

Michał BODZEK

Jolanta BOHDZIEWICZ

#### ZASTOSOWANIE ODWRÓCONEJ OSMOZY DO PRZEROBU ŚCIEKÓW CHROMOWYCH

**Streszczenie.** Na podstawie literatury światowej przedstawiono problematykę oczyszczania ścieków chromowych metodą odwróconej osmozy. Przeanalizowano wpływ podstawowych parametrów tego procesu na szybkość filtracji oraz stopień zatrzymania chromu dla różnego typu modułów membranowych. Omówiono możliwości zażyczenia popłuczyn chromowych w układzie rurowym na membranach z octanu celulozy pod ciśnieniem 4,0 MPa.

W miarę coraz szybszego na całym świecie postępu technicznego, a co za tym idzie intensywnego rozwoju krajowego przemysłu elektromaszynowego, zagrożenie unieszkodliwiania wzrastającej w gwałtownym tempie ilości ścieków galwanizerskich jest problemem trudnym do rozwiązania zarówno pod względem ochrony środowiska, jak i ekonomicznym. Pomimo że stanowią one w sumie stosunkowo niewielki procent ogólnej ilości powstających w tej gałęzi przemysłu wód odpadowych, to jednak stopień ich toksyczności jest taki wysoki, że obowiązujące przepisy prawne nie zezwalają na ich bezpośrednie odprowadzanie do zbiorników wodnych i kanalizacji miejskiej.

Niektóre ścieki z galwanizerni zawierają metale szlachetne (złoto, srebro), podczas gdy inne są najbardziej toksycznymi ich składnikami, np. dwuchromiany, cyjanki itp. Obecnie metale odzyskuje się głównie tylko z kąpieli, natomiast niewiele robi się w kierunku rozwiązania newralgicznego problemu, jakim są zanieczyszczone wody popłuczne.

Przeważająca ilość tych ścieków oczyszczana jest w oparciu o metody konwencjonalne (np. wymiana jonowa, metody chemiczne - strącanie wodorotlenków i soli metali), jednak ze względu na ich duże rozcieńczenia i objętości są one nieekonomiczne. Oprócz tego konwencjonalne metody fizycznego i chemicznego oczyszczania ścieków galwanicznych w układach jednostopniowych nie prowadzą na ogół do uzyskania wody o jakości umożliwiającej jej ponowne użycie czy odprowadzenie do środowiska naturalnego. W ostatnich latach coraz częściej w literaturze technicznej pojawiają się doniesienia o badaniach prowadzonych nad oczyszczaniem popłuczyn galwanizerskich metodą odwróconej osmozy [3-5, 9, 10]. Ze względu na wiele dodatnich stron tego procesu wydaje się on być bardzo korzystny, zwłaszcza dla rozwiązania problemu tego typu ścieków.

Jeżeli po stronie oczyszczonego roztworu wytworzy się ciśnienie hydrostatyczne większe od osmotycznego, to obserwuje się zjawisko przepływu

rozpuszczalnika przez membranę z tego roztworu do fazy roztworu o mniejszym stężeniu. Proces ten preferowany jest głównie dla roztworów o charakterze jonowym wywołującym ciśnienie osmotyczne, odpowiadające różnicy ich aktywności po obu stronach membrany. Pozwala on na zatężanie rozcieńczonych roztworów w celu odzyskania wartościowych związków chemicznych, odzyskiwanie czystej wody technologicznej, która może być powtórnie użyta w obiegu zamkniętym, prowadzenie procesu w temperaturze otoczenia oraz na stosunkowo niskie zużycie energii elektrycznej bez przeprowadzenia procesów chemicznych, często wtórnie zanieczyszczających środowisko.

