

Anna Witek-Krowiak, Roman Szafran, Szymon Modelski, Izabela Kowalska

Usuwanie jonów chromu(III) z roztworów wodnych w adsorberze hybrydowym z membraną zanurzoną

Klasyczne metody separacyjne stosowane do oczyszczania ścieków przemysłowych są mało wydajne w przypadku układów rozcieńczonych, charakteryzują się dużym zużyciem energii oraz wytwarzają zanieczyszczenia wtórne. Przy wyborze odpowiedniej metody oczyszczania ścieków należy brać pod uwagę dwa zasadnicze czynniki – separacja musi być możliwa technicznie, a koszty procesu nie powinny przekraczać opłacalności przedsięwzięcia w danych warunkach. W związku z tym konieczne jest opracowanie nowych metod rozdziału, które byłyby jednocześnie wydajne i selektywne.

Połączenie technik membranowych z innymi technikami separacyjnymi skutkuje zwiększeniem selektywności i wydajności procesu oczyszczania [1, 2]. Układ hybrydowy, powstały ze zintegrowania procesu sorpcji i separacji membranowej z użyciem wysoko wydajnych membran, znacznie zmniejsza koszty oczyszczania wody i ścieków. W takim układzie oczyszczania membrany stanowią barierę separującą sorbenty, a nie bezpośrednio zanieczyszczenia. Dalsze zmniejszenie kosztów separacji, w przypadku układu hybrydowego łączącego adsorpcję i mikrofiltrację, można uzyskać przez zastosowanie tanich sorbentów pochodzących z materiałów odpadowych [3]. W procesie hybrydowym warstwa sorbentu przy powierzchni membrany bardzo szybko nasycy się i powinna być odnowiona po czasie dostosowanym do kinetyki sorpcji i przepływu permeatu [4]. Kontrolowanie warstwy przymembranowej od dawna jest przedmiotem intensywnych badań i studiów ze względu na potrzebę zmniejszenia oporów, które wywołuje. Można to osiągnąć na wiele różnych sposobów, m.in. przez zmianę parametrów procesowych (pulsacyjny przepływ, turbulencje przepływu wywołane strumieniem gazu, ultradźwięki, impulsowy i powrotny przepływ permeatu przez membranę), rozwiązania konstrukcyjne modułów (rotacja i wibracja membrany, falistość powierzchni membrany) oraz modyfikację powierzchniową polimerów (hydrofiliizacja, sorpcja chemiczna substancji jonowych) [5, 6]. Nie wielkie rozmiary cząstek sorbentu pozwalają na jego lepsze wykorzystanie, a zatem wpływają na zmniejszenie kosztów

procesu sorpcji. Dotyczy to jednak wyłącznie układu hybrydowego, gdyż w przypadku kolumn sorpcyjnych pojawia się efekt kanałowania przepływu, skutkiem czego wydajność procesu maleje. Aby osiągnąć wysoką sprawność procesu hybrydowego należy uzyskać odpowiedni czas przebywania ziaren sorbentu przy powierzchni membrany. Zbyt krótki czas kontaktu sorbentu z adsorbentem uniemożliwia wykorzystanie całej jego pojemności sorpcyjnej, natomiast zbyt długi spowoduje nasycenie sorbentu i utratę jego zdolności sorpcyjnych. Ważne jest również odpowiednie dobranie warunków hydrodynamicznych procesu w układzie przepływowym, zwłaszcza stosunku strumienia permeatu do retentatu.

