

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΙΟΝΤΩΝ ΧΡΩΜΙΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΝΕΡΟ ΜΕ ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ MEMBRANES

Αδαμαντία Ε. Παγανά^{1,2}, Στυλιανή Α. Σκλαρή¹, Ευστάθιος Σ. Κικκινίδης^{1,2}, Βασίλειος Τ.
Ζασπάλης¹

¹ Εργαστήριο Ανόργανων Υλικών, Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών, Εθνικό Κέντρο
Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης, Τ.Θ. 60361, 57001 Θεσσαλονίκη.

² Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Μπακόλα &
Σιαλβέρα, Τ.Κ. 50100 Κοζάνη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται τεχνολογία βασισμένη σε πολυστοιβαδικά συστήματα κεραμικών μεμβρανών για την επεξεργασία υδατικών ρευμάτων, τα οποία περιέχουν τοξικά και καρκινογενή ιόντα Cr(III) σε υψηλές συγκεντρώσεις. Το αποτέλεσμα της προτεινόμενης τεχνολογίας είναι η πλήρης απομάκρυνση των ιόντων Cr(III) από το νερό.

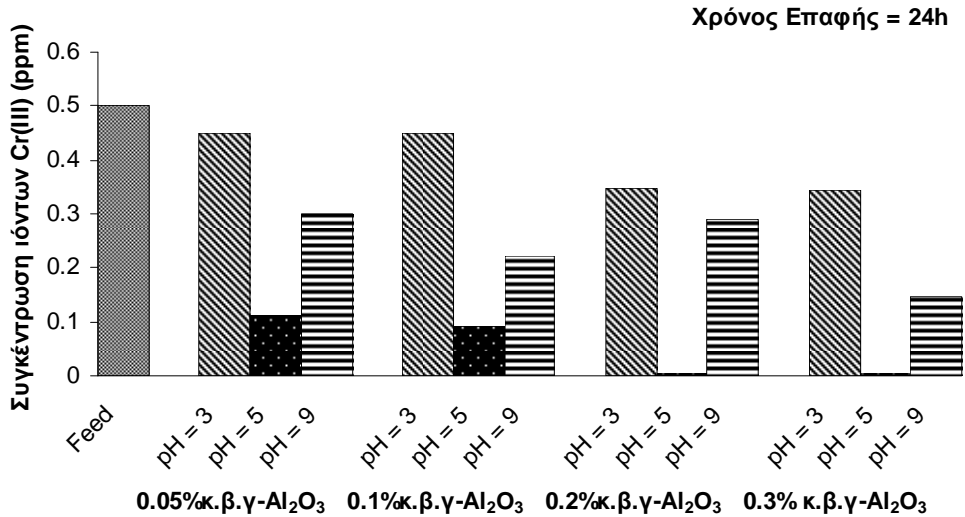
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μόλυνση του νερού ή υδάτινων αποβλήτων από ιόντα τοξικών βαρέων μετάλλων είναι ένα από τα σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα τόσο στη χώρα μας όσο και παγκόσμια. Το Cr(III) αποτελεί τοξικό και πιθανόν καρκινογόνο μέταλλο, η αυξημένη συγκέντρωση του οποίου στους υδάτινους αποδέκτες οφείλεται σε ρύπανση από απόβλητα μεταλλείων, καύσης ορυκτών καυσίμων, βιομηχανιών χρωμάτων, βυρσοδεψείων, επιμεταλλωτηρίων κ.α.. Οι διεργασίες μεμβρανών κατέχουν ιδιαίτερη θέση ανάμεσα στις προτεινόμενες τεχνολογίες σε θέματα καθαρισμού υδάτινων αποβλήτων ή νερού, λόγω της υψηλής αποτελεσματικότητας και εκλεκτικότητας που παρουσιάζουν, αλλά και λόγω του γεγονότος ότι προσφέρονται για τη δημιουργία μικρών μονάδων, που θα λειτουργούν αποκεντρωτικά στα τελικά σημεία χρήσης [1]. Οι προτεινόμενες τεχνολογίες αφορούν σχεδόν στο σύνολό τους οργανικές μεμβράνες. Το κυριότερό τους μειονέκτημα είναι το υψηλό λειτουργικό κόστος, που σχετίζεται, αφενός με τις υψηλές πιέσεις που απαιτούνται για τη δημιουργία ικανοποιητικής ροής διηθήματος, αφετέρου με τη δομική, χημική και θερμική αστάθεια των οργανικών υλικών που συνιστούν τις μεμβράνες και που περιορίζουν το χρόνο ζωής τους. Στοχεύοντας στη διατήρηση των πλεονεκτημάτων της τεχνολογίας μεμβρανών με παράλληλη αντιμετώπιση των μειονεκτημάτων που παρουσιάζουν οι πολυμερείς μεμβράνες, στην παρούσα εργασία προτείνεται η χρήση κεραμικών μεμβρανών. Η ανάπτυξη και τα αποτελέσματα των προτεινόμενων διεργασιών για την απομάκρυνση ιόντων Cr(III) από το νερό περιγράφονται στις παραγράφους που ακολουθούν.

