



## **Usuwanie substancji organicznych z roztworów wodnych z wykorzystaniem ceramicznych membran ultrafiltracyjnych<sup>1</sup>**

*Małgorzata Kabsch-Korbutowicz, Agnieszka Urbanowska,  
Katarzyna Majewska-Nowak, Joanna Kawiecka-Skowron  
Politechnika Wroclawska*

### **1. Wstęp**

Procesy membranowe są obecnie szeroko stosowane w wielu gałęziach przemysłu oraz w szeroko pojętej ochronie środowiska do usuwania różnorodnych zanieczyszczeń zarówno o charakterze organicznym jak i nieorganicznym. W eksploatowanych na całym świecie instalacjach membranowych najczęściej stosowane są membrany wytwarzane z materiałów organicznych, np. polisulfonu, polietersulfonu, poliamidu lub materiałów celulozowych. Powszechność stosowania membran polimerowych wynika przede wszystkim z bardzo dużej dostępności membran o różnorodnych możliwościach separacyjnych. W związku z tym, iż polimery wykorzystywane do produkcji membran nie są odporne na działanie czynników chemicznych, termicznych i biologicznych, od dłuższego czasu trwają prace nad wytwarzaniem membran o znacznie większej

---

<sup>1</sup> Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2010 jako projekt badawczy nr N N523 416335 oraz ze środków na naukę w latach 2009-2012 jako projekt badawczy nr N N523 424637

wytrzymałości na działanie niekorzystnych czynników. Wymogi te spełniają membrany nieorganiczne wytwarzane z materiałów ceramicznych.

Do zalet membran ceramicznych, decydujących o ich przewadze nad membranami organicznymi, można zaliczyć przede wszystkim ich dużą odporność termiczną, chemiczną, mechaniczną oraz biologiczną. Nie bez znaczenia pozostaje także fakt, iż mogą być one sterylizowane parą wodną oraz czyszczone przy użyciu silnych kwasów lub zasad, co pozwala na wieloletnią eksploatację tych membran. W celu usunięcia zaadsorbowanych na nieorganicznych membranach substancji organicznych można je poddawać wyprażaniu w temperaturze ok. 500°C. Istotna jest również możliwość przechowywania w stanie suchym po wypłukaniu, a także możliwość wykorzystania zużytych membran jako materiału ceramicznego [1]. Na korzyść membran ceramicznych przemawia także dłuższy czas eksploatacji oraz brak efektu starzenia. Membrany ceramiczne charakteryzują się ponadto dużą porowatością i silną hydrofilowością [2], co przy obserwowanym w ostatnich latach znaczącym spadku ich cen przyczynia się do coraz większego zainteresowania tym produktem. Wielkości porów dostępnych na rynku membran ceramicznych zawierają się w zakresie od 0,005  $\mu\text{m}$  do 1  $\mu\text{m}$  [3].

Membrany ceramiczne są używane w wielu gałęziach gospodarki (biotechnologia i mikroelektronika) i przemysłu (farmaceutyczny, spożywczy, chemiczny, petrochemiczny oraz metalurgiczny). O ile znanych jest bardzo dużo doniesień literaturowych na temat zastosowania membran ceramicznych w różnego rodzaju przemysłach [4-6], o tyle niewiele jest informacji na temat ich bezpośredniego stosowania do oczyszczania wody lub ścieków. Pierwsze zastosowanie ceramicznych membran mikrofiltracyjnych w technologii oczyszczania wody dotyczyło zmniejszenia mętności wody oraz usunięcia z niej wirusów w układach hybrydowych łączących procesy koagulacji z filtracją membranową [7-9].

Celem przeprowadzonych badań było określenie przydatności ceramicznej membrany ultrafiltracyjnej do usuwania naturalnych i antropogenicznych zanieczyszczeń wód. W badaniach określono skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych oraz barwników organicznych z roztworów wodnych.

