

Krystyna KONIECZNY¹, Mariola RAJCA¹, Michał BODZEK¹, Jacek DABIŃSKI²

USUWANIE SUBSTANCJI ORGANICZNYCH METODĄ ULTRAFILTRACJI Z WYKORZYSTANIEM POLSKICH MEMBRAN CERAMICZNYCH

Streszczenie. W pracy przedstawiono metodykę otrzymywania membran ceramicznych (wyprodukowanych w Instytucie Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach), ich własności strukturalne i transportowe w odniesieniu do wody oraz określono efektywność procesu filtracji w usuwaniu substancji organicznych występujących w środowisku wodno-ściekowym, takich jak: oleje, związki humusowe.

REMOVAL OF ORGANIC COMPOUNDS USING ULTRAFILTRATION METHOD WITH POLISH CERAMIC MEMBRANES

Summary. Paper presents the methodology of preparation of ceramic membranes (produced in Institute of Refractory Materials in Gliwice), their structural and transport properties in reference to water as well as efficiency of filtration process in the removal organic substances occurring in water and wastewater (oils, humic compounds) have been determined.

1. Wprowadzenie

Powszechnie stosowane membrany polimerowe charakteryzują się ograniczoną trwałością i niską odpornością na działanie temperatury, pary wodnej, chemikaliów, ciśnienia itp. Prowadzone są badania nad materiałami nowej generacji, które umożliwiłyby polepszenie warunków i poszerzenie zakresu eksploatacji systemów membranowych. Do takich zaliczane są tworzywa ceramiczne, charakteryzujące się długą trwałością (brak starzenia), wysoką od-

¹ Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, e-mail: konkryst@polsl.gliwice.pl

² Instytut Materiałów Ogniotrwałych, ul. Toszecka 99, 44-101 Gliwice

pornością termiczną, hydrotermiczną, chemiczną i mechaniczną. Ma to szczególne znaczenie dla regeneracji membran, sterylizacji parą, filtracji agresywnych roztworów w podwyższonych temperaturach, stosowania wysokiego ciśnienia itp.

Wysoka selektywność, skuteczność filtracji membranowej z zastosowaniem membran ceramicznych jest uwarunkowana zachowaniem ciągłości warstwy naskórkowej na całej powierzchni czynnej. Problemy narastają ze zmniejszaniem wymiarów porów w membranach do odpowiadających zakresom mezo- i mikroporów. Najczęściej podstawowym składnikiem mas na ceramiczne elementy nośne jest tlenek glinu ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

W pracy przedstawiono metodykę otrzymywania membran ceramicznych (wyprodukowanych w Instytucie Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach), ich własności strukturalne i transportowe w odniesieniu do wody oraz określono efektywność procesu filtracji w usuwaniu substancji organicznych występujących w środowisku wodno-ściekowym, takich jak: oleje, związki humusowe.