Układ membranowy z modulem zanurzonym z membranami kapilarnymi (submerged hollow fiber) jest jedną z najbardziej atrakcyjnych metod oczyszczania wody i ścieków [7–10]. Średnica zewnętrzna włókien jest dużo mniejsza niż klasycznych włókien kapilarnych i wynosi $80\pm 200\ \mu\text{m}$, zaś grubość ścianki ok. $20\ \mu\text{m}$ (w przypadku większych ciśnień transmembranowych stosowane są włókna o grubszych ściankach). Ogromną zaletą tego typu modułów jest ich duża gęstość upakowania dochodząca do $30\ \text{tys. m}^2/\text{m}^3$ oraz możliwość wykorzystania ciśnienia hydrostatycznego jako ciśnienia transmembranowego. W takim przypadku otrzymuje się wprawdzie niewielką siłę napędową, ale wiąże się to również ze znikomymi kosztami eksploatacyjnymi. W układach tego typu można stosować dodatkowe podciśnienie, jednak jest to czynnik zwiększający zarówno koszty eksploatacyjne, jak i inwestycyjne. Główną pozycją kosztów eksploatacyjnych w przypadku wykorzystania ciśnienia hydrostatycznego są koszty sprężania powietrza wymuszającego cyrkulację zawiesin w układzie [11–13].

Celem pracy było wykorzystanie adsorbera membranowego z modulem zanurzonym z membranami kapilarnymi do usuwania jonów chromu(III) z roztworów wodnych. Układ taki, pracujący w warunkach poniżej krytycznego strumienia permeatu, w których nie tworzy się plasek filtracyjny na powierzchni membrany, umożliwia osiągnięcie znacznej wydajności hydraulicznej przy małym zużyciu energii oraz dużym rozdrobnieniu sorbentu. Do badań wybrano dwa sorbenty, tj. handlowy pylisty węgiel aktywny oraz tani materiał odpadowy – łupiny orzeszków ziemnych. Oceniono wpływ parametrów procesowych (intensywność napowietrzania, ilość węgla aktywnego oraz siła napędowa) na wydajność procesu usuwania jonów chromu(III) z modelowych roztworów wodnych.

Dr inż. A. Witek-Krowiak, dr inż. R. Szafran, mgr inż. S. Modelski: Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Zakład Inżynierii Chemicznej, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50–370 Wrocław
anna.witek@pwr.wroc.pl

Dr inż. I. Kowalska: Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Zakład Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50–370 Wrocław
izabela.kowalska@pwr.wroc.pl

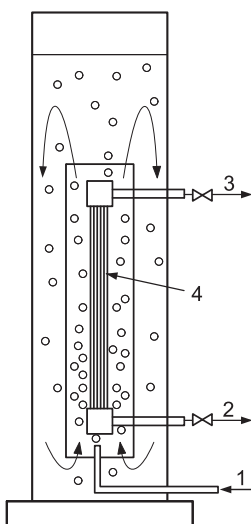
Materiały i metody badawcze

Adsorber membranowy z zanurzonymi membranami kapilarnymi składał się z prostokątnego zbiornika otwartego, wewnątrz którego na wysokości 6 cm od dna umieszczona była rura wznosząca o przekroju kwadratowym o wysokości 1,5 m, przy czym długość boku podstawy wynosiła 116 mm. W rurze wznoszącej na wysokości 32 cm od dna znajdowała się wiązka swobodnie zanurzonych membran kapilarnych. Wysokość urządzenia wynosiła 2 m, zaś długość każdego boku podstawy 176 mm. Grubość ścianek zarówno obudowy, jak i rury wznoszącej wynosiła 8 mm. W badaniach użyto kapilarnych membran mikrofiltracyjnych firmy Zenon wykonanych z polipropylenu (tab. 1).

Tabela 1. Charakterystyka kapilarnych membran mikrofiltracyjnych
Table 1. Characteristics of the hollow-fiber microfiltration membrane

Parametr, jednostka	Wartość
Średnica wewnętrzna włókna, μm	240
Średnica zewnętrzna włókna, μm	310
Grubość ścianek włókna, μm	35
Długość włókna, cm	75
Wielkość porów, μm	0,1
Liczba włókien	1400
Porowatość, %	50
Wytrzymałość włókna, N	2,0
Powierzchnia permeacji, m^2	1,022

Sprężone powietrze ze sprężarki Airmaster TÜV/GS dostarczane było do adsorbera poprzez dystrybutor umieszczony na wysokości 0,4 m. Średnica otworu, którym gaz dostawał się do układu wynosiła 10 mm. Intensywność napowietrzania monitorowana była za pomocą rotametu ZACH „Metalchem” w zakresie $0,78 \div 1,92 \text{ m}^3/\text{h}$. Na rysunku 1 przedstawiono schemat i zasadę działania adsorbera.



