

Katarzyna Majewska-Nowak, Joanna Kawiecka-Skowron

## Badania przydatności membran ceramicznych do usuwania barwników organicznych z roztworów wodnych

Znaczny postęp w technologii produkcji membran nieorganicznych w ostatnich latach i malejące koszty ich produkcji sprawiają, iż membrany ceramiczne są bardzo obiecującym materiałem filtracyjnym do usuwania substancji organicznych z roztworów wodnych. Do zalet membran ceramicznych, decydujących o ich przewadze w stosunku do membran organicznych, należą przede wszystkim duża odporność termiczna i chemiczna, brak efektu starzenia, długi czas trwałości, możliwość wstecznego płukania i sterylizacji parą wodną oraz niewielki rozkład wielkości porów. Istotna jest również możliwość przechowywania tych membran w stanie suchym po wypłukaniu. Wszystkie te zalety mogą być decydujące podczas stosowania membran ceramicznych do oczyszczania ścieków z przemysłu tekstylnego zawierających barwniki, które często dodatkowo mają podwyższoną temperaturę. Termiczna odporność membran ceramicznych oraz łatwość ich płukania metodą *in situ*, np. mocnymi kwasami nieorganicznymi lub silnymi zasadami, umożliwiają odzyskiwanie energii, przy stosunkowo dużej wydajności procesu oraz przy zminimalizowanym zjawisku blokowania membran (fouling). Membrany ceramiczne charakteryzują się ponadto dużą porowatością i silną hydrofilowością [1], co – przy obserwowanym w ostatnich latach znaczącym spadku ich cen – przyczynia się do coraz większego zainteresowania tym produktem. Należy jednak zaznaczyć, iż pewne ograniczenie w stosowaniu membran ceramicznych wynika z faktu, że dostępne na rynku membrany charakteryzują się znacznie większymi – niż ma to miejsce w przypadku membran polimerowych – wartościami granicznej rozdzielczości (cut-off).

### Charakterystyka membran ceramicznych

Membrany ceramiczne były stosowane już pod koniec II wojny światowej do zateżnienia rudy uranowej, niezbędnej do produkcji broni jądrowej. Obecnie membrany ceramiczne wytwarzane są przede wszystkim przez trzy firmy, tj. Schumacher GmbH, Tami Industries i Fairey Industrial Ceramics, które wchodzi w skład dwóch koncernów – Simens i GE. Firma Fairey Industrial Ceramics produkuje membrany mikrofiltracyjne o średniej średnicy porów w zakresie  $0,2 \div 1,0 \mu\text{m}$ . Są to membrany jedno- oraz wielokanałowe, wykazujące odporność na korozję (dopuszczalny zakres pH wynosi  $2 \div 14$ ). Z kolei firma Tami Industries wytwarza

membrany ceramiczne o największej różnorodności. Dostępne są membrany do mikrofiltracji, ultrafiltracji i nano-filtracji, pracujące w warunkach tzw. filtracji krzyżowej (cross-flow), o przekrojach kanałów hydraulicznych zarówno kołowych, jak i niekołowych. To ostatnie rozwiązanie pozwala na zwiększenie powierzchni filtracyjnej membran i jednocześnie uzyskanie optymalnej relacji pomiędzy powierzchnią filtracyjną a wielkością instalacji.

Spośród różnych membran nieorganicznych szczególną uwagę zwracają membrany tytanowe. Charakteryzują się one dobrą odpornością chemiczną i małą podatnością na blokowanie, a więc i dużą wydajnością. Ponadto wykazują one właściwości półprzewodnikowe i fotokatalityczne. Dwutlenek tytanu należy do materiałów o charakterze wybitnie amfifilowym (mającym jednocześnie charakter hydrofilowy i hydrofobowy), zaś nanofiltracyjne membrany wykonane z tego materiału wykazują cechy amfoteryczne. Membrany tytanowe (formowane bez domieszek) są ponadto nietoksyczne, a więc odpowiednie do wykorzystania w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym, biotechnologii czy ochronie środowiska, gdzie stosowanie membran wykonanych z tlenku glinu może być kontrowersyjne [2].

Wśród wielu odmian membran ceramicznych można wyróżnić asymetryczne membrany wielowarstwowe, w których porowata podstawa (suport), o grubości kilku milimetrów, zapewnia mechaniczną wytrzymałość membran, zaś cienka warstwa górna, o zdecydowanie mniejszych porach, decyduje o skuteczności separacji. Między suportem a górną warstwą znajdują się warstwy pośrednie. W tym typie membran jednym z ważniejszych parametrów decydujących o ich skuteczności jest mały rozrzut rozmiarów porów. Ostatnio podejmuje się wiele działań zmierzających do polepszenia właściwości ceramicznych membran wielowarstwowych i obniżenia kosztów ich produkcji. Najczęściej poszukuje się nowych metod formowania membran (np. elektrostatyczne natryskiwanie warstwy zolu) lub nowych warstw nośnikowych (warstwa ceramiczna lub z tlenku glinu zamiast warstwy ze stali nierdzewnej). Obecnie, wobec dostępności różnych membranowych materiałów ceramicznych różniących się stopniem krystalizacji i składem chemicznym, możliwe jest formowanie membran o różnej odporności chemicznej, termicznej i hydrotermicznej [2]. Rozwiązaniem zapewniającym względnie niskie koszty wytwarzania i brak uszkodzeń w strukturze membran jest formowanie tzw. ceramicznych membran gradientowych, w których warstwy są praktycznie niewidoczne, a rozmiary cząstek materiału ceramicznego zmieniają się stopniowo.