## 2. Materiały i metody badawcze

Do badań użyto ceramicznej membrany ultrafiltracyjnej (Tami Industries) wytworzonej z mieszaniny  $ZrO_2$  i  $TiO_2$ . Graniczna rozdzielczość testowanej membrany wynosiła 50 kDa. Była to jednokanałowa membrana rurowa o długości 25 cm, średnicy zewnętrznej 10 mm i wewnętrznej kanału 6 mm. Czynna powierzchnia filtracyjna membrany wynosiła  $40\text{ cm}^2$ . Badania poświęcone usuwaniu barwników organicznych prowadzono na wodnych roztworach 4 anionowych barwników organicznych (Merck, Zachem). Ich stężenie w roztworach modelowych wynosiło  $100\text{ g/m}^3$ . Charakterystykę badanych barwników przedstawia tabela 1.

**Tabela 1.** Charakterystyka badanych barwników

**Table 1.** Dyes characteristic

Barwnik	Klasyfikacja	$\lambda_{\max}^*$ [nm]	Masa cząsteczkowa [Da]	Wzór sumaryczny
Oranż metylowy (MO)	kwasowy	465	327,3	$C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$
Czerwień indygo (IC)	kwasowy	610	466,4	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$
Błękit helionowy (HB)	bezpośredni	577	980,0	$C_{42}H_{21}N_7Na_4O_{13}S_4$
Czerń bezpośrednia (DB)	bezpośredni	585	1060,0	$C_{34}H_{25}N_9O_7S_2Na_2$

\* długość fali odpowiadająca maksymalnej absorbancji próbki (roztworu barwnika)

Zawartość barwników w koncentracji i permeacji określono na podstawie pomiaru absorbancji przy długości fali ( $\lambda_{\max}$ ) odpowiadającej maksymalnej absorbancji próbki (roztworu danego barwnika).

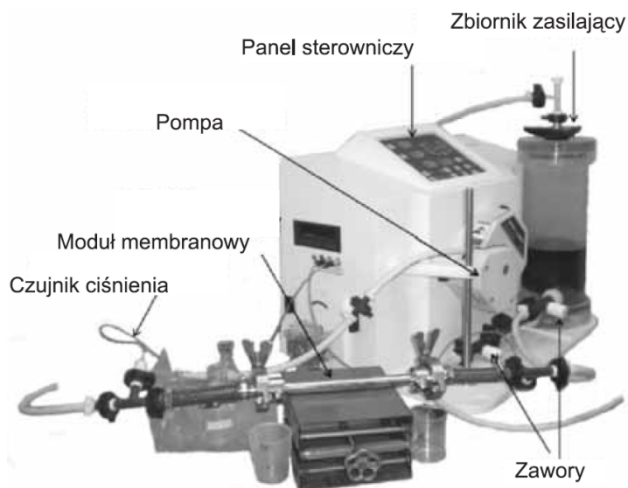
W przypadku usuwania naturalnych substancji organicznych przedmiotem badań była woda z Odry i roztwór modelowy powstały po zmieszaniu wody wodociągowej (po dechloracji) i wody zawierającej naturalne substancje organiczne, którą pobrano ze strumienia wypływającego z Wielkiego Torfowiska Batorowskiego w Górach Stołowych. Charakterystykę badanych roztworów zawierających naturalne substancje organiczne przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.** Właściwości badanych roztworów pod względem zawartości naturalnych substancji organicznych**Table 2.** The properties of solutions containing natural organic substances

Typ roztworu	Absorbancja, [cm <sup>-1</sup> ]	Barwa [g Pt/m <sup>3</sup> ]
Woda z Odry	0,158	28,7
Roztwór modelowy	0,187	31,4

Zawartość naturalnych substancji organicznych określono na podstawie pomiaru intensywności barwy.

