

Karolina MIELCZAREK<sup>1</sup>, Anna KWARCIAK-KOZŁOWSKA<sup>1</sup>  
Jolanta BOHDZIEWICZ<sup>2</sup> i Irena KORUS<sup>2</sup>

## MODELOWANIE WYDAJNOŚCI PROCESU ULTRAFILTRACYJNEGO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW KOKSOWNICZYCH Z ZASTOSOWANIEM MEMBRAN KOMERCYJNYCH

### MODELING OF ULTRAFILTRATION PROCESS EFFICIENCY IN TREATMENT COKE PLANT WASTEWATER WITH USE INDUSTRIAL MEMBRANES

**Abstrakt:** Przedstawiono efektywność procesu oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych w układzie zintegrowanym ultrafiltracja-odwrócona osmoza. W procesach ciśnieniowej filtracji membranowej zastosowano polimerowe membrany amerykańskiej firmy Osmonics. Wyznaczenie na drodze doświadczalnej ultrafiltracyjnych strumieni permeatów początkowego ( $J_0$ ) i równowagowego (nasylenia -  $J_\infty$ ) oraz w sposób graficzny stałej czasowej  $t_0$  umożliwiło, zgodnie z założonym modelem relaksacyjnym, przeprowadzenie obliczeń pozwalających na prognozowanie wydajności stosowanych membran.

**Słowa kluczowe:** ultrafiltracja, ścieki koksownicze, ciśnieniowe techniki membranowe, modelowanie wydajności procesu ultrafiltracji

Zakłady koksownicze niekorzystnie oddziałują na środowisko przyrodnicze. Generują w procesie technologicznym wody poprocesowe, obciążone znacznym ładunkiem substancji toksycznych. W ich skład wchodzi między innymi: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, związki heterocykliczne, oleje, smoły oraz substancje o charakterze nieorganicznym, takie jak: cyjanki, siarczki, siarczany, tiosiarczany, amoniak, a także metale ciężkie. W aspekcie ochrony środowiska skuteczne oczyszczanie tak zanieczyszczonych strumieni odpadowych wymaga stosowania układów zintegrowanych, łączących ze sobą klasyczne procesy jednostkowe stosowane w technologii ścieków.

Obiecującym rozwiązaniem w oczyszczaniu ścieków koksowniczych wydaje się zastosowanie ciśnieniowych technik membranowych, a mianowicie ultrafiltracji i odwróconej osmozy. Jak wiadomo, jednak w trakcie realizacji ciśnieniowych procesów membranowych obserwuje się znaczny spadek przepuszczalności membran i uniezależnienie natężenia strumienia permeatu od ciśnienia transmembranowego [1, 2]. Zmniejszanie się natężenia strumienia permeatu w czasie wpływa negatywnie na wydajność procesu, a tym samym pogarsza ekonomikę procesu [3].

#### Aparatura

W procesie membranowego oczyszczania ścieków koksowniczych zastosowano układ aparaturowy wyposażony w płytowo-ramowy moduł membranowy typu SEPA CF-NP amerykańskiej firmy Osmonics, zbiornik ścieków surowych wyposażony

<sup>1</sup>Zakład Biologii i Biotechnologii, Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, email: kmielczarek@is.pcz.czest.pl

<sup>2</sup>Zakład Chemii Sanitarnej i Procesów Membranowych, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 15 26, email: Jolanta.Bohdziewicz@polsl.pl

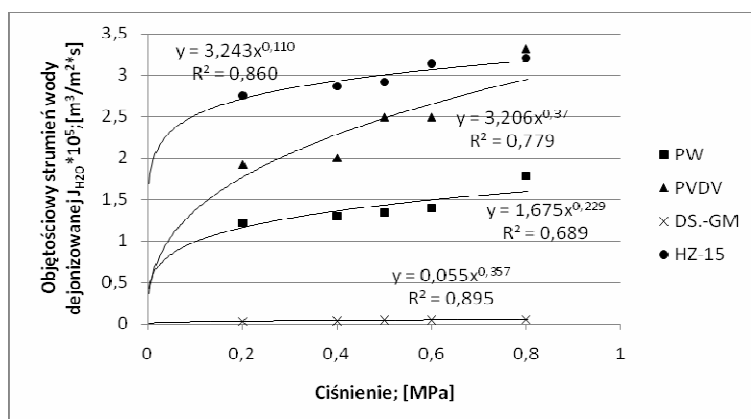
w chłodnicę, rotometr, pompę wysokociśnieniową oraz manometry i zawory. Moduł pracował w systemie przepływu krzyżowego z recyrkulacją retentatu.