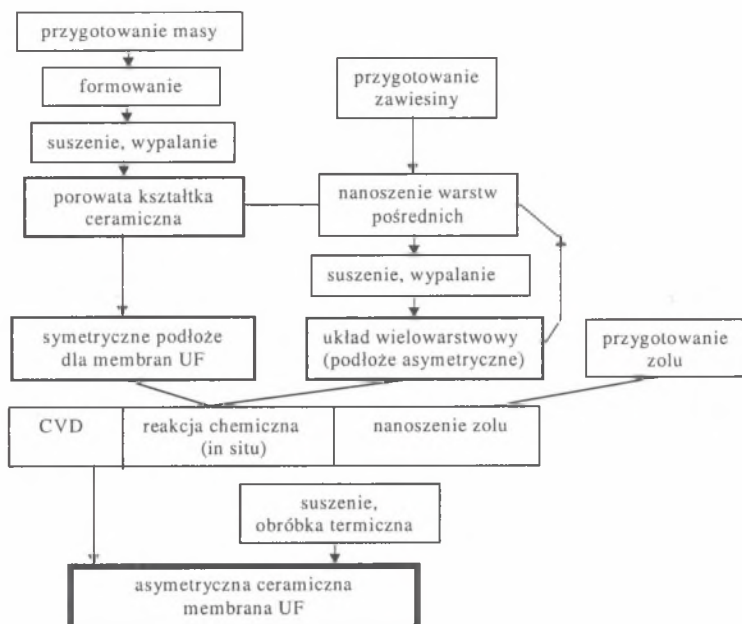
2. Część doświadczalna

2.1. Aparatura do filtracji membranowej oraz membrany

Filtry ceramiczne konstruowane są jako membrany asymetryczne, w których warstwa separacyjna stanowi cienką powłokę, osadzoną na makroporowatym podłożu ceramicznym. Podłoża są również asymetryczne, zbudowane z kształtki ceramicznej oraz warstw pośrednich. Połączenie pozbawionego wad podłoża o odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej i dużej przepuszczalności dla permeatu, z powierzchniową warstwą separacyjną, odznaczającą się dodatkowo jednodalnym i wąskim rozkładem wielkości porów oraz wysoką selektywnością, warunkuje dobrą jakość wielowarstwowego układu membranowego [1].

Wielowarstwowa asymetryczna budowa membran ceramicznych decyduje o złożoności sposobu ich otrzymywania. Obejmuje on przygotowanie odpowiedniego elementu nośnego, na który nanoszone są kolejno warstwy ceramiczne o coraz mniejszych porach. Ogólny schemat przebiegu preparatyki asymetrycznych membran ceramicznych przedstawia rys. 1 [1].

W badaniach stosowano polskie membrany asymetryczne ceramiczne formowane na nośnikach korundowych z czystego tlenku glinu. Aby element nośny spełniał określone wymagania związane z przepuszczalnością, zastosowano metodę spiekanych ziaren. Podstawowym surowcem była monofrakcja korundu o uziarnieniu od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów, z odpowiednimi dodatkami ułatwiającymi spiekanie. Jako spoiwo wykorzystano drobnoziarniste tlenki glinu (γ i α), wodorotlenek glinu z dodatkami tlenkowymi, ułatwiającymi spiekanie (MnO_2 i TiO_2) [1].



Rys.1. Schemat procesu syntezy asymetrycznych membran ceramicznych [1]

Fig.1. Scheme of synthesis of asymmetric ceramic membranes [1]

Na element nośny w dalszej kolejności wprowadzano warstwy pośrednie, które mają na celu zmniejszenie różnicy wielkości ziaren pomiędzy warstwą nośną a naskórkową, przez co uzyskuje się odpowiednio cienkie powłoki separacyjne, przy zachowaniu ich ciągłości na powierzchni podłoża. W pierwszej kolejności formowano warstwę MF-1 oraz warstwę UF-1 (tzw. pośrednią, uzyskaną w wyniku spiekania ziaren tlenku osadzonych w formie zawiesin lub zoli na nośniku), otrzymując w ten sposób membranę UF-1 (tabela 1). Warstwę UF-1 nanoszono metodą zol-żel, w której formowanie następuje w wyniku kontaktu odpowiedniego jej prekursora (Al_2O_3 i ZrO_2) w postaci zolu z porowatym podłożem. W dalszej kolejności nanoszono warstwy UF-2 i UF-3 (warstwy naskórkowe nanoszone metodą zol-żel, których podstawowym składnikiem są amfoteryczne tlenki: Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2), które charakteryzowały się coraz mniejszą wielkością porów. Warstwy te poddawano obróbce termicznej odpowiednio w coraz niższej temperaturze. Budowę i charakterystykę membran podano w tabeli 1. Badane elementy w formie rur o długości 40 cm i średnicy wewnętrznej 5 mm charakteryzowały się powierzchnią czynną membrany 63 cm^2 .

Tabela 1

Zestawienie asymetrycznych membran wykorzystanych w badaniach

Warstwa filtra- cyjna	Temp. spiekania [°C]	Materiał cera- miczny	Średnia wielkość porów [nm]
MF-1	1350	Al ₂ O ₃	400
UF-1	1150	Al ₂ O ₃	150
UF-2	1000	ZrO ₂	50
UF-3	700-900	ZrO ₂	

Badania ultrafiltracji z wykorzystaniem membran ceramicznych prowadzono w układzie składającym się ze zbiornika procesowego, zbiornika zasilającego moduł, pompy typu CN 2 firmy GRUNDFOS, chłodnicy umieszczonej w zbiorniku zasilającym, termometru, modułu membranowego, zaworów do regulacji ciśnienia, rotometru do regulacji przepływu oraz zestawu manometrów do pomiaru ciśnienia roboczego.