Rys. 1. Schemat adsorbera membranowego
(1 – napowietrzanie, 2, 3 – permeat, 4 – membrana)
Fig. 1. Schematic diagram of the membrane adsorber
(1 – aeration; 2, 3 – permeate; 4 – membrane)

Krytyczny strumień permeatu wyznaczono mierząc hydrauliczną wydajność modułu przy różnych ciśnieniach transmembranowych ($5 \div 12 \text{ kPa}$) wywołanych ciśnieniem hydrostatycznym słupa cieczy w zbiorniku. Ciśnienie hydrostatyczne wyznaczono w geometrycznym środku

membrany, aby uśrednić rozkład ciśnienia na jej długości. Następnie dokonano pomiaru strumienia permeatu z pylistym węglem aktywnym (Norit SAE 4) oraz zmielonymi łupinami orzeszków ziemnych ($0,5 \text{ g}/\text{dm}^3$). Rozkład wielkości cząstek obu sorbentów był zbliżony i wynosił odpowiednio $d_{10}=1,8 \mu\text{m}$, $d_{50}=10,5 \mu\text{m}$, $d_{90}=51,0 \mu\text{m}$ (węgiel aktywny) oraz $d_{10}=4,2 \mu\text{m}$, $d_{50}=14,5 \mu\text{m}$, $d_{90}=57,0 \mu\text{m}$ (łupiny orzeszków ziemnych).

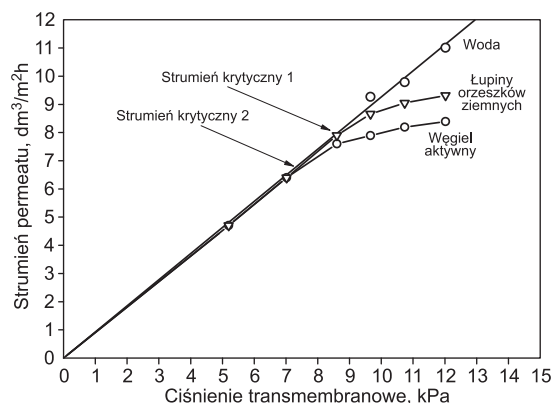
W badaniach wykorzystano modelowe roztwory $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ o stężeniu $50 \text{ gCr}/\text{m}^3$ przygotowane na bazie wody destylowanej. Do układu dodano naważkę sorbentu osiągając jego końcową zawartość w całym układzie wynoszącą $0,5 \text{ g}/\text{dm}^3$, $2 \text{ g}/\text{dm}^3$ i $10 \text{ g}/\text{dm}^3$. Jednocześnie układ napowietrzano zapewniając tym samym mieszanie zawiesziny sorbentu i wyrównywanie składu. Proces monitorowano poprzez pomiar zmian stężenia jonów $\text{Cr}(\text{III})$ w permeacie aż do chwili ustabilizowania się jego wartości. Stężenie jonów $\text{Cr}(\text{III})$ oznaczono metodą kolorymetryczną z użyciem EDTA [14].

Niezależnie przeprowadzono badania kinetyki sorpcji jonów $\text{Cr}(\text{III})$ w takim samym układzie, jednak bez aktywnego udziału membrany. W tym przypadku zawór permeatu przez cały czas trwania doświadczenia był zamknięty, a pobrane próbki były odwirowane w celu oddzielenia sorbentu.

Przed rozpoczęciem każdego doświadczenia oraz po zakończeniu eksperymentu regenerowano membrany aby usunąć warstwę sorbentu z jej powierzchni. W tym celu przemywano membranę wodą destylowaną aż do uzyskania wartości strumienia różniącej się maksymalnie o 5% od wartości strumienia sprzed eksperymentu. Aby zapobiec wzrostowi mikroorganizmów i wysychaniu membran zastosowano ich chemiczną sterylizację przy użyciu 0,05% roztworu azydki sodu. Przed przystąpieniem do każdego nowego eksperymentu sprawdzono czystość membrany, mierząc strumień wody destylowanej.

