

Agnieszka URBANOWSKA, Małgorzata KABSCH-KORBUTOWICZ*

OCENA WŁAŚCIWOŚCI TRANSPORTOWYCH MEMBRAN CERAMICZNYCH UŻYWANYCH DO OCZYSZCZANIA WODY

Procesy membranowe są obecnie szeroko stosowane w wielu gałęziach przemysłu oraz w ochronie środowiska do usuwania różnorodnych zanieczyszczeń. W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie wykorzystaniem membran ceramicznych w technologiach związanych z oczyszczaniem wody. W przeprowadzonych badaniach określono właściwości transportowe membran ceramicznych: czterech ultrafiltracyjnych oraz jednej mikrofiltracyjnej, wykorzystywanych m. in. do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. Uzyskane wyniki pokazały, że wielkość strumienia permeatu istotnie zależy od ciśnienia transmembranowego oraz od granicznej rozdzielczości membrany (*cut-off*). Wzrost ciśnienia transmembranowego i *cut-off* membran ultrafiltracyjnych skutkował znaczną poprawą właściwości transportowych testowanych membran. Odstępstwo od tej tendencji zaobserwowano jedynie dla membrany mikrofiltracyjnej.

1. WSTĘP

Ciśnieniowe procesy membranowe z użyciem membran ceramicznych są coraz częściej stosowane w wielu gałęziach przemysłu i w ochronie środowiska. Jeszcze do niedawna były one rzadko wykorzystywane, głównie ze względu na wysoką cenę tej grupy materiałów separacyjnych. Ogromny postęp w technologii produkcji membran nieorganicznych oraz malejące ich koszty przyczyniają się do coraz częstszego stosowania tego typu membran w technologiach związanych z oczyszczaniem wody. Pierwsze membrany ceramiczne zostały użyte na początku lat 80. XX wieku do wzbogacania uranu 235 [8]. Znaczący rozwój produkcji membran nieorganicznych stosowanych do separacji cieczy i gazów nastąpił w latach 1980-1985.

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, agnieszka.urbanowska@pwr.edu.pl.

Membrana ceramiczna charakteryzuje się strukturą asymetryczną, złożoną z makroporowego podłoża i cienkiej warstwy aktywnej, decydującej o zdolnościach separacyjnych membrany. Wielkość porów dostępnych na rynku membran ceramicznych wynosi od 0,005 do 1 μm . W typowych membranach grubość warstwy podtrzymującej wynosi 1–3 mm. W membranach mikrofiltracyjnych warstwa separacyjna, o grubości 10–30 μm , wytwarzana jest z tlenku cyrkonu (ZrO_2), tlenku glinu (Al_2O_3) lub węgliku krzemu (SiC). Warstwa aktywna nieorganicznych membran ultrafiltracyjnych ma grubość kilku μm i formowana jest najczęściej z tlenku cyrkonu (ZrO_2), tlenku glinu (Al_2O_3), tlenku tytanu (TiO_2) lub tlenku ceru (CeO_2) [6, 22, 27].

Rodzaj materiału użytego do wytwarzania warstwy separacyjnej membrany ceramicznej wpływa zarówno na jej strukturę, a tym samym na zdolności separacyjne, jak i na ładunek powierzchniowy, zależny od wartości punktu izoelektrycznego materiału. Wartość tego parametru dla Al_2O_3 , SiC , TiO_2 i ZrO_2 wynosi odpowiednio: 8,3 (9,8); 2,7; 6,0 i 7,5 [9]. W przypadku pH separowanych roztworów poniżej wartości punktu izoelektrycznego (IEP), membrana ma ładunek dodatni, zaś podczas filtracji roztworów o $\text{pH} > \text{IEP}$ membrana przyjmuje ładunek ujemny. Wielkość i znak ładunku powierzchniowego membran ma istotny wpływ na intensywność blokowania membran.

Wśród zalet membran ceramicznych, decydujących o ich przewadze w stosunku do membran organicznych, na szczególnie podkreślenie zasługują [1, 20]:

- wysoka odporność mechaniczna, chemiczna oraz biologiczna,
- wysoka odporność termiczna (możliwa praca w temperaturze przekraczającej 373K),
- możliwość sterylizacji parą wodną,
- długa żywotność,
- możliwość przechowywania w stanie suchym po wypłukaniu,
- możliwość wykorzystania zużytych membran jako materiału ceramicznego.

Ponadto, membrany ceramiczne charakteryzują się dużą porowatością i silną hydrofiliowością, co przy obserwowanym w ostatnich latach spadku ich cen, przyczynia się do coraz większego zainteresowania tym materiałem filtracyjnym [3]. Szerokie ich zastosowanie umożliwia oszczędność surowców i energii, przy stosunkowo dużej wydajności procesu oraz zminimalizowanym zjawisku blokowania membran.

Wszystkie te zalety mogą być decydujące podczas stosowania membran ceramicznych do oczyszczania wody, w tym do usuwania z niej naturalnych substancji organicznych [7, 23]. Należy jednak zaznaczyć, iż pewne ograniczenia ich stosowania wynikają, poza ich łamliwością, z różnej rozszerzalności termicznej membran i obudów, co z kolei powoduje problemy z uszczelnieniem obiegów koncentratu i permeatu [18]. Ponadto, obecnie nie jest możliwe wytworzenie membran ceramicznych o granicznej rozdzielczości (*cut-off*) poniżej 1 kDa [24].