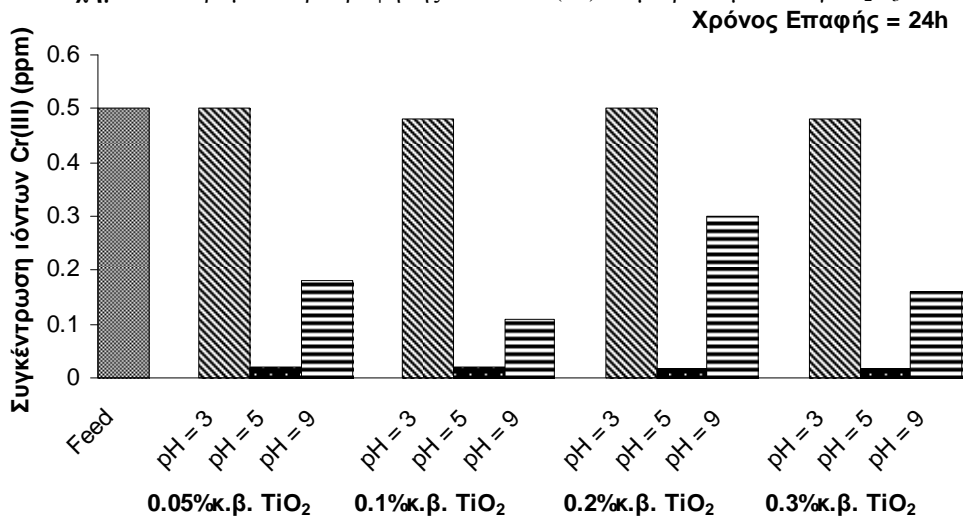
ΜΕΛΕΤΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Πραγματοποιήθηκε η μελέτη της κινητικής προσρόφησης ιόντων Cr(III) σε σωματίδια α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ και TiO₂, με στόχο να επιλεγούν οι βέλτιστες τιμές pH διαλύματος τροφοδοσίας για τη διεξαγωγή των πειραμάτων υπερδιήθησης με χρήση κεραμικών μεμβρανών. Συγκεκριμένα, σε υδατικό διάλυμα απιονισμένου νερού όγκου 1lt προστίθενται ιόντα Cr(III), συγκέντρωσης 0.5ppm, και συγκεκριμένη ποσότητα προσροφητικών σωματιδίων. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για τις τιμές pH διαλύματος τροφοδοσίας 3, 5 και 9. Η ρύθμιση του pH στις τιμές αυτές έγινε με την προσθήκη ποσότητας πυκνού HCl και NH₃(5%). Στη συνέχεια, το διάλυμα αναδεύτηκε για 24h, όπου και επήλθε ισορροπία στη διεργασία της προσρόφησης. Σε τακτά χρονικά διαστήματα συλλέχθηκαν δείγματα, τα οποία διηθήθηκαν υπό κενό και αναλύθηκαν με τη μέθοδο της στοιχειακής φασματοφωτομετρίας ICP. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης ICP για τα διηθήματα των πειραμάτων απομάκρυνσης ιόντων Cr(III) με χρήση σωματιδίων γ -Al₂O₃ και TiO₂ παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στα