2.2. Metodyka badań

Praca obejmowała testowanie membran ultrafiltracyjnych UF-1, UF-2 i UF-3.

Cykl badawczy dla jednej membrany był podzielony na trzy etapy. Parametry realizacji procesu dla wszystkich etapów badań były jednakowe: ciśnienie w zakresie 0,1, 0,15 i 0,2 MPa, prędkość liniowa nad powierzchnią membrany w równa odpowiednio 6,8, 13,6 i 19 m/s, temperatura procesu w zakresie 291-294 K.

Pierwszy etap obejmował filtrację wody dejonizowanej przez nową membranę wyznaczanie maksymalnego strumienia permeatu. Następnie prowadzono ultrafiltrację modelowych emulsji olejowych w systemie wsadowo-szarzowym. Stężenie oleju w nadawie było stałe i wynosiło ok. 3% wag. (olej emulgujący Emulgol ES/12). Permeat zwracano do cyrkulującej w układzie emulsji, pobierając cyklicznie próbki do analizy. Analizy obejmowały oznaczenia: węgla ogólnego TC, węgla organicznego TOC, węgla nieorganicznego IC i azotu ogólnego TN (analyzer firmy IDC/Analytik Jena).

Po badaniach właściwych membrany były myte detergentem, a następnie testowane wodą dejonizowaną zachowując parametry pracy układu jak dla membran nowych i pracy właściwej. Określano w ten sposób zmianę własności transportowych membran po pracy z emulsjami olejowymi.

Usuwanie substancji organicznych metodą skojarzoną realizowano dla wytypowanej membrany UF-2 i dla wód symulowanych prowadząc proces jednostkowy UF oraz hybrydowy (UF+PAC), przy czym dawki węgla wynosiły 25, 100 i 200 mg PAC/dm³. Cykl badawczy wynosił 15 godzin i podzielony był na trzy części: filtracja wody dejonizowanej przez membranę nową, cykl właściwy (filtracja substancji humusowych), filtracja wody dejonizo-

wanej bezpośrednio po badaniach właściwych. Proces prowadzono przy stałych parametrach: ciśnienie 0,1 MPa i prędkość liniowa 19 m/s, temperatura 291-294 K. Po takim cyklu badawczym membrana była myta 5% NaOH w celu przywrócenia początkowych właściwości transportowych. Do badań zastosowano węgiel aktywny pylisty CWZ – 30, firmy Gryfskand z Hajnówki. Efektywność procesu jednostkowego i hybrydowego oceniano przez pomiar objętościowego strumienia permeatu w czasie. Równocześnie analizowano skład wody surowej i permeatów, w których oznaczano zawartość żelaza, manganu, chlorków, siarczanów, magnezu i wapnia. Ponadto oznaczano mętność, przewodnictwo i odczyn z wykorzystaniem odpowiednich mierników, ChZT przy użyciu testów firmy Merck, z wykorzystaniem fotometru SQ Merck oraz absorbancję (254 nm) i zawartość węgla organicznego (TOC).

3. Omówienie wyników

3.1. Testowanie membran i ultrafiltracja emulsji olejowych

Przed właściwymi pomiarami ultrafiltracji, nowe membrany kondycjonowano i testowano wodą dejonizowaną, określając zależność objętościowego strumienia wody (J_w) od ciśnienia (ΔP) i prędkości liniowej nadawy (U) nad powierzchnią membrany, w stałej temperaturze. Stwierdzono wzrost objętościowego strumienia wody ze wzrostem ciśnienia w badanym zakresie ciśnień, przy zachowaniu stałej prędkości liniowej roztworu zasilającego. W tabelach 2 i 3 przedstawiono uzyskane wielkości strumienia permeatu w zależności od ciśnienia i prędkości liniowej nad powierzchnią membrany dla wody dejonizowanej oraz dla emulsji o stężeniu oleju 3% dla membran UF1, UF2 i UF3.