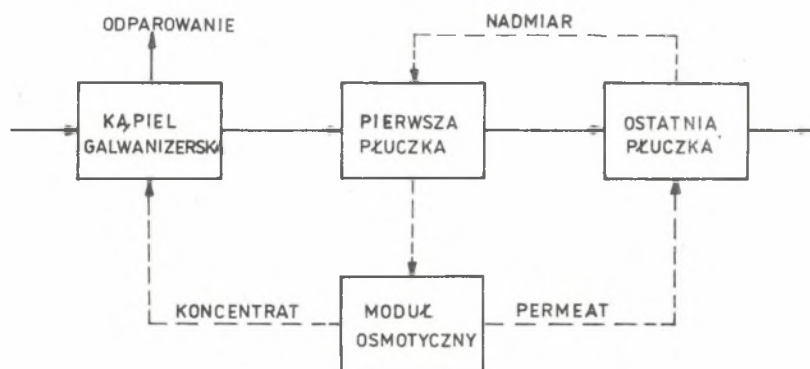
W zależności od rodzaju oczyszczanych ścieków stosuje się odpowiednie zestawy modułów membranowych. W chwili obecnej najczęściej stosowane są moduły produkcji zachodnioeuropejskiej i amerykańskiej, a mianowicie: typu płytowo-ramowego, rurowego, spiralnego oraz z włókien kapilarnych. Największą gęstością upakowania błon charakteryzuje się moduł z włóknami kapilarnymi, ponieważ wynosi ona  $30000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , podczas gdy dla układów płytowo-ramowych wynosi  $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , a w zestawach z membranami spiralnymi nie przekracza wartości  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Oprócz tego moduły spiralne i z włókien kapilarnych charakteryzują się bardzo dużą wrażliwością na zanieczyszczenia, co jest jednoznaczne z koniecznością znacznego podwyższenia ciśnienia roboczego, a to z kolei w przypadku modułów kapilarnych nie może przekroczyć wartości  $3,0 \text{ MPa}$ . Istnieje również pewne ograniczenie podyktowane rodzajem surowca błonotwórczego, z którego preparowane są membrany. W przypadku klasycznego dla procesu odwróconej osmozy octanu celulozy istnieje konieczność stosowania niewielkiego zakresu temperatur i kwasowości (w krytycznych warunkach octan celulozy ulega hydrolizie i zeszkleniu), brak możliwości pracy z roztworami o dużych stężeniach (ze stężeniem roztworu bardzo szybko rośnie ciśnienie osmotyczne) oraz niemożliwość stosowania wysokich ciśnień roboczych (kompresja porów membrany). Z tego też powodu octan celulozy próbuje się zastąpić innymi substancjami błonotwórczymi, najczęściej aromatycznymi poliamidami.

Bezpośrednie zastosowanie odwróconej osmozy w procesie oczyszczania ścieków chromowych celowe jest głównie w dwóch przypadkach, a mianowicie: kiedy dąży się do oczyszczenia wody zasilającej instalacje przez redukcję zanieczyszczeń w ściekach wpływających oraz kiedy odzyskuje się chromikalnia z powlekania galwanicznego i wodę z wód popłucznych z płukania przeciwprądowego. W przypadku popłuczyn chromowych położono nacisk na opracowanie systemu obiegu zamkniętego, w którym odzyskana czysta woda służyłaby do powtórnego płukania a koncentrat do wanny galwanizatorskiej jako uzupełnienie kąpieli podstawowej. Jak się okazało, proces odzyskiwania jest jedynym korzystnym pod względem technicznym i ekonomicznym rozwiązaniem problemu ścieków galwanizatorskich.

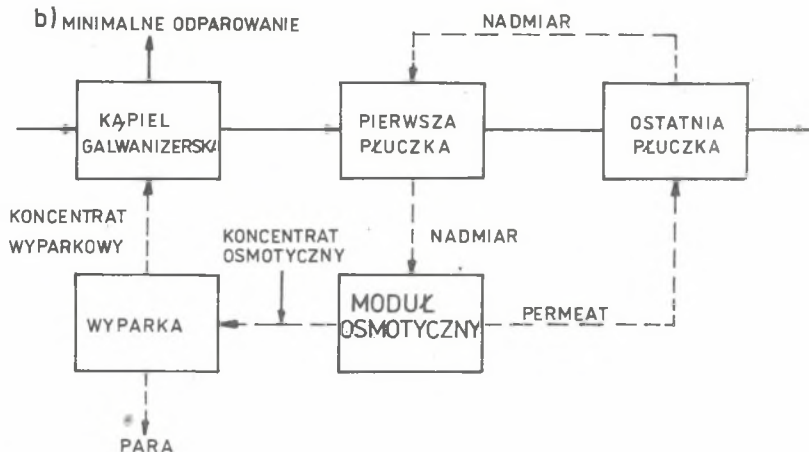
Typowy układ zamknięty oczyszczania popłuczyn chromowych metodą odwróconej osmozy przedstawia rys. 1a [1,7]. Może się jednak okazać, że przed zawróceniem koncentratu do wanny konieczne jest usunięcie z niego części

przez odparowanie, rys. 1b [7]. Obieg ten nie tylko eliminuje problem wód poplucznych ale również zezwala na zwracanie wartościowych chemikaliów galwanizerskich z równoczesnym zredukowaniem ilości dostarczanej do płukania świeżej wody.

a)



