

Andrzej B. KOLTUNIEWICZ<sup>1</sup>, Katarzyna BEZAK<sup>1</sup>

## ZASTOSOWANIE PROCESÓW ZINTEGROWANYCH DO USUWANIA METALI Z WÓD

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono koncepcję i model matematyczny zintegrowanych procesów sorpcyjno-membranowych do usuwania metali z wód. Wyniki doświadczeń przeprowadzonych na przykładzie biosorpcji membranowej metali z wód zanieczyszczonych metalami ciężkimi (Cu, Cd, Pb) potwierdziły możliwość praktycznego zastosowania procesów zintegrowanych do oczyszczania wód.

## APPLICATION OF INTEGRATED PROCESSES FOR METAL REMOVAL FROM THE WATERS

**Summary.** The idea and mathematical model of sorption-membrane hybrid processes for metal removal from waters have been discussed in the paper. The experimental results that were carried out on membrane biosorption of heavy metals (Cu, Cd, Pb) from contaminated waters confirmed practical applicability of integrated processes for water purification.

### 1. Wstęp

Ideą separacyjnych procesów zintegrowanych jest połączenie dwóch lub kilku procesów jednostkowych do separacji wybranych składników w taki sposób, który zapewnia większą efektywność w porównaniu z procesami składowymi [2]. Podstawowymi czynnikami efektywności każdego procesu rozdziału są wydajność oraz ich zdolność separacyjna. W praktyce projektowej podczas doboru adekwatnego procesu separacji konieczne jest zawsze osiągnięcie kompromisu między tymi wielkościami w ramach założonych kosztów.

---

<sup>1</sup> Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Instytut Inżynierii Chemicznej, ul. Norwida 4/6, 50-373 Wrocław, e-mail: akolt@iic.pwr.wroc.pl

W procesach realizowanych w kolumnach, reaktorach, zbiornikach, odstojnikach można wykazać regułę, że im większa jest wydajność, tym mniejszą osiąga się selektywność [1].

Większość procesów membranowych wykazuje odstępstwo od tej reguły, bowiem zdolność separacyjna membran jest całkowicie niezależna (lub w niewielkim stopniu) od wydajności jednostkowej. Zdolność separacyjna membran określana jako „cut-off” zależy zawsze od ich własności, głównie wielkości porów (RO, NF, UF, MF) lub materiału membrany (PV, MD). Wydajność membran zależy od „gęstości upakowania” porów, która w nowoczesnych membranach przekracza 90%. Wynalazek membran asymetrycznych, kompozytowych oraz nowe materiały i nowoczesne technologie membran umożliwiły dalsze zwiększenie wydajności niezależnie od zdolności separacyjnej.

Koncepcja procesów zintegrowanych polega na generowaniu nowych wariantów połączeń różnych procesów do separacji tego samego składnika w jednym układzie. Procesy zintegrowane z częściowym lub całkowitym udziałem membran uzyskały na stałe prawo obywatelstwa w wielu technologiach przemysłowych dzięki swoim właściwościom. Do najbardziej udanych rozwiązań należą połączenie klasycznej destylacji z perwaporacją - do rozdzielania składników lotnych lub połączenie odwróconej osmozy z elektrodializą - do usuwania jonów lub biosorpcji z ultrafiltracją [2-7]. We wszystkich przypadkach procesy zintegrowane cechują się większą wydajnością i selektywnością separacji w porównaniu z procesami jednostkowymi.

W dalszej części pracy zostanie przedstawiony model matematyczny procesu zintegrowanego sorpcyjno-membranowego oraz wstępne wyniki dotyczące biosorpcji membranowej metali z wód. Do grupy procesów sorpcyjnych można zaliczyć te, które pozwalają na oddzielenie jonów na powierzchni (adsorpcja) lub w objętości (absorpcja) sorbenta. Biorąc pod uwagę wielość mechanizmów immobilizacji jonów na sorbentach różnych typów, w tym ciekłych i stałych, procesy sorpcyjne obejmują także biosorpcję, wymianę jonową, chromatografię, kompleksowanie, koagulację itp.

