

PROGNOZOWANIE WYDAJNOŚCI PROCESU ULTRAFILTRACYJNEGO
OCZYSZCZANIA POPROCESOWYCH WÓD KOKSOWNICZYCH, OPIERAJĄC
SIĘ NA ZAŁOŻENIACH MODELU HYDRAULICZNEGO OPORÓW FILTRACJI

KAROLINA MIELCZAREK¹, JOLANTA BOHDZIEWICZ²

¹ Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska, Instytut Inżynierii Środowiska
Zakład Biologii i Biotechnologii, Częstochowa

² Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Zakład Chemii Sanitarnej i Procesów
Membranowych, Gliwice

Adresy e-mail do korespondencji: kmielczarek@is.pcz.czyst.pl, Jolanta.Bohdziewicz@polsl.pl

Słowa kluczowe: Ścieki koksownicze, ciśnieniowe techniki membranowe, ultrafiltracja, odwrócona osmoza, model hydrauliczny oporów filtracji.

Streszczenie: Oczyszczanie poprocesowych wód koksowniczych realizowano, stosując płaskie membrany ultrafiltracyjne o zmiennej zawartości polisulfonu w roztworze membranotwórczym (15% wag. – 17% wag.) i zmiennym czasie odparowania rozpuszczalnika z powierzchni filmu polimeru (0 s, 2 s, 5 s). Proces ultrafiltracji prowadzono, stosując ciśnienie transmembranowe 0,4 MPa oraz liniową prędkość przepływu ścieków nad powierzchnią membrany na poziomie 2 m/s. Dla wszystkich membran wykonano charakterystykę transportową wody dejonizowanej opisującą zależność wielkości objętościowego strumienia od ciśnienia transmembranowego.

Ponieważ żadna z preparowanych membran ultrafiltracyjnych nie zapewniła odpowiednio wysokiego stopnia usunięcia zanieczyszczeń ze ścieków, doczyszczono je metodą RO. Tak oczyszczone ścieki mogły być wykorzystane jako woda techniczna do gaszenia koksu.

Opierając się na założeniach modelu hydraulicznego oporów filtracji, przeprowadzono obliczenia pozwalające na prognozowanie wydajności membran ultrafiltracyjnych stosowanych w omawianym procesie. W tym celu dla każdej z membran wyznaczono na drodze doświadczalnej następujące wskaźniki: zmianę wielkości objętościowego strumienia ścieków oczyszczonych w czasie prowadzenia niskociśnieniowej filtracji, całkowity opór hydrauliczny oraz opory składowe, tj. opór membrany „nowej”, opór wywołany powstającą warstwą polaryzacyjną oraz opory będące wynikiem zachodzącego zjawiska foulingu – odwracalnego i nieodwracalnego.

WPROWADZENIE

Konieczność przestrzegania norm ujętych w Rozporządzeniu Ministra Ochrony Środowiska w sprawie „jakości oczyszczanych poprocesowych wód przemysłowych odprowadzanych do kanalizacji lub zbiornika naturalnego” skutkuje poszukiwaniem coraz bardziej efektywnych metod oczyszczania ścieków. Spośród technik separacji coraz częściej w ochronie i zarządzaniu środowiskiem wykorzystuje się ciśnieniowe procesy membranowe.

Stosowany w przedmiotowych badaniach układ zintegrowany ultrafiltracja-odwrócona osmoza zapewnił usunięcie z oczyszczanych poprocesowych wód koksowniczych ładunku zanieczyszczeń w takim stopniu, że mogły być one zawrócone do cyklu technologicznego koksowni jako woda techniczna do gaszenia koksu.

Jednak, jak wiadomo, w trakcie przebiegu ciśnieniowych procesów membranowych obserwuje się niekorzystne zjawiska zmniejszania się przepuszczalności membran oraz uniezależnienia się wielkości strumienia permeatu od ciśnienia transmembranowego. Przyczyniają się one do obniżenia wydajności procesu, wywierając tym samym niekorzystny wpływ na jego ekonomikę [1]. Istnieje wiele modeli matematycznych opisujących proces zmniejszania się objętościowego strumienia permeatu w trakcie procesu ciśnieniowej filtracji membranowej prowadzonej dla ustalonych i nieustalonych warunków eksploatacyjnych. Uzyskane wyniki badań pozwoliły na weryfikację modelu hydraulicznych oporów filtracji opierając się na pomiarach zmiany wielkości ultrafiltracyjnego strumienia permeatu w czasie, wyznaczonej graficznie wartości stałej czasowej charakteryzującej zmniejszanie się wydajności procesu (do wartości poniżej opłacalności ekonomicznej) oraz na wyznaczonej na drodze doświadczalnej wartości oporów: całkowitego membrany, membrany „niepracującej”, a także oporów związanych ze zjawiskami foulingu i polaryzacji stężeniowej.

SUBSTRAT BADAŃ

Oczyszczane ścieki koksownicze pochodziły z zakładu koksowniczego Koksownia Częstochowa Nowa Sp. z o.o. Wstępnie oczyszczano je mechanicznie, dzięki czemu usuwano substancje smołowe, oleje i zanieczyszczenia stałe, a następnie poddawano je procesom odfenolowywania oraz desorpcji gazowej w celu usunięcia amoniaku.

Tabela.1. Charakterystyka ścieków koksowniczych z zakładu koksowniczego Koksownia Częstochowa Nowa Sp. z o. o.

Wskaźnik	Jednostka	Ścieki surowe	Dopuszczalne wskaźniki zanieczyszczeń ścieków odprowadzanych do odbiornika ¹⁾
pH	-	9,4	6,5-9,0
ChZT	mgO ₂ / dm ³	4519,6	125
OW	mgC/dm ³	1186,4	nn.
OWO	mgC/dm ³	963,1	30
Amoniak lotny w przeliczeniu na NH ₄ ⁺	mg/dm ³	131,6	10
Cyjanki	mg/ dm ³	27,3	0,1
Fenole ogólne	mg/ dm ³	381	0,1
Przewodność	μS/cm	8410,0	-

¹⁾Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2006 nr 137 poz. 984).