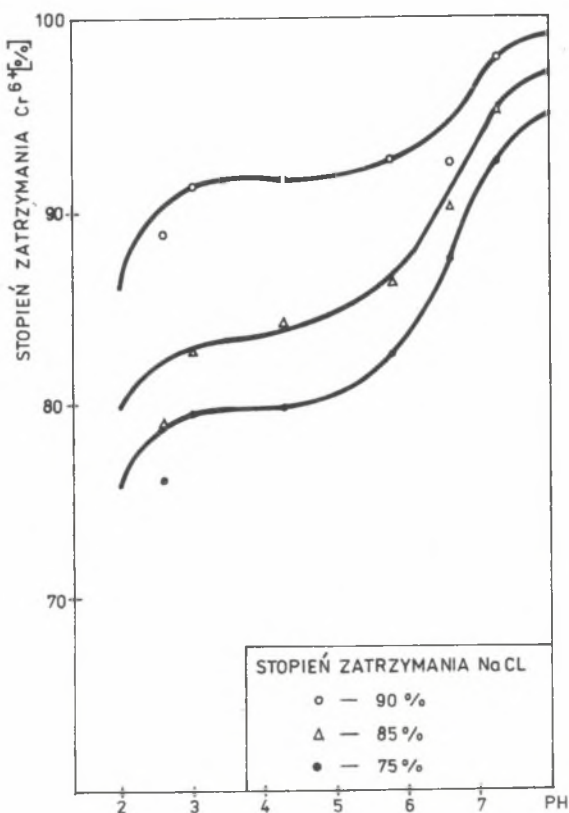
b) MINIMALNE ODPAROWANIE



Rys. 1. Odzyskiwanie chromu z poplucznych chromowych metodą odwróconej osmozy w obiegu zamkniętym

Na przestrzeni kilku ostatnich lat przebadano wpływ podstawowych parametrów procesu odwróconej osmozy na stopień rozdziału popłuczyn chromowych i szybkość ich filtracji dla różnego typu modułów [1-4,7,8].

Badania wpływu pH popłuczyn chromowych (neutralizowanych i nienutralizowanych) prowadzono w oparciu o moduły rurowe i spiralne wykonane z octanu celulozy, a także moduły z włókien kapilarnych, w których materiałem błonotwórczym były związki poliamidowe [1,4]. Stwierdzono, że w przypadku kiedy asymetryczna membrana z octanu celulozy posiadała stopień zatrzymania dla NaCl rzędu 75 - 90%, to zmiana wartości pH roztworu w granicach 3-6 zasadniczo nie wpływała na stopień eliminacji chromu. Dopiero po przekroczeniu pH = 6 wielkość ta gwałtownie rosła, sięgając 99%, rys. 2 [7].



Rys. 2. Wpływ kwasowości popłuczyn chromowych na stopień zatrzymania jonów Cr<sup>6+</sup>

Zależność stopnia zatrzymania i szybkości filtracji od pH płuczyn chromowych dla różnego typu modułów membranowych - płuczyny neutralizowane roztworem NaOH

Typ modułu membranowego	Całkowita zawartość soli w roztworze	Ciśnienie robocze	Temperatura	pH roztworu wyjściowego	Szybkość filtracji	Stopień zatrzymania soli	Stopień zatrzymania jonów Cr <sup>6+</sup>
	C <sub>s</sub> [%]	p [MPa]	T [°C]		F <sup>x)</sup>	R <sub>s</sub> [%]	R <sub>Cr<sup>6+</sup></sub> [%]
Kapilarny	0,28	2,8	20	6,1	16,5	98	99
Spiralny		4,2			0,565	95	95
Rurowy		4,55			0,420	97	98
Kapilarny	1,55	2,8	30	4,5	12,4	99	97
Spiralny		4,2			0,465	96	96
Rurowy		4,55			0,291	98	99
Kapilarny	2,70	2,8	39	4,7	9,19	99	98
Spiralny		4,2			0,364	96	96
Rurowy		4,55			0,255	98	97
Kapilarny	4,50	2,8	28	5,5	6,02	98	95
Spiralny		4,2			0,186	91	91
Rurowy		4,55			0,160	96	97
Kapilarny	14,9	2,8	29	4,4	2,52	40	52
Spiralny		4,2			0,171	77	77
Rurowy		4,55			0,0,39	89	95

x) Dla modułów typu kapilarnego F [m<sup>3</sup>/d.m<sup>2</sup> pojedynczy permeator Du Pont B9].

Dla modułów typu spiralnego i rurowego F [m<sup>3</sup>/d.m<sup>2</sup>].