Membrany ceramiczne są używane w wielu gałęziach gospodarki m. in.: w biotechnologii, mikroelektronice czy w przemyśle: farmaceutycznym, kosmetycznym, spożywczym, chemicznym, petrochemicznym, włókienniczym, celulozowo-papierniczym, garbarskim czy metalurgicznym. O ile istnieje dużo doniesień literaturowych na temat

zastosowania membran ceramicznych w różnego rodzaju przemysłach [16, 17, 19], o tyle niewiele jest informacji na temat ich bezpośredniego stosowania w technologii oczyszczania wody i ścieków. W Polsce prowadzone są obecnie różnego rodzaju badania nad użyciem tego typu membran w oczyszczaniu wody i ścieków [10, 11, 13, 21, 26]. Pierwsze zastosowanie mikrofiltracyjnych membran ceramicznych w oczyszczaniu wody dotyczyło obniżenia mętności wody oraz usunięcia z niej wirusów w układach hybrydowych będących połączeniem procesu koagulacji z filtracją membranową [12, 14, 25]. Tego typu membrany wykorzystano również w 2001 roku do oczyszczania wody z jeziora Lago del Brugento (Włochy). Zastosowana technologia pozwoliła na 64% usunięcie węgla organicznego z wody oraz całkowite usunięcie zawiesin oraz mikroorganizmów [4].

Obecnie najwięcej instalacji do oczyszczania wody na membranach ceramicznych znajduje się w Japonii. Największa z nich, o wydajności 171000 m³/d, została uruchomiona w kwietniu 2014 roku w Jokohamie. Interesującym jest, że źródłem energii elektrycznej na jej użytek są panele słoneczne zamontowane na dachach budynków obiektu, a źródłem siły napędowej procesu filtracji zamiast pomp jest różnica poziomów wód między źródłem a instalacją. Ponadto, proces oczyszczania jest zaprojektowany tak, aby w całości zagospodarować pozostały po procesie koncentrat [15].

Ze względu na szereg zalet membran ceramicznych, celowym wydawało się być określenie właściwości transportowych membran o różnej granicznej rozdzielczości w stosunku do roztworów modelowych zawierających naturalne substancje organiczne oraz wody z Odry.

2. MATERIAŁY I METODY BADAWCZE

Badania przeprowadzono dla wody z rzeki Odry oraz pięciu roztworów modelowych uzyskanych poprzez zmieszanie w odpowiednich proporcjach 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 przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości roztworów badawczych

Typ roztworu	Absorbancja 254 nm, cm ⁻¹		Barwa, g Pt/m ³		OWO, g C/m ³	
	Zakres	Wartość średnia	Zakres	Wartość średnia	Zakres	Wartość średnia
Woda z Odry	0,109–0,154	0,131	18,0–26,8	21,2	4,6–5,1	4,8
Roztwór modelowy 1	0,186–0,245	0,211	29,4–37,8	32,7	6,4–6,8	6,6
Roztwór modelowy 2	0,295–0,359	0,323	51,3–56,3	52,6	7,9–8,3	8,1
Roztwór modelowy 3	0,429–0,517	0,488	73,5–80,5	77,6	9,9–10,4	10,2
Roztwór modelowy 4	0,689–0,780	0,729	112–120	119	13,8–14,5	14,2
Roztwór modelowy 5	0,746–0,897	0,804	123–131	126	16,6–17,7	17,2

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano ceramiczne membrany ultrafiltracyjne typu INSIDE CÉRAM™ firmy TAMI Industries wytworzone z mieszaniny Al_2O_3 i TiO_2 . Zastosowano membrany rurowe o długości 25 cm, średnicy zewnętrznej 10 mm oraz średnicy wewnętrznej równej 6 mm dla membran 1-kanalowych i 2 mm dla membran 7-kanalowych. Użyte w badaniach membrany charakteryzują się typową asymetryczną strukturą składającą się z cienkiej warstwy aktywnej oraz grubej warstwy podtrzymującej. Warstwa podtrzymująca wykonana jest z mieszaniny Al_2O_3 , ZrO_2 i TiO_2 , zaś warstwa aktywna z TiO_2 . Charakterystykę membran przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka membran ceramicznych stosowanych do filtracji ciśnieniowej [5]