Połączenie procesu sorpcyjnego z separacją membranową sorbenta umożliwia uproszczenie całego układu. Zwiększenie intensywności całego procesu separacji jonów uzyskuje się poprzez możliwość nieograniczonego rozdrobnienia sorbenta, do którego należy dobrać odpowiednią membranę. Kolejnym istotnym czynnikiem zwiększenia intensywności procesu jest wykorzystanie warstwy przymembranowej, w której sorbent jest skoncentrowany, albo w postaci placka filtracyjnego lub w postaci labilnej warstwy polaryzacyjnej. Proces sorpcji na powierzchni membrany wymaga zsynchronizowania strumienia permeatu z kinetyką sorpcji oraz z czasem przebywania sorbenta na membranie. Za mały czas kontaktu uniemożliwia wykorzystanie pojemności sorpcyjnej, a zbyt długi czas powoduje nasycenie sorbenta i utratę jego zdolności separacyjnej. Proces sorpcji przebiega równolegle w obszarze warstwy przymembranowej i w zbiorniku. Oba układy muszą być ze sobą ściśle zsynchronizowane, co

wymagało opracowania modelu matematycznego pozwalającego na właściwe zaprojektowanie i sterowanie procesem.

## 2. Model matematyczny

### 2.1. Sprawność całkowita procesu zintegrowanego

Sprawność procesu zintegrowanego pozwala na łączną ocenę wydajności i separacji dla różnych wariantów procesowych. Można ją wyrazić jako iloczyn dwóch czynników, z których pierwszy dotyczy wydajności membrany, a drugi jest sprawnością separacji wyrażonej współczynnikiem retencji:

$$\eta = \frac{J}{J_0} \cdot \left( \frac{C_F - C_P}{C_F} \right) \quad (1)$$

Współczynnik retencji, zgodnie z klasyczną definicją określa zmianę stężenia metalu w procesie separacji do stężenia w surowcu. Sprawność procesu zintegrowanego wyraża stosunek masy składnika usuwanego do maksymalnej hipotetycznej ilości możliwej do usunięcia w tych samych warunkach na tej samej membranie.

### 2.2. Założenia modelu matematycznego procesu zintegrowanego

Usuwanie jonów metali z roztworu jest procesem złożonym z sorpcji jonów oraz separacji sorbenta na membranie. Sorpcja polega na wiązaniu się jonów metali z sorbentem zarówno na jego powierzchni (adsorpcja), jak i w objętości (absorpcja). Mechanizmy procesów sorpcyjnych mogą polegać na fizycznym lub chemicznym wiązaniu jonów z sorbentem. Sorpcja przebiega równoległe w dwóch obszarach, tzn. w warstwie przymembranowej i w rdzeniu. Rdzeń stanowi przestrzeń, w której sorbent w postaci zawiesiny kontaktuje się z roztworem w objętości zbiorników, rur oraz we wnętrzu modułów membranowych. Proces sorpcji na powierzchni membrany odbywa się w warunkach podwyższonego stężenia sorbenta, co zawsze przyczynia się do podwyższenia intensywności procesu

### 2.3. Równowaga sorpcyjna

Większość mechanizmów fizykochemicznych, które prowadzą do immobilizowania się jonów metali w sorbentach, jest związana z nasycaniem się określonych centrów aktywnych. Dlatego równowaga między stężeniem metalu w wodzie ( $C$  [g/l]) i w sorbencie ( $q$  [mg/g]) może być opisana za pomocą izotermy Langmuira

$$q = q_{\max} \cdot \frac{b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (2)$$

przy czym parametry  $q_{\max}$  i stałą  $b$  należy wyznaczyć doświadczalnie.

