

Karolina MIELCZAREK<sup>1</sup>, Jolanta BOHDZIEWICZ<sup>2</sup>  
i Anna KWARCIAK-KOZŁOWSKA<sup>1</sup>

## MEMBRANY POLISULFONOWE W OCZYSZCZANIU ŚCIEKÓW KOKSOWNICZYCH

### APPLICATION OF POLYSULFONE MEMBRANES FOR COKE-MAKING WASTEWATER TREATMENT

**Abstrakt:** Z uwagi na złożony i zmienny skład ścieków koksowniczych strategia ich oczyszczania jest trudna do uogólnienia i wymaga prowadzenia tego procesu w układach zintegrowanych, kojarzących biologiczne i fizykochemiczne procesy jednostkowe. W artykule omówiono badania, których celem było określenie efektywności oczyszczania ścieków koksowniczych w układzie łączącym ciśnieniowe techniki membranowe, ultrafiltrację i odwróconą osmozę. W procesie niskociśnieniowej filtracji zastosowano wytwarzane w laboratorium płaskie membrany polisulfonowe różniące się zwartością struktury i porowatością.

**Słowa kluczowe:** oczyszczanie ścieków koksowniczych, układy zintegrowane, ciśnieniowe techniki membranowe, polisulfonowe membrany ultrafiltracyjne

Prowadzenie gospodarki wodno-ściekowej niezagrażającej środowisku jest obowiązkiem każdego zakładu przemysłowego. Najlepszym rozwiązaniem byłoby budowanie oczyszczalni lokalnych zapewniających unieszkodliwienie powstających wód odpadowych w miejscu, gdzie są generowane.

Negatywne oddziaływanie koksowni na środowisko wynika przede wszystkim z odprowadzania do systemów kanalizacyjnych lub odbiorników naturalnych wód poprodukcyjnych oczyszczonych w niedostatecznym stopniu. Dlatego dla ochrony przyrody ogromne znaczenie ma sposób ich oczyszczania. Ścieki koksownicze mają zmienny i złożony skład. Zawierają między innymi: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, związki heterocykliczne, oleje, smoły oraz substancje o charakterze nieorganicznym, takie jak: cyjanki, siarczki, siarczany, tiosiarczany, amoniak, a także metale ciężkie. Jednym ze sposobów coraz częściej stosowanym w technologii oczyszczania ścieków i wydającym się najbardziej przyjaznym dla środowiska są ciśnieniowe techniki membranowe. Można je łączyć z klasycznymi jednostkowymi procesami oczyszczania wód odpadowych w tzw. układy hybrydowe lub zintegrowane [1-9].

#### Aparatura

W procesie membranowego oczyszczania ścieków koksowniczych zastosowano układ aparaturowy wyposażony w płytowo-ramowy moduł membranowy amerykańskiej firmy Osmonics typu SEPA CF-NP, zbiornik ścieków z chłodnicą, rotametr, pompę wysokociśnieniową oraz manometrię i zawory.

<sup>1</sup>Zakład Biologii i Biotechnologii, Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, tel. 034 325 73 34, email: kmielczarek@is.pcz.czest.pl

<sup>2</sup>Zakład Chemii Sanitarnej i Procesów Membranowych, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 032 237 15 26, email: Jolanta.Bohdziewicz@polsl.pl

### Substrat badań

Oczyszczaniu poddawano ścieki koksownicze pochodzące z Zakładu Koksowniczego ISD Huta Częstochowa „Koksownia” Sp. z o.o., których charakterystykę przedstawiono w tabeli 1.

Charakterystyka ścieków koksowniczych pochodzących z Zakładu Koksowniczego ISD Huta Częstochowa „Koksownia” Sp. z o.o.

Tabela 1

Characteristics of coke-making effluents from Coking plant ISD Huta Częstochowa „Koksownia” Sp. z o.o.

Table 1

Oznaczenie	Jednostka	Wartość
pH	-	8,7÷10,9
ChZT	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	3100÷4200
BZT <sub>5</sub>	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	20÷80
Azot amonowy	[mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	25÷104

### Metodyka badań

W pierwszym etapie przeprowadzonych badań preparowano polisulfonowe membrany płaskie o różnicowanej zawartości polimeru w rozpuszczalniku organicznym, zmieniającej się w zakresie od 13 do 17% mas. Następnie wyznaczano ich przewodność właściwą. W celu trwałego uformowania struktury membran poddawano je kondycjonowaniu, polegającemu na filtrowaniu wody dejonizowanej przy zmiennym ciśnieniu transmembranowym wynoszącym od  $0,5 \times 10^5$  do  $3,0 \times 10^5$  Pa i przy prędkości przepływu nad powierzchnią równej 2,0 m/s. Membrany wpracowywano do momentu ustabilizowania się natężenia strumienia wody dejonizowanej w czasie.