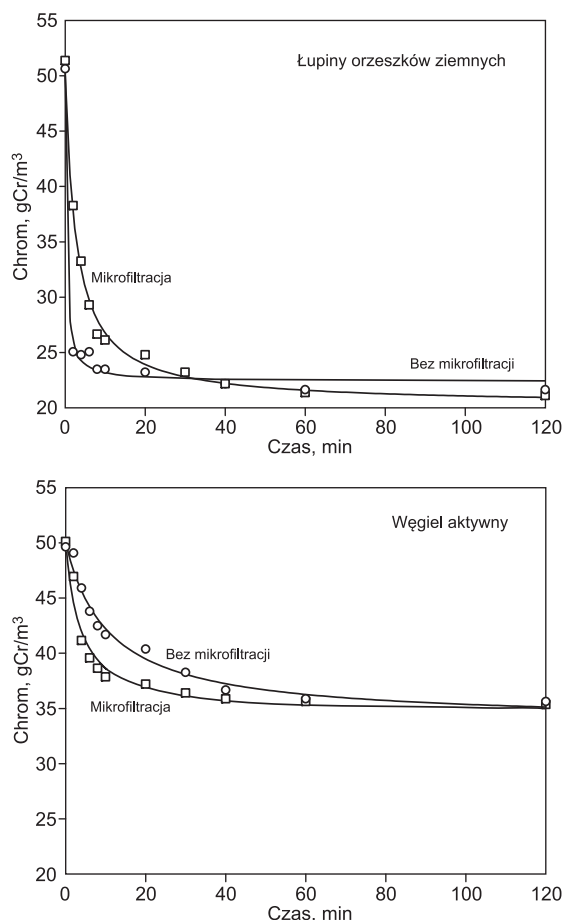
Wyniki doświadczeń

Wyznaczone wartości krytycznego strumienia permeatu (rys. 2) wskazują, iż w celu poprawy wydajności procesu punkt pracy adsorbera membranowego powinien znajdować się poniżej wartości strumienia krytycznego, co pociąga za sobą konieczność stosowania ciśnień mniejszych od $7,5 \text{ kPa}$ i $8,5 \text{ kPa}$ przy zawartości zawiesziny $0,5 \text{ g}/\text{dm}^3$, odpowiednio węgla aktywnego i łupin orzeszków ziemnych. Strumień krytyczny w przypadku węgla aktywnego był nieznacznie mniejszy niż łupin orzeszków ziemnych, co mogło być spowodowane niewielką różnicą w wielkości cząstek obu sorbentów.



Rys. 2. Zależność strumienia permeatu od ciśnienia transmembranowego (krytyczny strumień permeatu)
Fig. 2. Permeate flux related to transmembrane pressure (critical permeate flux)

Wykorzystanie membrany w układzie sorpcyjnym lokalnie zwiększyło zawartość sorbentu w warstwie przy-membranowej dzięki zjawisku polaryzacji stężeniowej. Obecność membrany poprawiła kinetykę procesu adsorpcji i zapewniła lepsze warunki wymiany masy. Było to związane ze zmianą warunków hydrodynamicznych przy przepływie cieczy przez skoncentrowaną warstwę polaryzacyjną. W przypadku sorpcji jonów Cr(III) (rys. 3) na łupinach orzeszków ziemnych jego stężenie w odbieranym permeacie po ok. 10 min. przyjęło wartość równowagową, podczas gdy w układzie bez membrany nastąpiło to dopiero po ok. 60 min. Podobnie w przypadku węgla aktywnego dużo wcześniej osiągnięto stabilizację stężenia jonów chromu w permeacie. Biosorbent odpadowy, którym są łupiny orzeszków ziemnych, ma znacznie większą pojemność sorpcyjną względem jonów Cr(III) niż węgiel aktywny. Stosując tanie materiały o dużej skuteczności usuwania wybranych zanieczyszczeń znacznie obniża się koszty procesu oczyszczania roztworów wodnych.



