

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

Skuteczność usuwania naturalnych i antropogenicznych barwnych substancji organicznych w procesie ultrafiltracji na membranach ceramicznych

Naturalne substancje organiczne powstają w większości przypadków na skutek degradacji cząstek roślinnych i zwierzęcych prowadzonej przez mikroorganizmy. Związki te stanowią złożoną mieszaninę składników organicznych, takich jak kwasy humusowe i fulwowe, białka, kwasy aminowe i węglowodany [1–6]. Substancje organiczne obecne w wodzie mogą powodować:

- zwiększenie intensywności barwy wody oraz jej uciążliwość smakową i zapachową,
- niestabilność biologiczną wody w systemie dystrybucji,
- powstawanie szkodliwych ubocznych produktów dezynfekcji wody [2].

Do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody najczęściej wykorzystuje się koagulację i adsorpcję, a skuteczność ich usuwania w tych procesach zależy od zawartości poszczególnych frakcji substancji organicznych w wodzie. Proces koagulacji powoduje około 70% usunięcie frakcji zawierającej przede wszystkim substancje humusowe, podczas gdy woda zdominowana przez niehumusowe substancje organiczne oczyszczana jest w znacznie mniejszym stopniu [4]. Konieczność stosowania procesu koagulacji powoduje istotny wzrost kosztów oczyszczania wody oraz jej wtórne zanieczyszczenie produktami hydroлізу koagulantów, a także powstawanie osadów pokoagulacyjnych.

Okolo 10% barwników używanych w przemyśle trafia wraz ze ściekami do środowiska wodnego, bardzo poważnie zakłócając jego równowagę [7, 8]. Barwniki należą do związków trudno biodegradowalnych, są też niepodatne na działanie światła, ciepła i substancji chemicznych. Częściowa biodegradacja barwników może prowadzić do powstania bardziej szkodliwych i toksycznych produktów [9]. Usuwanie barwników jest jednym z głównych problemów gospodarki ściekowej w zakładach włókienniczych. W tym celu wykorzystywane są różne techniki fizyczne, chemiczne i biologiczne [7, 8, 10–12], przy czym skuteczność tych procesów jest uzależniona od rodzaju barwnika, jego stężenia oraz składu ścieków.

Na świecie coraz szersze zastosowanie do oczyszczania zarówno wody, jak i ścieków znajdują niskociśnieniowe

procesy membranowe, m.in. ultrafiltracja. Membrany nieorganiczne wytworzone z materiałów ceramicznych są odporne na działanie czynników biologicznych, termicznych i chemicznych. Mają one strukturę asymetryczną i składają się z makroporowatego podłoża oraz mikroporowatej warstwy naskórkowej, która decyduje o ich właściwościach separacyjnych i transportowych. Te dwie warstwy mogą być rozdzielone mezoporowatą warstwą pośrednią, która jest często stosowana w celu zmniejszenia chropowatości powierzchni membran [13]. Membrany ceramiczne mogą być wytwarzane z całej gamy materiałów, między innymi z tlenków cyrkonu (ZrO_2), glinu (AlO_2), krzemu (SiO_2) i tytanu (TiO_2) [14, 15]. Membrany ceramiczne mają wiele zalet – pozwalają na długoletnią eksploatację, są odporne na korozję, mogą być stosowane w szerokim zakresie pH, mogą być przechowywane w stanie suchym (po wypłukaniu), a także mogą być sterylizowane parą wodną [16].

Celem przeprowadzonych badań było sprawdzenie przydatności membran ceramicznych o różnej granicznej rozdzielczości (cut-off) do usuwania naturalnych substancji organicznych oraz anionowych barwników organicznych z wody, jak również określenie wpływu właściwości tych substancji na skuteczność ich usuwania.

Materiały badawcze

Przedmiotem badań była woda powierzchniowa z Odry, pięć roztworów modelowych przygotowanych przez zmieszanie wody wodociągowej z wodą pobraną z torfowiska w różnym stosunku objętościowym oraz roztwory modelowe siedmiu barwników organicznych o stężeniu 100 g/m^3 . Miarą zawartości naturalnych substancji organicznych w badanych roztworach była absorbancja w nadfiolecie przy długości fali 254 nm oraz intensywność barwy wody, natomiast zawartość barwników organicznych oznaczono na podstawie pomiaru absorbancji przy określonej w przypadku każdego barwnika długości fali (λ_{maks}). Charakterystykę badanych roztworów zawierających naturalne substancje organiczne przedstawiono w tabeli 1, natomiast charakterystykę barwników zawiera tabela 2.