Badania mające na celu określenie właściwości transportowych i separacyjnych membrany ceramicznej przeprowadzono na laboratoryjnej instalacji ProFlux M12 (Rys. 1) firmy Millipore. Jest to instalacja pozwalająca na prowadzenie testów separacyjnych w układzie przepływowym z wykorzystaniem modułów filtracyjnych o dowolnej konfiguracji. Instalacja umożliwia cyrkulację roztworu między zbiornikiem zasilającym o pojemności 3 dm<sup>3</sup> a modułem filtracyjnym. Instalacja ProFlux M12 wyposażona jest również w system sterowania oraz kontrolowania ciśnień i wydajności pomp, a także w czujniki zabezpieczające układ przed gwałtowną zmianą ciśnienia i poziomu cieczy w zbiorniku zasilającym.

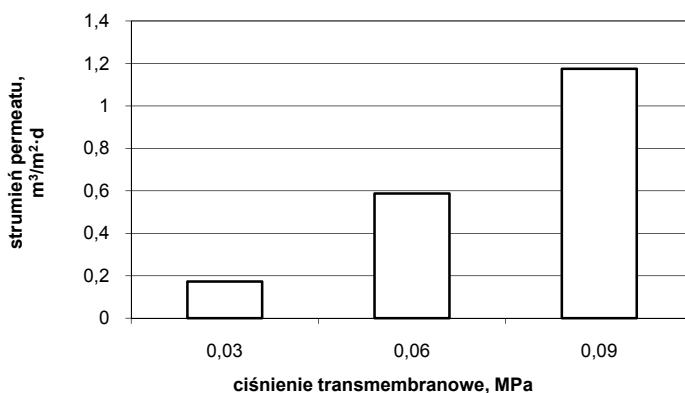
**Rys. 1.** Instalacja badawcza ProFlux M12 (Millipore)**Fig. 1.** UF installation of ProFlux M12 type (Millipore)

Ciśnienie transmembranowe stosowane w badaniach zawierało się w przedziale 0,03÷0,09 MPa.

### 3. Wyniki badań

#### 3.1. Właściwości transportowe membran ceramicznych

Analizę strumienia permeatu w stosunku do wody destylowanej przedstawiono na rysunku 2. Uzyskane wyniki wskazują na wyraźną zależność strumienia wody od ciśnienia transmembranowego. Łatwo można zaobserwować wzrost strumienia objętościowego wody wraz ze wzrostem ciśnienia. Strumień permeatu badanej membrany zmieniał się w zakresie od 0,17 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d dla najniższego z badanych ciśnień (0,03 MPa) do 1,18 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d dla najwyższego badanego ciśnienia (0,09 MPa).