Jak widać wartości wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki koksownicze są zdecydowanie wyższe niż wartości normowane, co uniemożliwia ich bezpośrednie odprowadzenie do odbiornika naturalnego.

MEMBRANY POLISULFONOWE

Proces preparowania asymetrycznych membran polisulfonowych prowadzono w warunkach laboratoryjnych. W pierwszym etapie przygotowano roztwór błonotwórczy, wprowadzając do rozpuszczalnika organicznego, jakim był N,N-dimetyloformamid, odpowiednią ilość polisulfonu (UDELL 1500 produkcji USA), a następnie całość mieszano przez 24 h. Warunki preparowania membran polimerowych oraz ich skład zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Skład membran polisulfonowych oraz warunki ich preparowania

Rodzaj membrany	Skład roztworu błonotwórczego		Warunki preparowania
	Polimer [g]	Rozpuszczalnik [g]	
PSF - 15	15	85	- Grubość filmu polimerowego: 0,2 mm - Czas odparowania: 0s, 2s, 5s - Kąpiel żelująca: woda dejonizowana - Temperatura kąpeli żelującej: 281-283 K - Powierzchnia czynna membrany: 0,0144 m ²
PSF - 16	16	84	
PSF - 17	17	83	

APARATURA

W procesie membranowego oczyszczania ścieków koksowniczych zastosowano układ aparaturowy wyposażony w płytowo-ramowy moduł membranowy amerykańskiej firmy Osmonics typu SEPA CF-NP, zbiornik ścieków (8 dm³) z chłodnicą, rotometr, pompę wysokociśnieniową, moduł membranowy oraz manometry i zawory.

Moduł membranowy składał się z celi wyposażonej w płaską membranę filtracyjną (powierzchnia membrany 0,0144 m²) z elementami uszczelniającymi i dystansującymi. Układ pracował w systemie cross-flow w układzie zamkniętym, w którym retentat zwracano do zbiornika nadawy [2, 4].

METODYKA BADAŃ

Preparowane membrany ultrafiltracyjne o zmiennym stężeniu polisulfonu w roztworze błonotwórczym (15% wag. – 17%wag.) oraz różnym czasie odparowania rozpuszczalnika z wylanego filmu polimeru (0 s – 5 s) poddawano kondycjonowaniu, a następnie stosowano do oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych. Ciśnienie transmembranowe procesu kształtowało się na poziomie 0,4 MPa, a liniowa prędkość przepływu medium nad powierzchnią membrany wynosiła 2 m/s [3]. Efektywność oczyszczania ścieków koksowniczych oceniano opierając się na stopniu usunięcia ładunku zanieczyszczeń. Wyznaczono następujące wartości wskaźników zanieczyszczeń: przewodność, chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT), ogólny węgiel organiczny (OWO), węgiel ogólny (OW) oraz stężenie cyjanów oraz indeksu fenolowego. Oznaczenia ChZT wykonywano metodą testową na spektrofotometrze HACH DR 4000.

W pomiarze przewodności wykorzystano konduktometr Cole-Palamer Instrument Company. Oznaczenia wskaźników OWO, OW wykonano metodą wysokotemperaturowego katalitycznego utleniania przy użyciu chromatografu Multi N/C 2100, natomiast stężenia cyjanków oraz indeksu fenolowego przy użyciu testów kuwetowych firmy Hach Lange na spektrofotometrze DR 2800.

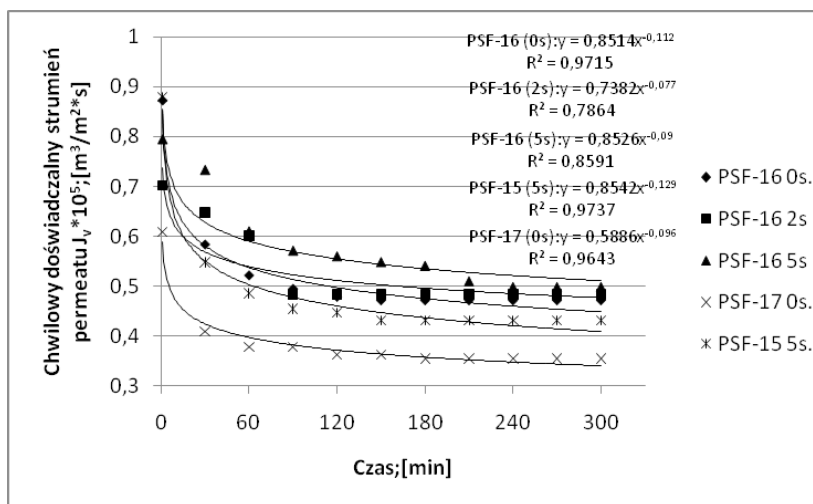
Ponieważ po ultrafiltracyjnym oczyszczaniu poprocesowe wody koksownicze nadal charakteryzowały się wysokimi wartościami wskaźników zanieczyszczeń, które uniemożliwiały ich bezpośrednie odprowadzenie do odbiornika naturalnego, poddano je doczyszczaniu metodą odwróconej osmozy z zastosowaniem membran polimerowych typu ADF i SE amerykańskiej firmy Osmonics. Efektywność doczyszczenia ścieków oceniano, tak jak w procesie ultrafiltracji, opierając się na zmianie wartości wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki surowe i oczyszczone.

Ostatni etap badań obejmował weryfikację modelu hydraulicznych oporów filtracji pozwalającego na prognozowanie wydajności membran ultrafiltracyjnych. W omawianym procesie przeprowadzone badania umożliwiły wyznaczenie na drodze doświadczalnej zmiany wielkości objętościowych strumieni permeatów w trakcie prowadzenia niskociśnieniowej filtracji, całkowitych oporów hydraulicznych membran oraz oporów składowych, tj. oporów membran „nowych”, oporów związanych z powstającą warstwą polaryzacyjną oraz oporów wynikających z zachodzącego zjawiska foulingu – odwracalnego i nieodwracalnego.

WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

Oczyszczanie ścieków koksowniczych z wykorzystaniem polisulfonowych membran ultrafiltracyjnych

Na rysunku 1 przedstawiono zmiany wielkości chwilowych objętościowych strumieni permeatów w trakcie prowadzenia procesu ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków koksowniczych.



Rys.1. Zależność zmiany chwilowych objętościowego strumienia permeatu od czasu prowadzenia niskociśnieniowej filtracji membranowej ścieków koksowniczych

Z przebadanych membran najniższym objętościowym strumieniem permeatu charakteryzowała się membrana polisulfonowa o najbardziej zwartej strukturze, tj. o 17% wag.

udziale polimeru w roztworze błonotwórczym i czasie odparowania rozpuszczalnika z powierzchni membrany wynoszącym 0 s. Uzyskany strumień równowagowy po 150 minutach filtracji ścieków kształtował się na poziomie $0,363 \cdot 10^{-5}$ [$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$]. Najwyższy strumień permeatu posiadała membrana PSF-16 (5 s) i był on 1,4 razy wyższy w porównaniu do wielkości strumienia najniższego. Ścieki koksownicze poddawane oczyszczaniu opisywały następujące wskaźniki: ChZT – 4519,6 mg O_2/dm^3 , OW – 1186,4 mg C/ dm^3 oraz OWO – 963,1 mg C/ dm^3 . Z preparowanych pięciu polisulfonowych membran ultrafiltracyjnych, tak jak się spodziewano, żadna nie zapewniła odpowiednio wysokiego stopnia usunięcia ładunku zanieczyszczeń z oczyszczanych ścieków (Tab. 3). W konsekwencji uniemożliwiało to ich bezpośrednie odprowadzenie do odbiornika naturalnego [2].

Tabela 3. Stopień usunięcia zanieczyszczeń w procesie ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków koksowniczych z zastosowaniem preparowanych membran polisulfonowych

Membrana	Ścieki oczyszczone					
	ChZT	Stopień usunięcia zanieczyszczeń [%]	OW	Stopień usunięcia zanieczyszczeń [%]	OWO	Stopień usunięcia zanieczyszczeń [%]
PSF-16 (0s)	3926,3	13,12	850	28,35	738,5	23,32
PSF-16 (2s)	3577,8	20,83	883,6	25,52	767,4	20,31
PSF-16 (5s)	3238	28,35	772,5	34,88	613,3	36,32
PSF-17 (0s)	4006,5	11,35	827,9	30,22	699,3	27,39
PSF-15 (5s)	3223	28,68	724,6	38,92	583,9	39,37

OW- węgiel ogólny; OWO- ogólny węgiel organiczny.

Do celów przedstawionych w artykule najkorzystniejsza okazała się membrana PSF-16 (5 s). Wprawdzie wartości wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki oczyszczone na tej membranie były bardzo zbliżone do wartości wskaźników opisujących permeat uzyskany w przypadku membrany PSF-15 (5 s), jednak równowagowy strumień permeatu był o 15,2% wyższy.

Doczyszczanie ścieków koksowniczych po ich wstępnym oczyszczeniu ultrafiltracyjnym przeprowadzono metodą odwróconej osmozy, stosując dwie membrany polimerowe ADF i SE wytworzone odpowiednio z poliamidu oraz z kompozytu z cienką warstwą poliamidową (TF).

W tabeli 4 porównano wartości wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki oczyszczone w układzie zintegrowanym ultrafiltracja-odwrócona osmoza z zastosowaniem obu membran osmotycznych.

Jak można wnioskować na podstawie otrzymanych wyników badań ścieki doczyszczane w procesie odwróconej osmozy nadal nie spełniały norm jakościowych przedstawionych 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 NH_4^+ . W związku z tym przed odprowadzeniem do odbiornika naturalnego powinny one być dodatkowo poddane np. procesowi desorpcji gazowej.

Tabela 4. Efektywność oczyszczania ścieków koksowniczych w układzie zintegrowanym ultrafiltracja-odwrócona osmoza

Wskaźniki	Jednostka	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone					
			UF - PSF-16(5s).		RO - SE		RO-ADF	
			Wartość	Stopień usunięcia zanieczyszczeń [%]	Wartość	Stopień usunięcia zanieczyszczeń [%]	Wartość	Stopień usunięcia zanieczyszczeń [%]
ChZT	mgO ₂ /dm ³	4519,6	3238,0	28,3	115,2	97,5	110,3	97,6
OW	mgC/dm ³	1186,4	722,5	30,2	37,9	96,8	37,6	96,8
OWO	mgC/dm ³	963,1	613,3	27,4	29,8	96,9	25,5	97,4
Amoniak lotny w przeliczeniu na NH ₄	mg/ dm ³	131,6	70,0	46,8	22,0	83,3	20,9	84,1
Cyjanki	mg/ dm ³	27,3	20,7	24,2	0,05	99,9	0	100,0
Fenole ogólne	mg/ dm ³	381	355	6,8	0,1	99,6	0	100,0
Przewodność	mS/cm ²	8410	7420,0	11,8	0,784	90,7	0,109	87,0

OW- węgiel ogólny; OWO-węgiel ogólny organiczny; nn.-nie normowany.

Mogą być one natomiast z powodzeniem zawrócone do cyklu technologicznego produkcji koksu i wykorzystane jako woda techniczna do gaszenia koksu wielkopieczowego [2, 5].

