

Anna KOWALIK^{1,2}, Paweł RELIGA¹, Paweł GIERYCZ²

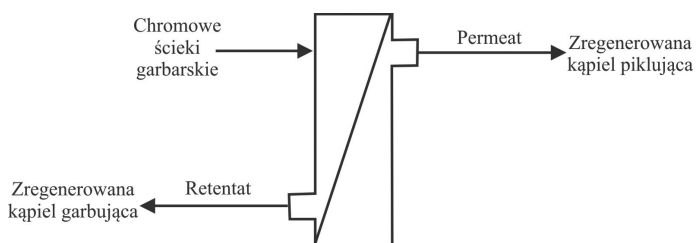
e-mail: a.kowalik@ichip.pw.edu.pl

¹ Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, Politechnika Radomska, Radom² Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Wpływ zmian stabilności pracy membrany nanofiltrycyjnej na efektywność procesu regeneracji chromowych ścieków garbarskich

Wstęp

Zastosowanie ciśnieniowych procesów membranowych do oczyszczenia ścieków garbarskich umożliwia odzysk i powtórne wykorzystanie wielu składników tych ścieków, w tym chromu [1–8]. Na szczególną uwagę zasługuje proces nanofiltrycji. Zastosowanie tego procesu do regeneracji zużytych brzeczek garbarskich, pozwala na otrzymanie permeatu zawierającego wysokie stężenie jonów chlorkowych oraz retentatu, który jest zateżonym roztworem chromu(III). W tej sytuacji permeat może być ponownie wykorzystany w procesie piklowania skór (proces przygotowujący skórę do wprowadzenia garbnika), natomiast retentat może zostać użyty jako kąpiel garbująca (Rys. 1).



Rys. 1. Schemat rozdzielania strumieni w procesie nanofiltrycji chromowych ścieków garbarskich

Uzyskanie optymalnego efektu w znacznym stopniu zależy od rodzaju użytej membrany nanofiltrycyjnej, a w szczególności od jej selektywności i przepuszczalności. Najkorzystniejszy rozdział składników pomiędzy strumienie opuszczające moduł nanofiltrycyjny obserwowany jest w przypadku membrany wykazującej w warunkach procesu dużą przepuszczalność oraz ujemny ładunek powierzchni. Dobór takiej membrany pozwala na zmniejszenie efektu polaryzacji membrany, wzrost strumienia permeatu, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu stopnia zateżenia chromu(III). Zostało to dokładnie opisane w pracy [3].

Celem pracy było określenie wpływu zmiany właściwości separacyjnych membrany nanofiltrycyjnej na efektywność procesu regeneracji chromowych ścieków garbarskich.

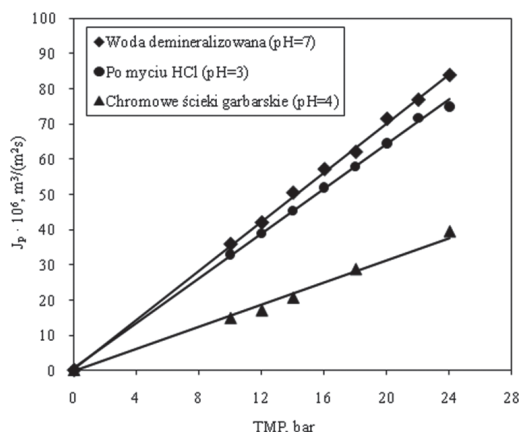
Część doświadczalna

Badania procesu nanofiltrycji prowadzono w laboratoryjnej instalacji membranowej z ciągłym odbiorem permeatu, której szczegółowy opis przedstawiono w pracach [2, 3]. Proces nanofiltrycji prowadzono pod ciśnieniem transmembranowym 14 bar przez 3 h utrzymując natężenie przepływu retentatu równe 800 dm³/h.

