

Anna KOWALIK-KLIMCZAK¹, Paweł RELIGA², Paweł GIERYCZ¹

e-mail: a.kowalik@ichip.pw.edu.pl

¹ Zakład Procesów Rozdzielania, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa² Katedra Ochrony Środowiska, Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny, Radom

Regeneracja chromowych ścieków garbarskich za pomocą polimerowych membran nanofiltrycyjnych

Wstęp

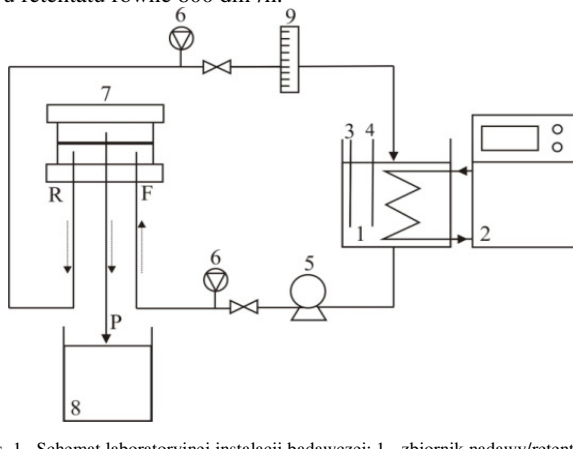
Nanofiltracja wykorzystywana jest przede wszystkim do separacji małych cząsteczkowych związków organicznych oraz do usuwania twardości, koloru i zanieczyszczeń bakteriologicznych z wody przeznaczonej na potrzeby spożywcze i gospodarcze [Lee i Lee, 2007; Bellona i Drewes, 2007]. W przypadku ścieków przemysłowych proces ten znalazł zastosowanie przede wszystkim do usuwania jonów metali [Ortega i in., 2008; Chaudhari i Murthy, 2010], a także cząsteczek barwników [Chidambaram i in., 2015]. Jak wskazują doniesienia literaturowe [Ortega i in., 2008; Gomes i in., 2010] oraz dotychczasowe badania własne [Kowalik-Klimczak i in., 2014a; Religa i in., 2013] jednym z ciekawych obszarów wykorzystania procesu nanofiltracji może być regeneracja chromowych ścieków garbarskich. Zastosowanie nanofiltracji do oczyszczania tego typu ścieków, pozwala na otrzymanie permeatu zawierającego wysokie stężenie jonów chlorkowych oraz retentatu, który jest zażęzonym roztworem chromu(III). W tej sytuacji zarówno permeat jak i retentat mogą być ponownie wykorzystane odpowiednio w operacjach piklowania i garbowania skór [Kowalik-Klimczak i in., 2014a]. Jednak specyficzną cechą chromowych ścieków garbarskich jest zmienność ich składu [Kowalik-Klimczak i Gierycz, 2014b; Religa i in., 2011a], która może mieć wpływ na rozdział jonów chlorkowych i chromowych pomiędzy strumienie permeatu i retentatu opuszczające moduł nanofiltrycyjny.

Celem pracy było określenie wpływu składu chromowych ścieków garbarskich na możliwości ich regeneracji w procesie nanofiltracji.

Badania doświadczalne

Stanowisko badawcze

Badania procesu nanofiltracji prowadzono w laboratoryjnej instalacji membranowej (Rys. 1). Proces nanofiltracji prowadzono pod ciśnieniem transmembranowym 14 bar utrzymując natężenie przepływu retentatu równe 800 dm³/h.



Rys. 1. Schemat laboratoryjnej instalacji badawczej: 1 - zbiornik nadawy/retentatu, 2 - termostat, 3 - termometr, 4 - pH-metr, 5 - pompa wysokociśnieniowa, 6 - manometr, 7 - moduł nanofiltrycyjny, 8 - zbiornik permeatu, 9 - rotometr, P - permeat, F - nadawa, R - retentat.

Temperatura nadawy była stała i wynosiła 25±1°C. Proces nanofiltracji prowadzono odbierając permeat w osobnym zbiorniku i zwracając retentat do zbiornika nadawy/retentatu. Proces prowadzono do momentu uzyskania dwukrotnej redukcji początkowej objętości roztworu poddawanego procesowi nanofiltracji.