Prognozowanie wydajności membran ultrafiltracyjnych w procesie oczyszczania ścieków koksowniczych, opierając się na modelu hydraulicznych oporów filtracji

W trakcie prowadzenia ciśnieniowych procesów separacji membranowej obserwuje się spadek objętościowych strumieni permeatów w czasie podyktowany przede wszystkim przebiegiem dwóch niekorzystnych zjawisk: polaryzacji stężeniowej oraz foulingu. Przyczyniają się one do powstawania dodatkowych oporów stawianych transportowi substancji przez membranę. Do obniżania jej przepuszczalności mogą przyczyniać się również deformacja porów pod wpływem oddziaływania zbyt wysokiego ciśnienia transmembranowego (zwłaszcza w przypadku membran porowatych), hydroliza polimerowego materiału membrany lub zmiana właściwości roztworu filtrowanego, np. lepkości, pH, ciśnienia osmotycznego.

W niniejszym artykule podjęto próbę prognozowania wydajności polisulfonowych membran ultrafiltracyjnych w procesie oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych opierając się na założeniach modelu oporów hydraulicznych [6, 7]. Uwzględnia on zarówno zmiany wartości oporów, jakie stawia filtrowanemu medium membrana „nowa” oraz wzajemne oddziaływanie pomiędzy polimerem membrany, a substancjami znajdującymi się w ściekach koksowniczych. Do wyznaczenia poszczególnych składowych oporów membrany wykorzystano zależność wielkość strumienia permeatu od ciśnienia transmembranowego opisaną równaniem Darcy’go (1).

$$J_v = \Delta P / \eta * R_{\text{całk.}} \quad (1)$$

gdzie: J_v – objętościowy chwilowy strumień permeatu [$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$],

ΔP – ciśnienie transmembranowe [Pa], η – lepkość dynamiczna cieczy [$\text{Pa} \cdot \text{s}$],

$R_{\text{całk.}}$ – całkowity opór hydrauliczny membrany pracującej [m^{-1}].

Zakłada on, że całkowity opór hydrauliczny „pracującej” $R_{\text{całk}}$ membrany jest sumą oporów składowych, do których zalicza się: opór membrany „nowej”, oraz opory będące wynikiem zachodzących na jej powierzchni zjawisk polaryzacji stężeniowej i foulingu. Równanie (1) można więc przedstawić następująco [3, 6, 7]:

$$J_v = \Delta P / \eta * (R_m + R_f + R_{cp}) \quad (2)$$

gdzie: R_m – wartość oporu membrany „nowej” [m^{-1}],

R_{cp} – opór warstwy polaryzacyjnej [m^{-1}],

R_f – opór związany ze zjawiskiem foulingu [m^{-1}].

Wartość oporu membrany niepracującej (R_m) wyznaczono z zależności (1) opisującej transport wody dejonizowanej w czasie $J_{H_2O} = f(t)$. Ponieważ w tych warunkach prowadzenia procesu $R_{\text{całk}} = R_m$ to po przekształceniu równania (1) otrzymujemy zależność:

$$R_m = \Delta P / \eta * J_{H_2O} \quad (3)$$

gdzie: J_{H_2O} – doświadczalny chwilowy strumień wody dejonizowanej [m^3/m^2*s^{-1}],

η – lepkość dynamiczna wody w temperaturze 200°C.

Na opór wywołany zjawiskiem foulingu, polegający na odkładaniu się na powierzchni membrany i/lub w jej porach substancji znajdujących się w filtrowanym medium, składają się opór wywołany adsorpcją wewnątrz porów membrany, opór wywołany warstwą żelu oraz opór będący wynikiem powstawania na powierzchni membrany placka filtracyjnego, tzw. membrany wtórnej. Można więc opisać go równaniem:

$$R_f = R_a + R_{zel} + R_p \quad (4)$$

gdzie: R_a – opór związany ze zjawiskiem adsorpcji [m^{-1}],

R_{zel} – opór związany z generowaną warstwą żelową [m^{-1}],

R_p – opór związany z tworzeniem się membrany wtórnej [m^{-1}].

Jak wiadomo fouling może mieć charakter odwracalny lub nieodwracalny. W pierwszym przypadku czyszczenie membran zapewnia odtworzenie ich początkowej wydajności, w drugim jest to niemożliwe.

Przyjęto, że opór wywołany zachodzącym zjawiskiem foulingu jest sumą obu rodzajów foulingu odwracalnego i nieodwracalnego, w związku z tym [6, 7]:

$$R_f = R_{fo} + R_{fn} \quad (5)$$

gdzie: R_{fo} – opór związany z foulingiem odwracalnym [m^{-1}],

R_{fn} – opór związany z foulingiem nieodwracalnym [m^{-1}].

Opór generowany w wyniku zachodzącego zjawiska foulingu nieodwracalnego jest wynikiem trwałego blokowania porów membrany, w skutek czego trudno jest odtworzyć jej

początkową wydajność. Aby wyznaczyć jego wartość określono wielkość objętościowego strumienia wody dejonizowanej dla membrany po ultrafiltracyjnym oczyszczaniu ścieków koksowniczych.

$$R_{fm} = (\Delta P/\eta * J_{pH2O}) - R_m \quad (6)$$

gdzie: R_{fm} – opór związany z foulingiem nieodwracalnym [m^{-1}],
 J_{pH2O} – doświadczalny chwilowy strumień wody dejonizowanej po filtracji ciśnieniowej ścieków, [m^3/m^2*s].

Aby wyznaczyć wartość doświadczalnego oporu foulingu odwracalnego membran polisulfonowych należało skorzystać z następującej zależności:

$$R_{fo\ do\ sw.} = R_{calc} - R_m - R_{fm} \quad (7)$$

Wartość oporu teoretycznego związanego z foulingiem odwracalnym, wyznaczono z równania [3]:

$$\frac{d}{dt}(R_{\infty} - R_{fo}) + \frac{1}{t_{Ro}}(R_{\infty} - R_{fo}) = 0 \quad (8)$$

Po scałkowaniu tej zależności otrzymujemy równanie [3]:

$$\frac{R_{\infty} - R_{fo}}{R_{\infty}} = \exp\left(-\frac{t}{t_{Ro}}\right) \quad (9)$$

w którym: R_{fo} – początkowy opór foulingu odwracalnego ($R_{fo} = 0$ przy $t = 0$) [m^{-1}],
 R_{∞} – opór foulingu odwracalnego po nieskończone długim okresie czasu [m^{-1}],
 t_{Ro} – stała czasowa [min^{-1}].