W dalszej części eksperymentu określono ich właściwości transportowe, wyznaczając zależność objętościowego strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia transmembranowego zmienianego w zakresie wartości od  $0,5 \times 10^5$  do  $3,0 \times 10^5$  Pa i przy prędkości liniowej filtrowanego medium nad powierzchnią membrany równej 2,0 m/s.

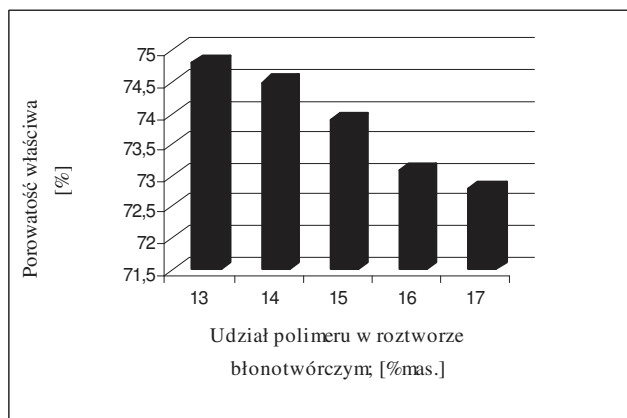
Następnie przystąpiono do ostatniego etapu badań, poświęconego określeniu możliwości zastosowania preparowanych ultrafiltracyjnych membran polisulfonowych do oczyszczania ścieków koksowniczych. Miały o tym zdecydować stopień przepuszczalności hydraulicznej membrany oraz stopień usunięcia ładunku zanieczyszczeń. Ponieważ jednak, jak wykazały badania, oczyszczone (na wytypowanej wcześniej najkorzystniejszej membranie polisulfonowej) w procesie niskociśnieniowej filtracji ścieki koksownicze charakteryzowały się wskaźnikami zanieczyszczeń uniemożliwiającymi ich bezpośrednie odprowadzenie do odbiornika naturalnego, poddano je doczyszczaniu metodą odwróconej osmozy.

Efektywność tego procesu oceniano, tak jak w procesie ultrafiltracji, na podstawie natężenia strumienia permeatu oraz zmiany wartości wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki surowe i oczyszczone.

## Wyniki badań

### *Preparowanie asymetrycznych membran polisulfonowych i wyznaczenie ich porowatości właściwej*

Preparowanie membran PSF polegało na wylewaniu cienkiego filmu z roztworu błonotwórczego i żelowaniu go przez zanurzenie w wodzie dejonizowanej, w której nie jest rozpuszczalny. Roztwór błonotwórczy przygotowano, rozpuszczając w okresie 24 h polisulfon w *N,N*-dimetyloformamidzie. Stężenie polimeru zmieniano w zakresie od 13 do 17% mas., co skutkowało zmianą porowatości i zwartości struktury wytwarzanych membran. Zależność porowatości od zawartości polimeru w roztworze błonotwórczym zilustrowano na rysunku 1.



Rys. 1. Porowatość właściwa wytwarzanych membran polisulfonowych

Fig. 1. Dependence of suitable porosity of synthesized polysulfone membranes on polysulfone content in membrane solution

Widać wyraźnie, że porowatość membran malała wraz ze wzrostem stężenia polimeru, a ich struktura stawała się coraz bardziej otwarta; i tak porowatość membrany PSF-13 wynosiła 74,8%, PSF-15 73,94%, a w przypadku PSF-17 była mniejsza i kształtowała się na poziomie 72,8%.

### *Właściwości transportowe ultrafiltracyjnych membran polisulfonowych*

Określenie właściwości transportowych wytwarzanych membran polegało na wyznaczeniu zależności chwilowego objętościowego strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia transmembranowego. Wykonane pomiary wykazały bardzo zróżnicowaną zależność wydajności hydraulicznej membran od stosowanego ciśnienia.

Największym objętościowym strumieniem wody dejonizowanej charakteryzowała się membrana PSF-13, natomiast najmniejszy strumień otrzymano w przypadku membrany PSF-17 ze względu na jej najbardziej zwartą strukturę. Był on dla ciśnienia transmembranowego  $3 \times 10^5$  Pa 97 razy mniejszy w porównaniu ze strumieniem wody uzyskanym dla membrany PSF-13 w tych samych warunkach prowadzenia procesu.