Membrany nanofiltrycyjne

W badaniach wykorzystano dwie płaskie membrany nanofiltrycyjne typu DL i HL firmy *GE Osmonics* o powierzchni aktywnej 0,0155 m², których warstwa naskórkowa wykonana jest z amidu polipiperazyny (Tab. 1). Przebadano membrany typu thin film, które charakteryzują się graniczną masą molową (*cut-off*) w zakresie 150÷300 g/mol. Według producenta testowane membrany charakteryzują się dobrą odpornością chemiczną i termiczną oraz mogą pracować pod maksymalnym ciśnieniem wynoszącym 40 bar. Membrany wytypowano na podstawie wcześniejszych badań własnych [Religa i in., 2011b; 2013].

Tab. 1. Charakterystyka testowanych membran nanofiltrycyjnych

Typ membrany	Membrana DL	Membrana HL
	<i>Thin film</i>	<i>Thin film</i>
Warstwa naskórkowa	Amid polipiperazyny	Amid polipiperazyny
Współczynnik retencji MgSO ₄ , [%]	96	98
<i>Cut-off</i> , [g/mol]	150÷300	150÷300
Zakres <i>pH</i>	2÷11	3÷9
Temperatura maksymalna, [°C]	40	40
Współczynnik przepuszczalności wody demineralizowanej · 10 ⁻⁶ [m ³ /(m ² ·s·bar)]	2,4415	3,5181
Współczynnik przepuszczalności chromowych ścieków garbarskich · 10 ⁻⁶ [m ³ /(m ² ·s·bar)]	2,0037	1,5691
Potencjał zeta [mV] (<i>pH</i> 4)	-14	-4

Materiały i metodyka

Nanofiltracji poddawano modelowe roztwory chromowych ścieków garbarskich zawierające 2 gCr³⁺/dm³, 10 gCl⁻/dm³ i 0, 5, 10, 20 gSO₄²⁻/dm³ oraz charakteryzujące się *pH* ok. 4. Do przygotowania roztworu wykorzystano sześciowodny chlorek chromu(III) cz. CrCl₃·6H₂O (*Acros Organics*), chlorek sodu cz. NaCl (*Chempur*), siarczan sodu bezw. cz. Na₂SO₄ (*Chempur*). Do korekty *pH* używano kwasu solnego cz. HCl (*Lachner*). Pomiar *pH* wykonywano za pomocą *pH*-metru *SevenEasy* (*Mettler Toledo*). Stężenia chromu(III) i chlorków w próbkach permeatu, nadawy i retentatu wyznaczano odpowiednio metodą spektrofotometryczną z wykorzystaniem 1,5-difenylokarbazydu przy długości fali λ = 540 nm na spektrofotometrze *NANOCOLOR UV/VIS* oraz miareczkową metodą *Mohra*.

Parametry procesu

W ramach przeprowadzonych badań określono wpływ początkowego stężenia jonów siarczanowych obecnych w chromowych ściekach garbarskich na wydajność i efektywność rozdziału filtrowanego roztworu na dwie kategorie umożliwiając ich ponowne wykorzystanie.

Wydajność procesu nanofiltracji chromowych ścieków garbarskich określona została za pomocą objętościowego strumienia permeatu [m³/(m²s)]:

$$J_p = \frac{V_p}{A \cdot t} \quad (1)$$

gdzie:

A – powierzchnia membrany [m²],

t – czas potrzebny do odebrania określonej objętości permeatu [s].
 V_p – objętość permeatu [m³],

oraz współczynnika redukcji nadawy (*Volume Reduction Factor*) [-]

$$VRF = \frac{V_F}{V_R} \quad (2)$$

gdzie:

V_F – objętość nadawy [m³],

V_R – objętość retentatu po określonym czasie odbioru permeatu [m³].

Z kolei ocenę efektywności procesu nanofiltracji chromowych ścieków garbarskich prowadzono na podstawie współczynnika retencji składnika (*Retention*) [%]

$$R = \left(1 - \frac{C_P}{C_R}\right) \cdot 100\% \quad (3)$$

gdzie:

C_P – stężenie składnika w permeacie [g/dm³],

C_R – stężenie składnika w retencji [g/dm³]