## 2.4. Kinetyka procesu sorpcyjnego

Niezależnie od rodzaju mechanizmu kinetyka sorpcji w tym przypadku zależy od liczby dostępnych centrów aktywnych, które ulegają wysycaniu w czasie procesu i może być opisana równaniem:

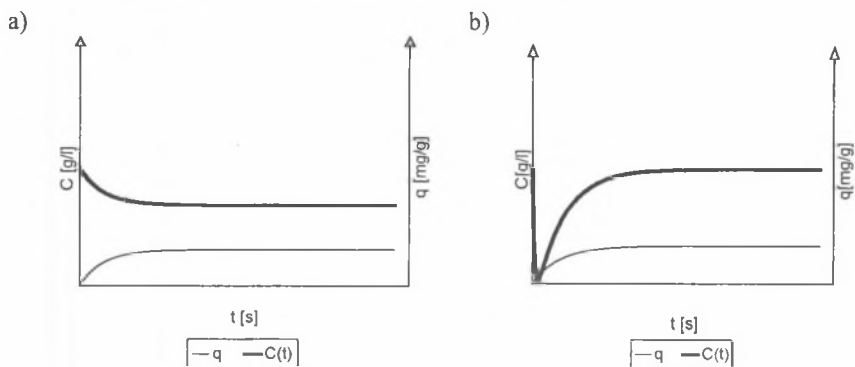
$$q(t) = [q^*(C_0) - q_0] \cdot (1 - e^{-Kt}) + q_0 \quad (3)$$

gdzie stała  $K$  określa szybkość “zaniku” centrów w analogii do stałej rozpadu promieniotwórczego. Stała  $K$  może być wyznaczona doświadczalnie na podstawie zmian stężenia metalu w sorbencie w czasie procesu.

Stężenie metalu w roztworze przepływającym przez warstwę sorbenta zależy od szybkości przepływu permeatu oraz od kinetyki sorpcji. Bilans masowy metalu w układzie otwartym prowadzi do równania, które wyraża zmianę stężenia metalu w permeacie podczas procesu sorpcji.

$$C(t) = C_R - \frac{K \cdot X_m \cdot \delta \cdot (q^*(C_R) - q_R)}{J - K\delta} \left[ e^{-Kt} - e^{-\frac{J}{\delta}t} \right] \quad (4)$$

Porównanie przebiegu sorpcji w rdzeniu i w warstwie przymembranowej wykazuje odmienny charakter tych procesów. Sorpcja w rdzeniu przebiega monotonicznie osiągając stan ustalony. Stężenie metalu w permeacie osiąga minimum po pewnym czasie procesu, a następnie zbliża się asymptotycznie do wartości na wlocie, co odpowiada nasyceniu się sorbenta. Jak wykazano na wykresach, zastosowanie membrany może doprowadzić do zwiększenia intensywności procesu pod warunkiem odnawiania warstwy sorbenta.



Rys. 1. Porównanie kinetyki sorpcji w rdzeniu (a) i na powierzchni membrany (b)

Można to zrealizować albo poprzez cykliczne stosowanie tzw. backflushingu, lub poprzez ciągłą pracę w warunkach poniżej strumienia krytycznego z wykorzystaniem ciągłego odnawiania warstwy polaryzacyjnej w układzie krzyżowo-prądowym.

## 2.5. Proces sorpcji membranowej w układzie cykliczym

Cykliczne odnawianie warstwy sorbenta w wyniku zastosowania przepływu zwrotnego wymaga ustalenia czasu trwania cykli. Czas, który odpowiada minimalnej wartości stężenia chwilowego metalu w permeacie, można obliczyć na podstawie formuły (4). Biorąc pod uwagę zmianę stężenia metalu w permeacie, czas optymalny cyklu należy obliczyć na podstawie wartości średniej stężenia metalu w permeacie wpływającym w czasie cyklu. Minimalna wartość średniego stężenia permeatu w czasie jednego cyklu wystąpi po upływie optymalnego czasu cyklu, który wyznaczmy na podstawie równania:

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{1}{t_p} \cdot \int_0^{t_p} C(t) \cdot dt \right] = \frac{(q^*(C_R) - q_R) \cdot X_m}{(J - K \cdot \delta) \cdot J \cdot t_p^2} \cdot \left[ K \cdot \delta \cdot (J \cdot t_p + \delta) \cdot e^{-\frac{J}{\delta} t_p} - J \cdot \delta \cdot (K \cdot t_p + 1) \cdot e^{-K t_p} - (K \cdot \delta - J) \cdot \delta \right] = 0 \quad (5)$$