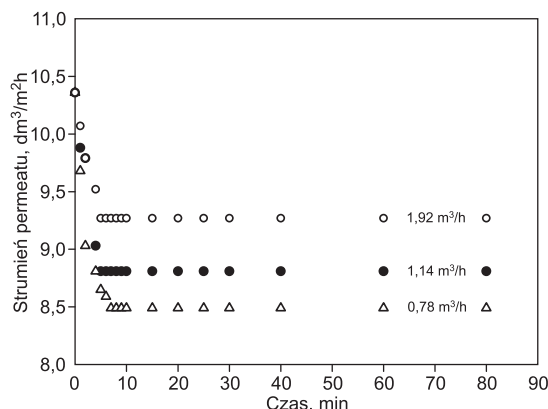
Rys. 3. Porównanie kinetyki procesu sorpcji jonów Cr(III) z kinetyką w układzie sorpcyjno-membranowym (stężenie chromu 50 gCr/m^3 , zawartość sorbentu $0,5 \text{ g/dm}^3$, ciśnienie transmembrańowe 12 kPa)

Fig. 3. Comparison of the kinetics of sorption with the kinetics of the process involving a submerged hollow-fiber adsorber for Cr(III) (chromium concentration, 50 gCr/m^3 ; sorbent concentration, $0,5 \text{ g/dm}^3$; transmembrane pressure, 12 kPa)

Uzyskane wyniki badań znajdują również potwierdzenie w danych literaturowych. Biosorbenty odpadowe, w porównaniu z klasycznymi sorbentami, takimi jak węgiel aktywny i zeolity, charakteryzują się większą zdolnością separacyjną w stosunku do jonów metali ciężkich [15], jednak ich bezpośrednie porównanie jest utrudnione ze względu na różne właściwości fizyczno-chemiczne powierzchni

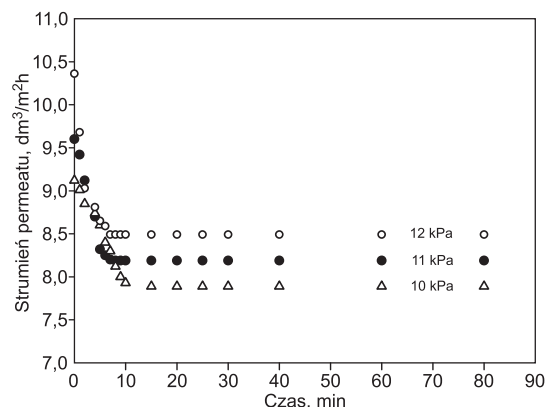
sorbentów i jonów metali oraz różny rozkład wielkości cząstek.

Kolejnym etapem badań było sprawdzenie wpływu warunków procesowych (intensywność napowietrzania, ciśnienie transmembrańowe, zawartość sorbentu) na wydajność procesu. Testy te przeprowadzono stosując pylisty węgiel aktywny. Zastosowanie napowietrzania przyczyniło się nie tylko do poprawy wydajności układu oczyszczania poprzez zmniejszenie grubości warstwy polaryzacyjnej, a tym samym zjawiska blokowania membran (fouling), ale również poprzez intensyfikację burzliwości układu oraz mieszanie cząstek sorbentu. Sporządzono wykres porównawczy strumieni przy różnych intensywnościach napowietrzania (rys. 4). Różnice nie były zbyt duże, niemniej świadczą o tym, że napowietrzanie było czynnikiem sprzyjającym wydajności procesu mikrofiltracji. Niestety, niekorzystny wpływ zmniejszenia się powierzchni permeacji na skutek przylegania do membrany pęcherzyków powietrza niwelował korzystne zjawisko wzrostu burzliwości w układzie.