Zależność stopnia zatrzymania i szybkości filtracji od pH popłuczyn chromowych dla różnego typu modułów membranowych - popłuczyny nianutralizowane

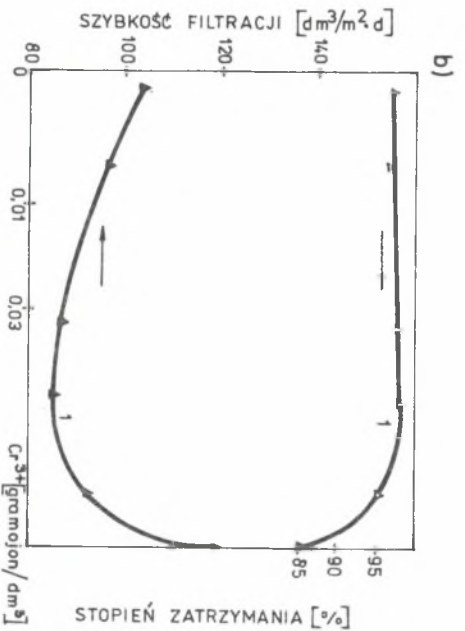
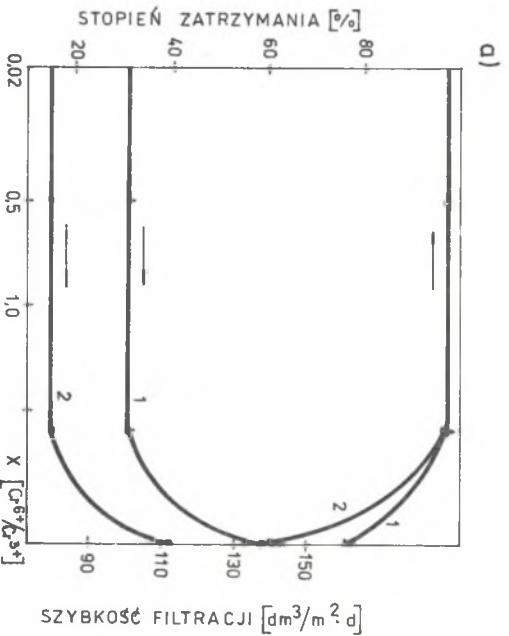
Typ modułu membranowego	Całkowita zawartość soli w roztworze	Ciśnienie robocze	Temperatura	pH roztworu wyjściowego	Szybkość filtracji	Stopień zatrzymania soli	Stopień zatrzymania jonów $Cr^{6+}$
	$C_s$ %	$p$ MPa	$T$ °C		$F^{(x)}$	$R_s$ %	$R_{Cr^{6+}}$ %
Kapilarny	0,40	2,8	29	1,9	14,2	84	97
Spiralny		4,2			0,617	97	96
Rurowy		4,55			0,403	99	98
Kapilarny	1,83	2,8	29	1,2	10,8	95	87
Spiralny		4,2			0,533	94	86
Rurowy		4,55			0,346	97	91
Kapilarny	4,11	2,8	29	1,2	6,57	90	91
Spiralny		4,2			0,428	92	92
Rurowy		4,55			0,295	95	96
Kapilarny	9,43	2,8	28	0,9	przebiekanie	przebiekanie	przebiekanie
Spiralny		4,2			przebiekanie	przebiekanie	przebiekanie
Rurowy		4,55			0,266	94	97

<sup>x)</sup> Dla modułów typu kapilarnego  $F [m^3/d \cdot m^2]$  pojedynzo permeator Du Pont B9]  
Dla modułów typu spiralnego i rurowego  $F [m^3/d \cdot m^2]$ .

Neutralizację popłuczyn chromowych prowadzono przez dodawanie NaOH do wartości pH = 4,4 oraz pH = 6,1, co w znacznym stopniu przedłużało okres "życia" membran. Wszystkie trzy typy modułów membranowych zdały egzamin w przypadku popłuczyn neutralizowanych a szybkość filtracji i stopień zatrzymania okazały się zadowalające, tablica 1 [1]. Szybkość filtracji była najniższa dla modułów z włóknami kapilarnymi przy ciśnieniu 2,8 MPa oraz dla modułów rurowych i spiralnych przy ciśnieniu 4,5 MPa. Dla modułów spiralnych i z włókien kapilarnych stosowane ciśnienia były wartościami optymalnymi, natomiast w przypadku układów rurowych wartością optymalną okazało się ciśnienie 10,5 MPa. W przypadku nieneutralizowanych wód popłuczynowych kwasu chromowego szybkości filtracji były podobne do tych wielkości, jakie uzyskiwano w badaniach nad roztworami neutralizowanymi, tablica 2 [1].