Σχήματα 1 και 2. Επίσης προέκυψε το συμπέρασμα ότι τα σωματίδια α - Al_2O_3 δεν προσροφούν ιόντα Cr(III). Η μέση διάμετρος των σωματιδίων γ - Al_2O_3 και TiO_2 είναι 120.17 μm και 31.84 μm , όπως προέκυψε από την κοκκομετρική ανάλυση PSD.



Σχήμα 1. Πειράματα προσρόφησης ιόντων Cr(III) σε μικροσωματίδια γ - Al_2O_3



Σχήμα 2. Πειράματα προσρόφησης ιόντων Cr(III) σε μικροσωματίδια TiO_2

Από τα διαγράμματα των σχημάτων 1 και 2 παρατηρείται ότι η προσρόφηση των ιόντων Cr(III) στα σωματίδια γ - Al_2O_3 και TiO_2 εξαρτάται από την τιμή του pH του διαλύματος τροφοδοσίας, ενώ αντίθετα δεν επηρεάζεται σημαντικά από την ποσότητα του προσροφητικού. Η μέγιστη προσρόφηση επιτυγχάνεται στην τιμή pH διαλύματος 5, η οποία είναι κοινή και για τα δύο προσροφητικά.

ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ-ΥΠΕΡΔΙΪΘΗΣΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ταυτόχρονης προσρόφησης-υπερδιήθησης με κεραμικές μεμβράνες. Σε κάθε πείραμα τοποθετήθηκαν δύο δοκίμια μεμβρανών σε πειραματική μονάδα μικρο/υπερδιήθησης. Τα δοκίμια είναι κυλινδρικής γεωμετρίας με εσωτερική διάμετρο 8mm, εξωτερική διάμετρο 14mm και μήκος 340mm (Σχήμα 3). Οι μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα προσρόφησης-μικρο/υπερδιήθησης είναι μεμβράνες γ -

Al_2O_3 και TiO_2 , οι οποίες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel και αναπτύχθηκαν στην εσωτερική επιφάνεια μακροπορωδών υποστηρίγμάτων $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (διάμετρο πόρων 0.1 μm) [2-4].



Σχήμα 3. Δεξιά: Φωτογραφία της πειραματικής μονάδας
Αριστερά: Φωτογραφία δοκιμίου κεραμικής πολυστοιβαδικής κυλινδρικής μεμβράνης