*Oczyszczanie ścieków koksowniczych w układzie zintegrowanym  
ultrafiltracja-odwrócona osmoza*

Przeprowadzone w tym etapie badania miały pozwolić na wyznaczenie polisulfonowej membrany ultrafiltracyjnej, która zapewniałaby największy stopień usunięcia ładunku zanieczyszczeń z oczyszczanych ścieków, a także charakteryzowała się odpowiednio dużą wydajnością. Ultrafiltracyjnemu oczyszczaniu poddawano ścieki koksownicze, wyznaczając dla każdej z membran zależność chwilowego doświadczalnego strumienia permeatu od czasu filtracji.

Największy strumień permeatu w procesie niskociśnieniowej filtracji odnotowano w przypadku membrany PSF-13. Jego wartość po ustabilizowaniu wynosiła  $2,73 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ . Jednocześnie dla tej membrany zaobserwowano najszybszy spadek strumienia w czasie, co podyktowane było największą intensywnością zachodzącego procesu foulingu.

Odmiennymi właściwościami charakteryzowała się membrana PSF-17, dla której obserwowano bardzo mały strumień permeatu, aż o 47,1% mniejszy w porównaniu ze strumieniem uzyskanym dla membrany PSF-13. Dla tej membrany zanotowano również najmniejszy spadek strumienia w czasie.

Kryterium oceny efektywności oczyszczania ścieków w procesie ultrafiltracji był oprócz objętościowego strumienia permeatu stopień usunięcia ładunku zanieczyszczeń. O stopniu oczyszczenia ścieków decydowała zmiana wyznaczanych wartości następujących wskaźników: ChZT, OW i OWO, charakteryzujących ścieki „surowe” i oczyszczone.

Tabela 2  
Efektywność oczyszczania ścieków koksowniczych w układzie zintegrowanym ultrafiltracja-odwrócona osmoza

Table 2  
Efficiency of treatment coke-making wastewater in integrated system ultrafiltration-reverse osmosis

Wskaźniki	Jednostka	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone				Wartość wskaźników dla ścieków wprowadzanych do wód gruntowych
			UF - PSF-16		RO - SE		
			Wartość	Stopień usunięcia zanieczyszczeń [%]	Wartość	Stopień usunięcia zanieczyszczeń [%]	
ChZT	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	2754	2087,5	24,2	74,3	97,3	125
OW	[mg C/dm <sup>3</sup> ]	616,9	515,1	16,5	29,3	94,3	nn.
OWO	[mg C/dm <sup>3</sup> ]	390,7	340,3	12,9	12,1	96,4	nn.
Przewodność	[μS/cm]	1489,0	1465,0	1,6	111,1	92,4	nn.
Azot amonowy	[mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup> ]	131,6	98,0	25,5	22,4	83,0	10

OW - węgiel ogólny; OWO - węgiel ogólny organiczny; nn. - nienormowany

Z preparowanych pięciu polisulfonowych membran ultrafiltracyjnych, tak jak się spodziewano, żadna nie zapewniła odpowiednio wysokiego stopnia usunięcia ładunku zanieczyszczeń z oczyszczanych ścieków, co w konsekwencji uniemożliwiało ich bezpośrednio odprowadzenie do odbiornika naturalnego. Za najkorzystniejszą przyjęto membranę PSF-16 o 16% mas. zawartości polimeru w roztworze błonotwórczym. O jej wyborze zadecydowało natężenie objętościowego strumienia permeatu, który w porównaniu z membraną o bardziej zwartej strukturze (PSF-17) był ponad 3-krotnie

większy ( $\Delta P = 3,0 \times 10^5$  Pa). Ścieki po oczyszczeniu na tej membranie charakteryzowały się następującymi wskaźnikami zanieczyszczeń: ChZT = 2087,5 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, stężenie węgla ogólnego OW = 515,1 mg C/dm<sup>3</sup>, węgla organicznego OWO = 340,3 mg C/dm<sup>3</sup> i azotu amonowego 98 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>. Jak widać, wszystkie uzyskane dane zdecydowanie przekraczały dopuszczalne wartości normowane. W związku z tym ścieki po procesie ultrafiltracji poddane zostały doczyszczaniu metodą odwróconej osmozy.

W tabeli 2 przedstawiono porównanie wskaźników zanieczyszczeń ścieków oczyszczanych w układzie zintegrowanym ultrafiltracja-odwrócona osmoza.

