



Politechnika Wroclawska
WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA

KIERUNEK: OCHRONA ŚRODOWISKA

STUDIA STACJONARNE II STOPNIA

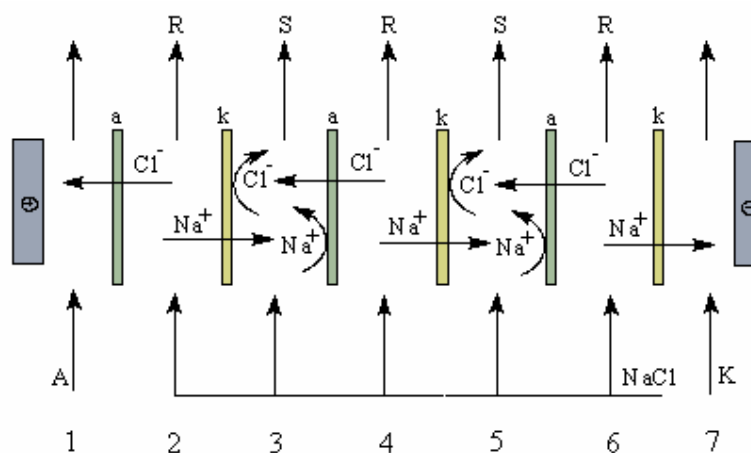
**TECHNIKI MEMBRANOWE
W OCHRONIE ŚRODOWISKA
INSTRUKCJE DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH**

1. – Elektrodialityczne odsalanie roztworów
2. – Oczyszczanie wody w procesie ultrafiltracji
- 3.- Zatężanie ścieków farbiarskich metodą ultrafiltracji
4. – Zmiękczenie wody w procesie dializy Donnana

Opracowanie: prof.dr hab. inż. Małgorzata KABSCH-KORBUTOWICZ
 dr hab. inż. Katarzyna MAJEWSKA-NOWAK

1. ELEKTRODIALITYCZNE ODSALANIE ROZTWORÓW

Elektrodializa (ED) jest jednym z procesów membranowych, którego istota polega na ukierunkowanym transporcie jonów pod wpływem stałego pola elektrycznego. Ułożone w elektrodializerze na przemian membrany kationowymienne (transportujące wyłącznie kationy) oraz anionowymienne (transportujące aniony) dzielą elektrodializer na komory odsalania (komory diluatu) i zatężania roztworu (komory koncentratu) (rys. 1). Roztwory zasilające każdą z grup komór (w tym także komory elektrodowe) są cyrkulowane w celu wyrównania stężenia w komorze a tym samym ograniczenia efektu polaryzacji stężeniowej.



Rys.1. Zasada procesu elektrodializy roztworu chlorku sodu:

**a – membrana anionowymienna, k- membrana kationowymienna, R – roztwór odsolony (dyluat), S – roztwór zatężony (koncentrat), A – anodit, K – katolit
(nie zaznaczono reakcji elektrodowych)**

W czasie procesu, w wyniku przepływu jonów, obserwuje się spadek przewodności elektrolitycznej diluatu, czego skutkiem jest stopniowe zmniejszanie natężenia prądu płynącego w układzie, a tym samym spadek sprawności procesu. Wzrost napięcia przyłożonego do elektrod utrzymuje wprawdzie wartość prądu, lecz zwiększa zarazem zużycie energii.

W procesie elektrodializy wykorzystuje się membrany jonowymienne. Są to półprzepuszczalne błony uzyskane z przestrzennie usieciowanych polimerów z wbudowanymi w ich strukturę grupami jonowymiennymi. Membrany kationowymienne zawierają w dużym stężeniu silnie związane z siecią polimerową ujemnie naładowane grupy (np. $-\text{SO}_3^{2-}$) zaś membrany anionowymienne - grupy naładowane dodatnio (np. $-\text{NH}_3^+$).