W badaniach zastosowano jednokanałowe ultrafiltracyjne membrany ceramiczne firmy Tami Industries (Francja) o granicznej rozdzielczości 15 kDa i 150 kDa . Długość membrany wynosiła 25 cm , średnica wewnętrzna – 6 mm , a średnica zewnętrzna – 10 mm . Czynna powierzchnia filtracyjna membrany wynosiła 42 cm^2 .

Dr hab. inż. K. Majewska-Nowak, mgr inż. J. Kawiecka-Skowron, dr hab. inż. M. Kabsch-Korbutowicz, mgr inż. A. Urbanowska: Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Zakład Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50–370 Wrocław
katarzyna.majewska-nowak@pwr.wroc.pl,
malgorzata.kabsch-korbutowicz@pwr.wroc.pl

Tabela 1. Charakterystyka roztworów zawierających naturalne substancje organiczne
Table 1. Characteristics of NOM solutions

Roztwór	Absorbancja w UV _{254 nm}	Barwa gPt/m ³
Woda z Odry	0,139	22,2
Roztwór modelowy 1 (R1)	0,201	33,4
Roztwór modelowy 2 (R2)	0,337	52,2
Roztwór modelowy 3 (R3)	0,511	77,9
Roztwór modelowy 4 (R4)	0,745	119,7
Roztwór modelowy 5 (R5)	0,784	124,9

Tabela 2. Charakterystyka barwników organicznych
Table 2. Characteristics of organic dyes

Barwnik	Klasyfikacja	λ_{maks} nm	Ciężar cząst. Da
Oranż metylowy (OM)	kwasowy	465	327,3
Czerwień indygo (CI)	kwasowy	610	466,4
Czerń amidowa (CA)	kwasowy	618	616,5
Żółcień tytanowa (ZT)	bepośredni	399	695,7
Zieleń bezpośrednia (ZB)	bepośredni	370	878
Błękit helionowy (BH)	bepośredni	577	980
Czerń bezpośrednia (CB)	bepośredni	585	1060

Metodyka badań

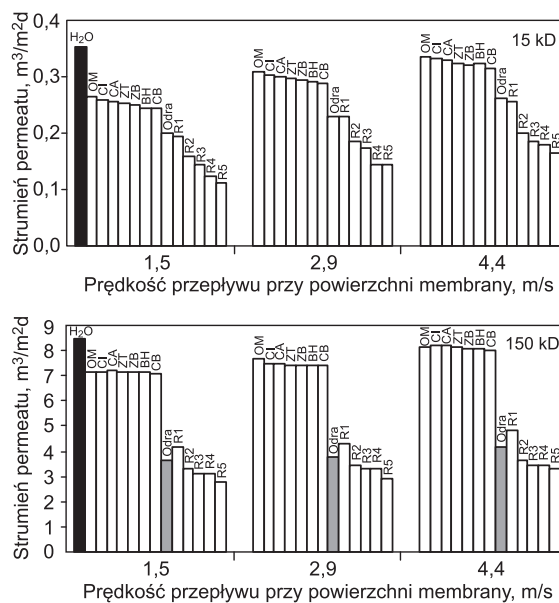
W badaniach wykorzystano instalację laboratoryjną firmy „J.A.M. INOX PRODUKT”, w której pompa firmy Grundfos umożliwiała cyrkulację danego roztworu w układzie badawczym [17]. W celu utrzymania stałego stężenia badanego roztworu zastosowano recyrkulację permeatu do zbiornika zasilającego. Ciśnienie transmembranowe wynosiło 0,2 MPa.

W trakcie badań określono wartości strumienia objętościowego permeatu oraz intensywności barwy i absorbancji roztworów. Skuteczność usuwania substancji organicznych z roztworów wodnych sprawdzono przy trzech różnych wartościach natężenia przepływu (0,15 m³/h, 0,3 m³/h i 0,45 m³/h), na podstawie którego wyliczono prędkość przepływu roztworu (odpowiednio 1,5 m/s, 2,9 m/s i 4,4 m/s).