Dr hab. inż. K. Majewska-Nowak, mgr inż. J. Kawiecka-Skowron: Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50–370 Wrocław [katarzyna.majewska-nowak@pwr.wroc.pl](mailto:katarzyna.majewska-nowak@pwr.wroc.pl)

## Zastosowanie membran ceramicznych w technologiach przemysłowych

Membrany ceramiczne są coraz częściej używane w wielu gałęziach gospodarki, takich jak biotechnologia i mikroelektronika, a także wykorzystywane przez różne przemysły, np. farmaceutyczny, spożywczy, chemiczny i petrochemiczny oraz metalurgiczny (tab. 1). Każdy przemysł ma specyficzne wymagania i możliwości. Ceramiczne moduły membranowe mogą wytrzymać podwyższone temperatury, ekstremalne wartości pH i wysokie ciśnienia transmembranowe (do 1 MPa) bez obawy, że dojdzie do ubicia membran, rozwarstwienia czy spęczenia elementów systemu. Dzięki tym zaletom membrany ceramiczne są odpowiednie do wielu zastosowań, gdzie membrany polimerowe szybko uległyby destrukcji.

Najszerze zastosowanie membrany ceramiczne znalazły w przemyśle metalurgicznym, między innymi do odzyskiwania metali ciężkich, odolejania kąpieli myjących oraz uzdatniania wód chłodniczych. Ceramiczne membrany mikrofiltracyjne nadają się doskonale do rozdziłu mieszanin dwufazowych, do których należą emulsje olejowo-wodne, a więc są stosowane do odolejania kąpieli płuczających i wód opadowych. Zastosowanie membran ceramicznych Seven Stars (Faurey Industrial Ceramics) pozwoliło na separację oleju maszynowego i oleju samochodowego do zawartości  $5\div 40 \text{ g/m}^3$  (przy początkowej zawartości oleju w emulsji  $1\div 2\%$ ) [5]. Proponuje się też wykorzystanie ultrafiltracyjnych membran ceramicznych (Tami Industries) do obróbki wód zęzowych. W takim procesie, po wstępnej separacji grawitacyjnej i koalescencji, możliwe jest zmniejszenie zawartości oleju do około  $15 \text{ g/m}^3$ . Stosowane membrany cechują się dużą skutecznością usuwania emulsji olejowych z wody i mogą spełnić nawet bardzo rygorystyczne wymagania dotyczące zawartości olejów w ściekach odprowadzanych do wód.

Membrany ceramiczne mogą być stosowane do oczyszczania, zateżenia lub frakcjonowania ścieków z przemysłu papierniczego, np. do oddzielania oligosacharydów od monosacharydów z roztworów po roztwarzaniu masy drzewnej. Zastosowanie membran ceramicznych (Tami Industries) o granicznej masie cząsteczkowej  $1\div 50 \text{ kDa}$  pozwoliło na uzyskanie  $75\div 95\%$  separacji oligosacharydów, przy małym współczynniku usunięcia monosacharydów [6].

Procesy membranowe są szeroko stosowane w przemyśle spożywczym, w którym najczęściej wykorzystuje się mikrofiltrację i ultrafiltrację z membranami CéRAM INSIDE®

firmy Tami Industries. Dzięki zastosowaniu membran ceramicznych można znacznie uprościć tradycyjny sposób klarowania soków owocowych lub syropu glukozowego i jednocześnie zwiększyć wydajność procesu klarowania (do 97%). Mikrofiltracja z membranami ceramicznymi pozwala na klarowanie piwa i wina, co przyczynia się do skrócenia cyklu produkcyjnego, oraz na odzyskanie tzw. piwa resztkowego z osadów znajdujących się na dnie zbiorników fermentacyjnych, dzięki czemu straty w produkcji piwa zmniejszają się o około 50%. Membrany ceramiczne wykorzystywane są również w mleczarstwie do zateżenia mleka oraz mleka kwaśnego w celu podniesienia zawartości białka w produkcie końcowym, a także do tzw. zimnej sterylizacji (usuwanie bakterii z mleka w celu wydłużenia czasu przydatności do spożycia).

