

Streszczenie rozprawy doktorskiej mgr inż. Kacpra Szymańskiego pt. „Zastosowanie ceramicznych membran mikro- i ultrafiltracyjnych w fotokatalitycznych reaktorach membranowych”

Głównym celem pracy doktorskiej było określenie wpływu warunków procesu na blokowanie (fouling) oraz stabilność ceramicznych membran mikro- i ultrafiltracyjnych (MF i UF) podczas eksploatacji w fotokatalitycznym reaktorze membranowym (FRM). Ponadto została określona efektywność usuwania zanieczyszczeń z roztworów modelowych zawierających kwasy huminowe, wody powierzchniowej i ścieków komunalnych. W odniesieniu do powyższego w szczególności określono wpływ prędkości przepływu nadawy i ciśnienia transmembranowego, a także dawki i rodzaju fotokatalizatora na blokowanie i stabilność membran. Zbadano odporność membran ceramicznych z warstwą separacyjną wykonaną z różnych materiałów (TiO_2 , ZrO_2) na ścieranie przez cząstki fotokatalizatora TiO_2 podczas długoterminowej eksploatacji w fotokatalitycznym reaktorze membranowym. Została również dokonana szczegółowa analiza wpływu rodzaju i składu nadawy na efektywność usuwania zanieczyszczeń organicznych w FRM. Fotokatalityczny reaktor membranowy porównano z układami hybrydowymi UVC/ H_2O_2 -UF oraz fotoliza UVC-UF w odniesieniu do efektywności usuwania zanieczyszczeń organicznych, ekotoksyczności oraz blokowania membrany.

W badaniach zastosowano komercyjne membrany ceramiczne (TAMI Industries, Francja) o asymetrycznej budowie z warstwą separacyjną wykonaną z TiO_2 (FiltaniumTM) lub ZrO_2 (INSIDE CéRAMTM) różniące się graniczną masą cząsteczkową (GMC) i średnicą porów. Jako fotokatalizatory wykorzystano komercyjny TiO_2 (AEROXIDE® TiO_2 P25, Evonik, Niemcy i ST-01, Ishihara Sangyo, Japonia) oraz TiO_2 otrzymany w laboratorium (A700 i A800). Fotokatalizatory różniły się wielkością cząstek oraz składem fazowym.

Wykazano, że stężenie fotokatalizatora TiO_2 P25 w zakresie od 0,5 do 1,5 g/dm³ nie wpływało istotnie na strumień permeatu przez membrany FiltaniumTM o GMC równej 5000 i 100000 g/mol, a zmierzone strumienie były wyższe niż maksymalne strumienie permeatu wyznaczone podczas ultrafiltracji czystej wody. Było to spowodowane ścieraniem się warstwy separacyjnej membran pod wpływem cząstek TiO_2 , przez co powiększały się istniejące pory lub formowały się nowe. Największą odpornością na ścierające działanie cząstek TiO_2 charakteryzowała się membrana FiltaniumTM o granicznej masie cząsteczkowej 100000 g/mol. Wykazano ponadto, że spośród membran o GMC równej 5000 g/mol wyższą odporność na ścieranie posiadała membrana z warstwą separacyjną z ZrO_2 niż TiO_2 .

W przypadku membran UF nie zaobserwowano wpływu prędkości przepływu nadawy w zakresie 3-6 m/s na strumień permeatu. Ponadto stwierdzono liniową zależność pomiędzy ciśnieniem transmembranowym a strumieniem permeatu podczas ultrafiltracji zawiesiny TiO_2 P25 w wodzie ultraczystej. Natomiast w przypadku membrany mikrofiltracyjnej o nominalnej średnicy porów 0,2 μm stwierdzono istotny wpływ prędkości przepływu nadawy na strumień permeatu podczas mikrofiltracji zawiesiny TiO_2 w wodzie. Przy prędkości przepływu nadawy wynoszącej 3 m/s cząstki fotokatalizatora wnikały w pory membrany, co przelożyło się na znaczne obniżenie strumienia permeatu. Wykazano, że płukanie wsteczne jest mniej skuteczną metodą ograniczania blokowania membrany MF niż zwiększenie prędkości przepływu nadawy.

Skład i pH nadawy istotnie wpływały na strumień permeatu podczas ultrafiltracji roztworu kwasów huminowych (KH) w FRM. Zaobserwowano istotny spadek strumienia permeatu w środowisku alkalicznym, podczas gdy w środowisku kwaśnym strumień był zbliżony do wyznaczonego dla czystej wody. Występowanie anionów nieorganicznych (HCO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-}) w nadawie wraz z KH, zarówno w obecności jak i przy braku kationów Ca^{2+} i Mg^{2+} , spowodowało obniżenie strumienia permeatu już na początku procesu. Jednakże kationy wapnia i magnezu zwiększały adsorpcję KH na cząstkach fotokatalizatora, co przyczyniło się do ograniczenia foulingu w środowisku alkalicznym.

Badania oczyszczania wody powierzchniowej z jeziora Miedwie w FRM wykazały brak wpływu dawki fotokatalizatora na strumień permeatu przez membranę INSIDE CÉRAM™. Zaobserwowano natomiast wpływ stężenia fotokatalizatora na efektywność usuwania ogólnego węgla organicznego (OWO), która była najwyższa w przypadku dawki TiO_2 P25 równej 1 g/dm^3 . Porównując dane zebrane w FRM i w układzie UVC/ H_2O_2 -UF stwierdzono, że bardziej korzystnym rozwiązaniem jest oczyszczanie wody z jeziora z zastosowaniem drugiej z wymienionych konfiguracji. Zastosowanie odpowiedniej dawki H_2O_2 umożliwiło uzyskanie wyższego stopnia usunięcia OWO niż w FRM, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiego strumienia permeatu.

W ostatniej części pracy prowadzone były badania z zastosowaniem ścieków komunalnych po oczyszczeniu biologicznym. Na podstawie porównania jakości permeatu zebranego w FRM i układzie UVC/ H_2O_2 -UF stwierdzono, że oba rozwiązania charakteryzują się zbliżoną efektywnością usuwania zanieczyszczeń. Nieco niższy spadek strumienia permeatu w przypadku FRM wskazał natomiast na korzystny wpływ obecności TiO_2 na ograniczenie foulingu membran. Jednak uwzględniając analizę ekotoksyczności

oczyszczonych roztworów stwierdzono, że bardziej korzystne jest zastosowanie układu UVC/H₂O₂-UF niż FRM.

29.08.2018

Supmański Kępczy