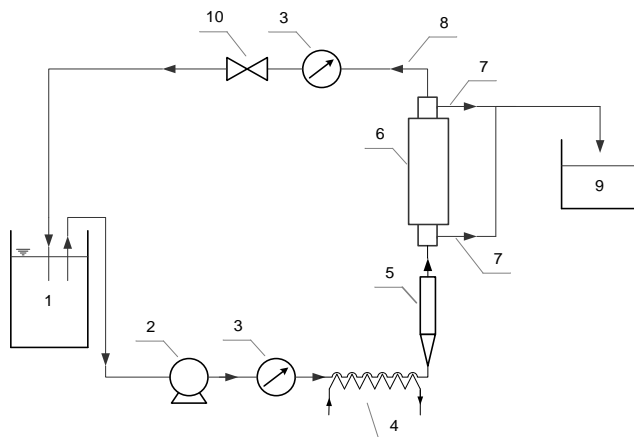
Typ membrany			Cut-off	Max. ciśn., MPa	Max temp., °C	Zakres pH	Czynna powierzchnia filtracyjna, cm^2	Grubość warstwy aktywnej membrany, μm	Średnica porów, nm
1-kanalowe									
CeramINSIDE 15 kDa	UF	15 kDa	< 9	150	0 - 14	40	4,4 ± 0,3	brak danych	
CeramINSIDE 50 kDa		50 kDa							
CeramINSIDE 150 kDa		150 kDa							
7-kanalowe									
CeramINSIDE 300 kDa	UF	300 kDa	< 9	150	0 - 14	125	4,3 ± 0,6	13,6–16,4	
CeramINSIDE 0,14 μm	MF	0,14 μm					brak danych	brak danych	

Do przeprowadzenia filtracji membranowej z użyciem membran ceramicznych wykorzystano 2 instalacje laboratoryjne. Na rysunku 1 przedstawiono pilotową instalację do filtracji membranowej w układzie *cross-flow* firmy J.A.M. INOX PRODUKT, przy użyciu której prowadzono badania pod ciśnieniem transmembranowym w zakresie 0,2–0,5 MPa. Jej zasadnicze elementy to: moduł membranowy, zbiornik zasilający o pojemności 10 dm^3 , układ termostatowania cieczy obiegowej oraz pompa firmy Grundfos umożliwiająca cyrkulację cieczy w układzie. Membrany były osadzone w metalowej obudowie wyposażonej w elementy uszczelniające oraz łączące z pozostałą częścią instalacji badawczej. Prędkość liniowa przepływu cieczy w module wynosiła 1,9 m/s.

Oceny właściwości transportowych membran, w przedziale ciśnień transmembranowych 0,03–0,12 MPa, dokonano prowadząc badania na laboratoryjnej instalacji ProFlux M12 firmy Millipore (rysunek 2).

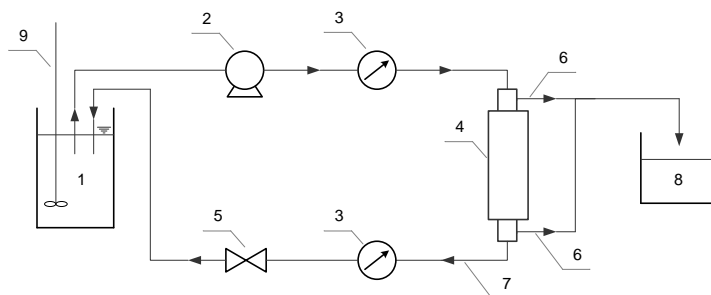
Jest to instalacja pracująca w układzie *cross-flow* z wykorzystaniem modułów filtracyjnych o dowolnej konfiguracji.

Instalacja umożliwia cyrkulację roztworu między zbiornikiem zasilającym o pojemności 3 dm^3 a modulem filtracyjnym.



Rys. 1. Schemat instalacji pilotowej firmy J.A.M. INOX PRODUKT (1 - zbiornik zasilający, 2 - pompa, 3 - manometr, 4 - układ termostatowania cieczy, 5 - rotametr, 6 - moduł membranowy, 7 - permeat, 8 - retentat, 9 - zbiornik permeatu, 10 - zawór)

Cyrkulację cieczy zapewnia pompa perystaltyczna o maksymalnej wydajności 12 dm³/min i ciśnieniu 0,17 MPa. System posiada panel sterowania oraz kontrolowania ciśnień i wydajności pomp, a także czujniki zabezpieczające układ przed gwałtowną zmianą ciśnienia i poziomu cieczy w zbiorniku zasilającym.



Rys. 2. Schemat instalacji laboratoryjnej ProFlux M12 firmy Millipore (1 - zbiornik zasilający, 2 - pompa, 3 - czujnik ciśnienia, 4 - moduł membranowy, 5 - zawór, 6 - permeat, 7 - retentat, 8 - zbiornik permeatu, 9 - mieszadło)

Ocenę właściwości transportowych membran ceramicznych dokonano poprzez wyznaczenie strumienia permeatu J (m³/m²·d). W celu określenia intensywności blokowania membran wyznaczono wartości oporów membrany i warstwy powodującej fouling.

Gdy filtracji poddawano wodę redestylowaną, wartość oporu membran R_{mem} wyznaczana była z równania Hagen-Poiseuille'a:

$$J = \frac{\Delta p}{\mu \cdot R_{mem}}, \frac{m^3}{m^2 \cdot d} \quad (1)$$

gdzie:

Δp – ciśnienie transmembranowe, Pa,

M – współczynnik lepkości dynamicznej, Pa·s,

R_{mem} – opór membrany, m^{-1} .