Znane są przykłady zastosowania membran polimerowych do oczyszczania lub regeneracji kąpieli farbiarskich [7], natomiast wykorzystanie membran ceramicznych w układach oczyszczania ścieków z przemysłu włókienniczego nie jest jeszcze powszechne. Niewiele jest znanych i opisanych w literaturze instalacji oczyszczających ścieki tekstylne z wykorzystaniem membran nieorganicznych. Dobrym przykładem jest przedsiębiorstwo Fa. van Cleve GmbH & Co. KG w Niemczech, zajmujące się mokrą obróbką tkanin bawełnianych. Do oczyszczania i zateżenia wydzielonych ścieków produkcyjnych zastosowano tam procesy membranowe (ultrafiltrację, nanofiltrację, odwróconą osmozę). Na etapie wstępnego oczyszczania tradycyjne membrany polimerowe, które szybko ulegały blokowaniu, zastąpiono skuteczniejszymi rurowymi membranami ceramicznymi. Uzyskano zadowalającą eliminację cząstek stałych i substancji polimerowych, przy 90% stopniu odzyskania wody, która jest wykorzystywana we wszystkich operacjach prania i płukania [8].

Nieliczne są nawet badania laboratoryjne dotyczące bezpośredniego wykorzystania membran ceramicznych do usuwania barwników organicznych z roztworów wodnych. Kontynuowane są prace nad wykorzystaniem ceramicznych membran mikro- i ultrafiltracyjnych, pozwalających na skuteczną eliminację anionowych barwników z roztworów wodnych [9,10]. W tym wypadku ładunek membran miał wpływ na skuteczność procesu. Ostatnio pojawiły się doniesienia o nowym typie wielowarstwowych rurowych membran ceramicznych preparowanych z mieszaniny tlenków cynku, glinu i tytanu ( $\text{ZnAlO}_4\text{-TiO}_2$ ) na podłożu z odpowiednio spreparowanej gliny [11]. Otrzymane membrany charakteryzują się średnim rozmiarem porów około

Tabela 1. Przykłady zastosowania membran ceramicznych [3,4]  
Table 1. Examples of applications for ceramic membranes [3,4]

Przemysł	Przykład zastosowania
Maszynowy i metalurgiczny	odzyskiwanie kąpieli odtłuszczających, odzyskiwanie metali ciężkich, odwadnianie paliw, oczyszczanie wód zęzowych, odolejanie kąpieli myjących, przygotowanie wody do celów chłodniczych, regeneracja kąpieli trawiących
Chemiczny	oczyszczanie produktów, zateżanie zawiesin polimerowych i roztworów wodorotlenków metali, odzyskiwanie katalizatorów, odsalanie produktów, oczyszczanie i odzyskiwanie rozpuszczalników organicznych, frakcjonowanie, zateżanie i sterylizacja antybiotyków, enzymów, protein, aminokwasów i witamin
Tekstylny i papierniczy	odzyskiwanie składników kąpieli farbiarskich, odzyskiwanie ługów powarzelnych, regeneracja kąpieli technologicznych, odzyskiwanie rozpuszczalników i kwasów
Spożywczy	klarowanie piwa, wina i soków, zateżanie soków owocowych, usuwanie bakterii z mleka i serwatki, frakcjonowanie składników mleka i serwatki, odsalanie i odtłuszczanie serwatki, separacja drożdży
Ochrona środowiska	oczyszczanie ścieków przemysłowych i komunalnych, oczyszczanie odcieków z wysypisk, usuwanie fenolu, pestycydów i radionuklidów, regeneracja wody w basenach kąpielowych, usuwanie olejów

Tabela 2. Strumień permeatu (J) oraz skuteczność (R) usuwania barwników z roztworów wodnych przez różne typy membran [12]  
Table 2. Permeate flux (J) and efficiency of removal (R) of dyes from aqueous solutions using different membrane types

Membrana	Wymiar porów, $\mu\text{m}$	Ciśnienie MPa	Czerwień bezpośrednia		Czerwień kwasowa	
			J, $\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$	R, %	J, $\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$	R, %
Stal pokryta $\text{TiO}_2$	0,03	0,38	10	79	12,4	32
Stal pokryta $\text{TiO}_2$	0,2	0,66	3,8	86	8,5	40
Ceramiczna pokryta $\text{TiO}_2$	0,2	0,66	15,4	96	12,8	75
Polipropylen	0,2	0,21	9,9	48	9,8	47

5 nm i graniczną rozdzielczością 4,5 kDa. W testach laboratoryjnych wykazano, że membrany te są zdolne do zatrzymania barwnika anionowego (oranż kwasowy o masie cząsteczkowej 350 Da) w 70÷96%, podczas gdy barwnik kationowy o zbliżonej masie cząsteczkowej (błękit metylenowy, 320 Da) zatrzymywany był tylko w 45÷80% [11]. Stwierdzono też polepszenie skuteczności separacji barwników wraz ze zwiększaniem ich stężenia w roztworze oraz pogorszenie retencji wraz z podwyższaniem pH roztworu. Z kolei w pracy [12] porównano skuteczność separacji barwników (czerwień bezpośredniej i czerwień kwasowej) na membranach wykonanych ze stali nierdzewnej pokrytych tlenkiem tytanu (0,03  $\mu\text{m}$  i 0,2  $\mu\text{m}$ ), membran ceramicznych pokrytych tlenkiem tytanu (0,2  $\mu\text{m}$ ) i membran polipropylenowych (0,2  $\mu\text{m}$ ). Największe współczynniki usuwania barwników (75÷99 %) uzyskano w przypadku membran ceramicznych (tab. 2).