### Substrat badań

Oczyszczane poprocesowe wody koksownicze pochodziły z Zakładu Koksowniczego „Koksownia Częstochowa Nowa” sp. z o.o. w Częstochowie, w którym były wstępnie poddawane procesowi oczyszczania mechanicznego (usunięcie smoły, olejów i zanieczyszczeń stałych), a następnie desorpcji gazowej w celu zmniejszenia stężenia azotu amonowego.

### Wyniki badań

W pierwszym etapie badań wyznaczono charakterystykę transportowo-separacyjną stosowanych membran ultrafiltracyjnych. Ich właściwości transportowe wyznaczano, określając zależności objętościowego strumienia wody dejonizowanej od ciśnienia transmembranowego w zakresie wartości 0,2÷0,8 MPa przy liniowej prędkości przepływu 2 m/s (rys. 1).



Rys. 1. Zależność objętościowego strumienia wody dejonizowanej od stosowanego ciśnienia transmembranowego dla membran ultrafiltracyjnych

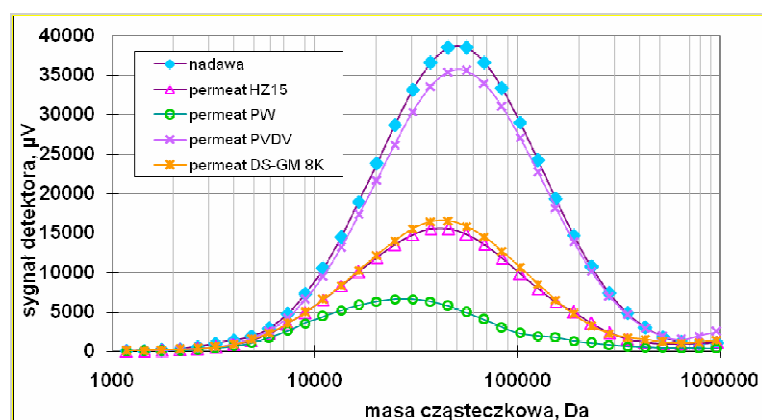
Fig. 1. Dependence of volumetric flux deionized water pressure on ultrafiltration membranes

Wyznaczone zależności  $J_{H_2O} = f(\Delta P)$  opisywały równania potęgowe, a duże wartości współczynników korelacji świadczyły o prawidłowym doborze linii regresji do wyników pomiarów.

Ze wszystkich przebadanych membran najmniejszym objętościowym strumieniem wody charakteryzowała się membrana DS-GM ( $J_{H_2O} = 0,037 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ;  $\Delta P = 0,4 \text{ MPa}$ ), podczas gdy największą wydajność miała membrana HZ-15 ( $J_{H_2O} = 2,865 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ;  $\Delta P = 0,4 \text{ MPa}$ ).

Właściwości separacyjne membran określano, testując je wodnym roztworem mieszaniny dekstranów o zróżnicowanych masach molekularnych i stężeniu  $5 \text{ g/dm}^3$ . Na

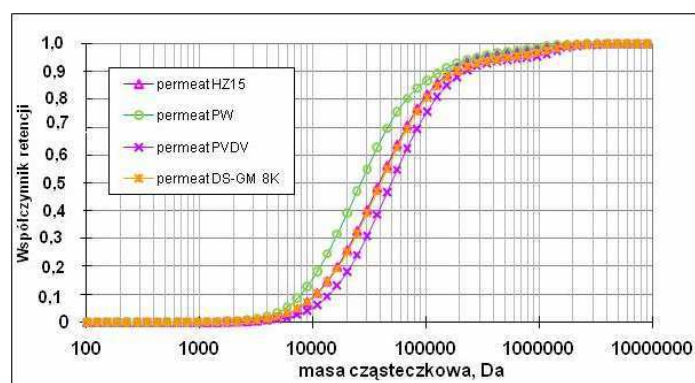
podstawie zarejestrowanych chromatogramów możliwe było wyznaczenie zawartości polisacharydów w poszczególnych przedziałach mas molekularnych, na które podzielony został strumień nadawy i permeatu. Na rysunku 2 zilustrowano zależność wysokości chromatogramu od masy molekularnej wielocukrów (pole powierzchni pod krzywą określa zawartość w permeacie substancji separowanych), natomiast rysunek 3 prezentuje krzywe „cut-off”, opisujące zależność stopnia zatrzymania dekstranu od masy molekularnej.