Niestety, tak oczyszczone ścieki nadal nie spełniały norm jakościowych zawartych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Stwierdzono przeszło 2-krotne przekroczenie dopuszczalnego stężenia azotu amonowego (22,4 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>), w związku z czym ścieki te przed odprowadzeniem do odbiornika naturalnego powinny być poddane procesowi desorpcji gazowej.

### Wnioski

1. Zastosowany w badaniach układ sekwencyjny ultrafiltracja-odwrócona osmoza do oczyszczania ścieków koksowniczych nie zapewnił odpowiedniego stopnia ich oczyszczenia.
2. Z preparowanych pięciu polisulfonowych membran ultrafiltracyjnych najkorzystniejsza okazała się membrana PSF-16 o 16% mas. zawartości polimeru w roztworze błonotwórczym. Ponieważ żadna z preparowanych membran nie zapewniła odpowiednio wysokiego stopnia oczyszczenia ścieków koksowniczych, o jej wyborze zadecydowało natężenie objętościowego strumienia permeatu, który w porównaniu z membraną o bardziej zwartej strukturze (PSF-17) był ponad 3-krotnie większy ( $\Delta P = 3,0 \times 10^5$  Pa).
3. Ścieki doczyszczane w procesie odwróconej osmozy charakteryzowały się zbyt dużym stężeniem amoniaku, kształtującym się na poziomie 22,4 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>. Przed ich odprowadzeniem do odbiornika naturalnego powinny być poddane procesowi desorpcji gazowej.

### Podziękowanie

Prowadzone badania finansowano z BW 401/201/08.

### Literatura

- [1] Minhalma M. i De Pinho M.N.: *Integration of nanofiltration/steam stripping for the treatment of coke plant ammoniacal wastewater*. J. Membr. Sci., 2004, **242**, 87-95.
- [2] Lai P., Zhao H., Wang Ch. i Ni J.: *Advanced treatment of coking wastewater by coagulation and zero-valent iron processes*. J. Hazard. Mater., 2007, **147**, 232-239.
- [3] Minhalma M. i De Pinho M.N.: *Development of nanofiltration/steam stripping sequence for coke plant wastewater treatment*. Desalination, 2002, **149**, 95-100.
- [4] Zhang M., Tay J.H., Qian Y. i Gu X.S.: *Coke plant wastewater treatment by fixed biofilm system for COD and NH<sub>3</sub>-N removal*. Pergamon, 1998, **32**(2), 519-527.

- [5] Jianlong W., Xiangchun Q., Libo W., Yi Q. i Hegemann W.: *Bioaugmentation as a tool to enhance the removal of refractory compound in coke plant wastewater*. Proc. Biochem., 2002, **38**, 777-781.
- [6] Ghose M.K.: *Complete physico-chemical treatment for coke plant effluents*. Water Res., 2002, **36**, 1127-1134.
- [7] Caetano A.T.: *Existing Industrial Application: Results and Perspectives - Membrane Technology: Application to Industrial Wastewater Treatment*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht 1995, 47-42.
- [8] Mulder M.: *The Use of Membrane Processes in Industrial Problems. An Introduction - Membrane Processes in Separation and Purification*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht 1994, 229-262.
- [9] Wiessner A., Remmler M., Kusch P. i Stottmeister U.: *The treatment of a disposed lignite pyrolysis wastewater by adsorption using activated carbon and activated coke*. Colloids Surfaces, Physicochem. Eng. Aspects, 1998, **139**, 91-97.

### **APPLICATION OF POLYSULFONE MEMBRANES FOR COKE-MAKING WASTEWATER TREATMENT**

**Abstract:** The applied more and more often in wastewater treatment technology integrated membranes system are the most often preliminary system purification and final purification. The applied in investigations process of ultrafiltration had for removal from purified coke making wastewater high-molecular organic compounds during when process of reverse osmosis had to provided removing the rest of low-molecular organic compounds and mineral substances. It was showed that direct carrying away cleaned sewages into the natural environment was impossible from the attention to higher, compared with standardized, concentration of ammonia on the level  $22.4 \text{ mg NH}_4^+ / \text{dm}^3$ . The applied purification wastewater should be cleaned by ammonia stripping. From prepared ultrafiltration polysulfone membranes the most profitable showed membrane with the polymer content of 16% in solution.

**Keywords:** coke-making wastewater treatment, membrane pressure techniques, integrated system, polysulfone membranes