## Metodyka i materiały badawcze

Badaniom ultrafiltracyjnym poddano trzy jednokanałowe membrany ceramiczne CÉRAM INSIDE® (Tami Industries), różniące się granicą rozdzielczością (cut-off), których charakterystykę przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Charakterystyka membran ceramicznych CÉRAM INSIDE® (Tami Industries)  
Table 3. Characteristics of the CÉRAM INSIDE® (Tami Industries) membranes tested

Parametr	Wartość
Graniczna rozdzielczość, kDa	1, 15, 50
Długość membrany, m	0,25
Liczba kanałów	1
Średnica wewnętrzna kanału, mm	6
Średnica zewnętrzna membrany, mm	10
Powierzchnia, $\text{m}^2$	0,0042

Tabela 4. Charakterystyka badanych barwników  
Table 4. Characteristics of the dyes tested

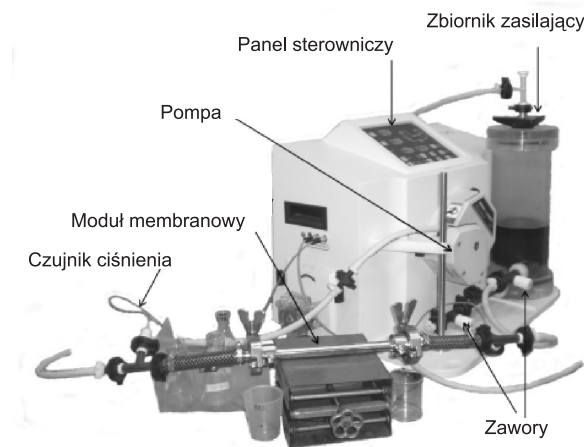
Barwnik	Klasyfikacja	$\lambda_{\text{maks}}$ * nm	Masa cząsteczkowa Da	Wzór sumaryczny
Oranż metylowy (MO)	kwasowy	465	327,3	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$
Czerwień indygo (IC)	kwasowy	610	466,4	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$
Czerń amidowa (AB)	kwasowy	618	616,5	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_2$
Żółcień tytanowa (TY)	bezpośredni	399	695,7	$\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_4$
Zieleń bezpośrednia (DG)	bezpośredni	370	878	$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{Na}_2\text{O}_{12}\text{S}_2$
Błękit helionowy (HB)	bezpośredni	577	980	$\text{C}_{42}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}_4$
Czerń bezpośrednia (DB)	bezpośredni	585	1060	$\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{N}_9\text{O}_7\text{S}_2\text{Na}_2$

\*Długość fali odpowiadająca maksymalnej absorpcji próbki (roztworu barwnika)

Właściwości membran badano w stosunku do wodnych roztworów wybranych anionowych barwników organicznych (Merck, Zachem) (tab. 4). Stężenie barwników w roztworach modelowych wynosiło  $100 \text{ g}/\text{m}^3$ . Zawartość barwników w koncentracji i permeacji określono na podstawie pomiaru absorbancji przy długości fali ( $\lambda_{\text{maks}}$ ) odpowiadającej maksymalnej absorpcji próbki (roztworu danego barwnika). W oznaczeniach wykorzystano spektrofotometr UVMINI-1240.

## Przebieg badań

W badaniach nad przydatnością membran ceramicznych do separacji barwników organicznych wykorzystano instalację ProFlux M12 (Millipore) (rys. 1), która zapewniała cyrkulację roztworu pomiędzy zbiornikiem zasilającym i modułem membranowym. W celu utrzymania stałego stężenia roztworu badawczego zastosowano recyrkulację permeatu do zbiornika zasilającego.



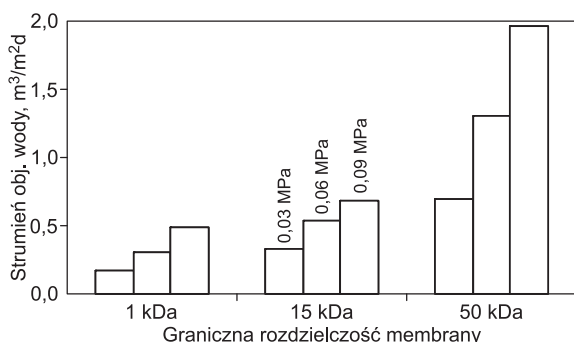
Rys. 1. Instalacja badawcza ProFlux M12 (Millipore)  
Fig. 1. UF installation of ProFlux M12 type (Millipore)

Proces ultrafiltracji roztworów barwników prowadzono przez 2 h w zakresie ciśnień transmembranowych od 0,03 MPa do 0,09 MPa. W tym czasie trzykrotnie oznaczono stężenia barwnika w koncentracie i permeacie oraz trzykrotnie zmierzono natężenie przepływu permeatu. Po zakończeniu każdej serii badań membrany przepłukano 0,1 n roztworem NaOH.