Rys. 2. Krzywe rozkładu mas molekularnych dekstranu w nadawie i permeatach pochodzących z testowania membran ultrafiltracyjnych roztworem dekstranu

Fig. 2. The curves of molecular mass dextran distribution in feed and permeate originate from testing dextran solution for ultrafiltration membranes

Jak można wywnioskować z przebiegu krzywych na rysunku 3, najkorzystniejsza w oczyszczaniu ścieków koksowniczych powinna okazać się membrana ultrafiltracyjna PW, dla której wyznaczona wartość rozdzielczości granicznej jest największa i kształtuje się na poziomie około 80 000.



Rys. 3. Zależności współczynnika retencji dekstranu od jego masy molekularnej wyznaczone dla badanych membran ultrafiltracyjnych

Fig. 3. Dependence of dextran retention coefficient on molecular mass determined for ultrafiltration membranes

W dalszej fazie badań podjęto właściwą próbę wstępnego oczyszczania rzeczywistych ścieków koksowniczych metodą ultrafiltracji. Proces ten miał zapewnić usunięcie ze ścieków makromolekularnych substancji organicznych, podczas gdy substancje małomolekularne przechodziły do permeatu. Kryterium oceny stopnia usunięcia zanieczyszczeń była zmiana wartości wskaźników charakteryzujących ścieki surowe i oczyszczone, tj.: ChZT, OW, OWO, stężenia amoniaku lotnego w przeliczeniu na  $\text{NH}_4^+$ , cyjanków, fenoli ogólnych oraz przewodności elektrycznej roztworu. Tak jak się spodziewano, żadna z zastosowanych membran nie zapewniła odpowiednio wysokiego stopnia usunięcia zanieczyszczeń, umożliwiającego ich bezpośrednie odprowadzenie do zbiornika naturalnego. Wbrew oczekiwaniom najkorzystniejszą w oczyszczaniu koksowniczych wód poprocesowych okazała się membrana DS-GM, której rozdzielczość graniczna, jak wykazały badania, była zdecydowanie mniejsza w porównaniu z membraną PW. Można więc przypuszczać, że substancje chemiczne znajdujące się w oczyszczanych ściekach wpływają na zmianę właściwości rozdzielczych membran. W tabeli 1 przedstawiono efektywność oczyszczania badanych ścieków w układzie zintegrowanym ultrafiltracja-odwrócona osmoza. Proces ultrafiltracji prowadzono dla membrany DS-GM, natomiast ścieki doczyszczano w procesie wysokociśnieniowej filtracji, stosując membranę polimerową typu ADF.

Tabela 1  
Efektywność oczyszczania ścieków koksowniczych w układzie zintegrowanym ultrafiltracja-odwrócona osmoza

Table 1  
The efficiency of treatment in integrated system ultrafiltration-reverse osmosis coke plant wastewater

Wskaźniki	Jednostka	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone				Wartość wskaźników dla ścieków wprowadzanych do wód gruntowych	Wartość wskaźników dla wody technicznej - do gaszenia koksu
			UF: DS.-GM		RO: ADF			
			Wartość	Stopień usunięcia zanieczyszczeń [%]	Wartość	Stopień usunięcia zanieczyszczeń [%]		
ChZT	[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	4519,6	2707,6	40,09	109	97,6	125	-
OW	[mg C/dm <sup>3</sup> ]	1186,4	451,7	62	22	98,15	nn.	-
OWO	[mg C/dm <sup>3</sup> ]	963,1	378,1	60,7	15	98,44	30	-
Amoniak lotny w przeliczeniu na $\text{NH}_4^+$	[mg/dm <sup>3</sup> ]	131,6	98,0	25,5	21	84	10	82
Cyjanki	[mg/dm <sup>3</sup> ]	38,1	35,5	6,8	nw.	100	0,1	9
Fenole ogólne	[mg/dm <sup>3</sup> ]	27,3	24,2	11,4	nw.	100	0,1	15
Przewodność	[μS/cm]	8410	7900	-	89	-	-	-

OW - węgiel ogólny; OWO - ogólny węgiel organiczny; nn. - nienormowany; nw. - nie wykryto

Jak można wnioskować z otrzymanych wyników badań, ścieki doczyszczane w procesie odwróconej osmozy nadal nie spełniały norm jakościowych zawartych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego z uwagi na przekroczoną wartość stężenia azotu amonowego. Stwierdzono 2-krotne przekroczenie dopuszczalnego

stężenia amoniaku lotnego w przeliczeniu na  $\text{NH}_4^+$ , w związku z czym przed odprowadzeniem do odbiornika naturalnego powinny być dodatkowo poddane procesowi desorpcji gazowej. Mogą natomiast być wykorzystane jako woda techniczna do gaszenia koksu wielkopiecowego [4].