oraz współczynnika zateżenia składnika (*Concentration Factor*) [-],

$$CF = \frac{C_R}{C_F} \quad (4)$$

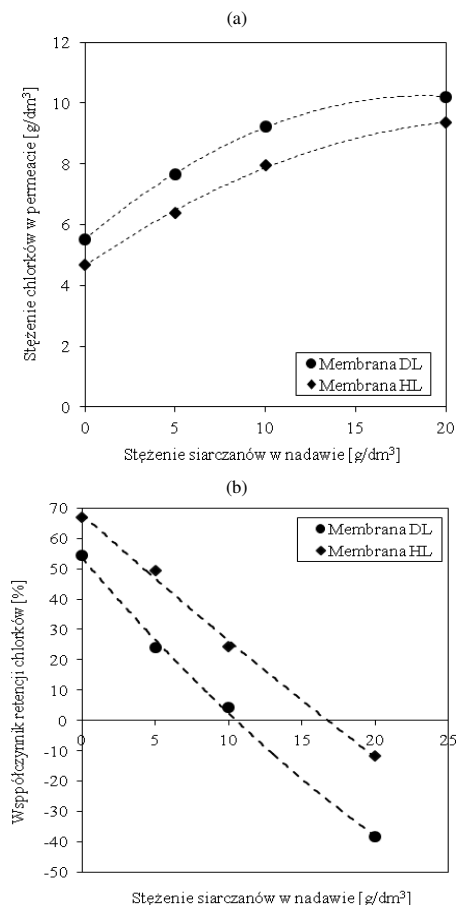
gdzie:

C_R – stężenie składnika w retencji [g/dm³],

C_F – stężenie składnika w nadawie [g/dm³].

Wyniki i dyskusja

Zbadano wpływ początkowego stężenia jonów siarczanowych na wydajność i efektywność rozdziału jonów chlorkowych i chromowych pomiędzy strumieniem permeatu i retentatu w procesie nanofiltracji modelowych roztworów chromowych ścieków garbarskich. Uzyskane wyniki zestawiono na rys. 2 - 4 oraz w tab. 2 i 3.



Rys. 2. Wpływ stężenia siarczanów w nadawie na stężenie jonów chlorkowych w permeacie (a) oraz współczynnik retencji chlorków (b) po nanofiltracji chromowych ścieków garbarskich

Na podstawie wyników przedstawionych na rys. 2 stwierdzono znaczący wpływ początkowego stężenia jonów siarczanowych na stężenie jonów chlorkowych w permeacie po procesie nanofiltracji chromowych ścieków garbarskich zarówno w przypadku membrany typu DL jak i HL. Wzrost stężenia siarczanów w chromowych ściekach garbarskich przyczyniał się do wzrostu stężenia chlorków przenikających przez testowane membrany do permeatu (Rys. 2a), aż do tego stopnia, że membrany stały się całkowicie przepuszczalne dla tych jonów. Wówczas obserwowano ujemny współczynnik retencji chlorków (Rys. 2b).

W badanych układach oprócz jonów chromowych, chlorkowych i siarczanowych znajdują się również jony sodowe, które z łatwością przenikają przez ujemnie naładowaną membranę nanofiltracyjną. Pewna część kationów sodu zostaje zamocowana we wnętrzu membrany na skutek, czego tworzy się korytarz dla ładunków ujemnych i na drugą stronę zaczynają przechodzić jony chlorkowe. Dzieje się tak do momentu ustalenia równowagi, czyli stanu, w którym suma ładunków po obydwu stronach membrany będzie równa. W związku z tym im więcej jonów siarczanowych znajduje się przed membraną nanofiltracyjną tym łatwiej jony chlorkowe przez nią przenikają [Tannin et al., 2006; Meihong et al., 2008].

Zaobserwowano również niewielki wzrost stężenia jonów chromu(III) w permeacie po nanofiltracji wraz ze wzrostem początkowego stężenia siarczanów w ściekach garbarskich (Tab. 2). Jednak nie miało to znaczącego wpływu na współczynnik retencji jonów chromu(III) ze ścieków garbarskich. W przypadku obu testowanych membran nanofiltracyjnych współczynnik retencji chromu(III) utrzymywał się na wysokim poziomie wynoszącym około 99% i 98% odpowiednio dla membran typu DL i HL (Tab. 2).