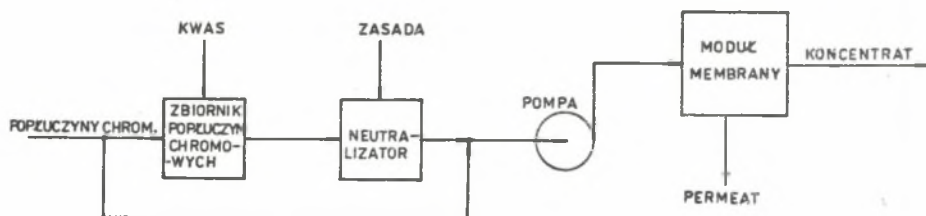
Jednak nie osiągnęto w tym przypadku maksymalnego stopnia zatrzymania chromu tak jak poprzednio, co sugerowałoby, że dwuchromiany  $Me_2Cr_2O_7$  nie występują w roztworze przy niskich wartościach pH.

Jeżeli więc chce się uniknąć wstępnego procesu zobojętniania popłuczyn chromowych z równoczesnym zachowaniem dostatecznie wysokich omawianych wyżej wartości, wskazane jest stosowanie membran z innych materiałów błonotwórczych. Rozwiązania tego problemu zaczęto szukać w zastosowaniu membran dynamicznych [2,8]. Wody popłuczynowe z galvanizerni zawierają wielowartościowe metale ciężkie, które w miarę zmiany wartości pH roztworu tworzą zdyspergowane cząsteczki koloidalnych wodorotlenków tworzących błony osmotyczne. Badania wykazały, że stopień zatrzymania kationów 3-wartościowych wynosił ok. 96%, a 2-wartościowych 92% przy stosunkowo dużej szybkości filtracji. Ponieważ popłuczyny zawierające tylko jony  $Cr^{6+}$  same nie posiadają własności błonotwórczych, próbowano początkowo dodawać  $CrCl_3$ , zobojętniając całość 0,1 n roztworem NaOH do pH = 4 w celu wytrącenia  $Cr(OH)_3$ . Okazało się, że w przypadku kiedy stosunek stężenia jonów  $Cr^{6+}$  do stężenia jonów  $Cr^{3+}$  wynosił 2,5, to selektywność membrany miała wartość stałą, po przekroczeniu której wyraźnie spadała, rys. 3a [2,8]. W celu określenia możliwości stopnia koncentracji popłuczyn chromowych przeprowadzono badania na roztworach o różnej zawartości chromu  $Cr^{3+}$ , rys. 3 [2,8]. Przy wzroście chromu  $Cr^{3+}$  do 0,1 g jonu/dm<sup>3</sup> selektywność nowo powstałej błony wzrastała, a szybkość filtracji malała, po czym wartość selektywności obniżała się, a przepuszczalność rosła. Zjawisko to tłumaczy się zmianą struktury półprzepuszczalnej warstwy poddyktowaną większym stężeniem  $Cr^{3+}$ . Membrany dynamiczne otrzymany na bazie  $Cr(OH)_3$  charakteryzują się bardzo dużą stabilnością. Schemat oczyszczenia popłuczyn tą metodą ilustruje rys. 4 [2]. Szybkość filtracji i stopień zatrzymania chromu są limitowane także w dużym stopniu temperaturą filtrowanego roztworu, a zależność ta zasadniczo różni się od wpływu temperatury na charakterystykę membrany, dla obojętnych wodnych roztworów innych związków chemicznych.



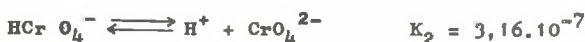
Rys. 3. Zależność stopnia zatrzymania jonów  $C_6^{6+}$  i szybkości filtracji dla membran dynamicznych od charakteru roztworu wyjściowego  
1 - suport grafityowy, 2 - suport z octanu celulozy





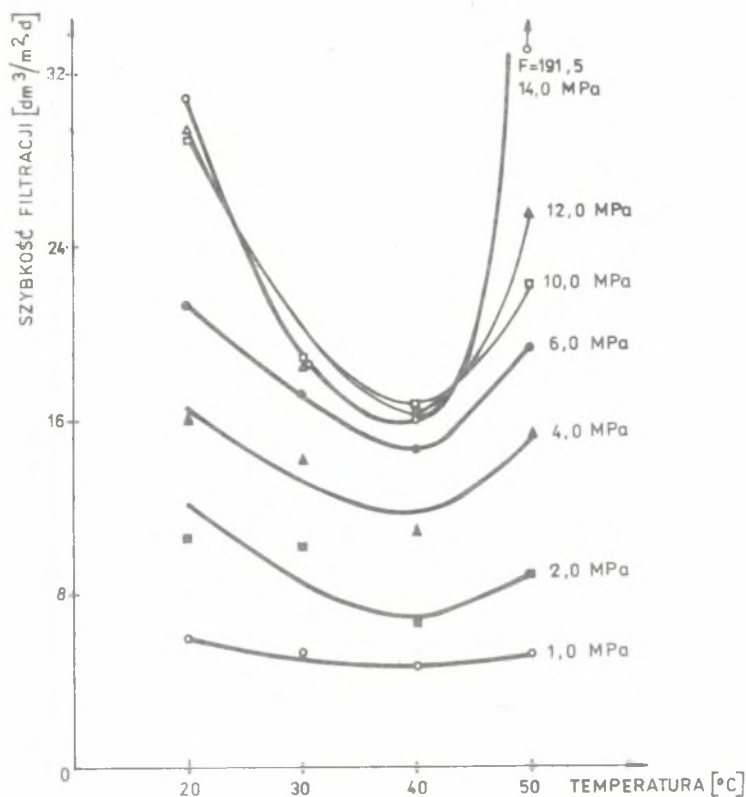
Rys. 4. Schemat oczyszczenia popłuczyn chromowych z zastosowaniem modułów dynamicznych