Do oceny właściwości transportowych i separacyjnych membran ceramicznych wykorzystano strumień objętości permeatu oraz skuteczność usuwania barwnika [13]. W dyskusji wyników podano średnie wartości strumienia i skuteczności usuwania barwnika. Określono także przepuszczalność badanych membran ceramicznych w stosunku do wody destylowanej.

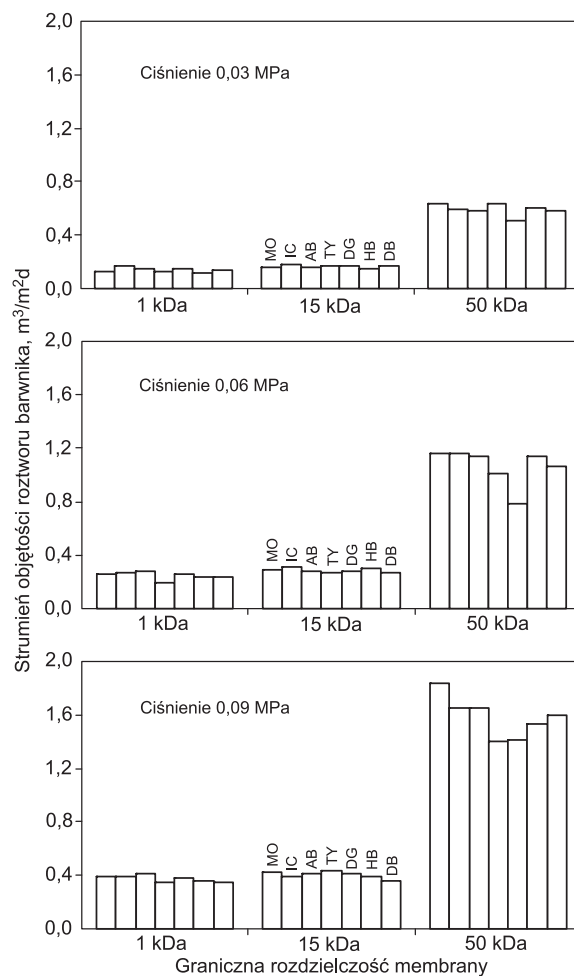
## Dyskusja wyników

Przepuszczalność membran ceramicznych w stosunku do wody destylowanej przedstawiono na rysunku 2. Uzyskane wyniki wskazują na wyraźną zależność strumienia wody od granicznej rozdzielczości membrany oraz od ciśnienia transmembranowego. Membrana o granicznej rozdzielczości 50 kDa charakteryzowała się największą wydajnością i proporcjonalnym wzrostem strumienia objętości wody wraz ze zwiększaniem ciśnienia. Strumień objętości wody przy tej membranie zmieniał się od 0,7 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d do 1,96 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d. Membrany o granicznej rozdzielczości 1 kDa i 15 kDa wykazały zdecydowanie mniejszą przepuszczalność w stosunku do wody (od 0,13 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d do 0,59 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>d), zaś wzrost ciśnienia transmembranowego nie spowodował aż tak istotnego zwiększenia wydajności membran.



Rys. 2. Zależność strumienia objętości wody od granicznej rozdzielczości membrany i ciśnienia transmembranowego  
Fig. 2. Water volume flux related to the cut-off value of the membranes and to transmembrane pressure

Wydajność membran ceramicznych podczas ultrafiltracji roztworów barwników organicznych przedstawiono na rysunku 3. Podobnie jak w przypadku testów z wodą destylowaną, membrana o granicznej rozdzielczości 50 kDa miała największą przepuszczalność w stosunku do roztworów wszystkich barwników przy każdym zastosowanym ciśnieniu. Wpływ rodzaju barwnika (a więc i masy cząsteczkowej) na strumień objętości permeatu był niewielki i zaznaczał się wyraźniej jedynie przy ciśnieniu 0,09 MPa i membranie o granicznej rozdzielczości 50 kDa. Zaobserwowano, że im większa była masa cząsteczkowa barwnika, tym mniejsza okazała się przepuszczalność membran. Z kolei przy mniejszych ciśnieniach transmembranowych i membranach o mniejszej granicznej rozdzielczości, praktycznie nie było różnic w strumieniu objętości roztworów barwników różniących się masą cząsteczkową.