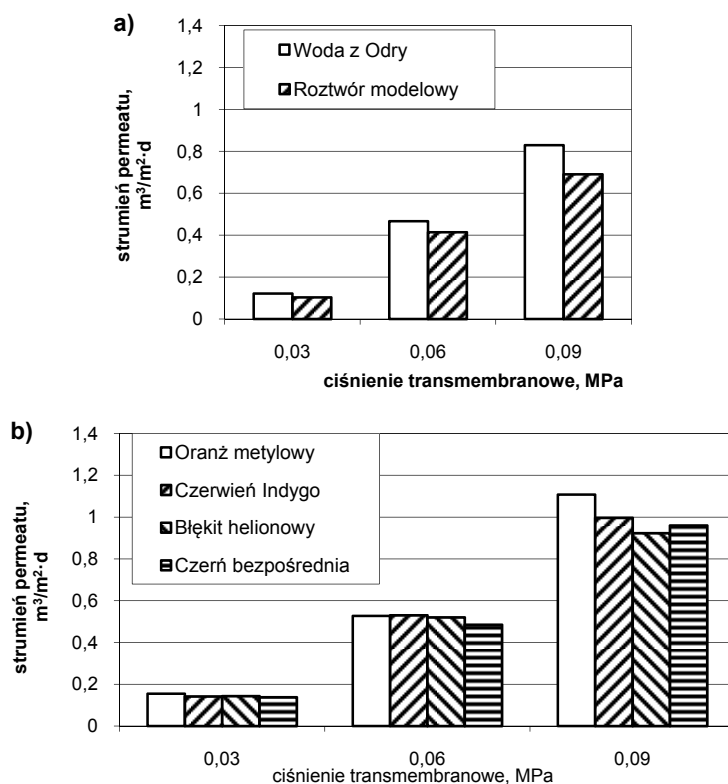


**Rys. 2.** Wpływ ciśnienia transmembranowego na strumień permeatu dla wody destylowanej

**Fig. 2.** The influence of transmembrane pressure on distilled water flux

Zarówno w przypadku ultrafiltracji wody z Odry, roztworu modelowego zawierającego naturalne substancje organiczne, jak i w przypadku roztworów barwników organicznych zaobserwowano (Rys. 3) podobne tendencje jak podczas filtracji wody destylowanej – wzrost wartości siły napędowej procesu skutkował wzrostem wydajności hydraulicznej membrany. Jednakże można zauważyć, iż wartości bezwzględne strumienia permeatu były mniejsze niż te wyznaczone dla wody destylowa-

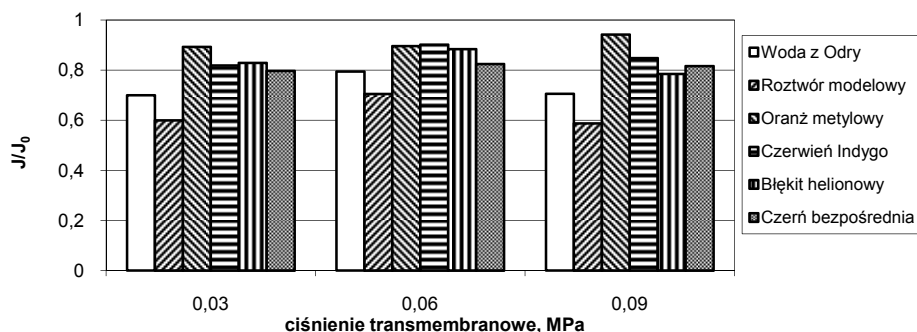
nej. Było to wynikiem zwiększenia oporności membrany na skutek jej blokowania przez substancje znajdujące się w filtrowanym roztworze. Badania wykazały także istotny wpływ składu roztworów modelowych na strumień permeatu. Roztwory o większej zawartości naturalnych substancji organicznych powodowały pogorszenie właściwości transportowych membrany. Przykładowo, dla wody z Odry przy najwyższym z badanych ciśnień (0,09 MPa) uzyskano strumień permeatu równy  $0,82 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ , zaś dla roztworu modelowego wartość ta była mniejsza i wynosiła  $0,69 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ .



**Rys. 3.** Wpływ ciśnienia transmembranowego na strumień permeatu podczas ultrafiltracji roztworów zawierających naturalne substancje organiczne (a) oraz barwniki syntetyczne (b)

**Fig. 3.** The influence of transmembrane pressure on the permeate flux for solutions containing natural organic substances (a) and synthetic dyes (b)

Dla określenia intensywności blokowania membran wyznaczono stosunek  $J/J_0$  zwany względną przepuszczalnością membran (gdzie  $J$  – strumień permeatu dla danego roztworu,  $J_0$  – strumień permeatu dla wody destylowanej). Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 4.



**Rys. 4.** Wpływ ciśnienia transmembranowego na intensywność blokowania membran ceramicznych

**Fig. 4.** The influence of transmembrane pressure on relative membrane permeability

Analizując uzyskane wyniki badań można zauważyć, że wartości względnej przepuszczalności membran dla wszystkich badanych roztworów barwników organicznych były zbliżone do siebie i mieściły się w zakresie  $0,79 \div 0,94$ , przy czym wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej barwnika wartość parametru  $J/J_0$  malała. Z kolei wartości  $J/J_0$  dla wody z Odry i roztworu modelowego były zawsze zauważalnie niższe i mieściły się w zakresie  $0,59 \div 0,79$ . Mogło to być spowodowane tym, iż w wodach naturalnych występuje cały szereg różnorodnych zanieczyszczeń o szerokim zakresie rozmiarów cząstek, a wśród nich te, które w większym stopniu blokują membrany. Makrocząsteczki substancji organicznych odkładają się wewnątrz porów zmniejszając ich średnicę, co skutkuje zmniejszeniem przepuszczalności membran.