Tabela 2

Charakterystyka transportowo-separacyjna membrany ceramicznej UF-2

Czas, min	Objętościowy strumień permeatu, $J_v \cdot 10^5, m^3/m^2s$								
	prędkość liniowa nadawy/ciśnienie								
	6,8 m/s			13,6 m/s			19 m/s		
	0,1 MPa	0,15 MPa	0,2 MPa	0,1 MPa	0,15 MPa	0,2 MPa	0,1 MPa	0,15 MPa	0,2 MPa
Woda dejonizowana (membrana nowa)									
30	3,60	4,70	4,70	2,73	4,11	5,20	4,05	5,33	6,42
30	3,51	4,12	4,84	2,61	4,10	5,00	4,10	5,30	6,40
Woda dejonizowana (membrana po UF emulsji olejowej)									
30	1,80	2,61	3,51	2,13	3,04	3,91	2,62	3,21	4,25

Zadawalające wydajności procesu podczas UF emulsji olejowej uzyskano dla membran ceramicznych UF-1, UF-2 (tabela 3), natomiast dla membran UF-3 objętościowy strumień permeatu był znacznie niższy (w zakresie $0,08-0,26 \cdot 10^5, \text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$).

W tabeli 4 przedstawiono współczynniki retencji w odniesieniu do zawartości węgla organicznego, nieorganicznego i ogólnego, jak również zawartości związków azotu.

Tabela 3

Zmiana objętościowego strumienia permeatu podczas ultrafiltracji modelowych ścieków emulsyjnych przez membrany UF-1, UF-2 i UF-3 ($T = 295 \text{ K}$, zawartość oleju 3%)

Prędkość liniowa nadawy, m/s	Czas, min	Objętościowy strumień permeatu, $J_v \cdot 10^5, \text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$								
		rodzaj membrany/ciśnienie								
		UF-1			UF-2			UF-3		
		0,1 MPa	0,15 MPa	0,2 MPa	0,1 MPa	0,15 MPa	0,2 MPa	0,1 MPa	0,15 MPa	0,2 MPa
6,8	30	1,10	1,08	0,81	1,32	1,20	1,21	0,26	0,10	0,10
	60	1,10	1,10	0,92	1,32	1,20	1,30	0,26	0,10	0,09
	90	1,10	1,10	-						
13,6	30	4,60	5,41	5,10	1,80	2,61	3,30	0,08	0,10	0,13
	60	4,60	5,30	4,81	1,80	2,59	3,30	0,08	0,10	0,12
19,0	30	5,30	5,80	1,51	2,10	2,83	3,70	-	-	-
	60	-	-	5,31	2,10	2,72	3,70			

Tabela 4

Oczyszczanie ścieków modelowych zawierających olej emulgujący ES-12 przy użyciu membran ceramicznych

Oznaczenie	Nadawa			Permeat			Współczynnik retencji, R, %		
	UF-1	UF-2	UF-3	UF-1	UF-2	UF-3	UF-1	UF-2	UF-3
IC, mg/dm^3	30	0	50	17,9	0	30,4	47,2	0	39,1
TC, mg/dm^3	20000	12750	14390	518	409	637	97,4	96,8	95,6
TOC, mg/dm^3	19970	12750	14340	500	409	607	97,4	96,8	95,8
TN, mg/dm^3	63	70	430	33,7	28,1	48	46,5	59,8	88,8

Wyniki analiz fizyczno-chemicznych świadczą o zadowalającej separacji zanieczyszczeń olejowych, których współczynniki retencji wyniosły 96-97% w przypadku węgla organicznego (TOC) i ogólnego oraz 65-89% dla azotu ogólnego (TN) w zależności od rodzaju membrany.

Pozytywne wyniki odnośnie do usuwania emulsji olejowej oraz wydajności procesu używano dla membran ceramicznych UF-1, UF-2, które na tej podstawie wytypowano do dalszych badań.