Różnice te tłumaczy się kwaśnym charakterem roztworu  $\text{CrO}_3$ , ponieważ nawet niewielkie obniżenie pH poniżej 7 wyraźnie wpływa na stopień hydrolizy grup acetylowych membrany [6]. Kwas chromowy będąc słabym elektrolitym dysocjuje w następujący sposób:



Ponieważ  $K_2 \ll K_1$ , w roztworze istnieje znaczna przewaga jonów  $\text{HCrO}_4^-$ . W wyniku podwyższenia temperatury roztworu rośnie wartość stałej dysocjacji  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , zwiększa się ilość wolnych jonów wodorowych będących katalizatorami reakcji hydrolizy polisacharydów i wskutek tego rośnie stała i stopień hydrolizy błon octanowych.

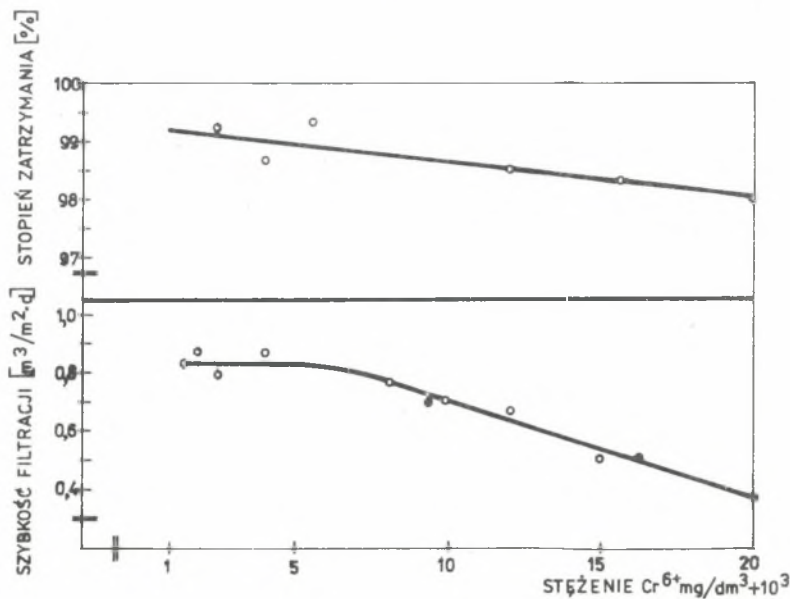
Podwyższenie temperatury wpływa również w bardzo dużym stopniu na uwodnienie jonów  $\text{HCrO}_4^-$ . Zgodnie z regułą La-Chatelliera podwyższenie temperatury powinno w roztworze inicjować przebieg takiej reakcji, która w konsekwencji pochłaniałaby jego nadmiar, tzn. reakcję dehydratacji jonów. Zgodnie z tą zasadą aniony  $\text{HCrO}_4^-$  ulegają odwadnianiu, średnice jonowych sfer dehydratacyjnych zmniejszają się, jony zwiększają swoją energię swobodną, dzięki czemu szybciej dyfundują przez membranę, rys. 5 [6]. Liczne badania wykazały, że wraz ze wzrostem stopnia hydrolizy membran z octanu celulozy i podwyższeniem temperatury roztworu dla określonego ciśnienia roboczego ( $p_{kr}$ ) i temperatury ( $T_{kr}$ ) całkowita energia wiązań wodorowych membrany może na tyle się obniżyć, że następuje całkowite odłączenie molekuł wody ze struktury błony, w wyniku czego zmienia się jej półprzepuszczalność charakter, natomiast szybkość filtracji wyraźnie rośnie, a selektywność maleje.