Membrany jonowymienne powinny wykazywać następujące właściwości:

- wysoką selektywność w stosunku do jednego rodzaju jonów,
- małą oporność elektryczną,
- dużą zdolność wymienną,
- dużą odporność mechaniczną (kształtu),
- dużą odporność chemiczną.

Do realizacji procesu elektrodializy służy tzw. stos elektrodialityczny (elektrodializer) składający się z kationo- i anionowymiennych membran ułożonych naprzemiennie. Membrany oddzielone są przekładkami dystansującymi, a całość umieszczona jest pomiędzy elektrodami o przeciwnych znakach (katodą i anodą).

Ogólnie ED stosuje się w następujących celach:

- zwiększania/zmniejszania stężenia elektrolitu w roztworze,
- oddzielania elektrolitu od nieelektrolitu,
- oddzielania jonów jednowartościowych od wielowartościowych,

Zalety ED:

- zmniejszenie liczby jednostkowych operacji,
- eliminacja dodatkowych reagentów,
- ograniczenie strat produktu,
- minimalizacja szkodliwych dla środowiska odpadów.

Wady ED:

- nieidealna selektywność membrany,
- konieczność wstępnego oczyszczania roztworów, aby membrany nie ulegały blokowaniu dużymi jonami i nie wytrącały się osady węglanów i siarczanów - oczyszczanie to nie jest idealne i wymagane jest usuwanie osadów w czasie procesu; rozwiązaniem tego problemu może być tzw. elektrodializa odwracalna z okresową zmianą kierunku przepływu prądu (wydłużenie czasu eksploatacji membrany, obniżenie kosztów).

PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA ED

- odsalanie wód o zasoleniu około 5 g NaCl/dm³ lub mniejszym w celu uzyskania wody do picia o zasoleniu < 0,5 g/dm³,
- produkcja soli z wody morskiej; wodę morską (o stężeniu ok. 3% soli) zatęża się techniką ED do 20%, a następnie usuwa wodę przez odparowanie,
- oczyszczanie przemysłowych wód odpadowych celem ponownego ich użycia jako wody przemysłowej,
- przy uzdatnianiu wody do celów kotłowych, ED może zastąpić wymianę jonową (przy stężeniach soli powyżej 0,2 g/dm³),
- w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym ED służy do :
 - odsalania i odkwaszania związków organicznych, rozdzielania aminokwasów,
 - wspomagania procesu fermentacji,
 - usuwania z surowej serwatki soli nieorganicznych (po odsoleniu serwatka nadaje się do produkcji żywności),
 - odkwaszania soków (cytrynowego, grejpfrutowego),
 - produkcji mleka o niskiej zawartości jonów Na⁺ przez wymianę jonów Na⁺ na Ca²⁺ K⁺ lub Mg²⁺,
 - odsalanie białek, aminokwasów, dekstryn.

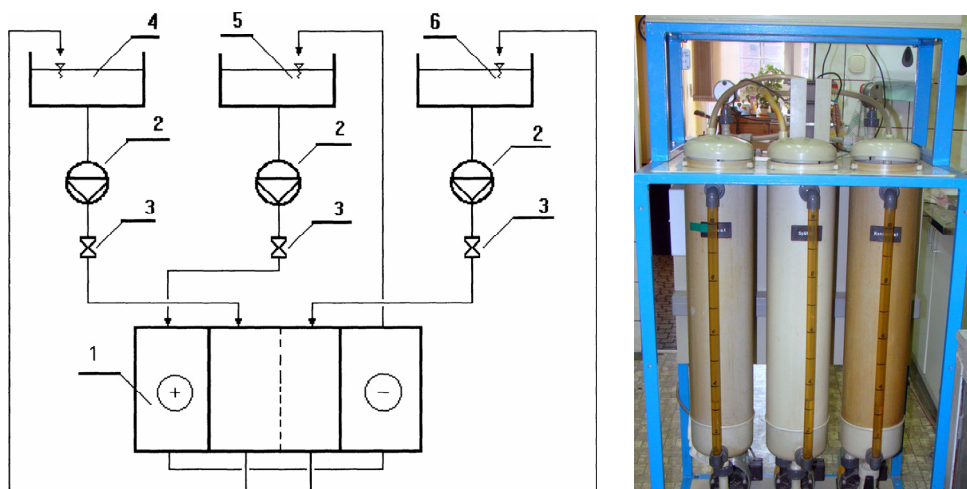
Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z procesem odsalania wody słonawej metodą elektrodializy.