Nanofiltrycji poddawano modelowy roztwór ścieków garbarskich zawierający 2 g Cr³⁺/dm³, 10 g Cl⁻/dm³, 10 g SO₄²⁻/dm³ o pH ≈ 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*). Pomiary pH wykonywano za pomocą pehametru (*Mettler Toledo*, model *SevenEasy*). 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 badaniach wykorzystano płaską membranę nanofiltrycyjną typu HL firmy *GE Osmonics* o powierzchni aktywnej 0,0155 m² wykonaną z poliamidu. Membrana typu HL charakteryzuje się wysoką przepuszczalnością zarówno w stosunku do wody demineralizowanej, jak również testowanych, modelowych ścieków garbarskich (Rys. 2). 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 [2]. Każdorazowo, po procesie nanofiltrycji chromowych ścieków garbarskich, membrana była czyszczona za pomocą roztworu kwasu solnego o pH = 3.

Analizy zmian struktury powierzchni oraz potencjału zeta membrany, parametrów charakteryzujących jej właściwości separacyjne, dokonano wykorzystując mikroskop sił atomowych (*AFM, NTMDT Integra System*) oraz używając elektrokinetycznego analizatora powierzchni próbek stałych [9]. Potencjał zeta wyznaczany był metodą *streaming potential* przy użyciu 0,001 M roztworu KCl (*Chempur*[®]). Do korekty pH używano kwasu solnego cz. HCl (*Lachner*) oraz wodorotlenku sodu cz. NaOH (*Chempur*[®]).



Rys. 2. Przepuszczalność membrany nanofiltrycyjnej typu HL

Omówienie wyników

Przeanalizowano stabilność pracy testowanej membrany typu HL podczas jej wielokrotnego użycia do prowadzenia procesu nanofiltrycji chromowych ścieków garbarskich charakteryzujących się pH ≈ 4 (Tab. 1).

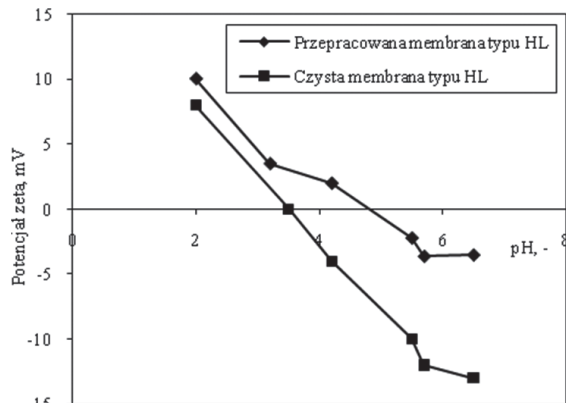
Tab. 1. Stabilność pracy membrany typu HL podczas nanofiltrycji chromowych ścieków garbarskich, TMP = 14 bar

	Typ membrany	Współczynnik retencji, %		JP · 10 ⁻⁶ m ³ /(m ² ·s)
		Chrom(III)	Chlorki	
1	HL (czysta)	97	26	21
2	HL (po 9 h)	97	25	19
3	HL (po 20 h)	96	21	22
4	HL (po 45 h)	93	19	26

Przez okres pierwszych 20 godzin zaobserwowano nieznaczny spadek strumienia permeatu. Retencja chromu i chlorków nie ulegała istotnym zmianom. Po tym okresie stabilność pracy membrany została wyraźnie zachwiana. Wzrósł strumień permeatu oraz zmniejszył się sto-

pień retencji chlorków. Po przetworzeniu 45 godzin strumień był już wyższy od początkowego o 20%, a retencja chlorków zmalała o 30%. Zmalała również retencja chromu(III).

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że membrana typu HL zmieniała swoje właściwości. W celu określenia przyczyn tych zmian wykonano pomiar potencjału zeta membrany. Wyniki pomiaru potencjału zeta *czystej* i *przepracowanej* membrany typu HL (Rys. 3) wskazują wyraźnie na znaczną zmianę ładunku powierzchniowego membrany, który dla warunków testowych ($pH \approx 4$) przyjął wartość dodatnią.