Właściwości transportowe membran ceramicznych

Badania ultrafiltracji przeprowadzone z użyciem wody destylowanej wykazały, że strumień permeatu zależał od granicznej rozdzielczości membrany i wynosił odpowiednio 0,35 m³/m²d przy zastosowaniu membrany o granicznej rozdzielczości 15 kDa oraz 8,45 m³/m²d przy membranie o rozdzielczości 150 kDa. Podczas ultrafiltracji roztworów zawierających substancje organiczne (naturalne lub barwniki) zaobserwowano zwiększanie strumienia permeatu wraz ze wzrostem prędkości przepływu roztworu przez membranę. Zmierzone wartości strumienia permeatu były jednak mniejsze niż podczas ultrafiltracji wody destylowanej. Spadek wydajności hydraulicznej membran był spowodowany blokowaniem porów membrany przez cząsteczki separowanej substancji. Wydajność membran podczas ultrafiltracji roztworów modelowych oraz wody z Odry przedstawiono na rysunku 1.

Zaobserwowano bardzo istotny wpływ rodzaju zanieczyszczeń na wartość strumienia permeatu. Obecność



Rys. 1. Wpływ prędkości przepływu roztworu przy powierzchni membrany na strumień permeatu podczas ultrafiltracji
Fig. 1. Effect of the flow velocity of the solution near the membrane surface on the permeate flux during ultrafiltration

naturalnych substancji organicznych w badanym roztworze spowodowała znaczne zmniejszenie przepuszczalności membrany, natomiast wpływ barwników organicznych na strumień permeatu był widoczny w znacznie mniejszym stopniu. Największy strumień permeatu zaobserwowano stosując proces ultrafiltracji do oczyszczania roztworu zawierającego oranż metylowy, a więc barwnik o najmniejszej ciężarze cząsteczkowym, podczas gdy najmniejszą wartość strumienia uzyskano stosując roztwór R5 o największej ilości naturalnych substancji organicznych. Takie rezultaty były najprawdopodobniej wynikiem odkładania się makrocząstek tych substancji wewnątrz porów membrany, co zmniejszało ich efektywną średnicę powodując spadek przepuszczalności membrany. W tabeli 3 przedstawiono wartości względnej przepuszczalności membran, obliczonej jako stosunek strumienia permeatu oczyszczonego roztworu do strumienia wody destylowanej.

Tabela 3. Względna przepuszczalność membran przy prędkości przepływu 2,9 m/s
Table 3. Relative permeability of the membrane at the flow velocity of 2.9 m/s

Roztwór	Względna przepuszczalność membrany	
	15 kDa	150 kDa
Oranż metylowy (OM)	0,97	0,96
Czerwień indygo (CI)	0,96	0,93
Czerń amidowa (CA)	0,95	0,93
Żółcień tytanowa (ZT)	0,93	0,93
Zieleń bezpośrednia (ZB)	0,92	0,92
Błękit helionowy (BH)	0,91	0,92
Czerń bezpośrednia (CB)	0,90	0,92
Woda z Odry	0,72	0,48
Roztwór modelowy 1 (R1)	0,72	0,54
Roztwór modelowy 2 (R2)	0,59	0,43
Roztwór modelowy 3 (R3)	0,54	0,41
Roztwór modelowy 4 (R4)	0,46	0,41
Roztwór modelowy 5 (R5)	0,46	0,37

Zjawisko blokowania membran w większym stopniu występowało podczas ultrafiltracji z użyciem membrany o większej granicznej rozdzielczości oraz w obecności naturalnych substancji organicznych. Na mniejszą względną przepuszczalność membrany w stosunku do roztworów zawierających naturalne substancje organiczne wpływ miał rozmiar cząstek tych związków. Ze względu na to, że ciężar cząsteczkowy humin wynosi ponad 10 kDa, kwasów humusowych 10÷100 kDa, natomiast kwasów fulwowych 1÷10 kDa [1] i jest znacznie większy od największego ciężaru cząsteczkowego spośród badanych barwników (CB), stąd też naturalne związki organiczne mogły osadzać się na powierzchni oraz wewnątrz porów membrany w większym stopniu niż cząsteczki barwników organicznych, co spowodowało mniejszą przepuszczalność membrany.