3.2. Ocena skuteczności filtracji przez membranę UF-2 w usuwaniu substancji organicznych z wód symulowanych

Porównanie efektywności procesu jednostkowego (UF) z hybrydowym (UF+PAC) dla wód symulowanych uzyskane z wykorzystaniem membrany ultrafiltracyjnej UF-2 przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Efektywność usuwania związków chemicznych dla procesów UF i UF+PAC
(wody symulowane)

Wskaźnik obciążenia wody	UF			UF+PAC 25 mg/dm ³			UF+PAC 100 mg/dm ³			UF+PAC 200 mg/dm ³		
	Nad	Perm.	R [%]	Nad.	Perm.	R [%]	Nad	Perm.	R [%]	Nad.	Perm.	R [%]
Mangan, mg/dm ³	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,28	0	100
Żelazo, mg/dm ³	0,34	0	100	0,25	0	100	0,54	0	100	0,30	0	100
Siarczany, mg/dm ³	28,0	18,0	35,7	26,0	20,0	23,1	26,0	15	42,3	179	162	9,49
ChZT, mg/dm ³	22	15	31,8	117	62,0	47,0	47,0	7	85,1	23	1	95,65
Absorbancja, 254nm	0,43	0,05	88,5	0,254	0,025	90,15	0,45	0,01	98,0	0,364	0,008	97,8
Przewodnictwo, mS/cm	152	127	16,4	228	170	25,4	138	121	12,8	677	654	3,39
Mętność, NTU	5,2	0,15	97,1	5,4	0,30	94,4	7,25	0,59	91,9	15,3	0,3	98,0
Magnez, mg/dm ³	18,5	13,6	26,5	19,5	12,6	35,4	16,5	14,6	11,7	82,6	80,7	2,30
Wapń, mg/dm ³	27,2	17,6	35,3	24,0	14,4	40,0	19,2	14,4	25	104	99,2	4,61
Węgiel orga. TOC, mg/dm ³	10,8	2,79	74,1	9,0	1,77	80,3	9,18	1,24	86,49	9,29	1,28	86,2

W wyniku zastosowania procesu jednostkowego i procesu hybrydowego usunięto w 100% żelazo oraz mangan. Współczynnik retencji absorbancji i mętności we wszystkich wy-

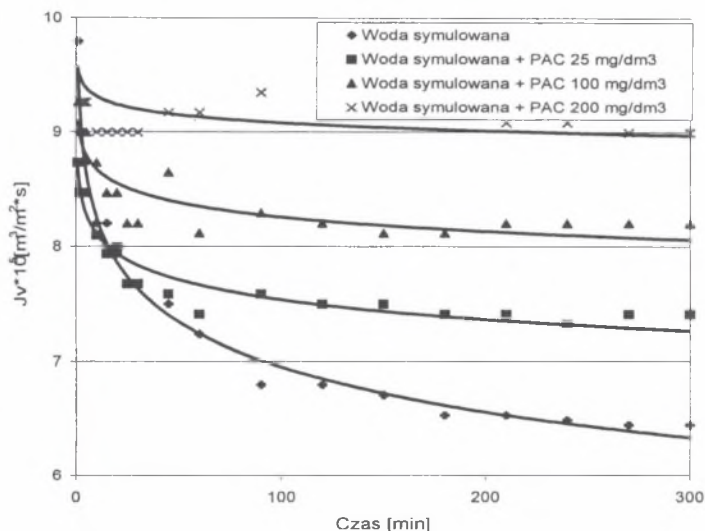
padkach wynosił ponad 90%. Siarczany, wapń i magnez zatrzymane zostały w mniejszym stopniu, o czym również świadczy niski współczynnik retencji przewodnictwa.

Absorbancja, ChZT i węgiel organiczny lepiej były usuwane w procesach hybrydowych niż w procesie jednostkowym. Im większa dawka węgla aktywnego, tym niższa była wartość tych wskaźników w permeacie, jednak nie osiągnięto całkowitego usunięcia substancji organicznej z wody.

W procesie jednostkowym współczynnik retencji węgla organicznego wynosił około 74%, w układzie hybrydowym z dawką 25 mg PAC/dm³ 80%, natomiast dla dawki 100 i 200 mg PAC/dm³ usunięcie węgla organicznego kształtowało się na tym samym poziomie i wynosiło około 86%. Podobną zależność uzyskano dla absorbancji 254 nm.

Związki organiczne oznaczane jako ChZT w procesie jednostkowym usuwane były w 31%, a w procesie hybrydowym w 95% (200 mgPAC/dm³) i 85% (100 mgPAC/dm³).