W przypadku filtracji roztworów zawierających substancje organiczne i nieorganiczne równanie Hagedorn-Poiseuille'a przyjmuje postać:

$$J = \frac{\Delta p}{\mu \cdot (R_{mem} + R_f + R_{pol})}, \frac{m^3}{m^2 \cdot d} \quad (2)$$

gdzie:

R_f – opór membrany wynikający z blokowania powierzchni i porów membrany przez substancje znajdujące się w roztworze, m^{-1} ,

R_{pol} – opór warstwy polaryzacyjnej przy powierzchni membrany, m^{-1} .

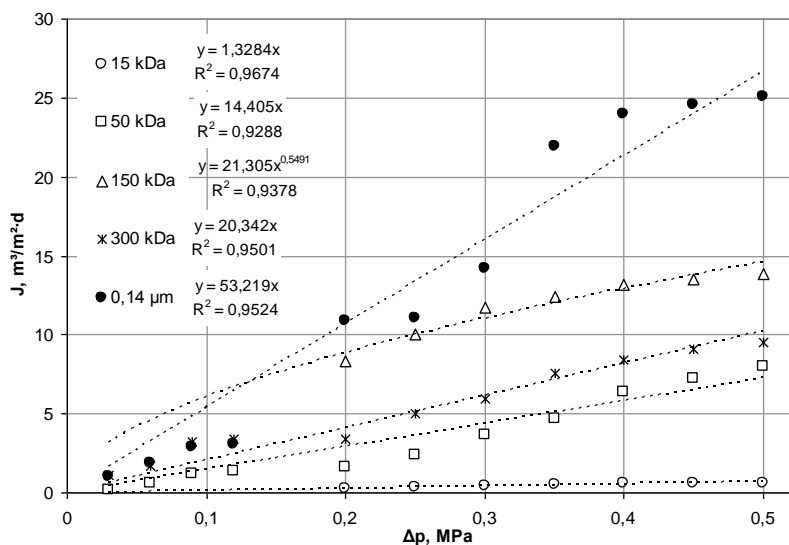
3. WYNIKI BADAŃ

W celu analizy właściwości transportowych membran i oceny ich podatności na blokowanie, testy rozpoczęto od określenia strumienia objętościowego permeatu dla wody redestylowanej. Na rysunku 3 przedstawiono wpływ wartości ciśnienia transmembranowego na strumień permeatu testowanych membran (łącznie przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych na instalacjach J.A.M. INOX PRODUKT oraz Millipore).

Analiza uzyskanych wyników badań wykazuje, że dla wszystkich typów testowanych membran, wzrost ciśnienia transmembranowego skutkował zwiększeniem wartości strumienia permeatu. W analizowanym zakresie ciśnień, zależność strumienia objętościowego wody redestylowanej od ciśnienia transmembranowego była niemal liniowa dla większości testowanych membran. Uzyskane wartości strumienia permeatu były zbliżone do wartości uzyskanych przez innych badaczy [2].

Wzrost wartości *cut-off* membran, a tym samym wzrost promienia porów membrany, powodował wzrost wydajności hydraulicznej membran. Pewne odstępstwo od tej reguły stwierdzono w przypadku membrany ultrafiltracyjnej, o *cut-off* 300 kDa, której strumień permeatu był mniejszy niż zmierzony dla membrany o *cut-off* 150 kDa. W wytłumaczeniu tej anomalii może pomóc analiza wartości średnic porów i grubości

warstwy aktywnej membran przedstawiona w tabeli 2. Calvo i in. [5] pokazali, że rozrzut tych wartości w analizowanych membranach może być dosyć znaczący, co może sugerować, że w przypadku testowanych membran, średnice porów w membranie 150 kDa były większe niż w membranie 300 kDa. Autorzy ci wykazali także, że porowatość membran o *cut-off* 300 kDa jest mniejsza niż zmierzona dla membran o *cut-off* 150 kDa, czego skutkiem mogą być większe opory przepływu, a tym samym mniejsza przepuszczalność hydrauliczna membran o *cut-off* 150 kDa.

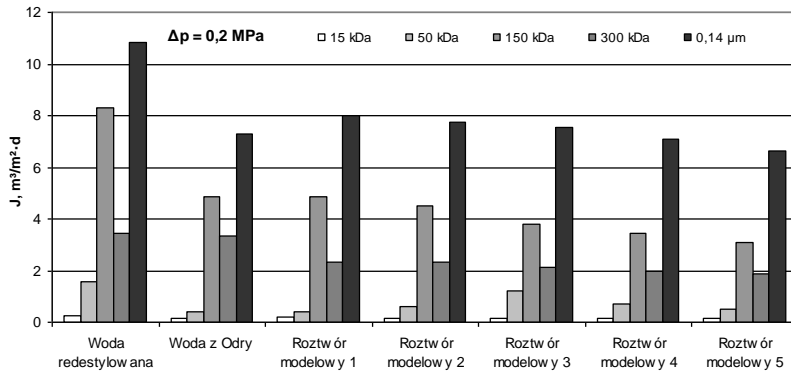


Rys. 3. Wpływ ciśnienia transmembranowego na wielkość strumienia permeatu membran ceramicznych w stosunku do wody redestylowanej