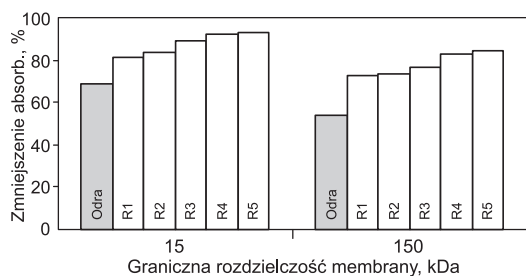
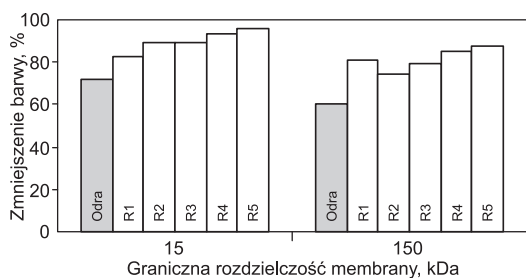
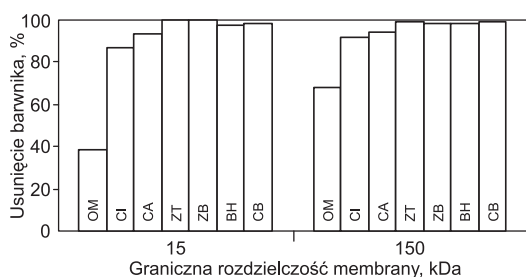
Właściwości separacyjne membran ceramicznych

Na rysunku 2 przedstawiono skuteczność oczyszczania roztworów na membranach ceramicznych. Uzyskane wyniki pokazują, że skuteczność oczyszczania wody zależała w dużej mierze od składu oczyszczanego roztworu. W przypadku roztworów barwników na skuteczność usunięcia danej substancji duży wpływ miał jej ciężar cząsteczkowy. Barwniki o większym ciężarze cząsteczkowym (CB) były usuwane z większą skutecznością niż te o małym ciężarze cząsteczkowym (OM). Skuteczność oczyszczania roztworów zawierających naturalne substancje organiczne zależna była przede wszystkim od początkowego składu roztworu, przy czym wraz ze wzrostem zawartości substancji organicznych w wodzie zwiększała się skuteczność ich usuwania. Najwyższą skuteczność usuwania naturalnych

substancji organicznych z wody uzyskano w przypadku roztworu R5, charakteryzującego się największą zawartością makrocząstek organicznych.

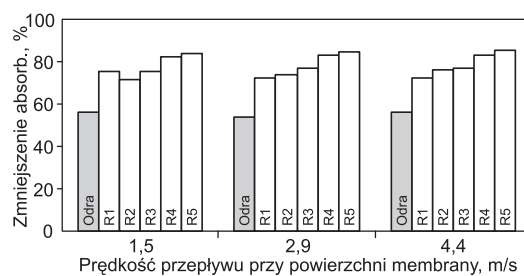
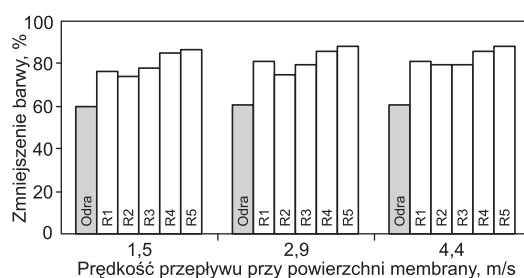
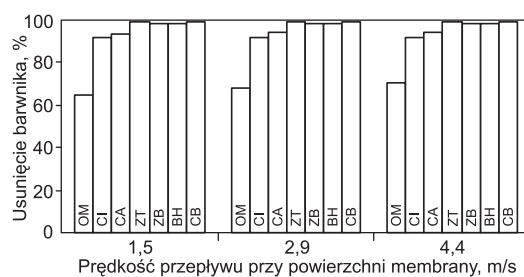
Większa przepuszczalność membran w stosunku do roztworów barwników organicznych wskazuje, iż należałoby się spodziewać mniejszego stopnia usuwania tych substancji. Uzyskane wyniki skuteczności usuwania substancji organicznych wykazały, że roztwory zawierające barwniki organiczne były oczyszczane ze znacznie większą skutecznością niż roztwory zawierające substancje naturalne. Było to prawdopodobnie rezultatem oddziaływań pomiędzy powierzchnią membrany i oczyszczanymi roztworami. Anionowe barwniki organiczne, mimo mniejszych rozmiarów niż cząstki naturalnych substancji organicznych, były usuwane z badanych roztworów w znacznie większym stopniu. Większa przepuszczalność względna membran w stosunku do roztworów barwników organicznych wykazała, że mniejsza ilość cząstek barwników gromadziła się na powierzchni oraz w porach membrany, co mogło wpływać na mniejszą ilość tych substancji w permeacie. Brak wstępnego oczyszczania roztworów zawierających naturalne substancje organiczne mógł prowadzić do ich odkładania się w postaci placka filtracyjnego na powierzchni oraz wnikania cząstek substancji do wnętrza porów membrany [18], co mogło prowadzić do przedostawania się tych substancji do permeatu.