Zjawisko blokowania membran należy od lat do najpoważniejszych problemów eksploatacyjnych związanych z procesami mikro- i ultrafiltracji. Zastosowanie membran ceramicznych powinno przyczynić się do ograniczenia *foulingu*, gdyż są to membrany silnie hydrofilowe [3]. Wyznaczone wartości przepuszczalności względnej wskazują jednak, iż testowana membrana ceramiczna jest blokowana przez naturalne i syn-

tetyczne substancje organiczne. Odzyskanie 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

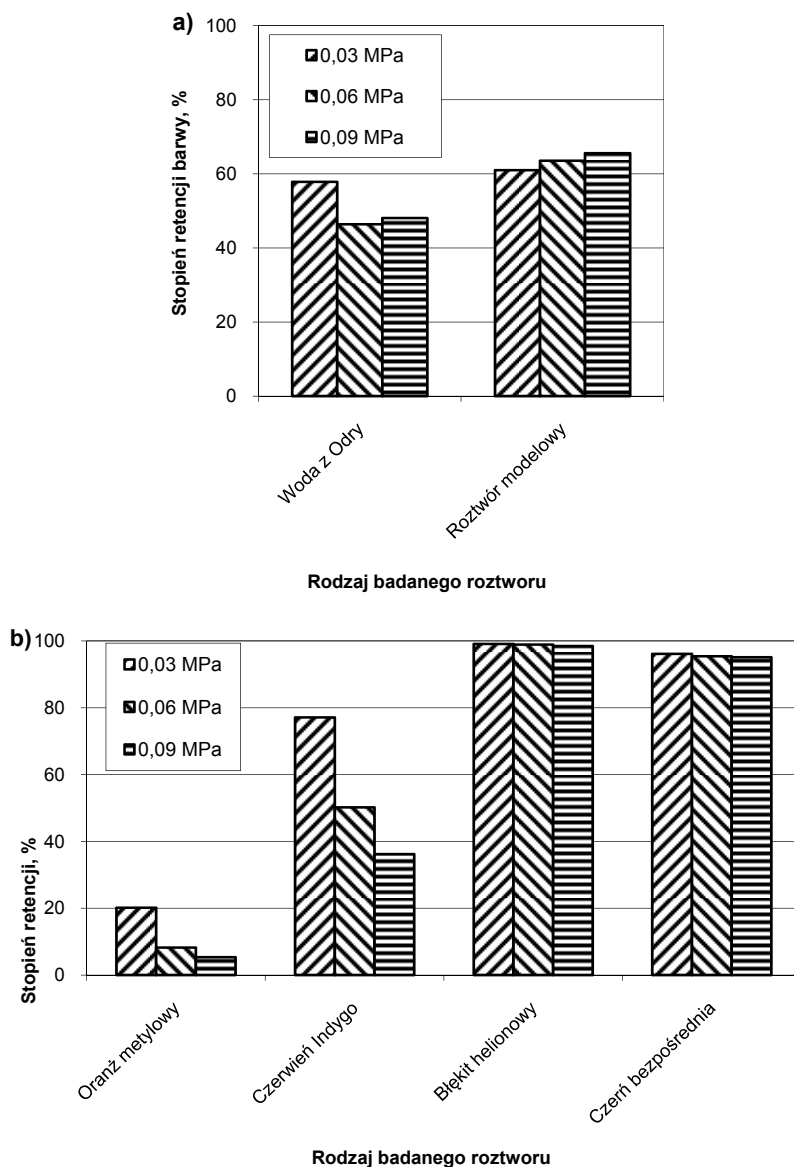
### 3.2. Właściwości separacyjne membran ceramicznych

Przedstawiona na rysunku 5 skuteczność oczyszczania wody na membranach ceramicznych pokazała, że o usuwaniu zanieczyszczeń organicznych znacząco decyduje skład oczyszczanego roztworu oraz właściwości substancji organicznych.