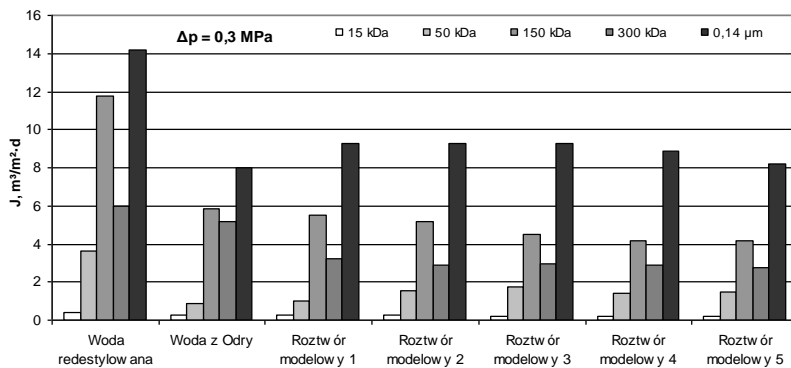
Największy strumień permeatu stwierdzono dla 7-kanalowej membrany mikrofiltracyjnej o *cut-off* 0,14 μm. Wynosił on 26 m³/m²·d przy najwyższym z badanych ciśnień - 0,5 MPa. Natomiast najmniejszą wydajnością hydrauliczną charakteryzowały się 1-kanalowe membrany o *cut-off* 15 kDa. Przy ciśnieniu 0,2 MPa strumień permeatu dla tych membran wynosił 1,5 m³/m²·d (rysunek 3).

W przypadku ultrafiltracji roztworów modelowych lub wody z Odry (rysunki 4-7) zaobserwowano podobne tendencje jak dla filtracji wody redestylowanej, jednakże bezwzględne wartości strumienia były znacznie mniejsze niż te mierzone dla wody redestylowanej. Odstępstwo od wyżej opisanej tendencji, tj. wzrostu strumienia permeatu wraz ze wzrostem ciśnienia transmembranowego, stwierdzono podczas użycia membrany mikrofiltracyjnej 0,14 μm, w przypadku której jedynie dla ciśnienia transmembranowego poniżej 0,3 MPa obserwowano poprawę właściwości transportowych membrany ze wzrostem wielkości siły napędowej. Efekt ten zauważono dla wszystkich badanych roztworów. Wzrost wartości ciśnienia powyżej 0,3 MPa powo-

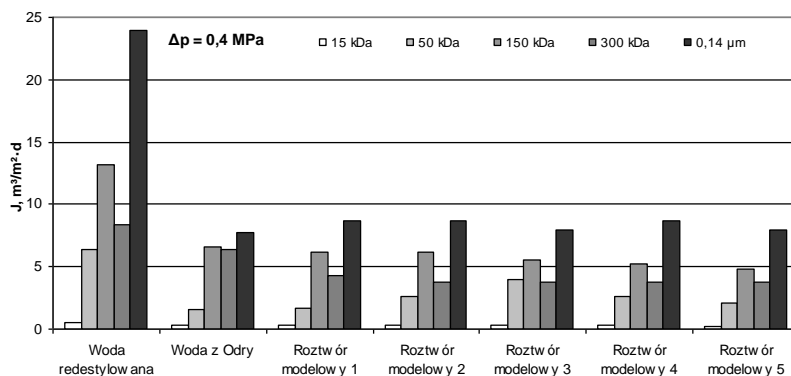
dował spadek przepuszczalności membrany, w przypadku filtracji roztworów zawierających naturalne substancje organiczne. Mogło to wynikać z faktu, iż ze względu na dużą średnicę porów membrany mikrofiltracyjnej, makrocząsteczki organiczne wnikały w pory membrany, a rosnące ciśnienie powodowało kompresję tworzących się osadów i zablokowanie porów. Przykładowo, dla filtracji roztworu modelowego 5 przy $\Delta p = 0,35$ MPa, zastosowanie membrany mikrofiltracyjnej skutkowało uzyskaniem strumienia permeatu równym $8,64 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$. Natomiast przy najwyższym z badanych ciśnień (0,5 MPa) strumień permeatu był znacznie mniejszy i wynosił $7,08 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$ (rysunki 5 i 7).



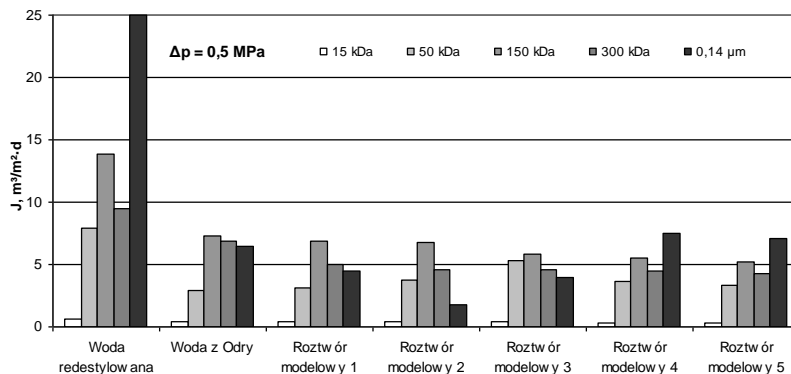
Rys. 4. Wpływ typu roztworu i membrany ceramicznej na wartość strumienia permeatu ($\Delta p = 0,2$ MPa)



Rys. 5. Wpływ typu roztworu i membrany ceramicznej na wartość strumienia permeatu ($\Delta p = 0,3$ MPa)



Rys. 6. Wpływ typu roztworu i membrany ceramicznej na wartość strumienia permeatu ($\Delta p = 0,4$ MPa)



Rys. 7. Wpływ typu roztworu i membrany ceramicznej na wartość strumienia permeatu ($\Delta p = 0,5$ MPa)

Spadek wydajności hydraulicznej membran, w przypadku filtracji roztworów zawierających substancje organiczne, wynikał ze wzrostu wartości oporów przepływu na skutek blokowania membran.