## 2.6. Proces sorpcji membranowej w układzie stacjonarnym

Innym sposobem zapewniającym ciągłą pracę sorbera membranowego jest dynamiczne odnawianie sorbenta na powierzchni membrany znanymi metodami stosowanymi w celu zwiększenia strumienia permeatu. Stosuje się w tym przypadku odpowiednie warunki hydrodynamiczne w układzie krzyżowo-współprądowym, jak np. turbulencje [38], siły ścinające [8], w układzie krzyżowo-prądowym, lub w modułach mechanicznych oraz inne znane metody, jak pulsacje, [12], intensywne mieszanie [1], substancje ścierające [7], pęcherzyki gazu [10] itd. Należy podkreślić, że ostateczny efekt sorpcji membranowej zależy od trzech czynników kinetycznych, tzn. od kinetyki sorpcji, szybkości przepływu permeatu oraz od szybkości odnawiania warstwy sorbenta, którą można określić w oparciu o model Danckwerta. Szczegóły dotyczące zastosowania teorii odnawiania powierzchni w procesach membranowych opisano w literaturze [1, 11-16].

Wartość stężenia metalu w permeacie z całej membrany po dłuższym czasie stabilizuje się na poziomie opisanym przez formułę:

$$C_m = C_R - X_m \cdot \frac{(q^*(C_R) - q_R)}{(J + s\delta)(K + s)} \quad (6)$$

Należy zaznaczyć, że szybkość odnawiania powierzchni zależy od konfiguracji i warunków hydrodynamicznych w module membranowym i może być wyznaczona metodami opisanymi w monografii [11]. Optymalną wartość szybkości odnawiania powierzchni, zsyn-

chronizowaną z kinetyką sorpcji oraz przepływem permeatu, można dobrać w oparciu o minimalną wartość stężenia metalu w permeacie po ustabilizowaniu się procesu.

### 2.7. Algorytm obliczeń procesu sorpcji membranowej

Do obliczenia stężenia składnika sorbowanego w wodzie oczyszczonej konieczna jest znajomość stężeń tego składnika w roztworze i w sorbencie odpływającym z retentatem. W tym celu należy przeprowadzić bilanse składnika na membranie i w rdzeniu. Połączenie efektów sorpcji w tych obszarach uzyskuje się poprzez bilans masy sorbencie. Stężenie składnika w roztworze można obliczyć ze wzoru:

$$C_R = \frac{1}{2b} \left[ b \cdot (C_F - (q_{max} - q_r) \cdot (X_r \cdot (1 - \alpha) - \alpha \cdot \beta) - 1) - \sqrt{4b \cdot (C_F + q_r \cdot (X_r \cdot (1 - \alpha) - \alpha \cdot \beta)) + [1 - b \cdot (C_F - (q_{max} - q_r) \cdot (X_r \cdot (1 - \alpha) - \alpha \cdot \beta))]^2} \right] \quad (7)$$

Stężenie tego składnika w sorbencie wyraża się wzorem:

$$q_R = q_F \cdot \alpha + q^* (C_R) \cdot (1 - \alpha) \quad (8)$$

Obie formuły otrzymano na podstawie bilansu składnika usuwanego z roztworu, a stałe wprowadzone dla uproszczenia zapisu można obliczyć na podstawie wzorów:

$$\alpha = \frac{1}{1 + (1 - RC) \cdot \tau \cdot K \cdot e^{-K\tau} + \frac{X_m}{X_F} \cdot \frac{RC}{J} \cdot \frac{K \cdot \delta \cdot s}{K + s}} \quad (9)$$

$$\beta = RC \cdot X_m \cdot \frac{K \cdot \delta \cdot s}{(J + s \cdot \delta) \cdot (K + \delta)} \quad (10)$$

Obliczenia stężeń w wodzie po oczyszczeniu należy przeprowadzić w sekwencji odpowiadającej wzorom: (10), (9), (2), (8), (7), (6) i (1).