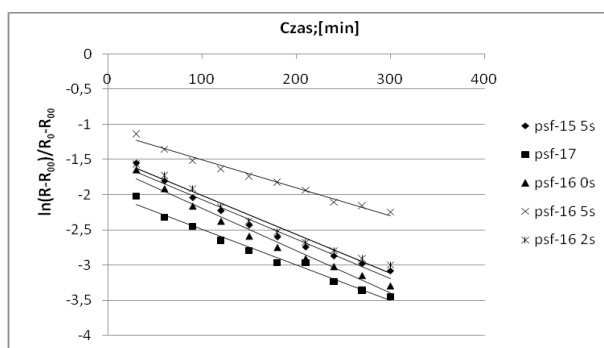
Wyznaczenie stałej t_{Ro} umożliwiło przekształcenie równania (9) do postaci [3]:

$$R_{fo} = R_{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t_{Ro}}\right) \right] \quad (10)$$

Do zlogarytmowania tego równania otrzymano równanie linii prostej przechodzącej przez początek układu współrzędnych. Z nachylenia prostej wyznaczono współczynnik t_{Ro} , który umożliwił obliczenie teoretycznego oporu foulingu odwracalnego. W tabeli 5 oraz na rysunku 2 przedstawiono przykład graficznego wyznaczania stałych czasowych t_{Ro} dla preparowanych membran.

Tabela 5. Wyznaczone wartości stałych czasowych oraz równań prostych dla ultrafiltracyjnych membran polisulfonowych

Membrana	Równanie prostej w postaci równania		Wartość stałej czasowej
	$y=ax+b$	R^2	t_{R0^2} :[min]
PSF-16 0s	$y=-0,0039x-1,115$	0,97	179
PSF-16 2s	$y=-0,0055x-1,45$	0,99	182
PSF-16 5s	$y=-0,0056x-1,501$	0,985	250
PSF-17 0s	$y=-0,0051x-1,984$	0,987	196
PSF-15 5s	$y=-0,006x-1,6$	0,966	179

Rys. 2. Stałe czasowe t_{R0} wyznaczone dla membran ultrafiltracyjnych

Na rysunku 3 dla wszystkich preparowanych membran ultrafiltracyjnych zaprezentowano porównanie wielkości doświadczalnych oporów związanych ze zjawiskiem foulingu odwracalnego uzyskanych w procesie niskociśnieniowej filtracji ścieków koksowniczych z wielkościami teoretycznych oporów foulingu odwracalnego wyznaczonych z równania (9). Natomiast na rysunku 4 zilustrowano porównanie wartości oporów: całkowitego, membrany „nowej” oraz oporów związanych ze zjawiskami foulingu.

Ostatnim z wyznaczanych oporów składowych jest opór warstwy polaryzacyjnej. Zjawisko polaryzacji stężeniowej polega na tworzeniu się w bezpośrednim sąsiedztwie membran warstwy granicznej roztworu o stężeniu przewyższającym średnie stężenie roztworu zasilającego. Przyczynia się ono do obniżania wydajności membrany oraz zmiany jej właściwości separacyjnych. Opór wywołany generowaną warstwą polaryzacyjną opisuje poniższe zależność [7]:

$$R_p = \phi \Delta P \quad (11)$$

gdzie ϕ – indeks oporowy charakteryzujący zdolność transportu masy przez membranę [s/m].

Wartość indeksu oporowego można obliczyć z następującej zależności matematycznej [6]:

$$\phi = 1/J_{\text{lim}} \quad (12)$$

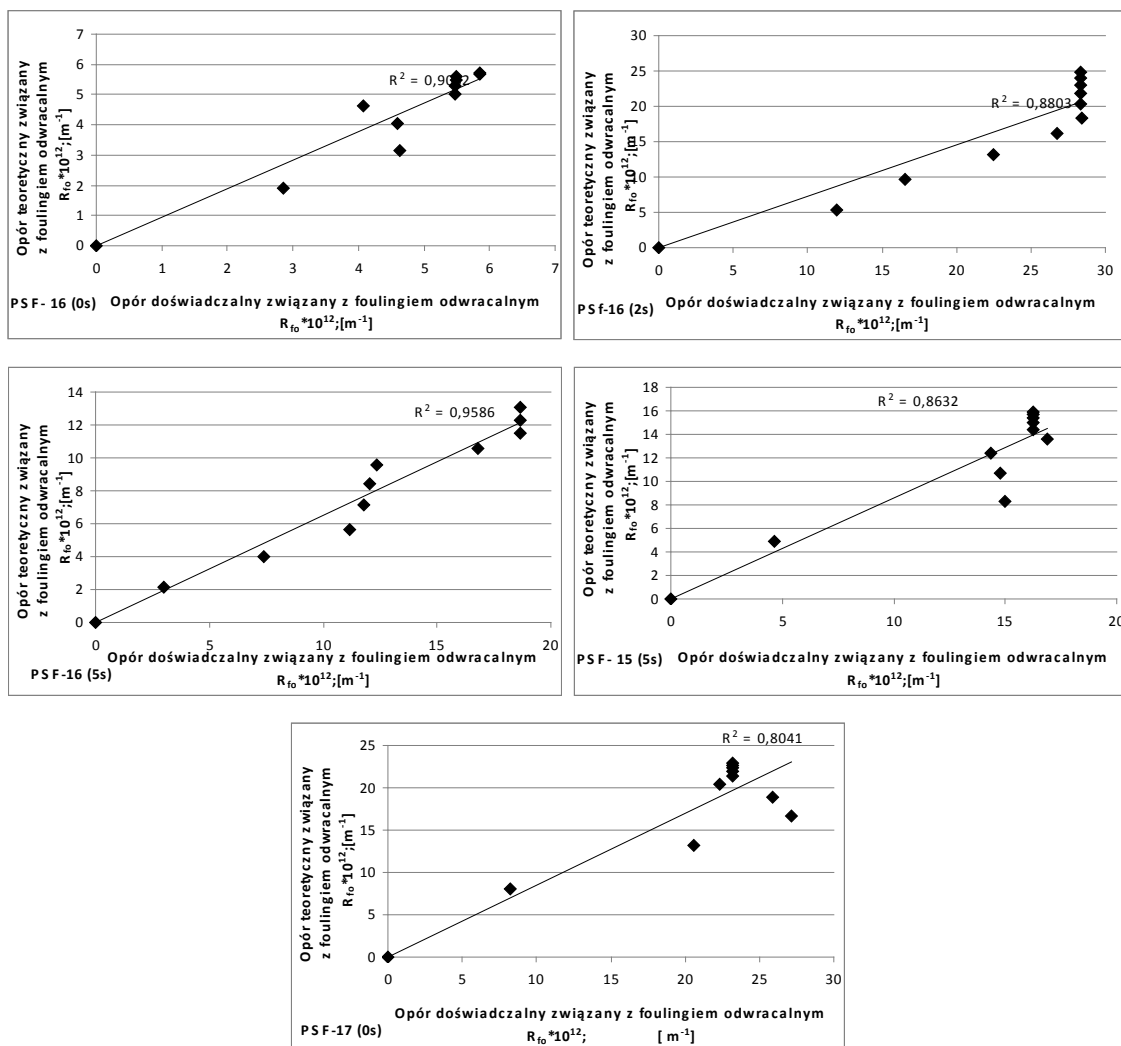
dla następujących wartości brzegowych:

$$\Delta P = 0, J = 0;$$

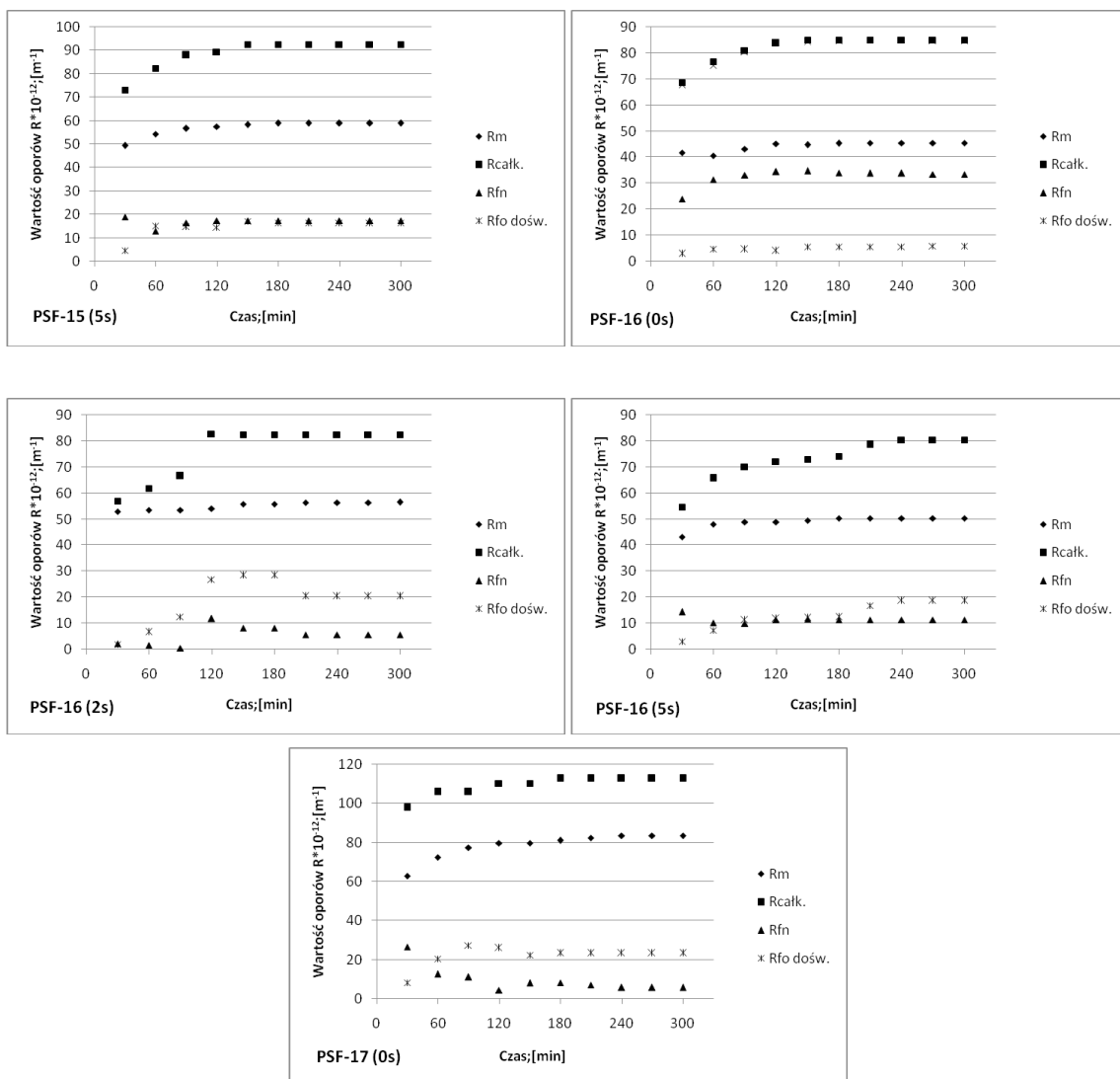
$$\Delta P \rightarrow \infty, J = J_{\text{lim}}$$

gdzie:

J_{lim} – objętościowy chwilowy strumień permeatu [$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$].