Rys. 3. Zależność strumienia objętości roztworu barwnika od granicznej rozdzielczości membrany i ciśnienia transmembranowego (MO – oranż metylowy, IC – czerwień indygo, AB – czerń amidowa, TY – żółcień tytanowa, DG – zielen bezpośrednia, HB – błękit helionowy, DB – czerń bezpośrednia)  
Fig. 3. Volume flux of the dye solution related to the cut-off value of the membranes and to transmembrane pressure (MO – Methyl Orange, IC – Indigo Carmine, AB – Amide Black, TY – Titanium Yellow, DG – Direct Green, HB – Helion Blue, DB – Direct Black)

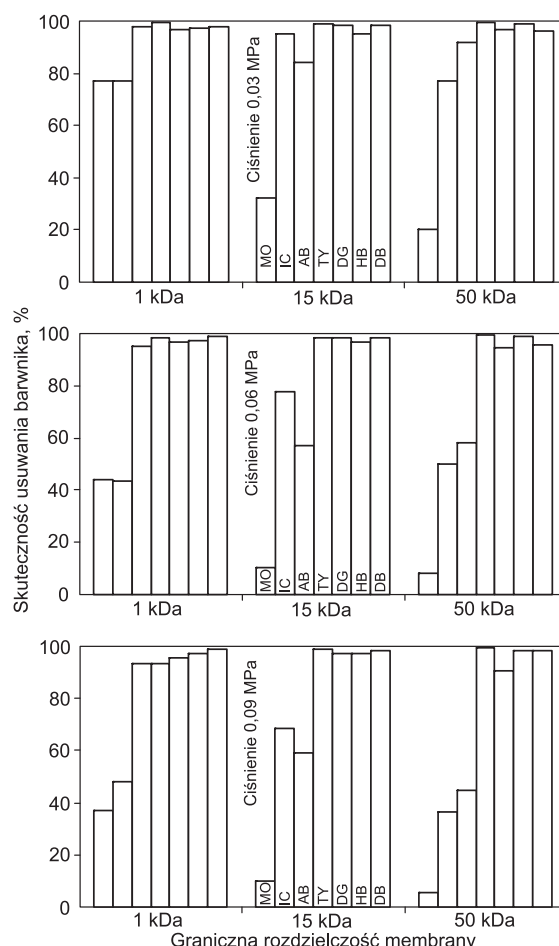
Jednym z najistotniejszych problemów eksploatacyjnych, związanych z zastosowaniem ciśnieniowych procesów membranowych (zwłaszcza mikrofiltracji i ultrafiltracji), jest zjawisko blokowania membran (fouling), prowadzące do trwałej i często nieodwracalnej zmiany właściwości membrany, a tym samym do spadku jednostkowej wydajności procesu, skrócenia czasu życia membrany i wzrostu kosztów procesu. Zagadnienie blokowania membran polimerowych jest od lat przedmiotem wielu badań zmierzających m.in. do nadania membranom charakteru hydrofilowego, przy zachowaniu ich chemicznej stabilności i dobrych właściwości separacyjnych. Według danych literaturowych i informacji producentów [4, 14, 15], membrany ceramiczne charakteryzują się silną hydrofilowością, a więc nie powinny być podatne na blokowanie przez cząsteczki separowanej substancji. Prezentowane wyniki badań wskazują jednak, iż testowane membrany ceramiczne były blokowane przez cząsteczki anionowych barwników organicznych. Miarą stopnia blokowania jest względna przepuszczalność membran, liczona jako stosunek strumienia objętości roztworu barwnika do strumienia objętości wody destylowanej (tab. 5). Zjawisko blokowania membran w największym stopniu miało miejsce podczas

Tabela 5. Przepuszczalność względna membran ceramicznych ( $\Delta P=0,06$  MPa)  
Table 5. Relative permeability of the ceramic membranes tested ( $\Delta P=0,06$  MPa)

Barwnik	Graniczna rozdzielczość membrany		
	1 kDa	15 kDa	50 kDa
Oranż metylowy (MO)	0,87	0,55	0,89
Czerwień indygo (IC)	0,88	0,58	0,90
Czerń amidowa (AB)	0,92	0,53	0,88
Żółcień tytanowa (TY)	0,65	0,51	0,78
Zieleń bezpośrednia (DG)	0,84	0,53	0,60
Błękit helionowy (HB)	0,79	0,56	0,88
Czerń bezpośrednia (DB)	0,79	0,50	0,82

procesu ultrafiltracji z wykorzystaniem membrany o pośredniej granicznej rozdzielczości (15 kDa) – przepuszczalność względna tej membrany wynosiła  $0,5 \div 0,58$  ( $\Delta P=0,06$  MPa). Membrany ceramiczne o granicznej rozdzielczości 1 kDa i 50 kDa były blokowane w dużo mniejszym stopniu – przepuszczalność względna tych membran była zbliżona i wynosiła  $0,8 \div 0,9$  ( $\Delta P=0,06$  MPa). O intensywności blokowania membran ultrafiltracyjnych w wyniku sorpcji substancji organicznych w strukturze membrany decydują (poza oddziaływaniami hydrofilowo-hydrofobowymi) różnice pomiędzy rozmiarem separowanych cząstek i wymiarem porów membran. Zgodnie z wynikami wcześniejszych badań [13,16], blokowanie membran jest najintensywniejsze wówczas, gdy różnice te są stosunkowo niewielkie, a więc w przypadku membran o pośredniej granicznej rozdzielczości.