Μεμβράνες $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

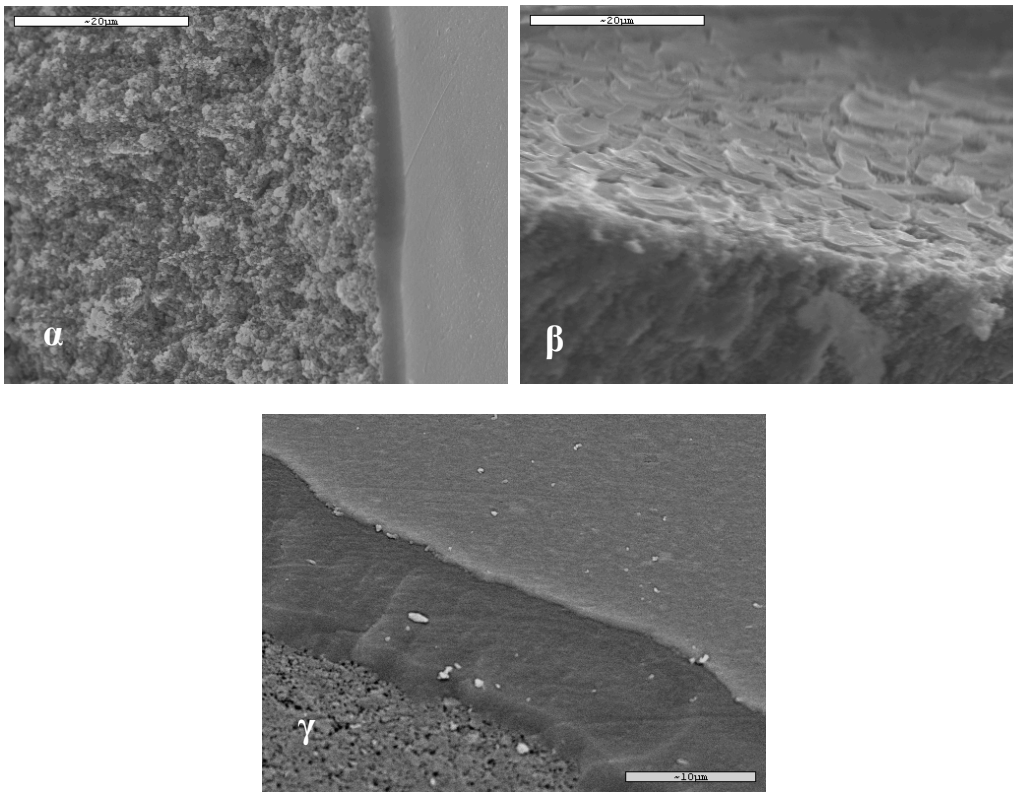
Αρχικά διεξήχθησαν πειράματα με μεμβράνες $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ υποστηριζόμενες σε $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Σχήμα 4.α). Η προσρόφηση-συγκράτηση των ιόντων Cr(III) πραγματοποιείται στους πόρους της μεμβράνης και στην επιφάνεια της μεμβράνης με τη μορφή ασθενών επικαθίσεων. Το διάλυμα του διηθήματος είναι πλήρως απαλλαγμένο από τα ιόντα Cr(III) , καθώς η συγκέντρωσή τους είναι σχεδόν μηδενική (<0.003ppb). Για την επεξεργασία 4lt διαλύματος τροφοδοσίας απαιτούνται 23h. Η ροή του διηθήματος μειώθηκε από 20ml min^{-1} , αρχική τιμή, σε 1ml min^{-1} , εξαιτίας της φραγής των πόρων και των επικαθίσεων στην επιφάνεια της μεμβράνης. Η διεργασία διακόπηκε λόγω μείωσης της ροής του διηθήματος και διαπέρασης ιόντων Cr(III) στο διάλυμα του διηθήματος, η συγκέντρωση των οποίων ανιχνεύτηκε μεγαλύτερη των 0.010ppm [5].

Μεμβράνες $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα απομάκρυνσης ιόντων Cr(III) με μεμβράνες TiO_2 υποστηριζόμενες σε μεμβράνες $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Σχήμα 4.β). Η εναπόθεση μεμβράνης TiO_2 σε υπόστρωμα $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ δεν ήταν εφικτή με τη δομή ενός συνεχόμενου στρώματος απαλλαγμένου από ρωγμές, αλλά με τη δομή σποραδικών επικαθίσεων. Για την επεξεργασία 56lt διαλύματος τροφοδοσίας απαιτούνται 5h. Η διεργασία διακόπηκε λόγω παρουσίας ιόντων Cr(III) στο διάλυμα του διηθήματος, η συγκέντρωση των οποίων ανιχνεύτηκε 0.2ppm, ενώ αρχικά η μεμβράνη κατακρατούσε πλήρως τα ιόντα Cr(III) . Η μείωση της ροής του διηθήματος δεν ήταν ιδιαίτερα αισθητή, λόγω της ασυνέχειας της μεμβράνης.