## 3. Doświadczenia i wnioski

W celu zweryfikowania możliwości praktycznego zastosowania procesu biosorpcji membranowej przeprowadzono wstępne doświadczenia oczyszczania wód zanieczyszczonych dla sześciu układów przedstawionych w tabeli 1. W badaniach zastosowano naturalną mikroflorę zawartą w tych wodach uzyskując bardzo wysokie efekty oczyszczenia wody bez dodatkowych nakładów. Doświadczenia przeprowadzono na polisulfonowych kapilarnych membranach mikrofiltracyjnych H5MP01-43 firmy AMICON. Moduły membranowe zamontowano w instalacji pilotowej SP20 UF wyposażonej w mikroprocesorowe układy do sterowania i rejestrowania danych. Do analiz stężenia metali zastosowano spektrometr plazmowy ICP-Philips Sc-PU 7000 (Cambridge, Anglia), a do analiz mikrobiologicznych metody diagnostyczne ID 32 GN, API 20E by BIOMERIEUX.

Tabela 1

## Wyniki doświadczeń

Rodzaj ścieku	ChZT mgO <sub>2</sub> /l	pH	Przew mS/cm	J l/m <sup>2</sup> h	$\eta_v =$ J/J <sub>0</sub>	$\eta$	Metale usunięte R>90%
Odpady komunalne	37.5	7.9	4.12	435	73	65	Pb, Mn, As, Ta, Bi
Zużel paleniskowy	11.9	7.25	3.00	367	61	55	Pb, Mn, Cu, Co, Ba, Sn
Huta miedzi	6.6	8.06	29.00	482	81	73	Pb, Al., La, Pt, Cu, Cd,
Huta żelazochromu	21.3	8.86	2.25	284	47	43	Be, Mn, Sn, La, Ta,
Fabryki farb	69.3	8.00	11.19	226	38	34	Pb, Th, Al., Zn, La, Ta
Myjnia wagonów	15.8	8.00	26.60	400	67	60	Pb, Al, Mn, Fe, Zr, La,

Efektywność systemu zintegrowanego sorpcyjno-membranowego sprawdzono praktycznie na przykładzie oczyszczania ścieków przemysłowych wykazując znaczny efekt retencji metali w układzie zintegrowanym, co opisuje zamieszczona tabela 1.

## Oznaczenia

- b - stała w równaniu Langmuira (równ. 1) (m<sup>3</sup>/kg)
- C - stężenie składnika w wodzie (kg/m<sup>3</sup>)
- J - strumień permeatu (m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup> s))
- K - stała kinetyczna (s<sup>-1</sup>)
- s - szybkość odnawiania powierzchni (s<sup>-1</sup>)
- q - stężenie składnika w sorbencie (kg<sub>solute</sub>/kg<sub>sorbent</sub>)
- X - stężenie sorbenta w zawiesinie (kg<sub>sorbent</sub>/m<sup>3</sup>)
- t - czas (s)

## Litery greckie

- $\alpha$  - stała zdefiniowana równaniem
- $\beta$  - stała zdefiniowana równaniem
- $\delta$  - grubość warstewki przymembranowej (m)
- $\tau$  - średni czas przebywania (s)

## Indeksy dolne

- av - wartość przeciętna
- b - dotyczy rdzenia (bulk)
- F - dotyczy surowca (feed)
- m - dotyczy membrany
- P - permeat
- R - retentat