Wyniki badań właściwości transportowych membran ceramicznych znalazły odbicie w skuteczności usuwania barwników. Przedstawione na rysunku 4 wyniki dotyczące zdolności separacyjnej membran ceramicznych nie są jednoznaczne. O ile barwniki o większej masie cząsteczkowej ( $>700$  Da) były zatrzymywane praktycznie w  $95 \div 100\%$  przez wszystkie membrany (niezależnie od ciśnienia transmembranowego), to barwniki o mniejszej masie cząsteczkowej (czerwień indygo i czerń amidowa) były najlepiej zatrzymywane przez membranę o granicznej rozdzielczości 15 kDa. Skuteczność usuwania tych barwników zależnie od ciśnienia transmembranowego wynosiła  $84 \div 95\%$  ( $\Delta P=0,03$  MPa),  $58 \div 78\%$  ( $\Delta P=0,06$  MPa) i  $60 \div 70\%$  ( $\Delta P=0,09$  MPa). Z kolei oranż metylowy (barwnik o najmniejszej masie cząsteczkowej) był najlepiej zatrzymywany przez membranę o najmniejszej granicznej rozdzielczości (1 kDa). W przypadku tego barwnika stwierdzono systematyczne zmniejszanie skuteczności usuwania wraz z rosnącą graniczną rozdzielczością membran – np. przy ciśnieniu 0,03 MPa współczynnik retencji oranżu metylowego zmalał z 77%, w przypadku membrany o granicznej rozdzielczości 1 kDa, przez 32,2%, w przypadku membrany o granicznej rozdzielczości 15 kDa, do zaledwie 20%, w przypadku membrany o granicznej rozdzielczości 50 kDa. Stwierdzono również duży wpływ ciśnienia transmembranowego (rys. 4) na skuteczność separacji barwników o mniejszej masie cząsteczkowej (327–616 Da). Wzrost ciśnienia spowodował pogorszenie skuteczności usuwania oranżu metylowego, czerwieni indygo i czerni amidowej. Można to tłumaczyć tym, że wzrost ciśnienia powoduje zwiększenie przepuszczalności membran i zwiększenie dostępności porów do przenikania cząstek barwników o mniejszych rozmiarach.



Rys. 4. Zależność skuteczności usuwania barwników od granicznej rozdzielczości membrany i ciśnienia transmembranowego (MO – oranż metylowy, IC – czerwień indygo, AB – czerń amidowa, TY – żółcień tytanowa, DG – zieleń bezpośrednia, HB – błękit helionowy, DB – czerń bezpośrednia)

Fig. 4. Efficiency of dye removal related to the cut-off value of the membranes and to transmembrane pressure (MO – Methyl Orange, IC – Indigo Carmine, AB – Amide Black, TY – Titanium Yellow, DG – Direct Green, HB – Helion Blue, DB – Direct Black)

Wyniki badań zdolności separacyjnych membran ceramicznych, w połączeniu z ich właściwościami transportowymi, wskazują (wbrew oczekiwaniom) na znaczny udział sorpcji membranowej w ostatecznej skuteczności usuwania anionowych barwników organicznych z roztworów wodnych. Zjawisko to, mimo zapewnienia stosunkowo dużych współczynników retencji, nie jest pożądane z ekonomicznego punktu widzenia, gdyż przyczynia się do zmniejszenia wydajności procesu ultrafiltracji. Możliwość odzyskania początkowej wydajności membran w wyniku ich intensywnego płukania stężonymi roztworami kwasu lub zasady może podtrzymać powszechną opinię o przewadze membran ceramicznych nad membranami polimerowymi. Wymaga to jednak potwierdzenia w dalszych badaniach.

## Wnioski

◆ Ultrafiltracyjne membrany ceramiczne mogą być stosowane do usuwania anionowych barwników organicznych z roztworów wodnych. Membrany te zdolne są do całkowitego zatrzymania barwników o masie cząsteczkowej ponad 700 Da.

◆ Skuteczność usuwania barwników organicznych przez membrany ceramiczne zależy od granicznej rozdzielczości membran, ciśnienia transmembranowego oraz masy cząsteczkowej barwników.

♦ Ekonomicznie uzasadnione jest stosowanie membran ceramicznych o granicznej rozdzielczości 50 kDa, gdyż membrany te zapewniają dużą wydajność przy dobrej skuteczności usuwania barwników o większych masach cząsteczkowych (>700 Da).