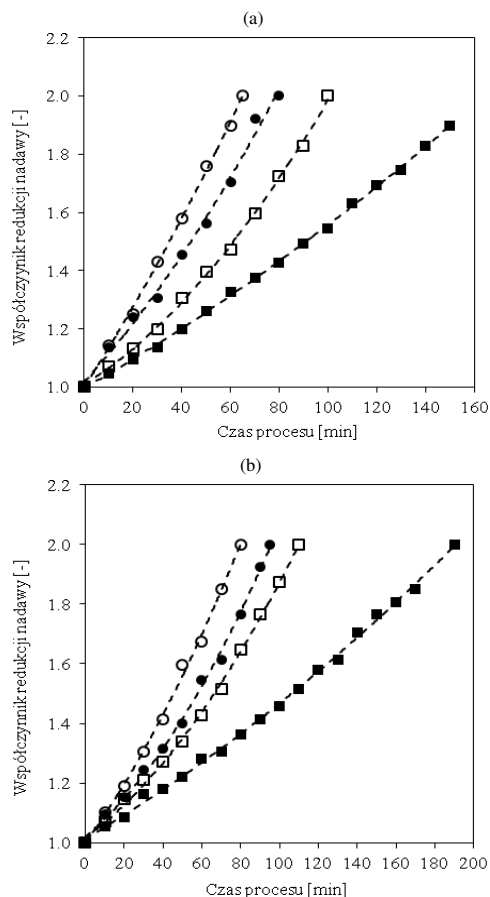
Tab. 2. Wpływ stężenia siarczanów w chromowych ściekach garbarskich na współczynnik retencji jonów chromu(III) na membranach typu DL i HL

Stężenie SO ₄ ²⁻ w nadawie [g/dm ³]	Stężenie Cr ³⁺ w permeacie [g/dm ³]	Stężenie Cr ³⁺ w retencji [g/dm ³]	Współczynnik retencji Cr ³⁺ [%]
Membrana typu DL			
0	0,016	4,019	99,6
5	0,038	4,036	99,1
10	0,043	3,967	98,9
20	0,056	3,924	98,6
Membrana typu HL			
0	0,056	4,063	98,6
5	0,074	4,045	98,2
10	0,078	4,019	98,1
20	0,084	3,924	97,9

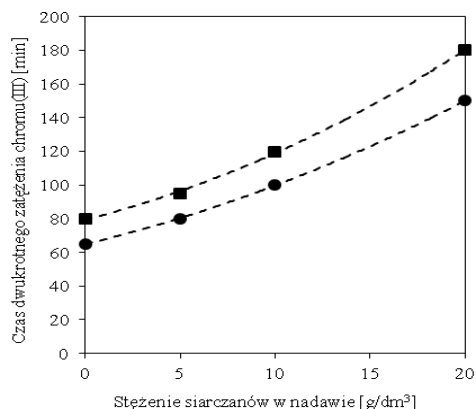
Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że rozdział jonów chlorkowych i chromowych pomiędzy strumieniem permeatu i retentatu sprzyja jak najwyższe początkowe stężenie jonów siarczanowych w chromowych ściekach garbarskich. Jednak niekorzystnym zjawiskiem podwyższenia stężenia jonów chlorkowych przenikających przez membranę jest spadek objętościowego strumienia permeatu (Tab. 3). Przyczynia się to do wydłużenia czasu potrzebnego do uzyskania dwukrotnej redukcji początkowej objętości chromowych ścieków garbarskich poddawanych procesowi nanofiltracji (Rys. 3).

Tab. 3. Wpływ stężenia siarczanów w chromowych ściekach garbarskich na objętościowy strumień permeatu J_p

Stężenie SO ₄ ²⁻ w nadawie [g/dm ³]	$J_p \cdot 10^{-6}$ [m ³ /(m ² s)]	
	Membrana typu DL	Membrana typu HL
0	33,8	24,9
5	28,5	20,1
10	21,9	17,3
20	11,9	10,9



Rys. 3. Wpływ stężenia siarczanów w nadawie na czas potrzebny do dwukrotnej redukcji początkowej objętości chromowych ścieków garbarskich poddawanych procesowi nanofiltracji na membranie typu DL (a) i HL (b): ○ - 0 gSO₄²⁻/dm³, ● - 5 gSO₄²⁻/dm³, □ - 10 gSO₄²⁻/dm³, ■ - 20 gSO₄²⁻/dm³



Rys. 4. Wpływ stężenia siarczanów w nadawie na czas potrzebny do dwukrotnego załadowania chromu(III) w retentacie podczas procesu nanofiltracji chromowych ścieków garbarskich na membranach typu DL (●) i HL (■)

W konsekwencji zaobserwowano również wydłużenie czasu potrzebnego na załadowanie chromu(III) w retentacie (Rys. 4). W praktyce oznacza to zmniejszenie wydajności regeneracji chromowych ścieków garbarskich za pomocą nanofiltracji

Analizując uzyskane wyniki (Rys. 2 - 4 i Tab. 2 i 3) stwierdzono, że membrana typu DL jest znacznie wydajniejsza i efektywniejsza podczas regeneracji chromowych ścieków garbarskich niż membrana typu HL. W przypadku membrany typu DL, jony chlorkowe łatwiej przenikają do permeatu niż w przypadku membrany typu HL (Rys. 2). Zastosowanie membrany typu DL do regeneracji chromowych

ścieków garbarskich pozwala również na skrócenie czasu potrzebnego na uzyskanie założonego współczynnika załadowania jonów chromu(III) w retentacie (Rys. 4).