Gdy filtracji poddawano wodę redestylowaną, wartość oporu membran wynosiła dla testowanych membran przy ciśnieniu transmembranowym 0,2 MPa od $1,59 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ do $6,24 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$ (tabela 3). Opory malały wraz ze zwiększeniem się średnicy porów membrany. Stwierdzono, że opór membrany o większej wartości *cut-off* był o 1 rząd mniejszy w porównaniu do wartości stwierdzonej dla membrany bardziej zwartej.

Tabela 3. Opory właściwe membran ceramicznych (20°C)

Membrana	Opór membrany, m ⁻¹			
	0,2 MPa	0,3 MPa	0,4 MPa	0,5 MPa
15 kDa	6,24·10 ¹³	6,24·10 ¹³	6,24·10 ¹³	6,93·10 ¹³
50 kDa	1,08·10 ¹³	7,13·10 ¹²	5,39·10 ¹²	5,42·10 ¹²
150 kDa	2,08·10 ¹²	2,20·10 ¹²	2,63·10 ¹²	3,12·10 ¹²
300 kDa	5,02·10 ¹²	4,32·10 ¹²	4,10·10 ¹²	4,53·10 ¹²
0,14 μm	1,59·10 ¹²	1,82·10 ¹²	1,44·10 ¹²	1,72·10 ¹²

Wartości całkowitego oporu hydraulicznego, w przypadku filtracji roztworów o różnej zawartości związków organicznych przedstawiono w tabelach 4 i 5. Przykładowo, dla filtracji wody z Odry przy ciśnieniu transmembranowym 0,2 MPa, całkowite opory przepływu ($R_{mem}+R_f+R_{pol}$) wynosiły 1,04·10¹⁴; 4,54·10¹³; 3,56·10¹²; 5,19·10¹² i 2,36·10¹² m⁻¹ odpowiednio dla membran 15 kDa, 50 kDa, 150 kDa, 300 kDa i 0,14 μm. Analiza przedstawionych danych pozwala stwierdzić, że opory całkowite znacząco maleją w przypadku filtracji z użyciem membran o większej granicznej rozdzielczości, a tym samym o większej średnicy porów. Wynika to z faktu, iż blokowanie tych membran następuje głównie na skutek penetracji składników roztworu w pory membrany. Dla membran o mniejszej średnicy porów, wzrost oporów membrany związany jest głównie z osadzaniem się składników filtrowanego roztworu na powierzchni membran. Dzięki pracy systemu w układzie z przepływem krzyżowym, odkładające się na powierzchni membran składniki są na bieżąco z niej usuwane. Można także zauważyć, że wzrost zawartości w oczyszczanej wodzie związków organicznych powoduje wzrost całkowitych oporów filtracji. Porównując uzyskane wyniki dla dwóch skrajnych testowanych ciśnień transmembranowych 0,2 i 0,5 MPa zaobserwowano, że wraz ze wzrostem ciśnienia całkowite opory membrany nie uległy istotnym zmianom.

Tabela 4. Wartości całkowitego oporu przepływu podczas filtracji roztworów o różnej zawartości związków organicznych przy ciśnieniu transmembranowym 0,2 MPa

Roztwór	Opór membrany, m ⁻¹				
	15 kDa	50 kDa	150 kDa	300 kDa	0,14 μm
Woda redestylowana	6,24·10 ¹³	1,08·10 ¹³	2,08·10 ¹²	5,02·10 ¹²	1,59·10 ¹²
Woda z Odry	1,04·10 ¹⁴	4,54·10 ¹³	3,56·10 ¹²	5,19·10 ¹²	2,36·10 ¹²
Roztwór modelowy 1	8,91·10 ¹³	4,16·10 ¹³	3,56·10 ¹²	7,41·10 ¹²	2,16·10 ¹²
Roztwór modelowy 2	1,04·10 ¹⁴	2,77·10 ¹³	3,84·10 ¹²	7,41·10 ¹²	2,22·10 ¹²
Roztwór modelowy 3	1,13·10 ¹⁴	1,43·10 ¹³	4,54·10 ¹²	8,19·10 ¹²	2,29·10 ¹²
Roztwór modelowy 4	1,31·10 ¹⁴	2,38·10 ¹³	4,99·10 ¹²	8,65·10 ¹²	2,43·10 ¹²
Roztwór modelowy 5	1,31·10 ¹⁴	3,33·10 ¹³	5,54·10 ¹²	9,16·10 ¹²	2,59·10 ¹²