Wydajności uzyskane podczas filtracji wód symulowanych przez membranę ceramiczną UF-2 w procesie hybrydowym (UF + PAC) przedstawiono na rys.2.



Rys.2. Zmiany objętościowego strumienia permeatu w procesie jednostkowym i hybrydowym

Fig.2. Changes of volumetric permeate flux in unit and hybrid processes

Zarówno w procesie UF, jak i UF/PAC wód zanieczyszczonych substancjami organicznymi następuje spadek objętościowego strumienia permeatu w czasie. Jest on spowodowany adsorpcją substancji organicznych na lub wewnątrz porów membrany oraz polaryzacją stężeniową. Podczas 300-minutowego trwania procesu zaobserwowano stałe obniżanie się wydaj-

ności, która pod koniec procesu stabilizowała się. Uzyskano wyższe strumienie permeatu przypadku procesu hybrydowego niż jednostkowego, przy czym im wyższa dawka węgla aktywnego, tym strumień permeatu był wyższy. Świadczy to o silnej adsorpcji substancji organicznej na węglu aktywnym.

Podobne wyniki uzyskano w procesie hybrydowym uzdatniania wód naturalnych z wykorzystaniem membran polimerowych kapilarnych [2] i ceramicznych firmy Tech-Sep, Francja [3].

4. Wnioski

1. Wykorzystanie metody zol-żel pozwoliło na otrzymanie ultrafiltracyjnych asymetrycznych membran ceramicznych różniących się wielkością porów.
2. Membrany UF-1 i UF-2 usuwały substancję organiczną z emulsji olejowej w 96-97% z zadowalającą wydajnością.
3. Stwierdzono możliwość usuwania związków organicznych z wody przy zastosowaniu membrany UF-2, przy czym korzystniejszy okazał się układ hybrydowy łączący UF z adsorpcją na węglu aktywnym. Dawka węgla aktywnego wpływała znacząco zarówno na współczynnik retencji substancji organicznej, jak i na wydajność procesu.

Literatura

1. Dabiński J.: Synteza i właściwości asymetrycznych membran ceramicznych do mikro- i ultrafiltracji. Praca Doktorska, Instytut Materiałów Ogniotrwałych, Gliwice 1997.
2. Konieczny K., Klomfas G., Bodzek M.: Hybrid MF/UF-activated carbon adsorption process for the treatment of water, Proceedings of "Engineering with membranes", Granada, Hiszpania, June 2001, t.1, s. 280-286.
3. Konieczny K., Klomfas G.: Hybrid Process of potable water treatment. Proceedings "Using membranes to assist in cleaner processes", Łądek Zdrój, September 2001, s. 33-38.

Abstract

Paper presents the method of preparation of Polish asymmetric ceramic membranes based on corundum carrier (pure aluminium oxide). Onto the support, skin layer, contained amphoteric oxides: Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , were successive spread by means of sol-gel method. In this way the membranes called UF-1, UF-2 and UF-3 has been obtained (Table 1).

The obtained membranes were tested in order to define the structural and transport properties with deionised water, and the effectiveness of the filtration process was determined in removing organics occurring in water and wastewater, such as: oils and humic substances.

As the first step of investigation, the deionised water was filtered through new membrane (testing), then the ultrafiltration of simulated oil emulsion (oil "Emulgol ES/12 with concentration of 3%) was performed, using feed and bleed procedure. Tables 2 and 3 present the obtained dependence of permeate flux on pressure and cross-flow velocity. Permeates were being taken for physicochemical analysis for the content of TC, TOC, IC and TN (Table 4).

Removal of organics from water was realised using selected UF-2 membrane and simulated water containing humic substances. The process was carried out in two ways: ultrafiltration as a unit process and in the hybrid system ultrafiltration – activated carbon with PAC dose of 25, 100 and 200 mg/dm³. Effectiveness of the processes was evaluated by determination of volumetric permeate flux and by analyse of raw water and permeates (Fig. 2 and Table 5).

UF-1 and UF-2 membranes removed organics from oil emulsion in 96-97% with satisfied yield. It was stated the possibility of the removal of organics from water using UF-2 membrane. The more advantageous was hybrid process combining ultrafiltration and adsorption onto activated carbon.