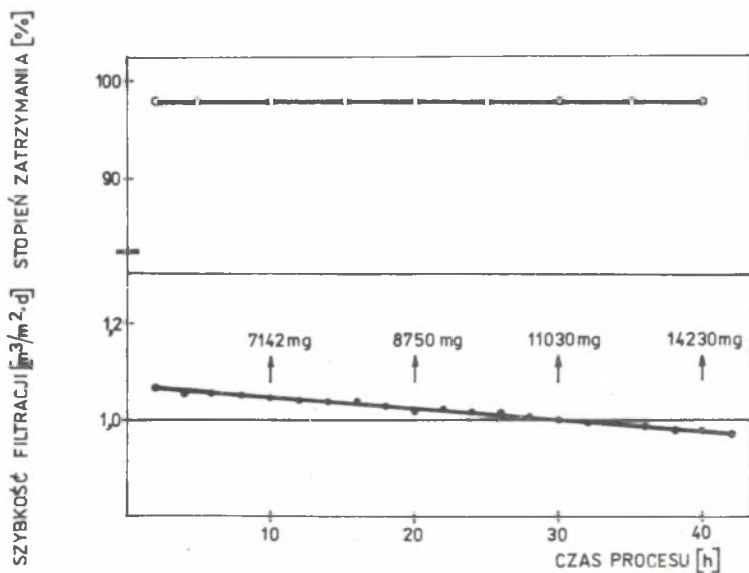
Rys. 5. Zależność szybkości filtracji popłuczyn chromowych od temperatury i ciśnienia roboczego  $C_{Cr^{6+}} = 137 \text{ mg/dm}^3$

Wiadomo również, że wzrost temperatury powoduje obniżenie lepkości roztworu i zwiększenie ciśnienia osmotycznego, co prowadzi do zmiany podstawowych wielkości charakteryzujących ten proces membranowy.

Duży wpływ na wydajność procesu odwróconej osmozy w zastosowaniu do obróbki popłuczyn chromowych mają: początkowe stężenie roztworu zasilającego i ciśnienie robocze. Wykazano, że przepuszczalność błon octanowych maleje ze wzrostem stężenia początkowego roztworu, podczas gdy ich selektywność ma wartość praktycznie stałą. Jak więc widać, stężenie permeatu zależy od stężenia roztworu zasilającego i jest to zależność prawie liniowa rys. 6 [11]. Ze wzrostem natomiast ciśnienia roboczego rośnie również szybkość filtracji i stopień zatrzymania chromu aż do pewnej wartości ciśnienia krytycznego, przy którym wskutek kompresji porów w membranie, dalszy wzrost ciśnienia nie powoduje już zmian tych wielkości [1].

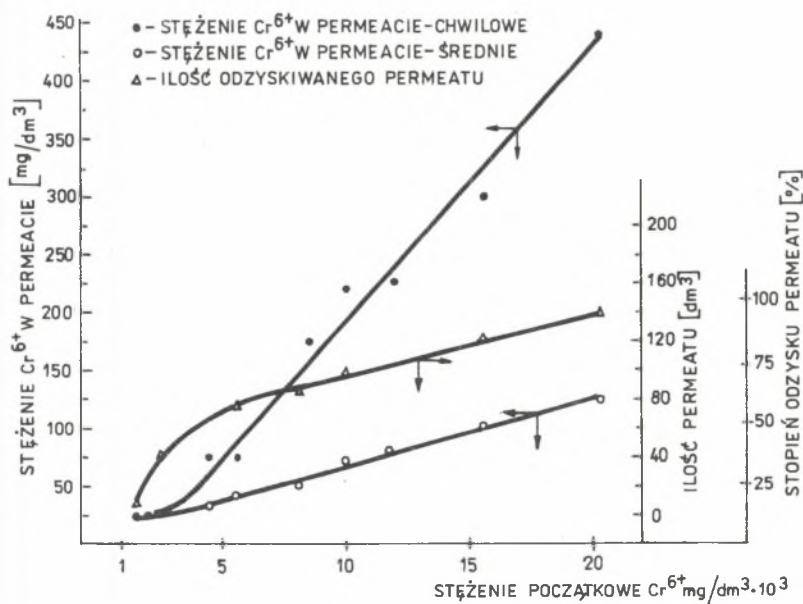


Rys. 6. Zależność stopnia zatrzymania i szybkości filtracji od stężenia jonów  $\text{Cr}^{6+}$  w roztworze zasilającym



Rys. 7. Zatężanie kwasu chromowego (początkowe stężenia chromu  $4560 \text{ mg}/\text{dm}^3$  pH 7,1)