Rozpatrując skuteczność usuwania barwników organicznych z wody stwierdzono bezwzględny wpływ masy cząsteczkowej barwników na skuteczność ich separacji. Zaobserwowano, że barwniki o większej masie cząsteczkowej (błękit helionowy i czerń bezpośrednia) były zatrzymywane w 95÷100% niezależnie od wartości ciśnienia transmembranowego. Natomiast skuteczność usuwania barwników o masie cząsteczkowej z zakresu 327÷466 Da (oranż metylowy i czerwień indygo) była niższa i zależna od ciśnienia transmembranowego. W przypadku oranżu metylowego (327 Da) wartość współczynnika retencji malała od 20,1% do 5,5% wraz ze wzrostem wartości ciśnienia transmembranowego z 0,03 MPa do 0,09 MPa. Czerwień indygo (466 Da) była zatrzymywana przy ciśnieniu 0,03 MPa w 77,1%, zaś przy ciśnieniu 0,09 MPa jedynie w 36,2%. Zatem łatwo można wysnuć wniosek, że dla barwników o małej masie cząsteczkowej wzrost ciśnienia pogarsza skuteczność separacji. Można to tłumaczyć tym, że wzrost ciśnienia powoduje zwiększenie przepuszczalności membran oraz zwiększenie podatności membran na przenikanie cząstek barwników o mniejszych rozmiarach.

W przypadku roztworów zawierających naturalne substancje organiczne stwierdzono, że jakość oczyszczonej wody z Odry była zauważalnie gorsza od uzyskanej dla roztworu modelowego, który charakteryzował się porównywalną zawartością substancji organicznych. Stopień retencji barwy dla roztworu modelowego oscylował w granicach 60÷65%, zaś dla wody z Odry był mniejszy i mieścił się w zakresie 46÷58%. Wytlumaczeniem tego zjawiska może być obecność substancji nieorganicznych w wodzie rzecznej. Substancje te mogą powodować zmianę konfiguracji przestrzennej makrocząsteczek organicznych, czego skutkiem jest ich łatwiejsza penetracja przez membranę.





**Rys. 5.** Skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych (a) i barwników organicznych (b) na ceramicznej membranie 50 kDa  
**Fig. 5.** The efficiency of natural organic substances (a) and organic dyes (b) separation on 50 kDa ceramic membrane

## 4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, iż zastosowana membrana ultrafiltracyjna o granicznej rozdzielczości 50 kDa może być stosowana do usuwania zarówno naturalnych, jak i antropogenicznych zanieczyszczeń z wody. Badana membrana, podobnie jak ma to miejsce w przypadku membran polimerowych, charakteryzowała się zmniejszeniem wydajności hydraulicznej w wyniku zachodzącego zjawiska blokowania membrany. Skuteczność usuwania wcześniej wymienionych związków zależy od ciśnienia transmembranowego, masy cząsteczkowej barwników oraz od rodzaju badanego roztworu. Wzrost wielkości ciśnienia transmembranowego powodował wzrost przepuszczalności membran. W przypadku barwników organicznych obserwowano wzrost skuteczności separacji wraz z rosnącą masą cząsteczkową analizowanych związków. Wbrew przewidywaniom, wynikającym z porównania granicznej rozdzielczości membrany (50 kDa) i mas cząsteczkowych analizowanych substancji, stwierdzono bardzo wysoką skuteczność separacji związków organicznych.

Ze względu na szereg zalet membran ceramicznych oraz dobre wyniki oczyszczania wody z ich użyciem, stosownym wydaje się być prowadzenie dalszych badań potwierdzających uzyskane rezultaty.