Rys. 3. Zależność potencjału zeta od pH dla *czystej* i *przepracowanej* (po 20 godzinach) membrany

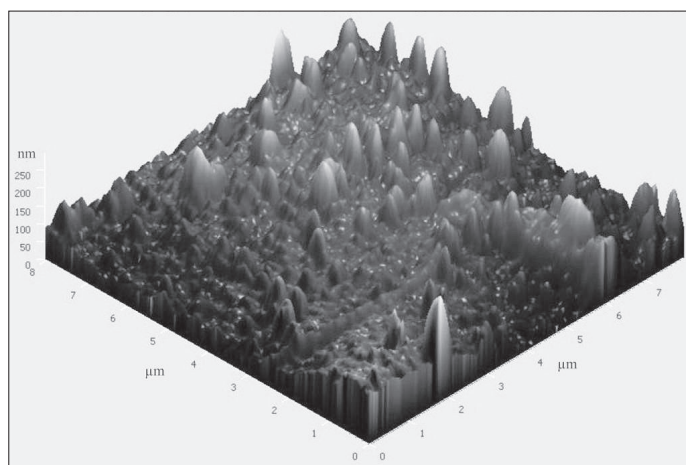
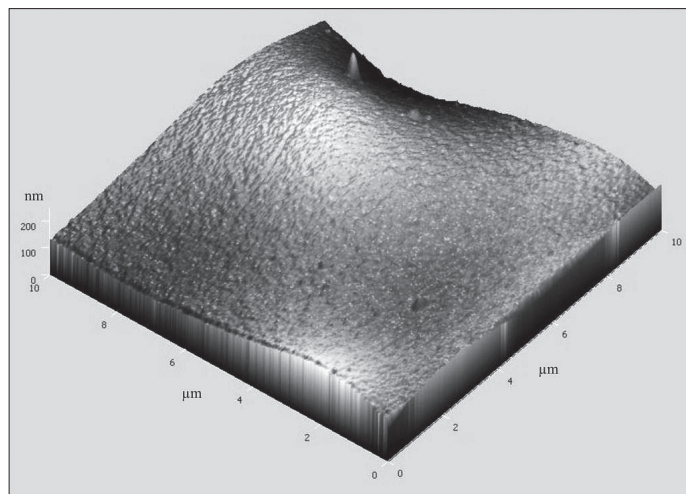
Prawdopodobnie pod wpływem składu modelowych ścieków oraz kąpieli myjącej używanej do czyszczenia membrany jej właściwości jonoselektywne zostały nieodwracalnie zmienione. Po przetworzeniu każdego kolejnego okresu czasu zwiększała się, zarówno na powierzchni, jak i w wewnętrznej strukturze membrana typu HL gęstość grup dodatnio naładowanych. Zmiany te tworzą warunki dogodne do adsorpcji na powierzchni membrany ujemnych jonów, między innymi jonów chlorkowych [10–12]. *Unieruchomienie* na powierzchni i wewnątrz membrany jonów chlorkowych może skutkować powstaniem pseudopolaryzacyjnej warstwy powodującej wytworzenie się nowych warunków w układzie. Taka zmiana właściwości separacyjnych membrany wyjaśnia wyniki prezentowane w tab. 1 dla początkowego okresu pracy membrany. Zwiększona polaryzacja membrany spowodowana wysoką retencją jonów obecnych w roztworze obniżyła strumień permeatu, co niekorzystnie wpływa na efektywność procesu. (Tab. 1).

Obserwacje układu po 20 godzinach testowania membrany wskazują na wystąpienie dodatkowych niż opisane powyżej, zmian we właściwościach separacyjnych membrany. Przepuszczalność są one spowodowane zmianami struktury membrany. W celu potwierdzenia postawionej hipotezy wykonano zdjęcia powierzchni *czystej* i *przepracowanej* membrany typu HL techniką AFM (Rys. 4).