Przeprowadzono także badania nad zatężaniem popłuczyn chromowych [7, 11]. Rysunek 7 przedstawia zmiany szybkości filtracji i stopnia zatrzymania jonów chromowych w czasie zatężania kwasu chromowego o stężeniu  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  na membranach z octanu celulozy pod ciśnieniem  $4,0 \text{ MPa}$ . Szybkość filtracji maleje ze wzrostem stężenia chromu w roztworze zatężanym, podczas gdy stopień zatrzymania kwasu chromowego nie wykazuje istotnych zmian. Zgodnie z otrzymanymi wynikami stężenie  $\text{Cr}^{6+}$  w permeacie zmienia się liniowo ze zmianą stężenia chromu w roztworze zatężanym. Na rysunku 8 przedstawiono kompleksowy wykres przedstawiający wpływ stężenia chromu w roztworze zatężanym na chwilowe i średnie stężenia  $\text{Cr}^{6+}$  w permeacie oraz na stopień odzysku permeatu (stężenie początkowe  $\text{Cr}^{6+}$   $1,1 \text{ g/dm}^3$ ). Badania wykazały, że można osiągnąć w koncentracji stężenie chromu równe  $20 \text{ g/dm}^3$  ale kosztem znacznego spadku szybkości filtracji i nawet stopnia zatrzymania [4]. Spowodowane to jest zjawiskiem polaryzacji stężeniowej, której ujemny wpływ na szybkość filtracji i stopień zatrzymania uwidacznia się praktycznie począwszy od stężenia  $6-7 \text{ g/dm}^3 \text{ Cr}^{6+}$  w roztworze zatężanym.



Rys. 8. Zależności zachodzące w procesie odwróconej osmozy pomiędzy: stężeniem chromu w permeacie w określonym momencie, stężeniem chromu w roztworze wyjściowym oraz procentowym odzyskiem objętościowym

Przedstawiony zakres badań nad zastosowaniem odwróconej osmozy do oczyszczania rozcieńczonych ścieków chromowych upoważnia do optymistycznej oceny możliwości zastosowania metody. Jej wdrożenie umożliwiłoby odzysk wysokotoksycznego chromu i jego zawrócenie do procesu technologicznego oraz otrzymanie wody do ponownego użycia.

W tym celu przeprowadzono badania mające na celu opanowanie metodyki wytwarzania membran o dużej przepuszczalności i selektywności oraz opracowano konstrukcję przepływowego modułu membranowego opartego na własnych koncepcjach. Przeprowadzenie optymalizacji podstawowych parametrów procesu zateżenia popłuczyn chromowych oraz wielostopniowego ich zateżenia może przyczynić się do postępu w zakresie realizacji problemu.

#### LITERATURA

- [1] Donnelly R.G., Goldsmith R.G.: *Plating*, 61, 432 (1974).
- [2] Dytnierskij J.I.: *Obratnyj osmos i ultrafiltracja*. Moskwa, *Chimia* (1978).
- [3] Golomb A.: *Plating*, 57, 1001 (1970).
- [4] Golomb A.: *Plating*, 59, 316 (1972).
- [5] Johnston H.K.: *Desalination*, 16, 205 (1975).
- [6] Marbanian M.M., Minajew W.A., Makarow G.W.: *Trudy Mosk.Chim.-Techn. Inst.*, 93, 98 (1977).
- [7] Masuda H., Kamizawa Ch., Mataka M., Nakane T., Ohira T.: *Bull.Chem. Soc.Jap.*, 49, 3, 679 (1976).
- [8] Mosjeszwili G.A., Dytnierskij J.I., Kozarow R.G.: *Trudy Mosk.Chim.-Techn.Inst.*, 93, 94 (1977).
- [9] Sastri V.S.: *Sep.Sci.Technol.*, 13, 6, 475 (1978).
- [10] Kremen S.S.: *Desalination*, 20, 71 (1977).
- [11] Sourirajan S.: *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes, Theory-Technology-Engineering*. National Research Council, Canada, Ottawa (1977).

#### ПРИМЕНЕНИЕ ОБРАТНОГО ОСМОСА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ХРОМОВЫХ СБРОСОВ

#### Резюме

В работе на основании мировой литературы представлена проблематика очистки хромовых сбросов методом обратного осмоса. Дан анализ влияния основных параметров этого процесса на скорость фильтрации а также степень задержки хрома для разного типа мембранных модулей. Оговорена возможность загущения хромовых вод в трубной системе с мембранами из ацетата целлюлоза под давлением 4 МПа.

## THE INVERSE OSMOSIS APPLICATION TO CHROMIUM SEWAGE PROCESSING

## S u m m a r y

Problems of chromium sewage treatment by inverse osmosis method are presented basing on the literature studies. Basic parameters effects on the filtration speed and stoppage of chromium for different types of membrane modules are analyzed. Possibilities of chromium washings concentrations in tube systems with acetyl-celulose membrane are discussed.