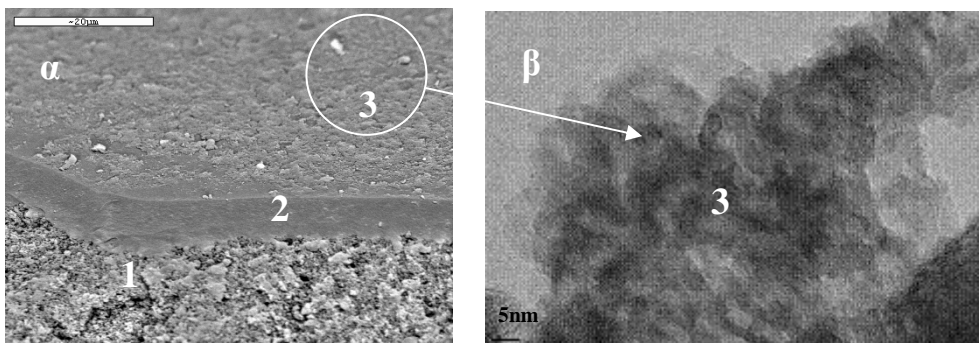
Μεμβράνες $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Τέλος, πραγματοποιήθηκε πείραμα με σύστημα μεμβρανών TiO_2 υποστηριζόμενων σε μεμβράνες $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, που αρχικά έχουν αναπτυχθεί στην εσωτερική επιφάνεια των μεμβρανών $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Σχήμα 4.γ). Για την επεξεργασία 14lt διαλύματος τροφοδοσίας απαιτούνται 96h. Παρόλο που το σύστημα μεμβρανών $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ συνέχιζε να κατακρατεί πλήρως το Cr(III) , έντονες επικαθίσεις στην επιφάνεια της μεμβράνης επέφεραν τη μείωση στη ροή του διηθήματος από 16ml min^{-1} , αρχική τιμή, σε 1ml min^{-1} , και η διεργασία τερματίστηκε.

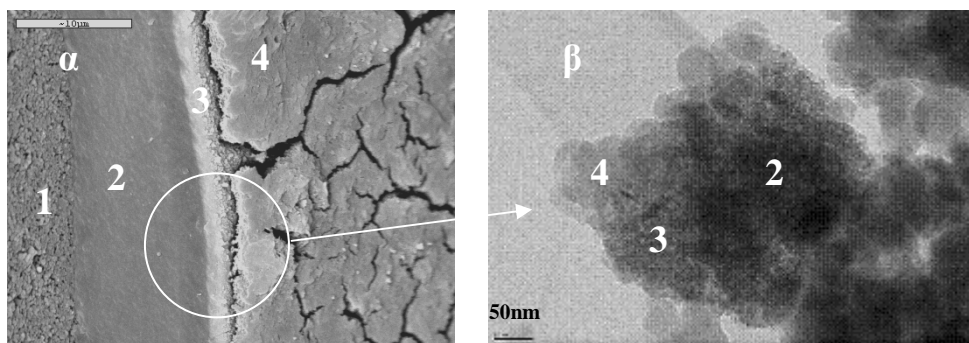


Σχήμα 4. α. Φωτογραφία SEM συστήματος μεμβράνης $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
β. Φωτογραφία SEM συστήματος μεμβράνης $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (σποραδικές επικαθίσεις)
γ. Φωτογραφία SEM συστήματος μεμβράνης $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Λεπτομερής ανάλυση των μεμβρανών με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και μικροσκοπία υψηλής διακριτικής ικανότητας (HR-TEM), μετά το τέλος των πειραμάτων, έδειξε ότι η κατακράτηση των ιόντων Cr(III) γίνεται μέσω μηχανισμού πυρήνωσης και ανάπτυξης σωματιδίων πλούσια σε χρώμιο, που προφανώς ενθαρρύνονται από τον όξινο χαρακτήρα της επιφάνειας των μεμβρανών (Σχήματα 5,6).