Rys. 3. Porównanie zmiany oporów $R_{fo \text{ dośw}}$ z $R_{fo \text{ teoret.}}$ dla polisulfonowych membran płaskich podczas ultrafiltracyjnego oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych



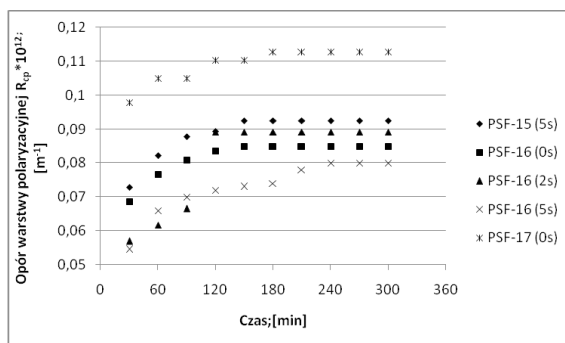
Rys. 4. Porównanie zmiany oporów $R_{calc.}$, R_m , R_{fn} , $R_{fo.dośw.}$ polisulfonowych membran płaskich podczas ultrafiltracyjnego oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych

W tabeli 6 zestawiono wartości indeksów oporowych dla membran polisulfonowych, natomiast na rysunku 5 przedstawiono zależności zmiany wartości oporów warstwy polaryzacyjnej membran ultrafiltracyjnych od czasu prowadzenia procesu ultrafiltracyjnego oczyszczania koksowniczych wód podprocesowych.

Widać wyraźnie, że w przypadku wszystkich badanych membran ultrafiltracyjnych wartości oporów warstw polaryzacyjnych są kilka rzędów wielkości mniejsze niż pozostałe opory składowe i w nieznacznym stopniu rosną w trakcie prowadzenia niskociśnieniowej filtracji membranowej.

Tabela 6. Wartości wyznaczonych indeksów oporowych polisulfonowych membran ultrafiltracyjnych

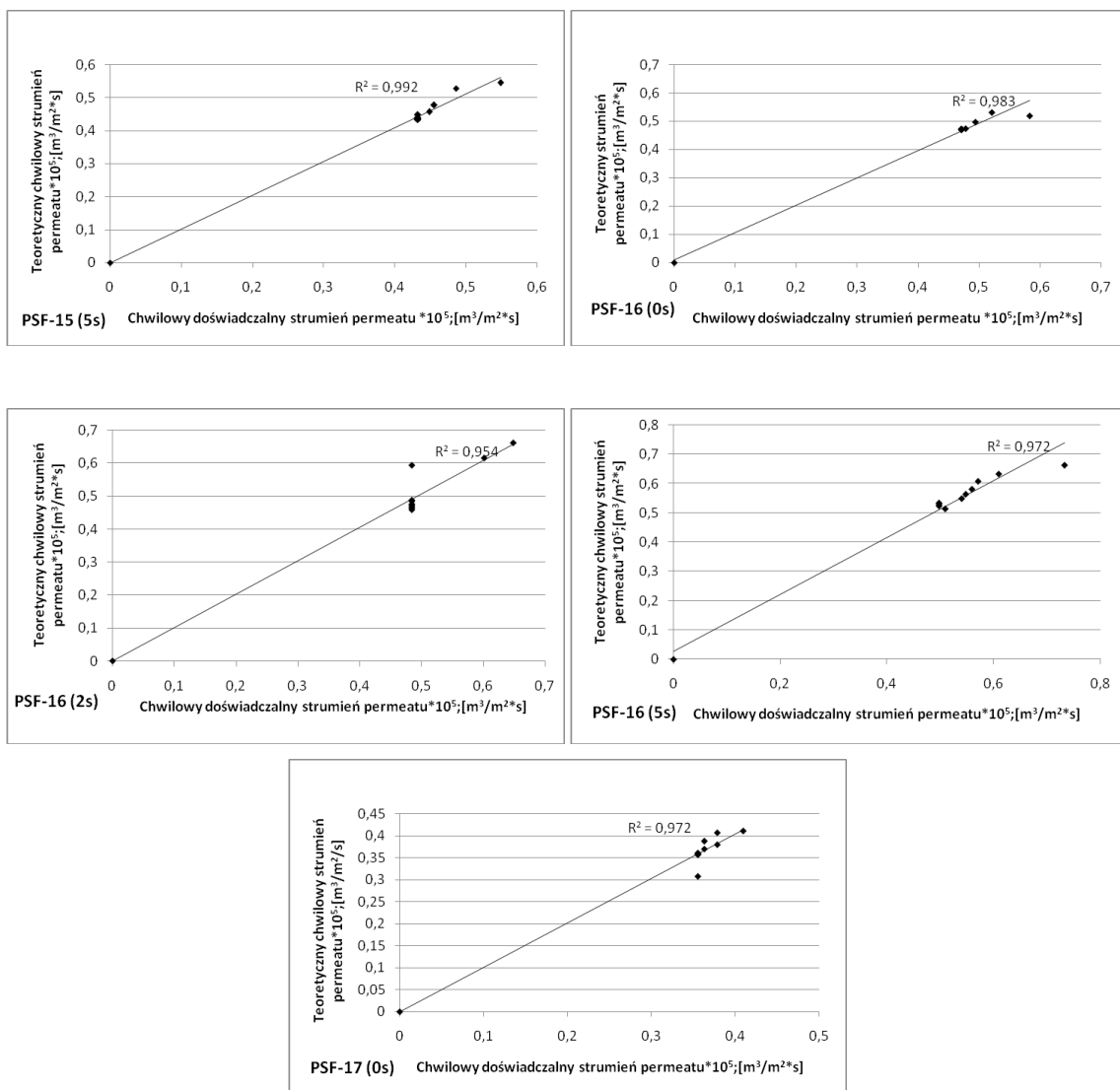
Czas;[min]	Rodzaj membrany				
	PSF-15 (5s)	PSF-16 (0s)	PSF-16 (2s)	PSF-16 (5s)	PSF-17 (0s)
	Indeks oporowy*10 ⁵ ;[s/m]				
30	1,822	1,715	1,425	1,364	2,446
60	2,057	1,919	1,543	1,647	2,645
90	2,196	2,024	1,663	1,751	2,645
120	2,234	2,092	2,232	1,802	2,757
150	2,314	2,123	2,232	1,825	2,757
180	2,314	2,123	2,232	1,851	2,817
210	2,314	2,123	2,232	1,963	2,817
240	2,314	2,123	2,232	2,009	2,817
270	2,314	2,123	2,232	2,009	2,817
300	2,314	2,123	2,232	2,009	2,817