## Literatura

1. **Sondhi R., Bhave R., Jung G.:** *Applications and benefits of ceramic membranes*. Membrane Technology, 11 (2003), 5-8, 2003.
2. **Li K.:** *Ceramic Membranes for Reaction and Separation*, John Wiley and Sons, 2007.
3. **Verweij H.:** *Ceramic membranes: Morphology and Transport*. Journal of Materials Science 38 (2003) 4677-4695, 2003.
4. **Puff Z.:** *Minimalizacja niebezpiecznych odpadów przemysłowych w technologii chemicznej obróbki powierzchni*. Sprawozdanie z realizacji tematu, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Zespół Ceramiki Specjalnej, praca niepublikowana, Warszawa 2005.
5. **Mikulášek P., Kopecný V., Kušnírek O.:** *Characterization of nanofiltration membranes used in the separation of aqueous dye-salt solutions*. Environment Protection Engineering, 3-4 (2005), 169-176, 2005.
6. **Mihulka M.:** *Charakterystyka technologiczna przemysłu włókienniczego w Unii Europejskiej*. Ministerstwo Środowiska, praca niepublikowana, Warszawa, 2003.

7. **Yonnekawa H., Tomita Y., Watanabe Y.:** *Behavior of macroparticles in monolith ceramic membrane filtration with pre-treatment.* Water Sci.Technol. 50(12) (2004), 317-325, 2004.
8. **Matsushita T., Matsui Y., Shirasaki N., Kato Y.:** *Effect of membrane pore size, coagulation time, and coagulant dose on virus removal by a coagulation-ceramic microfiltration hybrid system.* Desalination 178 (2005) 21-26, 2005.
9. **Lerch A., Panglisch S., Gimbel R.:** *Research experiences in direct potable water treatment using coagulation/ultrafiltration.* Water Sci.Technol. 51(6-7) (2005) 221-229, 2005.

## **Removal of Organic Substances from Aqueous Solutions with the Use of Ceramic Membrane**

### **Abstract**

Membrane processes are now widely used in many industries and in the widely understood environment protection to remove the various pollutants of both organic and inorganic character. In the operated worldwide membrane installations membranes made from organic materials such as polysulphone, polietersulphone, polyamide or cellulosic materials are most commonly used. The universality of application of polymer membranes is primarily attributed to very high availability of membranes with various separational characteristics. In view of the fact that the polymers used for production of membranes are not resistant to chemical, thermal and biological factors, works in order to produce membranes with a much higher resistance to the action of unfavourable factors have been carried out for a long time. These requirements meets the inorganic membrane made from ceramic materials.

The advantages of ceramic membranes, deciding about their their advantage over organic membranes, include primarily their high thermal, chemical, mechanical and biological resistance. Not without significance is the fact that they can be sterilized with steam and cleaned using strong acids or bases, which allows long-term operation of such membranes.

The usability of the ultrafiltration ceramic membrane in removal of natural and synthetic organic pollutants from aqueous solutions has been evaluated. The ultrafiltration experiments have been carried out towards Odra river water, model solution containing NOM and model solutions of organic dyes (methyl orange, indigo carmine, hellion blue, direct black). The ultrafiltration ceramic membrane (cut-off 50kDa) made by Tami Industries and laboratory installation ProFlux M12 Millipore were applied in the tests. This installation allows to run

separation tests in flow system using a filtration modules of any configuration. Installation enables circulation of the solution between the supply tank with a capacity of 3 dm<sup>3</sup> and a filter module. The influence of the transmembrane pressure (0.03, 0.06, and 0.09 MPa) on the process efficiency was determined.

It was stated that the increase of the applied pressure caused the increase of permeate flux. In the course of ultrafiltration of solutions containing organic substances the determined membrane permeability was much lower (by 10-40%) than observed for water. The separation properties were influenced by the composition of the treated solution and the nature of the organic pollutants. The organic dyes of the molecular weight higher than 900 Da were retained in more than 95%. The reduction of color for solutions containing NOM amounted to 46-65%.