PRZEBIEG ĆWICZENIA

Aparatura

Schemat aparatury badawczej przedstawia rys.2. Elektrodializer firmy GOEMASEP (1) może być wyposażony maksymalnie w 20 par komór z membranami firmy NEOSEPTA o jednostkowej powierzchni czynnej 36 cm². Pomiędzy membranami znajdują się przekładki arkuszowe („sheet flow”). Regulacja wydajności pomp cyrkulacyjnych (2) odbywa się za pomocą zaworów (3), zaś kontrolę przepływu mediów umożliwiają rotametry. Maksymalna wydajność pomp wynosi 150 dm³/h - prędkość przepływu w komorze odsalania i zatężania jest wówczas równa 10 cm/s. Źródłem pola elektrycznego jest zasilacz prądowy o mocy

300 W. Instalacja wyposażona jest w trzy zbiorniki cyrkulacyjne (4 - zbiornik diluatu, 5 - zbiornik roztworu płuczającego elektrody, 6 - zbiornik koncentratu) o objętości 10 dm³.



Rys.2. Schemat laboratoryjnej instalacji GOEMASEP ED.
1-elektrodializator; 2-pompy; 3-zawory regulacyjne; 4-zbiornik diluatu;
5-zbiornik roztworu elektrodowego; 6 - zbiornik koncentratu.

Przygotowanie stanowiska do badań

Przed rozpoczęciem ćwiczenia należy opróżnić poszczególne układy z wody destylowanej. Następnie napełnić zbiorniki odpowiednim medium (roztwór elektrodowy, odsalany roztwór – 0,5% CaCl₂) i włączyć pompy. Zasilacz może być włączony dopiero wówczas, gdy każdy z układów wypełni się cieczą.

Sposób wykonania ćwiczenia

Zasilacz nastawić na wartość natężenia prądu wskazaną przez prowadzącego ćwiczenia. Badanie procesu prowadzić do momentu, w którym przy maksymalnej wartości przyłożonego do elektrod napięcia, w układzie zacznie spadać natężenie prądu (nie dłużej niż 2 godziny).

W czasie procesu należy wykonać następujące operacje i oznaczenia:

- 1) przeprowadzić analizę wody słonawej (pH, przewodność elektrolityczną, zasadowość, stężenie wapnia i chlorków),
- 2) notować zmiany przyłożonego napięcia w czasie (np. co 15 min),
- 3) okresowo (np. co 20 min) pobierać próbki wody z obiegu diluatu oraz koncentratu i wykonać oznaczenia jak w p.1 (po analizie wlać próbki do odpowiednich zbiorników),
- 4) po zakończeniu procesu wyłączyć zasilacz, zlać osobno roztwory z każdego obiegu, określić objętość i wykonać oznaczenia jak w p.1.

UWAGA: w czasie ćwiczenia stężenia soli w pobieranych próbach mogą się znacznie różnić. Należy zwrócić uwagę na dobranie odpowiednich rozcieńczeń prób do analiz.

Po wykonaniu ćwiczenia wypłukać instalację, najpierw wodą wodociągową, a na końcu wodą destylowaną.