Analiza wpływu granicznej rozdzielczości membran na skuteczność usunięcia barwników z badanych roztworów wykazała, że w przypadku oranżu metylowego, barwnika o małym ciężarze cząsteczkowym, bardziej skuteczna była membrana o większej rozdzielczości. Wynik ten okazał się zaskakujący, gdyż wraz ze wzrostem rozmiarów porów w membranie stopień usunięcia substancji powinien ulec



Rys. 2. Wpływ granicznej rozdzielczości membrany na skuteczność separacji substancji organicznych przy prędkości przepływu roztworu 2,9 m/s

Fig. 2. Effect of membrane cut-off on the extent of organic substance separation at the flow velocity of the solution of 2.9 m/s



Rys. 3. Wpływ prędkości przepływu roztworu na skuteczność separacji substancji organicznych na membranie o granicznej rozdzielczości 150 kDa

Fig. 3. Effect of flow velocity of the solution on the extent of organic substance separation (cut-off 150 kDa)

zmniejszeniu. Wskazuje to na występowanie interakcji między powierzchnią membrany a barwnikiem obecnym w roztworze. W przypadku roztworów barwników o większym ciężarze cząsteczkowym oraz roztworów zawierających naturalne substancje organiczne wyniki obrazowały spodziewaną zależność – wraz ze wzrostem granicznej rozdzielczości membrany skuteczność usunięcia substancji malała. Zaobserwowano również, że wzrost prędkości przepływu roztworu przy powierzchni membrany nie wpływał znacząco na skuteczność jego oczyszczania (rys. 3). Wraz ze wzrostem prędkości przepływu zaobserwowano nieznaczłą poprawę skuteczności usuwania anionowych barwników organicznych oraz naturalnych substancji organicznych. Analizując wyniki uzyskane w przypadku oranżu metylowego zauważono, że skuteczność usunięcia tego barwnika wzrosła z 65% (przy najmniejszej prędkości 1,5 m/s) do 70% (przy najwyższej prędkości 4,4 m/s). W przypadku roztworów zawierających naturalne substancje organiczne obserwowany był jeszcze mniejszy wzrost skuteczności separacji, wynoszący przeważnie około 2%.

Wnioski

◆ Badania wykazały, że ultrafiltracyjne membrany ceramiczne skutecznie usuwają barwniki organiczne oraz naturalne substancje organiczne z roztworów wodnych. Użyte membrany były zdolne do całkowitego zatrzymania barwników o ciężarze cząsteczkowym powyżej 700 Da.

◆ Skuteczność usuwania barwników organicznych oraz naturalnych substancji organicznych z wody była zależna od granicznej rozdzielczości membrany, prędkości przepływu roztworu przy powierzchni membrany oraz ciężaru cząsteczkowego barwników i początkowej zawartości substancji organicznych.

◆ Pomimo mniejszych rozmiarów barwniki organiczne były separowane z większą skutecznością niż naturalne substancje organiczne.

Praca została wykonana w ramach projektów badawczych nr N N523 424637 i N N523 416335 finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