Tabela 5. Wartości całkowitego oporu przepływu podczas filtracji roztworów o różnej zawartości związków organicznych przy ciśnieniu transmembranowym 0,5 MPa

Roztwór	Opór membrany, m ⁻¹				
	15 kDa	50 kDa	150 kDa	300 kDa	0,14 μm
Woda redestylowana	6,93·10 ¹³	5,42·10 ¹²	3,12·10 ¹²	4,53·10 ¹²	1,72·10 ¹²
Woda z Odry	1,08·10 ¹⁴	1,47·10 ¹³	5,94·10 ¹²	6,28·10 ¹²	6,71·10 ¹²
Roztwór modelowy 1	1,06·10 ¹⁴	1,39·10 ¹³	6,24·10 ¹²	8,65·10 ¹²	9,73·10 ¹²
Roztwór modelowy 2	1,09·10 ¹⁴	1,13·10 ¹³	6,40·10 ¹²	9,49·10 ¹²	2,43·10 ¹³
Roztwór modelowy 3	1,18·10 ¹⁴	8,05·10 ¹²	7,34·10 ¹²	9,49·10 ¹²	1,08·10 ¹³
Roztwór modelowy 4	1,36·10 ¹⁴	1,19·10 ¹³	7,80·10 ¹²	9,73·10 ¹²	5,72·10 ¹²
Roztwór modelowy 5	1,60·10 ¹⁴	1,31·10 ¹³	8,32·10 ¹²	9,98·10 ¹²	6,08·10 ¹²

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania nad oceną właściwości transportowych membran ceramicznych wykazały, iż wielkość strumienia permeatu istotnie zależy od ciśnienia transmembranowego oraz od granicznej rozdzielczości membrany. Wzrost ciśnienia transmembranowego oraz *cut-off* membran ultrafiltracyjnych skutkował poprawą właściwości transportowych testowanych membran. Odstępstwo od tej tendencji zaobserwowano tylko dla membrany mikrofiltracyjnej 0,14 μm, w przypadku której jedynie dla niższych wartości ciśnień (poniżej 0,3 MPa) zaobserwowano polepszenie właściwości transportowych membrany wraz ze wzrostem wielkości siły napędowej. Dalszy wzrost ciśnienia powodował spadek przepuszczalności membrany, co mogło wynikać ze wzrostu wartości oporów przepływu na skutek blokowania membran. Zaobserwowano także, że opory całkowite znacząco maleją w przypadku filtracji z użyciem membran o większej wartości *cut-off*. Wynika to z faktu, iż blokowanie tych membran następuje głównie na skutek penetracji składników roztworu w pory membrany.

Praca współfinansowana w ramach badań statutowych S40-029.

LITERATURA

- [1] ANVENTOSA-DELARA E., BARREDO-DAMAS S., ZURIAGA-AGUSTI E., ALCAINA-MIRANDA M. I., IBORRA-CLAR M. I., *Ultrafiltration ceramic membrane performance during the treatment of model solutions containing dye and salt*, Separation and Purification Technology, 2014, Vol. 129, 96–105.
- [2] BARREDO-DAMAS S., ALCAINA-MIRANDA M. I., BES-PIÁ A., IBORRA-CLAR M. I., IBORRA-CLAR A., MENDOZA-ROCA J. A., *Ceramic membrane behaviour in textile wastewater ultrafiltration*, Desalination, 2010, Vol. 250, 623–628.