OBLICZENIA

1) obliczyć sprawność prądową procesu:

$$\eta_p = \frac{\mathfrak{L}_{rz}}{\mathfrak{L}_{th}} \cdot 100\%$$

\mathfrak{L}_{rz} - rzeczywista ilość przeniesionych jonów (kationów lub anionów) z komory diluatu do komory koncentratu, val

\mathfrak{L}_{th} - teoretyczna ilość przeniesionych jonów, val

$$\mathfrak{L}_{rz} = V_p S_p - V_k S_k$$

V_p - początkowa objętość diluatu, m³

V_k - końcowa objętość diluatu, m³

S_p - sumaryczne stężenie początkowe jonów danego znaku w roztworze, val/m³

S_k - sumaryczne końcowe stężenie jonów, val/m³

Z prawa Faradaya wynika zależność pomiędzy transportowanym ładunkiem elektrycznym (mierzonym w amperach I) a transportowanymi jednocześnie jonami:

$$\text{(dla jednej pary membran)} \quad \mathfrak{L}_{th} = \frac{I \cdot t}{F}$$

$$\text{stąd, dla } n \text{ par membran} \quad \mathfrak{L}_{th} = \frac{n \cdot I \cdot t}{F}$$

n - ilość komór (par membran) diluatu,

I - natężenie prądu, A

t - czas procesu, s

F - stała Faradaya (96500 As/val)

Sprawność prądową należy obliczyć osobno dla kationów i anionów.

- 2) sporządzić wykres zmian napięcia w funkcji czasu ($U=f(t)$) i na jego podstawie obliczyć zużycie energii E_c i wskaźnik zużycia energii W_e

$$E_c = I \cdot (U \cdot t), \quad Wh$$

E_c można wyznaczyć obliczając pole pod wykresem $U=f(t)$ (metoda obliczania pola dowolna, np. można podzielić pole wykresu na n trapezów o powierzchni P_i) i obliczyć

$$E_c = I \cdot \sum P_i, \quad Wh$$

$$W_e = \frac{E_c}{\xi_{rz}} = \frac{I \cdot \sum U \cdot \Delta t}{\xi_{rz}}, \quad Wh/val$$

oraz

$$W_e = \frac{E_c}{V} = \frac{I \cdot \sum U \cdot \Delta t}{V}, \quad Wh/m^3$$

- 3) obliczyć stopień obniżenia stężenia wapnia i chlorków oraz wartości przewodności elektrolitycznej

$$\eta_o = \frac{\xi_{rz}}{V_p \cdot S_p} \cdot 100\%$$

- 4) sporządzić wykresy obrazujące zmiany oznaczanych wskaźników zanieczyszczenia w funkcji czasu (w diluacie i koncentracie)
5) wyniki obliczeń umieścić w tabeli i omówić.

LITERATURA

1. „Procesy membranowe”, R.Rautenbach, WNT, Warszawa 1996.
2. „Oczyszczanie wody”, A.L.Kowal, M.Świdorska-Bróź, Wyd.Naukowe.PWN, Warszawa 1996.
3. „Odnowa wody”, A.L.Kowal, PWR, Wrocław 1996.
4. „Techniki membranowe w ochronie środowiska”, M.Bodzek, J.Bohdziewicz, K.Konieczny, Wyd.Polit.Śl., Gliwice 1997.
5. „Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody”, M.Bodzek, K.Konieczny, Projprzem-EKO, Bydgoszcz 2005.
5. „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody”, B.E.Gomółkowie, PWR 1996.

2. OCZYSZCZANIE WODY W PROCESIE ULTRAFILTRACJI

Wody powierzchniowe i podziemne zawierają naturalne domieszki organiczne. Przeważają w nich na ogół substancje humusowe. Substancje te nadają wodom żółto-brązowe zabarwienie, pogarszając jakość wody jako surowca dla przemysłu, np. włókienniczego (farbowanie, bielenie) lub papierniczego. Substancje humusowe mogą też zmniejszać skuteczność uzdatniania wód kotłowych. W procesach oczyszczania wody kwasy humusowe mogą podczas chlorowania powodować powstawanie trójhalogenometanów lub też łączyć się z wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi. Te cechy substancji humusowych, powodują konieczność ich usuwania z wód przeznaczonych do celów spożywczych.