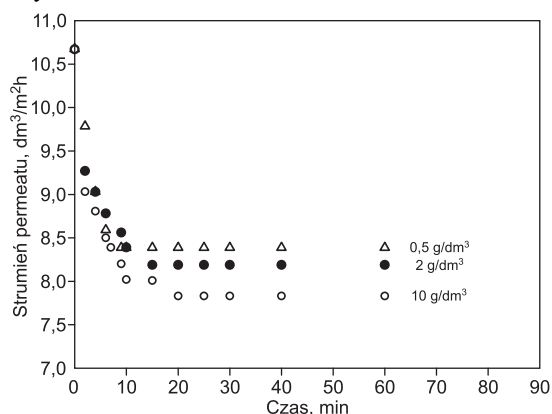
Rys. 4. Zmiana strumienia permeatu w czasie (zawartość węgla aktywn. $0,5 \text{ g/dm}^3$, ciśn. transmembrań. 12 kPa)
Fig. 4. Variations in permeate flux with time (active carbon, $0,5 \text{ g/dm}^3$; transmembrane pressure, 12 kPa)

Na rysunku 5 porównano strumień permeatu uzyskane przy różnym ciśnieniu transmembrańowym. Wraz ze zwiększającym się ciśnieniem transmembrańowym zwiększał się końcowy (ustalony) strumień permeatu. Większa siła napędowa z jednej strony doprowadziła do lokalnego wzrostu zawartości węgla aktywnego w pobliżu membrany, z drugiej zaś była na tyle duża, że pozwoliła utrzymać wysoką wydajność separacji.



Rys. 5. Zmiana strumienia permeatu w czasie (zawartość węgla akt. $0,5 \text{ g/dm}^3$, intens. napow. $0,78 \text{ m}^3/\text{h}$)
Fig. 5. Variations in permeate flux with time (active carbon, $0,5 \text{ g/dm}^3$; aeration rate, $0,78 \text{ m}^3/\text{h}$)

Zależność strumienia permeatu od czasu trwania filtracji membranowej przy różnej ilości sorbentu przedstawiono na rysunku 6. Nie zaobserwowano istotnego wpływu zawartości sorbentu na końcowy (w stanie ustalonym) strumień permeatu. Nawet w przypadku bardzo dużych ilości sorbentu (10 g/dm^3) możliwe było uzyskanie dużej wydajności procesu separacji, co należy uznać za bardzo korzystną sytuację z uwagi na zmniejszenie kosztów procesowych.



Rys. 6. Zmiana strumienia permeatu w czasie (intens. napowietrzania $0,78 \text{ m}^3/\text{h}$, ciśn. transm. 10 kPa)
Fig. 6. Variations in permeate flux with time (aeration rate, $0,78 \text{ m}^3/\text{h}$; transmembrane pressure, 10 kPa)

Wnioski

◆ Instalacja badawcza z kapilarnymi membranami zanurzonymi z powodzeniem sprawdziła się jako układ sorpcyjno-separacyjny. Z jednej strony zapewniła odpowiednią selektywność procesu adsorpcji jonów chromu na wybranych sorbentach, z drugiej zaś odpowiednią wydajność procesu separacji.

◆ Napowietrzanie było czynnikiem poprawiającym wydajność procesu separacji poprzez przeciwdziałanie powstawaniu placka filtracyjnego. Ponadto napowietrzanie powodowało cyrkulację cieczy, a dzięki temu wyrównanie stężenia zarówno sorbowanego związku, jak również zawartości sorbentu w poszczególnych strefach urządzenia, a także utrzymanie cząstek sorbentu w stanie zwieszonym (przeciwdziałając sedymentacji).

LITERATURA

1. M. RAJCA, M. BODZEK, K. KONIECZNY: Modelowanie wydajności ultrafiltracji i mikrofiltracji w oczyszczaniu wód naturalnych w układzie hybrydowym z koagulacją. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 3, pp. 13–20.

