

Anna KOWALIK-KLIMCZAK¹, Paweł RELIGA², Paweł GIERYCZ¹

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

¹ Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa² Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny, Radom

Chemiczne czyszczenie membran nanofiltracyjnych stosowanych do regeneracji chromowych ścieków garbarskich

Wstęp

W trakcie stosowania ciśnieniowych procesów membranowych do oczyszczania ścieków przemysłowych obserwuje się spadek objętościowego strumienia permeatu w czasie [Das i in., 2006; Bellona i in., 2010; Acero i in., 2010; Bes-Piá i in., 2010]. Zjawisko to wywołane jest przez *fouling* lub/i *scaling* membran. Powstawanie *foulingu* lub/i *scalingu* jest konsekwencją odkładania się substancji organicznych (cząstki zawieszane, koloidy, rozpuszczalne związki wielkocząsteczkowe) lub/i nieorganicznych (wodorotlenki i sole jonów wielowartościowych, krzemionka) na powierzchni lub/i w porach membrany [Bellona i in., 2010; Nanda i in., 2010; Arkhangelsky i in., 2012].

Fouling/scaling membran NF przyczynia się ponadto do zmiany rodzaju i gęstości ładunku powierzchniowego membrany [Religa i in., 2011]. W konsekwencji zmienia się selektywność membrany. Zmiana selektywności membrany powoduje zmianę retencji składników nadawy, co może doprowadzić do wzrostu polaryzacji stężeniowej membrany i dodatkowego obniżenia jej przepuszczalności. Konsekwencją *foulingu/scalingu* membran NF jest zatem podwójna ich dezaktywacja. Konieczne jest więc opracowanie odpowiedniej procedury ich czyszczenia. Powinna ona zapewniać z jednej strony usunięcie osadu mineralnego umożliwiając odtworzenie początkowej wydajności membrany, z drugiej zaś przywrócić jej pierwotnego ładunku pozwalające na odtworzenie jej selektywności.

Celem pracy było przebadanie różnych procedur mycia pod kątem ich zdolności do odtwarzania początkowych właściwości membran nanofiltracyjnych stosowanych do regeneracji chromowych ścieków garbarskich.

Badania doświadczalne

Instalacja

Badania procesu nanofiltracji prowadzono w laboratoryjnej instalacji membranowej z ciągłym odbiorem permeatu, której szczegółowy opis przedstawiono w pracy [Religa i in., 2011]. Proces nanofiltracji prowadzono pod ciśnieniem transmembranowym 14 bar przez 3 h utrzymując natężenie przepływu retentatu równe 800 dm³/h.

W badaniach wykorzystano płaską membranę nanofiltracyjną typu HL firmy GE Osmonics o powierzchni aktywnej 0,0155 m² wykonaną z amidu polipiperazyny. Membrana typu HL charakteryzuje się wysoką przepuszczalnością w stosunku do wody demineralizowanej [Religa i in., 2011]. Ponadto, dzięki niskiemu potencjałowi zeta (-4) czysta membrana typu HL charakteryzuje się wysokim współczynnikiem retencji chromu(III) oraz niskim współczynnikiem retencji chlorków w warunkach prowadzonych eksperymentów [Religa i in., 2011]

Materiały i metodyka

Nanofiltracji poddawano modelowy roztwór chromowych ścieków garbarskich zawierający 2 g Cr³⁺/dm³, 10 g Cl⁻/dm³, 10 g SO₄²⁻/dm³ o 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.

W ramach przeprowadzonych badań określono wpływ kąpieli myjących takich jak: kwas solny, wodorotlenek sodu, a także zintegrowany system czyszczenia za pomocą kwasu solnego i wodorotlenku sodu na takie parametry polimerowych membran nanofiltracyjnych jak: przepuszczalność i selektywność, a także chropowatość i ładunek powierzchniowy.

Kąpiele czyszczące przygotowano na bazie kwasu solnego cz. HCl (Lachner) lub wodorotlenku sodu cz. NaOH (Chempur) oraz wody demineralizowanej. pH kąpieli czyszczących zostało dobrane na podstawie charakterystyki testowanej membrany uwzględniając jej odporność chemiczną [Religa i in., 2011]. Czyszczenie kwasowe odbywało się za pomocą kąpieli o pH 3, natomiast czyszczenie zasadowe prowadzono przy użyciu roztworu o pH 9. Testowane membrany moczo w kolejnych kąpielach czyszczących o temperaturze 18±1°C przez 10 minut.