Z analizy zdjęć wyraźnie widać zmiany strukturalne powierzchni membrany HL oraz mechaniczne uszkodzenia tej powierzchni. Według niektórych badaczy [13, 14] poliamidowe membrany nanofiltracyjne mogą ulec utlenianiu i hydrolizie w roztworach charakteryzujących się niskim pH. W przypadku prowadzonych badań modelowe roztwory ścieków garbarskich mają $pH \approx 4$. Ponadto, membrana po każdorazowym użyciu była myta roztworem kwasu solnego o $pH = 3$. Warunki w jakich testowano membranę sprzyjają zatem powstawaniu niekorzystnych zmian w jej właściwościach. Dalszą konsekwencją tych zmian są mechaniczne uszkodzenia w strukturze membrany (Rys. 4b). To prawdopodobnie one spowodowały obserwowany w układzie znaczny wzrost strumienia permeatu oraz spadek stopnia retencji jonów chlorkowych i chromu(III).

Wnioski

Na podstawie prezentowanych wyników stwierdzono, że warunki panujące w chromowych ściekach garbarskich wpływają niekorzystnie zarówno na selektywność, jak i właściwości transportowe membrany. Różnorodność i duże stężenia jonów, niskie pH ścieków i kąpieli płuczającej zmieniają w sposób nieodwracalny ładunek testowanej membra-



Rys. 4. Zdjęcie powierzchni membrany typu HL wykonane mikroskopem sił atomowych (AFM) a) membrana *czysta*, b) membrana *przepracowana* (po 20 godzinach)

ny. Ponadto, warunki panujące w układzie powodują hydrolizę i utlenianie materiału membrany. Zjawiska te mogą mieć bezpośredni wpływ na stwierdzone uszkodzenia mechaniczne powstające na powierzchni testowanej membrany. W efekcie rozdział składników na membranie uniemożliwia bezpośrednie zawrócenie permeatu i retentatu do procesu. Zatem membrana NF typu HL mimo dużej przepuszczalności i korzystnego, początkowego ładunku powierzchniowego nie nadaje się do regeneracji chromowych ścieków garbarskich.

LITERATURA

- [1] E. Drioli, M. Romano: Ind. Eng. Chem. Res. **40**, 1277 (2001).
- [2] P. Religa, A. Kowalik, P. Gierycz: J. Hazard. Mater. **186**, 288 (2011).
- [3] P. Religa, A. Kowalik, P. Gierycz: Desalination **274**, 164 (2011).
- [4] A. Kowalik, P. Religa, P. Gierycz, W. Kluziński: Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska **65**, 265 (2010).
- [5] A. Kowalik, W. Kluziński, P. Gierycz, P. Religa: Inż. Ap. Chem. **48**, nr 5, 58 (2009).
- [6] L. M. Ortega, R. Lebrun, I. M. Noël, R. Hausler: Sep. Purif. Technol. **44**, 45 (2005).
- [7] C. Das, P. Patel, S. De, S. DasGupta: Sep. Purif. Technol. **50**, 291 (2006).
- [8] A. Cassano, L. D. Pietra, E. Drioli: Ind. Eng. Chem. Res. **46**, 6825 (2007).
- [9] Z. Adamczyk, M. Zaucha, M. Zembala: Langmuir **26/12**, 9368 (2010).
- [10] L. Bruni, S. Bandini: J. Membr. Sci. **308**, 136 (2008).
- [11] A. Szymczyk, P. Fievet, S. Bandini: J. Membr. Sci. **533**, 60 (2010).
- [12] S. Bandini, C. Mazzoni: Desalination **184**, 327 (2005).
- [13] Y. Ku, S. Chen, W. Wang: Sep. Purif. Technol. **43**, 135 (2005).
- [14] S. Platt, M. Nyström, A. Bottino, G. Capannelli: J. Membr. Sci. **239**, 91 (2004).

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2010–2011 przez MNiSzW w ramach programu Iuventus Plus (Projekt Nr IP2010 020070).