## LITERATURA

1. K. LI: Ceramic Membranes for Reaction and Separation. John Wiley and Sons, 2007.
2. Y.H. WANG, X.Q. LIU, G.Y. MENG: Preparation and properties of supported 100% titania ceramic membranes. *Materials Research Bulletin* 2008, 43, pp. 1480–1491.
3. J. FINLEY: Ceramic membranes: a robust filtration alternative. *Filtration and separation* 2006, pp. 34–37.
4. www.lentech.com/polski/membrany-ceramiczne.htm.
5. Z. PUFF: Minimalizacja niebezpiecznych odpadów przemysłowych w technologii chemicznej obróbki powierzchni. Sprawozdanie z realizacji teamtu. Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Zespół Ceramiki Specjalnej, Warszawa 2005 (praca niepublikowana).
6. P. GULLÓN, M.J. GONZÁLEZ-MUÑOZ, H. DOMÍNGUEZ, J.C. PARAJÓ: Membrane processing of liquors from *Eucalyptus globulus* autohydrolysis. *Journal of Food Engineering* 2008, Vol. 87, No. 2, pp. 257–265.
7. P. MIKULÁŠEK, V. KOPECKÝ, O. KUŠNIEREK: Characterization of nanofiltration membranes used in the separation of aqueous dye-salt solutions. *Environment Protection Engineering* 2005, No. 3–4, pp. 169–176.
8. M. MIHUŁKA: Charakterystyka technologiczna przemysłu włókienniczego w Unii Europejskiej. Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2003 (praca niepublikowana).
9. J. PORTER, A.C. GOMES: The rejection of anionic dyes and salt from water solution using a polypropylene microfilter. *Desalination* 2000, Vol. 128, pp. 81–90.
10. J. PORTER, S. ZHUANG: Microfiltration of sodium nitrate and Direct Red dye using asymmetric titanium dioxide membranes on porous ceramic tubes. *J. Membrane Sci.* 1996, Vol. 110, pp. 119–13.
11. N. SAFFAJ, M. PERSIN, S.A. YOUNSSI, A. ALBIZANE, M. BOUHRIA, H. LOUKILI, H. DACH, A. LARBOT: Removal of salts and dyes by low ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> ultrafiltration membrane deposited on support made from raw clay. *Separation and Purification Technology* 2005, Vol. 47, pp. 36–42.
12. J.J. PORTER, P.J. BROWN, J. MALPHRUS: Influence of pH on the rejection of salts and ionic dyes by microfilters. *Desalination* 2005, Vol. 184, pp. 23–35.
13. K. MAJEWSKA-NOWAK, Usuwanie barwników organicznych z roztworów wodnych w procesie ultrafiltracji w obecności anionowej substancji powierzchniowo czynnej. *Ochrona Środowiska* 2006, vol. 28, nr 3, ss. 15–24.
14. T.Y. CHIU, M.V.L. DOMINGUEZ, A.E. JAMES: Non-circular ceramic membranes for use in wastewater treatment. *Environment Protection Engineering* 2005, No. 3–4, pp. 53–60.
15. Q. ZHANG, F. YIQUN, X. NANPING: Effect of the surface properties on filtration performance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> composite membranes. *Separation and Purification Technology* 2009, Vol. 66, pp. 306–312.
16. K. MAJEWSKA-NOWAK: Fouling of hydrophilic ultrafiltration membranes applied to water recovery from dye and surfactant solutions. *Environment Protection Engineering* 2005, No. 3–4, pp. 229–39.
17. K. KONIECZNY, M. RAJCA, M. BODZEK, B. GEMBOŁYŚ: Wpływ właściwości substancji organicznych na blokowanie membran ultrafiltracyjnych. *Ochrona Środowiska* 2008, vol. 30, nr 3, ss. 3–8.

**Majewska-Nowak, K., Kawiecka-Skowron, J. Applicability of Ceramic Membranes to the Removal of Organic Dyes from Aqueous Solutions. *Ochrona Środowiska* 2009, Vol. 31, No. 2, pp. 55–60.**

**Abstract:** Laboratory tests were conducted to determine the efficiency of anionic organic dye removal from aqueous solutions by ultrafiltration when use is made of ceramic membranes. The transport and separation properties of the membranes were evaluated by analyzing the volume flux of the permeate, and the efficiency of dye removal from the solution. The tests were performed with three single-channel CÉRÁM INSIDE® (Tami Industries) membrane modules differing in cut-off values (1 kDa, 15 kDa, and 50 kDa), with nine anionic organic dyes of molecular weights ranging from 327 to 1060 Da, and with a laboratory UF installation of ProFlux M12 (Millipore) type, at a transmembrane pressure of 0.03 MPa, 0.06 MPa and 0.09 MPa.

The efficiency of the process was analyzed both in terms of the molecular weights of particular dyes and in terms of the pressure applied. The applicability of the ceramic membranes to the removal of organic dyes from aqueous solutions has been substantiated. The tests have produced the following findings. The ceramic membrane with the cut-off value of 15 kDa exhibited the best separation properties, whereas that with the cut-off value of 50 kDa was characterized by excellent permeability. All of the ceramic membranes under study provided 95–99% retention of high-molecular-weight organic dyes (>700 Da) irrespective of the transmembrane pressure applied. In economic terms, it is advisable to use 50 kDa cut-off ceramic membranes as they enable high removal efficiencies to be achieved for dyes of higher molecular weights.

**Keywords:** Ultrafiltration, ceramic membrane, textile wastewater, dye removal.