Jest to najprawdopodobniej spowodowane większą gęstością grup ujemnie naładowanych obecnych na powierzchni membrany typu DL niż HL (Tab. 1). Podobne wyniki uzyskano w pracach [Meihong i in., 2008; Tanninem i in., 2006].

Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wysokie początkowe stężenie siarczanów sprzyja łatwiejszemu przenikaniu jonów chlorkowych przez membranę do permeatu i przyczynia się również do wydłużenia czasu potrzebnego na uzyskanie założonego współczynnika załadowania jonów chromu(III) w retentacie.

Ze względu na rozdział chromowych ścieków garbarskich na dwie kategorie umożliwiające ich ponowne wykorzystanie korzystniej jest stosować membranę nanofiltracyjną, której powierzchnia charakteryzuje się dużą gęstością grup ujemnie naładowanych.

LITERATURA

- Bellona C., Drewes J.E., 2007. Viability of a low-pressure nanofilter in treating recycled water for water reuse applications: A pilot-scale study. *Water Res.*, **41**, 3948-3958. DOI: 10.1016/j.watres.2007.05.027
- Chaudhari L.B., Murthy Z.V.P., 2010. Separation of Cd and Ni from multi-component aqueous solutions by nanofiltration and characterization of membrane using IT model. *J. Hazard. Mater.*, **180**, 309-315. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.032
- Chidambaram T., Oren Y., Noel M., 2015. Fouling of nanofiltration membranes by dyes during brine recovery from textile dye bath wastewater. *Chem. Eng. J.*, **262**, 156-168. DOI: 10.1016/j.cej.2014.09.062
- Gomes S., Cavaco S.A., Quina M.J., Gando-Ferreira L.M., 2010. Nanofiltration process for separating Cr(III) from acid solutions: Experimental and modelling analysis. *Desalination*, **254**, 80-89. DOI:10.1016/j.desal.2009.12.010
- Kowalik-Klimczak A., Religa P., Gierycz P., 2014a. Chemiczne czyszczenie membran nanofiltracyjnych stosowanych do regeneracji chromowych ścieków garbarskich. *Inż. Ap. Chem.*, **53**, nr 4, 261-262
- Kowalik-Klimczak A., Gierycz P., 2014b. Application of pressure membrane processes for the minimization of the noxiousness of chromium tannery wastewater. *Problemy Eksploatacji*, **1**, 71-79
- Lee S., Lee C.H., 2007. Effect of membrane properties and pretreatment on flux and NOM rejection in surface water nanofiltration. *Sep. Purif. Technol.*, **56**, 1-8. DOI:10.1016/j.seppur.2007.01.007
- Meihong M., Sanchuan Y., Yong Z., Congjie G., 2008. Study on the thin film composite membrane for the removal of sulfate from concentrated salt aqueous: Preparation and performance. *J. Membr. Sci.*, **310**, 289-295. DOI:10.1016/j.memsci.2007.11.002
- Ortega L.M., Lebrun R., Blais J.F., Hausler R., 2008. Removal of metal ions from an acidic leachate solution by nanofiltration membranes. *Desalination*, **227**, 204-216. DOI:10.1016/j.desal.2007.06.026
- Religa P., Kowalik-Klimczak A., Gierycz P., 2013. Study on the behavior of nanofiltration membranes using for chromium(III) recovery from salt mixture solution. *Desalination*, **315**, 115-123. DOI: 10.1016/j.desal.2012.10.036
- Religa P., Kowalik A., Gierycz P., 2011a. Application of nanofiltration for chromium concentration in the tannery wastewater. *J. Hazard. Mater.*, **186**, 288-292. DOI:10.1016/j.jhazmat.2010.10.112
- Religa P., Kowalik A., Gierycz P., 2011b. Effect of membrane properties on chromium(III) recirculation from concentrate salt mixture solution by nanofiltration. *Desalination*, **274**, 164-170. DOI: 10.1016/j.desal.2011.02.006
- Tanninem J., Mänttari M., Nyström M., 2006. Effect of salt mixture concentration on fractionation with NF membranes. *J. Membr. Sci.*, **283**, 57-64. DOI:10.1016/j.memsci.2006.06.012

Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji DEC-2013/09/N/ST8/01784"