W przypadku procesów membranowych o efektywności procesu, oprócz stopnia usunięcia zanieczyszczeń, decyduje również wydajność membran. Dla wszystkich przebadanych membran ultrafiltracyjnych wyznaczono wartości doświadczalnych chwilowych strumieni permeatów i porównano je z obliczonymi teoretycznymi strumieniami chwilowymi. Obliczenia umożliwiające prognozowanie wydajności membran ultrafiltracyjnych stosowanych w oczyszczaniu ścieków koksowniczych przeprowadzono, korzystając z założenia modelu relaksacyjnego, opisującego zmiany strumienia permeatu w trakcie prowadzonej w układzie niestacjonarnym filtracji membranowej [1].

W modelu relaksacyjnym znajomość wyznaczonych na drodze doświadczalnej strumieni początkowego  $J_0$  i równowagowego (nasycenia -  $J_\infty$ ) oraz wyznaczonej w sposób graficzny stałej czasowej  $t_0$  umożliwia rozwiązanie poniższego równania [1]:

$$J_t(t) = (J_0 - J_\infty) e^{-\frac{t}{t_0}} + J_\infty \quad (1)$$

gdzie:  $J_{t=0} = J_0$ ,  $J_{t \rightarrow \infty} = J_\infty$ ,  $t_0$  - stała czasowa.

Stałą czasową charakteryzującą szybkość zanikania strumienia permeatu wyznaczono z równania (1) metodą graficzną:

$$t_0 = |l/a| \quad (2)$$

gdzie:  $a$  - współczynnik kierunkowy prostej ( $y = a \cdot t$ ) charakteryzujący proces filtracji dla badanej membrany.

Teoretyczną średnią wartość strumienia permeatu wyznaczano, rozwiązując równanie (3):

$$J_{\text{śr.}} = J_0 - 0,37 (J_0 - J_\infty) \quad (3)$$

Doświadczalną średnią wartość strumienia w czasie opisuje równanie:

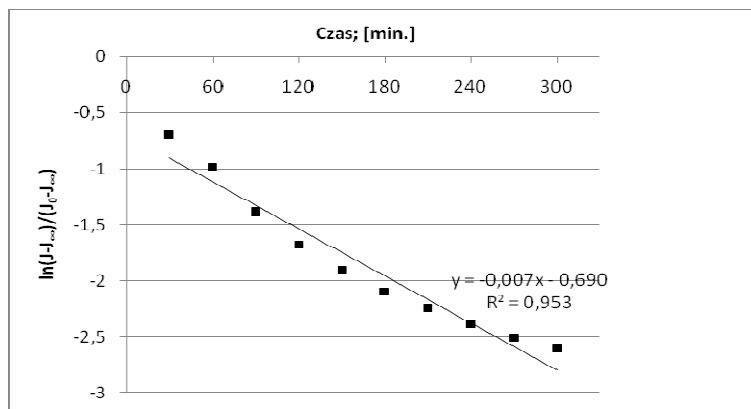
$$J_{\text{śr. dośw.}} = \frac{1}{t_r} \int_0^{t_r} J_{\text{dośw.}}(t) dt \quad (4)$$

gdzie:  $t_r$  - czas dłuższy od czasu  $t_0$ , w którym objętościowy strumień permeatu osiąga wartość równowagową oznaczoną  $J_\infty$ .

Przykładowo na rysunku 4 przedstawiono dla membrany DS-GM graficzny sposób wyznaczania stałej czasowej  $t$ , natomiast rysunek 5 ilustruje porównanie wartości doświadczalnej i teoretycznej chwilowego strumienia permeatu uzyskanego w procesie ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków koksowniczych.