Analizy zmian struktury powierzchni oraz potencjału zeta membrany, parametrów charakteryzujących jej właściwości separacyjne, dokonano wykorzystując mikroskop sił atomowych AFM, NTMDT Integra System oraz elektrokinetyczny analizator powierzchni próbek stałych [Adamczyk i in., 2010]. Potencjał zeta wyznaczany był metodą *streaming potential* przy użyciu 0,001M roztworu KCl (Chempur). Do korekty pH używano kwasu solnego cz. HCl (Lachner). Natomiast za pomocą mikroskopu sił atomowych wykonano zdjęcia powierzchni membran, na podstawie których wyznaczano wartości średniej chropowatości.

Wyniki i dyskusja

Przeanalizowano wpływ różnych kąpieli myjących na przepuszczalność oraz właściwości selektywne membrany NF podczas jej wielokrotnego użycia do prowadzenia procesu nanofiltracji chromowych ścieków garbarskich (Tab. 1).

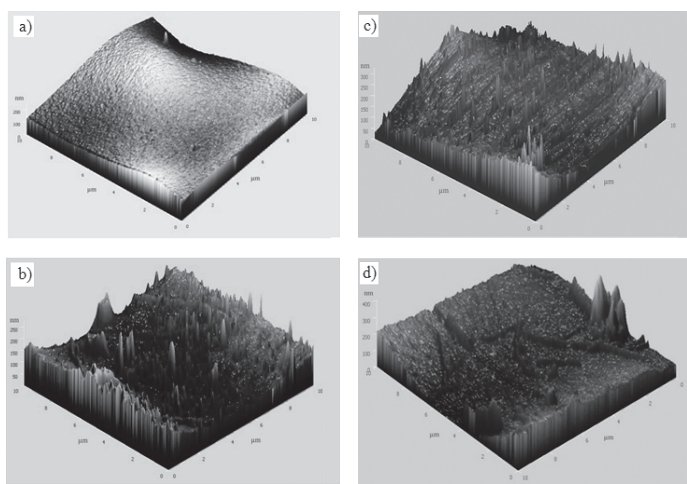
Stwierdzono, że zastosowanie pojedynczych kąpieli myjących w postaci kwasu solnego lub wodorotlenku sodu uniemożliwia odzyskanie ujemnego ładunku powierzchniowego membrany i powoduje zmianę jej właściwości selektywnych. Z kolei zastosowanie kąpieli wodorotlenku sodu po myciu kwasem solnym prowadzi do odzyskania ujemnego ładunku powierzchniowego testowanej membrany. W tym przypadku membrana zachowuje również swoje właściwości selektywne (Tab. 1). Na podstawie analizy uzyskanych wyników można stwierdzić, że dwuetapowy proces mycia za pomocą kwasu solnego i wodorotlenku sodu umożliwił zachowanie początkowych właściwości separacyjnych testowanej membrany NF.

Tab. 1. Wpływ typu kąpieli myjącej na selektywność membran: nowej oraz po 20 h pracy w chromowych ściekach garbarskich, TMP = 14 bar

	Potencjał zeta, mV (pH 4)	Współczynnik retencji, %	
		Chrom(III)	Chlorki
HL nowa (czysta)	-4,0	97	26
HL (po myciu HCl)	0,8	96	21
HL (po myciu NaOH)	5,8	95	31
HL (po myciu HCl i NaOH)	-4,0	97	25

Analizując zdjęcia powierzchni testowanej membrany wykonane za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) zaobserwowano zmia-

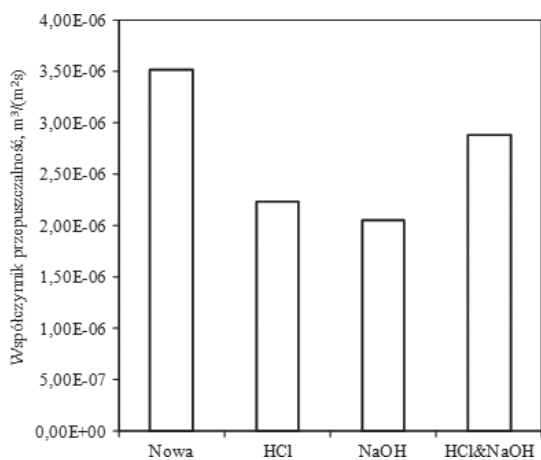
ny strukturalne jej powierzchni (Rys. 1). Wyznaczone na podstawie zdjęć AFM wartości chropowatości powierzchni testowanej membrany (Tab. 2) potwierdzają, że zastosowane kąpiele myjące nie pozwoliły na całkowite usunięcie osadu. Nawet w przypadku czyszczenia za pomocą kwasu solnego i wodorotlenku sodu wartość chropowatości średniej arytmetycznej powierzchni była odmienna od tej, którą obserwowano dla membrany nowej. Analizując współczynniki przepuszczalności testowanej membrany, które wyznaczono na podstawie zależności $J_p = f(\Delta P)$ dla wody demineralizowanej (Rys. 2) stwierdzono, że najkorzystniejsze wyniki uzyskano stosując zintegrowany system czyszczenia za pomocą kwasu solnego i wodorotlenku sodu. Jednak nawet ten sposób czyszczenia membrany nie przywracał jej pierwotnej przepuszczalności. Sugeruje to, że składniki chromowych ścieków garbarskich odkładają się nie tylko na powierzchni, ale również wewnętrznej strukturze membrany.