Σχήμα 5. α. Φωτογραφία SEM συστήματος μεμβρανών $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από το πείραμα κατακράτησης χρωμίου. 1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3) σωματίδια χρωμίου
β. Φωτογραφία TEM συστήματος σωματιδίων Cr (3)



Σχήμα 6. α. Φωτογραφία SEM συστήματος μεμβρανών $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ μετά από το πείραμα κατακράτησης χρωμίου. 1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3) TiO_2 , 4) σωματίδια χρωμίου
β. Φωτογραφία TEM συστήματος σωματιδίων Cr (4), TiO_2 (3), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2)

Η αναγέννηση των μεμβρανών επιτεύχθηκε με θέρμανσή τους στους 150°C για 2h και στη συνέχεια ακολούθησε πλύση τους με καθαρό νερό, που πραγματοποιήθηκε στη μονάδα. Οι επικαθίσεις του χρωμίου, που δημιουργούνται στην επιφάνεια της μεμβράνης, αποκολλώνται με τη θέρμανση και απομακρύνονται με τη διέλευση του καθαρού νερού. Η μεμβράνη αναγεννάται πλήρως και τα αρχικά πειράματα απομάκρυνσης ιόντων χρωμίου είναι επαναλήψιμα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τρεις κατηγορίες κεραμικών ασύμμετρων πολυστοιβαδικών μεμβρανών για την απομάκρυνση ιόντων Cr(III) από το νερό. Συγκεκριμένα επιτεύχθηκε:

- >99.4% απομάκρυνση ιόντων Cr(III) με χρήση μεμβρανών $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Επεξεργάστηκαν 4lt διαλύματος τροφοδοσίας σε 23h. Η διεργασία διακόπηκε λόγω μείωσης της ροής του διηθήματος και διαπέρασης ιόντων Cr(III) στο διάλυμα του διηθήματος.
- >99.4% απομάκρυνση ιόντων Cr(III) με χρήση μεμβρανών $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Επεξεργάστηκαν 56lt διαλύματος τροφοδοσίας σε 5h. Η διεργασία διακόπηκε λόγω παρουσίας ιόντων Cr(III) στο διάλυμα του διηθήματος.
- >99.4% απομάκρυνση ιόντων Cr(III) με χρήση μεμβρανών $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Επεξεργάστηκαν 14lt διαλύματος τροφοδοσίας σε 96h. Η διεργασία διακόπηκε λόγω μείωσης της ροής του διηθήματος.

Τέλος, εκτός από την αποτελεσματικότητα της διεργασίας στην παραγωγή νερού πλήρως απαλλαγμένου από ιόντα Cr(III), στα πλεονεκτήματα προστίθεται και επίσης ότι η διεργασία είναι αντιστρεπτή και πλήρως επαναλαμβανόμενη με θέρμανση των μεμβρανών σε χαμηλή θερμοκρασία και για μικρό χρονικό διάστημα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Προς την Ευρωπαϊκή Ένωση-Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο και την Γ.Γ.Ε.Τ. για την συγχρηματοδότηση της παρούσας έρευνας μέσω του προγράμματος ΕΠΑΝ – ΠΕΝΕΔ2003 (υποέργο 03ΕΔ900).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Shih M.C., Desalination **172**:85 (2005)
- [2]. Kikkinides E.S., Stoitsas K.A. and Zaspalis V.T., J. Coll. Interf. Sci. **259**:322 (2003).
- [3]. E.S. Kikkinides, K.A. Stoitsas, V.T. Zaspalis and V.N. Burganos, J. Membr. Sci. **243**:133 (2004).
- [4]. V.T. Zaspalis, Catalytically active ceramic membranes, synthesis, properties and reactor applications, PhD Thesis, ISBN 90-9003819-1.

[5]. A.E. Pagana, S.D. Sklari, E.S. Kikkinides, V.T. Zaspalis, Microporous and Mesoporous Materials **110**:150 (2008).