## Literatura

1. Volesky B.: Biosorption of heavy metals, CRC Press, Ann Arbor, Boston 1990.
2. Coulson J.M., Richardson J.F.: Chemical Engineering, Pergamon, NY, 1996.
3. Bouhabila E. H, Ben Aim R., Buisson H.: Microfiltration of activated sludge using submerged membrane with air bubbling (application to wastewater treatment), Document presented for Conference of Membrane in Drinking and Industrial Water Production, Amsterdam 1998.
4. Kołtuniewicz A. B., Bezak K.: Removal of metal ions from contaminated waters by means of integrated system with biosorption and ultrafiltration”, American Water Works Association, San Antonio 2001.
5. Kołtuniewicz A. B., Bezak K.: Membrane biosorber: the new integrated system with biosorption and ultrafiltration, mat. konf. EUROMEMBRANE, Jerusalem, Israel, 27-30 September 2000.
6. Kołtuniewicz A.B., Bezak K.: Biosorption of cadmium, lead and copper ions - comparison between whole and disrupted cells of *Saccharomyces cerevisiae*, Chemistry for Agriculture, Vol 2, 2001, pp. 164-170
7. Pirbazari M., Ravindran V., Badriyha B.N., Sunng-Hyun Kim: Hybrid membrane filtration process for leachate treatment, Wat. Res. V.30, no. 11, 1996, pp. 2691-2706.
8. Howell J.A., Field R.W., Wu D.: Yeast cell microfiltration: Flux enhancement in baffled and pulsatile flow systems, J. M. Sci., 1993, pp. 59-71.
9. Kołtuniewicz A. B.: The new Concept of Flux Enhancement During Cell Separation with MF/UF Processes, Water Science and Technolog, Vol. 1, No 5/6, pp 381-386, IWA Publishing 2001.
10. Cheng T. W., Yeh H.M., Gau C.T.: Enhancement of permeate flux by gas slugs for cross-flow ultrafiltration in tubular membrane module, Sep. Sci. Technol. No 33, 1998, pp. 2295.
11. Kołtuniewicz A. B.: Wydajność ciśnieniowych procesów membranowych w świetle teorii odnawiania powierzchni, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1996.



12. Kołtuniewicz A.B.: Predicting permeate flux in ultrafiltration on the basis of surface renewal concept, *J. Membr. Sci.* No 68, 1992, pp. 107-118.
13. Kołtuniewicz A.B., Noworyta A.: Method of yield evaluation for pressure-driven membrane processes, *Chem. Eng. J.*, No 58, 1995, pp. 175-182.
14. Kołtuniewicz A.B., Noworyta A.: Dynamic properties of ultrafiltration systems in light of the surface renewal theory, *Ind. Eng. Chem. Res.*, No. 33, 1993, pp. 1771-1779.
15. Kołtuniewicz A.B.: Proces factors during removal of oil-in-water emulsions with cross-flow microfiltration, *Desalination*, No. 105, 1996, pp. 79-89.
16. Arnot T.C., Field R.W., Kołtuniewicz A.B.: Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsions. Part II. Mechanisms and modeling of flux decline, *J. Membr. Sci.* No. 169, 2000, pp. 1-15.

### Abstract

The idea of integrated processes have been discussed in the paper to underline their feasibility to removal of xenobiotics from contaminated waters. Integrated processes usually offer a higher capacity and selectivity of separation than their constituent processes. The new criterion of the effectiveness of integrated processes have been introduced (Eq.1). The special group of integrated processes that comprise sorption and membrane separation of the sorbent has been discussed in particular. The relevant mathematical model of the sorption-membrane integrated process has been presented. The model enables the final concentration of xenobiotics in purified water to be calculated in direct (on-line) procedure. The starting data are the equilibrium relationship between solute concentrations in sorbent and solution that can be expressed in form of Langmuir relationship for majority of sorption processes (Eq.2). The following necessary data concerns sorption kinetics and to this end the simple model have been proposed (Eq.3). The kinetics constant  $K$  characterizes the rate of active sites decay during sorption process. The sorption process at the membrane layer and in the bulk region, which was compared at the diagram (Fig1 and Eq.4). The concentration of the solute in the permeate exhibits the minimum value for given time which can be determined basing on Eq.5 during batch or multicyclic mode of operation. The stationary mode may be achieved during cross-flow by means of continuous renewal of the sorbent from the membrane surface (Eq. 6). The algorithm of calculations can be presented as a sequence of equations 10, 9, 2, 8, 7, 6 and 1 to determine concentration of the solute in the retentate  $C_R$  Eq.8 and in the sorbent  $q_R$  Eq. 7. The feasibility of the membrane sorption process has then been successfully proved experimentally basing membrane biosorption on six different systems (Tab.1).