Rys.5. Zależność oporów związanych z generowaną warstwą polaryzacyjną na powierzchni membran polisulfonowych w procesie oczyszczania ścieków koksowniczych

Następnie, korzystając z wyznaczonych na drodze doświadczalnej wartości oporów składowych, obliczono wartości teoretycznych całkowitych oporów membran polisulfonowych (2), a to umożliwiło wyznaczenie wartości teoretycznych objętościowych strumieni permeatów uzyskanych w trakcie ultrafiltracyjnego oczyszczania ścieków koksowniczych. Na rysunku 6 przedstawiono porównanie teoretycznych strumieni permeatów obliczonych z modelu oporów hydraulicznych z wielkością strumieni chwilowych wyznaczonych na drodze doświadczalnej.

Wysokie wartości współczynników korelacji pozwalają wnioskować, że zastosowany w obliczeniach model hydraulicznych oporów filtracji pozwala na prognozowanie wielkości chwilowego strumienia permeatu w omawianym procesie.



Rys. 6. Graficzne porównanie chwilowych doświadczalnych strumieni permeatów ze strumieniami chwilowymi teoretycznymi wyznaczonymi z modelu oporów hydraulicznych filtracji

WNIOSKI

- Zastosowany do oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych układ sekwencyjny ultrafiltracja – odwrócona osmoza nie zapewnił odpowiedniego stopnia usunięcia zanieczyszczeń z uwagi na zbyt wysokie stężenie amoniaku w ściekach oczyszczonych. Przed odprowadzeniem do odbiornika naturalnego powinny być one dodatkowo poddane np. procesowi desorpcji gazowej. Wody oczyszczone w układzie sekwencyjnym ultrafiltracja – odwrócona osmoza mogą być natomiast z powodzeniem zawrócone do obiegu technologicznego jako woda techniczna do gaszenia koksu wielkopiecowego.

2. Z preparowanych polisulfonowych membran ultrafiltracyjnych różniących się zwartością struktury, najlepszymi właściwościami transportowymi i rozdzielczymi charakteryzowała się membrana PSF-16. Ponieważ jednak żadna z badanych membran nie zapewniła wymaganego stopnia usunięcia ładunku zanieczyszczeń z oczyszczanych ścieków koksowniczych poddano je doczyszczeniu metodą odwróconej osmozy. Z uwagi na przekroczoną wartość stężenia jonów NH_4^+ w permeacie po procesie odwróconej osmozy (22,0 mg/dm³-SE oraz 20,9 mg/dm³-ADF), oczyszczone poprocesowe wody koksownicze nie mogą być odprowadzone do odbiornika naturalnego, ale mogą być zawrócone do cyklu technologicznego koksowni.
3. Uzyskane wysokie wartości współczynników korelacji w przypadku porównania wielkości chwilowych doświadczalnych ultrafiltracyjnych strumieni permeatów ze strumieniami chwilowych teoretycznych pozwalają wnioskować, że zastosowany w obliczeniach model hydraulicznych oporów filtracji pozwala na prognozowanie wydajności membran w omawianym procesie.

Badania prowadzono w ramach projektu badawczego 5587/B/T02/2010/38

LITERATURA

- [1] M. Bodzek, K. Konieczny: *Membrane Techniques in the Removal of Inorganic Anionic Micropollutants from Water Environment – State of the Art*, Archives of Environmental Protection, **37(2)**, 15–22, (2011).
- [2] J. Bohdziewicz, K. Mielczarek, A. Kwarciać-Kozłowska: *Ciśnieniowe techniki membranowe w oczyszczaniu poprocesowych wód koksowniczych*, *Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, **65(1)**, 53–58, (2010).
- [3] K. Konieczny: *Ultrafiltracja i mikrofiltracja w uzdatnianiu wód do celów komunalnych*, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria: Inżynieria Środowiska zeszyt Z.42, Gliwice, 2000.
- [4] K. Mielczarek, J. Bohdziewicz, A. Kwarciać-Kozłowska: *Membrany polisulfonowe w oczyszczaniu ścieków koksowniczych w układzie zintegrowanym ultrafiltracja – odwrócona osmoza*, Proceedings of ECOpole, **3(1)**, 185–190, (2009).
- [5] Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) wytyczne dla branży koksowniczej: Ministerstwo Środowiska, Warszawa, grudzień 2005, http://ippc.mos.gov.pl/ippc/custom/Koks%2027.01.06_strona.pdf.
- [6] C. Roger, Jr. Viadero, L. Jr. Ronald Vaughan, E. Reed. Brian: *Study of series resistances in high-shear rotary ultrafiltration*, Journal of Membrane Science, **162**, 199–211, (1999).
- [7] H.M. Yeh, H.H. Wu: *Membrane ultrafiltration in combined hollow-fiber module systems*, Journal of Membrane Science, **124**, 93–105, (1997).