2. K. KONIECZNY, M. RAJCA, M. BODZEK, A. KWIECIŃSKA: Water treatment using hybrid method of coagulation and low-pressure membrane filtration. *Environment Protection Engineering* 2009, Vol. 35, No.1, pp. 5–22.
3. D. MOHANA, C.U. PITTMAN JR: Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 2007, Vol. 142, pp. 1–53.
4. A.B. KOŁTUNIEWICZ, A. WITEK, K. BEZAK: Efficiency of membrane-sorption integrated processes. *Journal of Membrane Science* 2004, Vol. 239, pp. 129–141.
5. H. FADAEI, S.R. TABAEI, R. ROOSTAAZAD: Comparative assessment of the efficiencies of gas sparging and back-flushing to improve yeast microfiltration using tubular ceramic membranes. *Desalination* 2007, Vol. 217, pp. 93–99.
6. R.J. WAKEMAN, C.J. WILLIAMS: Additional techniques to improve microfiltration. *Separation and Purification Technology* 2002, Vol. 26, pp. 3–18.
7. A.G. FANE, S. CHANG, E. CHARDON: Submerged hollow fibre membrane module – design options and operational considerations. *Desalination* 2002, Vol. 146, pp. 231–236.
8. E. NGUYEN CONG DUC, L. FOURNIER, C. LEVECQ, B. LESJEAN, P. GRELIER, A. TAZI-PAIN: Local hydrodynamic investigation of the aeration in a submerged hollow fibre membranes cassette. *Journal of Membrane Science* 2008, Vol. 321, pp. 264–271.
9. F. WICAKSAN, A.G. FANE, V. CHEN: Fibre movement induced by bubbling using submerged hollow fibre membranes. *Journal of Membrane Science* 2006, Vol. 271, pp. 186–195.
10. A. BOTTINO, G.C. APANNELLI, A. COMITE, R. MANGANO: Critical flux in submerged membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Desalination* 2009, Vol. 245, pp. 748–753.
11. Z. WU, Z. WANG, S. HUANG, S. MAI, C. YANG, X. WANG, Z. ZHOU: Effects of various factors on critical flux in submerged membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 2008, Vol. 62, pp. 56–63.
12. G. GUGLIELMI, D. CHIARANI, S.J. JUDD, G. ANDREOTTOLA: Flux criticality and sustainability in a hollow fibre submerged membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* 2007, Vol. 289, pp. 241–248.
13. M. MOLINA-MUÑOZ, J.M. POYATOS, R. VÍLCHEZ, E. HONTORIA, B. RODELAS, J. GONZÁLEZ-LÓPEZ: Effect of the concentration of suspended solids on the enzymatic activities and biodiversity of a submerged membrane bioreactor for aerobic treatment of domestic wastewater. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2007, Vol. 73, pp. 1441–1451.
14. A. WITEK-KROWIAK, R. SZAFRAN, A. KOŁTUNIEWICZ: Application of a membrane contactor for a simultaneous removal of p-cresol and Cr(III) ions from water solution. *Desalination* 2009, Vol. 241, pp. 91–96.
15. H.K. AN, B.Y. PARK, D.S. KIM: Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research* 2001, Vol. 35, pp. 3551–3556.

Witek-Krowiak, A., Szafran, R., Modelski, S., Kowalska, I. Chromium(III) Ion Removal from Aqueous Solutions by a Submerged Hollow-Fiber Adsorber. *Ochrona Środowiska* 2010, Vol. 32, No. 3, pp. 49–52.

Abstract: The aim of this work was to determine the efficiency of the hybrid membrane-sorption system for the removal of heavy metal ions (Cr^{3+} being the case in point) from model aqueous solutions. It has been demonstrated that this type of reactor enables the adsorption process to be combined with a separation process involving capillary membranes submerged in the solution being treated. When operated under conditions below the critical flux of the permeate,

the submerged membrane system provides high removal efficiency at low energy demand. The experiments were aimed at evaluating the influence of aeration rate, transmembrane pressure and sorbent concentration on the efficiency of Cr(III) ion removal from aqueous solutions. The use of peanut shells, a low-cost waste biosorbent, was proposed as an alternative to conventional carbon adsorbents. Owing to the very low operating costs involved, the treatment mode described above may become competitive with the classical methods of water and wastewater treatment.

Keywords: Adsorption, microfiltration, chromium, hybrid membrane-sorption system.