- [3] BARREDO-DAMAS S., ALCAINA-MIRANDA M. I., CLAR-IBORRA M. I., MENDOZA-ROCA J. A., *Application of tubular ceramic ultrafiltration membranes for the treatment of integrated textile wastewaters*, Chemical Engineering Journal, 2012, Vol. 192, 211–218.
- [4] BOTTINO A., CAPANNELLI C., DEL BORGHI A., COLOMBINO M., CONIO O., *Water treatment for drinking purpose: ceramic microfiltration application*, Desalination, 2001, Vol. 141, 75–79.
- [5] CALVO J.I., BOTTINO A., GUSTAVO CAPANNELLI G., HERNANDEZ A., *Pore size distribution of ceramic UF membranes by liquid–liquid displacement porosimetry*, Journal of Membrane Science, 2008, Vol. 310, 531–538.
- [6] CHANG Q., ZHOU J. WANG Y., LIANG J., ZHANG X., CERNEAUX S., WANG X., ZHU Z., DONG Y., *Application of ceramic microfiltration membrane modified by nano-TiO₂ coating in separation of a stable oil-in-water emulsion*, Journal of Membrane Science, 2014, Vol. 456, 128–133.
- [7] FAN X., WEI D., ZHANG X., LEI Y., NOGUCHI H., *Removal of organic matter and disinfection by-products precursors in a hybrid process combining ozonation with ceramic membrane ultrafiltration*, Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2015, Vol. 9, 112–120.
- [8] GILLOT J., *The developing use of inorganic membranes: a historical perspective*, [w:] Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Application, pod red. R. Bhave, Van Nostrand Reinhold, New York 1991, 1–9.
- [9] KAVANAUGH M. C., *Modified Coagulation for Improved Removal of THM Precursors*, Journal AWWA, 1978, Vol. 70, 613–620.
- [10] KONIECZNY K. RAJCA M., BODZEK M., DABIŃSKI J., *Usuwanie substancji organicznych metodą ultrafiltracji z wykorzystaniem polskich membran ceramicznych*, Zeszyty Naukowe. Inżynieria Środowiska / Politechnika Śląska, 2002, Vol. 47, 85–94.
- [11] KOWALSKA I., *Wykorzystanie ceramicznych membran ultrafiltracyjnych do usuwania substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych*, Ochrona Środowiska, 2011, Vol. 33, 41–45.
- [12] LERCH A., PANGLISCH S., GIMBEL R., *Research experiences in direct potable water treatment using coagulation/ultrafiltration*, Water Science and Technology, 2005, Vol. 51, 221–229.
- [13] MAJEWSKA-NOWAK K., KAWIECKA-SKOWRON J., KABSCH-KORBUTOWICZ M., URBANOWSKA A., *Skuteczność usuwania naturalnych i antropogenicznych barwnych substancji organicznych w procesie ultrafiltracji na membranach ceramicznych*, Ochrona Środowiska, 2010, Vol. 32, 11–14.
- [14] 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, 2005, Vol. 178, 21–26.
- [15] METAWATER, Ceramic Membrane Filtration System, Installation record, http://www.metawater.co.jp/eng/product/drinking/membrane_clarify/location.html [data dostępu: 2015-03-12].
- [16] MIHULKA M., *Charakterystyka technologiczna przemysłu włókienniczego w Unii Europejskiej*, Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2003 (praca niepublikowana).
- [17] MIKULÁŠEK P., KOPECKÝ V., KUŠNIEREK O., *Characterization of nanofiltration membranes used in the separation of aqueous dye-salt solutions*, Environment Protection Engineering, 2005, Vol. 3–4, 169–176.
- [18] MELIN T. RAUTENBACH R., *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer-Verlag, Berlin 2007.
- [19] PUFF Z., *Minimalizacja niebezpiecznych odpadów przemysłowych w technologii chemicznej obróbki powierzchni*, sprawozdanie z realizacji tematu, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Zespół Ceramiki Specjalnej, Warszawa 2005 (praca niepublikowana).

- [20] SHANG R., VERLIEFDE A. R. D., HU J., HEIJMAN S. G. J., RIETVELD L. C., *The impact of EfOM, NOM and cations on phosphate rejection by tight ceramic ultrafiltration*, Separation and Purification Technology, 2014, Vol. 132, 289–294.
- [21] SZANIAWSKA D., ĆWIRKO K., GABRIEL-PÓLROLNICZAK U., SOBÓL M., *Separacja białka i produktów hydrolizy białka z odpadowych solanek z zastosowaniem ultrafiltracyjnych membran ceramicznych i wielostopniowego systemu membranowego*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 2014, Vol. 53, 296–297.
- [22] TSURU T., *Nano/subnano-tuning of porous ceramic membranes for molecular separation*, Journal Sol-Gel Science Technology, 2008, Vol. 46, 349–361.
- [23] URBANOWSKA A., KABSCH-KORBUTOWICZ M., *Influence of operating conditions on performance of ceramic membrane used for water treatment*, Chemical Papers, 2014, Vol. 68, 190–196.
- [24] XING W., FAN Y., JIN W., *Application of Ceramic Membranes in the Treatment of Water*, [w:] Functional Nanostructured Materials and Membranes for Water Treatment, pod red. Duke M., Zhao D., Seminat R., Wiley-VCH, Weinheim 2013.
- [25] YONEKAWA H., OOGINK M., *Ceramic membranes: the future for drinking water production?*, 2008, http://www.show-info.nl/_upload/aquatechamsterdam2008/docs/20081002_AquaStage_Presentation_Metawater_RWB.pdf.
- [26] ZAKRZEWSKA-TRZNADEL G., HARASIMOWICZ M., TYMIŃSKI B., CHMIELEWSKI A. G., *Oczyszczanie roztworów promieniotwórczych za pomocą membran ceramicznych*, Zeszyty Naukowe. Inżynieria Środowiska / Politechnika Śląska, 2002, Vol. 46, 229–236.
- [27] ZENG Z., XIAO X., GUI Z., LI L., *AFM study on surface morphology of Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ composite ceramic membranes*, Journal of Membrane Science, 1997, Vol. 136, 153–160.

EVALUATION OF CERAMIC MEMBRANE TRANSPORT PROPERTIES USED IN WATER TREATMENT

Membrane processes are widely applied in vast industry areas as well as in environment protection for wide range of contaminants removal. Recently, increasing interest in application of ceramic membranes in water treatment technology could be observed. Conducted experiments enabled transport properties determination of 4 ultrafiltration and 1 microfiltration membrane used, among others, for water treatment contaminated with natural organic matter. Obtained results have shown that permeate flux significantly depend on transmembrane pressure and membrane cut-off. Increase of transmembrane pressure and membrane cut-off resulted in considerable improvement in membrane transport properties. Only one microfiltration membrane deviated from this conclusion.