Rys. 1. Zdjęcie powierzchni membrany typu HL wykonane mikroskopem sił atomowych (AFM) a) membrana czysta, b) membrana po myciu za pomocą HCl, c) membrana po myciu NaOH, d) membrana po myciu HCl i NaOH

Tab. 2. Wpływ typu kąpiele myjącej na selektywność membran: nowej oraz po 20 h pracy w chromowych ściekach garbarskich, TMP = 14 bar

	Chropowatość powierzchni, nm
HL nowa (czysta)	24,0
HL (po myciu HCl)	27,9
HL (po myciu NaOH)	29,7
HL (po myciu HCl i NaOH)	25,8



Rys. 2. Przepuszczalność membrany nanofiltracyjnej typu HL

Może to być spowodowane luźną strukturą membrany, która umożliwia wnikanie jonów chromu(III) do wnętrza membrany. Potwierdza to retencja jonów chromu(III) na poziomie niższym niż 100% (Tab. 1). Prawdopodobnie w wyniku zmian właściwości fizykochemicznych wnętrza membrany następuje wytrącenie osadu, a w konsekwencji *scaling* jej wewnętrznej struktury. Podobne wyniki uzyskano w pracach [Al-Amoudi i Lovitt, 2007; Arkhangelsky i in., 2012]. Jednak w celu potwierdzenia tego założenia konieczna jest dodatkowa analiza zdjęć przekrojów poprzecznych testowanej membrany wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.

Wnioski

W pracy zaprezentowano wyniki badań wpływu różnych kąpiele myjących na takie parametry polimerowych membran nanofiltracyjnych jak: przepuszczalność i selektywność, a także chropowatość i ładunek powierzchni.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że najkorzystniejsze wyniki czyszczenia testowanego typu membran nanofiltracyjnych uzyskuje się stosując zintegrowany system mycia za pomocą kwasu solnego i wodorotlenku sodu.

Jednak nawet w przypadku tego sposobu czyszczenia membrany obserwowane jest tylko częściowe przywrócenie jej początkowej przepuszczalności. Prawdopodobnie jest to spowodowane tym, że testowany typ polimerowej membrany nanofiltracyjnej charakteryzuje się luźną strukturą, która umożliwia wnikanie składników chromowych ścieków garbarskich do jej wnętrza, a w konsekwencji tworzenie się *scalingu* jej wewnętrznej struktury.

LITERATURA

- Acero J.L., Benitez F.J., Leal A.I., Real J., Teva F., 2010. Membrane filtration technologies applied to municipal secondary effluents for potential reuse. *J. Hazard. Mater.*, **177**, 390-398. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.045
- Adamczyk Z., Zaucha M., Zembala M., 2010. Zeta potential of mica covered by colloid particles: A streaming potential study. *Langmuir* **26**, 9368-9377. DOI: 10.1021/la1003534
- Al-Amoudi A., Lovitt R.W., 2007. Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. *J. Membrane Sci.*, **303**, 4-28. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.06.002
- Arkhangelsky E., Wicaksana F., Cou S., Al-Rabiah A.A., Al-Zahrani S.M., Wang R., 2012. Effect of scaling and cleaning on the performance of forward osmosis hollow fiber membranes. *J. Membr. Sci.* **415-416**, 101-108. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.04.041
- Bellona C., Marts M., Drewes J.E., 2010. The effect of organic membrane fouling on properties and rejection characteristics of nanofiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.*, **74**, 44-54. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.05.006
- Bes-Piá A., Cuartas-Urbe B., Mendoza-Roca J.A., Alcaina-Miranda M.I., 2010. Study of the behavior of different NF membranes for the reclamation of a secondary textile effluent in rinsing processes. *J. Hazard. Mater.*, **178**, 341-348. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.085
- Das C., Patel P., De S., DasGupta S., 2006. Treatment of tanning effluent using nanofiltration followed by reverse osmosis. *Sep. Purif. Technol.*, **50**, 291-299. DOI: 10.1016/j.seppur.2005.11.034
- Nanda D., Tung K.L., Li Y.L., Lin N.J., Chung C.J., 2010. Effect of pH on morphology, fouling potential and filtration performance of nanofiltration membrane for water softening. *J. Membr. Sci.*, **349**, 411-420. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.12.004
- Religa P., Kowalik A., Gierycz P., 2011. A new approach to chromium concentration from salt mixture solution using nanofiltration. *Sep. Purif. Technol.*, **82**, 114-120. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.08.032