LITERATURA

1. M. LIM, M.-J. KIM: Removal of natural organic matter from river water using potassium ferrate(VI). *Water Air and Soil Pollution* 2009, Vol. 200, pp. 181–189.
2. E.R. CORNELISSEN, N. MOREAU, W.G. SIEGERS, A.J. ABRAHAMSE, L.C. RIETVELD, A. GREFFE, M. DIGNUM, G. AMY, L.P. WESSELS: Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions. *Water Research* 2008, Vol. 42, pp. 413–423.
3. M.H. KIM, M.J. YU: Characterization of NOM in the Han River and evaluation of treatability using UF-NF membrane. *Environmental Research* 2005, Vol. 97, pp. 116–123.
4. P. BOSE, D.A. RECKHOW: The effect of ozonation on organic matter removal by alum coagulation. *Water Research* 2007, Vol. 41, pp. 1516–1524.
5. A.A. YAVICH, K.H. LEE, K.C. CHEN, L. PAPE, S.J. MASTEN: Evaluation of biodegradability of NOM after ozonation. *Water Research* 2004, Vol. 38, pp. 2839–2846.
6. I. GALAMBOS, E. CSISZÁR, E. BÉKÁSSY-MOLNÁR, G. VATAI: Mass transfer model for humic acid removal by ultrafiltration. *Environment Protection Engineering* 2005, No. 3–4, pp. 145–152.
7. S. VENKATA MOHAN, J. KARTHIKEYAN: Adsorptive removal of reactive azo dye from an aqueous phase onto char-fines and activated carbon. *Clean Technology Environment Policy* 2004, Vol. 6, pp. 196–200.
8. V. SHAH, N. GARG, D. MADAMWAR: An integrated process of textile dye removal and hydrogen evolution using cyanobacterium, *Phormidium valderianum*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 2001, Vol. 17, pp. 499–504.
9. V. GOLOB, A. OJSTRŠEK: Removal of vat and disperse dyes from residual pad liquors. *Dyes and Pigments* 2005, Vol. 64, pp. 57–61.
10. J.X. LIN, S.L. ZHAN, M.H. FANG, X.Q. QIAN: The adsorption of dyes from aqueous solution using diatomite. *Journal of Porous Materials* 2007, Vol. 14, pp. 449–455.
11. C. LI, Y. TANG, B. KANG, B. WANG, F. ZHOU, Q. MA, J. XIAO, D. WANG, J. LIANG: Photocatalytic degrading methyl orange in water phase by UV-irradiated CdS carried by carbon nanotubes. *Science in China Series E: Technological Sciences* 2007, Vol. 50, pp. 279–289.
12. P. MIKULÁŠEK, V. KOPECKÝ, O. KUŠNÍRIK: Characterization of nanofiltration membranes used in the separation of aqueous dye-slat solutions. *Environment Protection Engineering* 2005, Vol. 31, No. 3–4, pp. 169–176.
13. S. VERCAUTEREN, K. KEIZER, E.F. VANSANT, J. LUYTEN, R. LEYSEN: Porous ceramic membranes: Preparation, transport properties and applications. *Journal of Porous Materials* 1998, Vol. 5, pp. 241–258.
14. Z. ZENG, X. XIAO, Z. GUI, L. LI: AFM study on surface morphology of Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ composite ceramic membranes. *Journal of Membrane Science* 1997, Vol. 136, pp. 153–160.
15. T. TSURU: Nano/subnano-tuning of porous ceramic membranes for molecular separation. *Journal of Sol-Gel Science Technology* 2008, Vol. 46, pp. 349–361.
16. J. FINLEY: Ceramic membranes: A robust filtration alternative. *Filtration and Separation* 2005, Vol. 42, pp. 34–37.
17. M. KABSCH-KORBUTOWICZ, A. URBANOWSKA: Przydatność membran ceramicznych do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 1, ss. 15–19.
18. 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., Kabsch-Korbutowicz, M., Urbanowska, A. The Efficiency of Natural and Anthropogenic Colored Organic Substance Removal in Ultrafiltration by Ceramic Membranes. *Ochrona Środowiska* 2010, Vol. 32, No. 4, pp. 11–14.

Abstract: Seven aqueous solutions of anionic organic dyes (differing in molecular weight from 327 Da to 1060 Da) and six aqueous solutions of natural organic matter – NOM (varying in color between 22 gPt/m³ and 125 gPt/m³) were subjected to an ultrafiltration process, which involved ceramic membranes of different cut-off values. The efficiency

of the ultrafiltration process was evaluated in terms of the membrane's cut-off value, the linear velocity of the solution near the membrane surface, the molecular weights of the dyes, and the initial NOM concentrations in the solutions tested. The comparison between the separation effects obtained for the two types of colored organic substances has demonstrated that the anionic organic dyes were removed from the solution with a higher efficiency in spite of their lower molecular weights.

Keywords: Organic dye, natural organic matter, ultrafiltration, ceramic membrane.