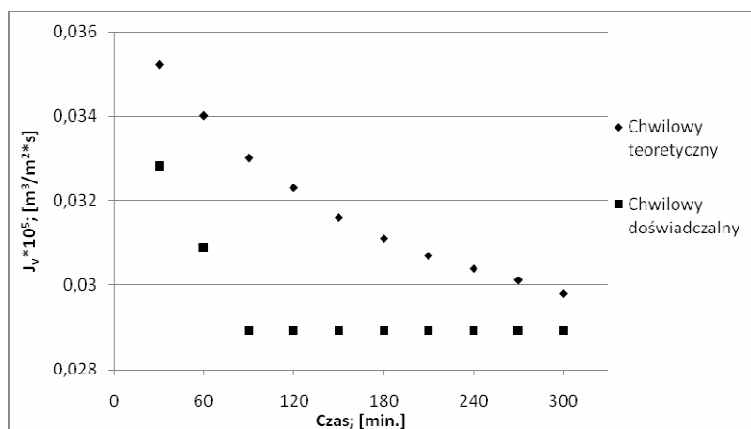
Widać wyraźnie, że wartość tego pierwszego jest mniejsza w porównaniu z objętościowym strumieniem teoretycznym, zwłaszcza w początkowej fazie procesu ultrafiltracji. Fakt ten można wytłumaczyć tym, że stosowany w obliczeniach strumienia teoretycznego model matematyczny nie uwzględnia złożoności procesów zachodzących na powierzchni i w porach membran.

Proces foulingu przebiega zdecydowanie intensywniej w pierwszym okresie filtracji, w początkowej fazie kontaktu membrany z medium filtrowanym.



Rys. 4. Wyznaczanie stałej czasowej  $t_0$  dla procesu ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków koksowniczych z zastosowaniem membrany DS-GM

Fig. 4. Determination of characteristic decline time  $t_0$  for ultrafiltration coke plant wastewater treatment for membrane DS-GM



Rys. 5. Zależność doświadczalnego i teoretycznego chwilowego strumienia permeatu od czasu prowadzenia ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków koksowniczych z zastosowaniem membrany DS-GM

Fig. 5. Dependence of experimental and theoretical volumetric permeate flux on time for ultrafiltration treatment coke plant wastewater for membrane DS-GM

## Wnioski

1. Zastosowany do oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych układ sekwencyjny ultrafiltracja-odwrócona osmoza nie zapewnił odpowiednio wysokiego stopnia usunięcia zanieczyszczeń z uwagi na zbyt duże stężenie amoniaku lotnego w przeliczeniu na  $\text{NH}_4^+$  w ściekach oczyszczonych. Przed ich odprowadzeniem do

odbiornika naturalnego powinny być dodatkowo poddane procesowi desorpcji gazowej. Mogą być natomiast wykorzystane jako woda techniczna do gaszenia koksu wielkopiecowego.

2. Obliczenia natężenia teoretycznego chwilowego strumienia permeatu przeprowadzone przy założeniu modelu relaksacyjnego są zbliżone do danych uzyskanych na drodze doświadczalnej. Pozwala to wnioskować, że istnieje możliwość prognozowania zmiany natężenia strumienia permeatu w procesie ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków koksowniczych na podstawie znajomości strumienia początkowego, strumień nasycenia (równowagowego) oraz stałej czasowej.

### Podziękowanie

Prowadzone badania finansowano z BW 401/201/08.

### Literatura

- [1] Konieczny K.: *Ultrafiltracja i mikrofiltracja w uzdatnianiu wód do celów komunalnych*. Zesz. Nauk. Politechniki Śląskiej, 2000, Ser. Inżynieria Środowiska, Z. 42.
- [2] Lai P., Zhao H., Wang Ch. i Ni J.: *Advanced treatment of coking wastewater by coagulation and zero-valent iron processes*. J. Hazard. Mater., 2007, **147**, 232-239.
- [3] Caetano A.T.: Existing industrial application: results and perspectives - Membrane Technology: Application to industrial wastewater treatment. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht 1995, 47-42.
- [4] Najlepsze dostępne techniki (BAT) - wytyczne dla branży koksowniczej. Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, Ministerstwo Środowiska, grudzień 2005.

### MODELING OF ULTRAFILTRATION PROCESS EFFICIENCY IN TREATMENT COKE PLANT WASTEWATER WITH USE INDUSTRIAL MEMBRANES

**Abstract:** In the article there have been presented the results of research whose aim was to determine the effectiveness of treating the coke plant wastewater in the integrated ultrafiltration - reverse osmosis system. In the process pressure membrane filtration was carried out on using the polymer membranes of an American Osmonics brand. Determining ultrafiltration initial permeate fluxes ( $J_0$ ) and equilibrium (saturations -  $J_e$ ) on the experimental road and into the graphic way of the temporary constant ( $t_0$ ) enabled based on the relaxation model established, that describes, define the possibility of predicting the polysulfone ultrafiltration membranes efficiency in the process of coke industry wastewater treatment.

**Keywords:** ultrafiltration, coke plant wastewater, high pressure membrane techniques, commercial membranes