken. Jako aktivní látka bylo použito stříbro vázané iontovou vazbou na Si-O skupiny křemičitanové sítě. Pro aplikaci bylo použito činidlo AD25 vyvinuté v laboratořích Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace TUL. Toto činidlo by mělo být aplikovatelné bez použití aktivačního tepla pouze nánosem a vysušením.

Při hodnocení úspěšnosti antimikrobiálního nánosu je nutné sledovat nejen jeho antimikrobiální účinnost, ale též stabilitu a tím i bezpečnost celého filtračního procesu. Únik antimikrobiálních látek do vody by mohl mít fatální důsledky. Z toho důvodu byl testován nepoužitý filtr a filtr, skrz který proteklo 1440 l a 20160 l vody. Tím bylo simulováno případné vyplavování částic stříbra.

Antibakteriální účinnost vzorku (před a po vodní filtraci) byla ověřena pomocí kvantitativního Cornell testu. Cornell test - ASTM E21491 standardní testovací metoda pro určení antimikrobiální aktivity imobilizovaných antimikrobiálních látek za dynamických kontaktních podmínek. Výsledek je vyjádřen jako % redukce (CFU/ml) nebo % antibakteriální účinnosti po stanovených dobách trvání testu (po 0 min a 24 hodinách). Pokud antibakteriální vlastnosti vzorku po simulaci jeho činnosti zůstanou stejné jako u membrány před filtračními testy, lze předpokládat, že nedochází k vyplavování aktivní látky. Antibakteriální účinnost byla testovaná vůči gram-negativnímu kmenu E.coli. V tab. 2 je uvedena účinnost snížení koncentrace bakteriálních kolonií ve struktuře filtru. Z hodnot vyplývá postupné snížení antimikrobiální účinnosti. Vzhledem k množství protékající vody to je nicméně slabý pokles.

Vzorek	0 min	24 hodiny
Memb. neupravená	0%	41%
Memb. neupravená po průtoku 1 440 l H ₂ O	0%	29%
Memb. + SB15, před filtračním testem	0%	99,7%
Memb. + SB15, po průtoku 1 440 l H ₂ O	0%	95%
Memb. + SB15, po průtoku 20 160 l H ₂ O	0%	85%

Tab. 2: Účinnost snížení koncentrace bakterií na povrchu membrány.

Z výše uvedených výsledků nevyplývá, zda k poklesu antimikrobiální účinnosti dochází vyplavováním stříbra, nebo (a to je pravděpodobnější) zakrytím antimikrobiálně upraveného povrchu vrstvou nečistot. Bezpečnost aplikace antimikrobiální látky byla proto sledována též přímým měřením koncentrace stříbra ve vodě před a za filtrem, skrz který protékalo 180 l vody za hodinu. K vyhodnocení byla použita ICP analýza dostupná v laboratořích TUL. Z výsledků uvedených v tab. 3 vyplývá, že ve vzorcích před i za filtrem je zanedbatelné množství stříbra (řádově jednotky až desítky ng/l). Z těchto výsledků předpokládáme, že nedochází k nebezpečnému uvolňování iontů stříbra z povrchu membrány během filtrace.

Charakteristika odběru	Koncentrace Ag ve vodě (ng/l)
Destilovaná voda (kontrola)	1
Odběr před filtrem	54
Odběr po 2 hod filtrace	85
Odběr po 4 hod filtrace	47
Odběr po 6 hod filtrace	61
Odběr po 7 hod filtrace	24
Odběr před filtrem	90
Odběr po 11 hod filtrace	107
Odběr po 16 hod filtrace	18
Odběr před filtrem	23
Odběr po 32 hod filtrace	19
Odběr před filtrem	23
Odběr po 40 hod filtrace	17
Odběr před filtrem	15
Odběr po 48 hod filtrace	8,1
Odběr před filtrem	9,5
Odběr po 56 hod filtrace	4,4

Tab. 3: Výsledky ICP analýzy odběrů vodních vzorků během filtračního testu.

Závěr

Vývoj nanovlákných membrán byl od počátku směřován k reálné aplikaci. Aplikační výzkum a vývoj se liší od výzkumu základního zejména v nutnosti minimalizace proměnných. Výsledkem vývoje filtračních aplikací nemohou být desítky až stovky vzorků, ale jedna, nebo několik variant prototypu splňujícího reálné požadavky. Tomuto požadavku odpovídá nutnost zajištění vhodných měřicích přístrojů a simulačních filtračních tratí, kde je snaha o co největší propojení s reálnými podmínkami procesu membránové filtrace. Výsledkem vývoje je mimo jiné ucelený systém laboratorních a poloprovozních filtračních tratí LSD (Liquid Simulaton Device) a testovací ČOV.

Po počátečním základním výzkumu nanovlákných materiálů a vývoji samotné filtrační membrány bylo nutné navrhnout a optimalizovat celou konstrukci membránového filtru, optimalizovat parametry a navrhnout a otestovat vhodnou antimikrobiální úpravu. Proběhla série laboratorních i poloprovozních testů a materiál byl ověřen ročním testem v reálném prostředí čistírny odpadních vod. Poloprovozní a provozní testy jsou realizovány na membránách s reálnou velikostí. Nanovlákná membrána vykazuje dobrý poměr mezi tlakovým spádem, průtočností a filtračními vlastnostmi. Její velkou výhodou je možnost nastavení parametrů struktury a materiálů podle konkrétních požadavků filtračního prostředí. Neočekávaným bonusem je její výrazně vyšší odolnost vůči vyschnutí. Antimikrobiální úprava se jeví podle laboratorních testů jako účinná a stabilní. V současné době probíhá provozní test takto upravených membrán, jakož i další vývoj povrchových úprav, který povede k snížení adheze nečistot na filtr a tím i prodlouží jeho životnost.

Poděkování:

Tato publikace vznikla za přispění projektu TH01030643 (Aktivní nanovlákné membrány pro čištění odpadní vody).

Citace:

- [Bílek, 2015] Bílek, P., Hruza, J.: Testing of a Nanofibrous Textile by Submicron Monisperse Particles in a Laser Sheet. Nanocon 2015, Brno
- [Hruza, 2018] Hruza, J., Ungur, G.: Filtr pro filtraci kapalin, zejména odpadní nebo povrchové vody. UV 31410. Datum zápisu: 23.1. 2018.
- [Palatý, 2012] Palatý Z. a kol.: Membránové procesy. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. 2012. ISBN 978-80-7080-808-5
- [Ungur, 2015] [Ungur, 2015] Ungur, G., Hruza, J. Influence of copper oxide on the formation of polyurethane nanofibers via elektrospinning (2015) Fibers and Polymers, 16 (3), pp. 621-628.
- [Yalcinkaya, 2017] Yalcinkaya, F., Yalcinkaya, B., Hruza, J., Hrabak, P. Effect of nanofibrous membrane structures on the treatment of wastewater microfiltration (2017) Science of Advanced Materials, 9 (5), pp. 747-757.