Substancje humusowe mogą być skutecznie usuwane z wody przy wykorzystaniu ciśnieniowych procesów membranowych (np. ultrafiltracji).

Proces ultrafiltracji (UF) polega na fizycznym odsiewaniu cząsteczek substancji rozpuszczonych lub koloidalnych przez membrany o odpowiedniej wielkości porów. Metoda ta umożliwia usunięcie cząstek o wielkości od 10^{-3} do $10\ \mu\text{m}$ (w przypadku substancji rozpuszczonych usuwane są cząsteczki o masach cząsteczkowych od 1000 do 100 000 Da). Siłą napędową procesu jest różnica ciśnień po obu stronach membrany. Różnica ciśnień nie przekracza zwykle 1 MPa (10 atm).

W procesie ultrafiltracji stosuje się membrany o budowie asymetrycznej zbudowane z cienkiej ultraporowatej skórki (o grubości $0,1 - 1,0\ \mu\text{m}$) wspartej na makroporowatym podłożu (o grubości $50 - 150\ \mu\text{m}$). Graniczna rozdzielczość membran ultrafiltracyjnych (*cut-off*), określająca najmniejszą masę cząsteczkową substancji zatrzymywanych przez membranę z co najmniej 90% skutecznością, wynosi od 1000 do 100000 Da. Dostępne na rynku membrany ultrafiltracyjne wytwarzane są obecnie z materiałów organicznych (pochodnych celulozy, polichlorku winylu, poliakrylonitrylu, polisulfonu i in.) lub nieorganicznych (spieków ceramicznych).

Przy szerokiej gamie i dużych możliwościach modyfikacji membran istnieje możliwość zapewnienia skutecznej separacji zarówno naturalnych substancji humusowych, jak i ich połączeń z innymi, zwłaszcza toksycznymi, zanieczyszczeniami. Masa cząsteczkowa kwasów humusowych waha się od kilkuset do kilku tysięcy Da (a nawet kilku milionów) i w znacznym stopniu zależy od pochodzenia materiału organicznego. Większość cząsteczek ma kształt kulek o średnicy 1-10 nm.

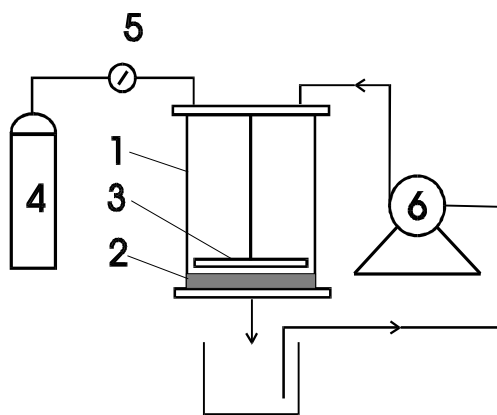
Zastosowanie ciśnieniowych procesów membranowych (RO, NF, UF, MF) w uzdatnianiu wody pozwala na:

- usuwanie szerokiej gamy zanieczyszczeń (od jonów do cząsteczek oraz bakterii i wirusów),
- prowadzenie procesu bez dodatku innych reagentów, których część pozostając w wodzie powoduje jej wtórne zanieczyszczenie,
- wyeliminowanie problemów osadów poprocesowych,
- uzyskiwanie produktu o stałym składzie i niezmienionej temperaturze,
- ciągłe prowadzenie procesu i jego automatyzację.

Celem ćwiczenia jest sprawdzenie przydatności ultrafiltracji do usuwania substancji humusowych z wody oraz analiza wpływu właściwości membrany oraz warunków prowadzenia procesu na właściwości separacyjne i transportowe membran.

Stanowisko badawcze

Określenie właściwości separacyjnych i transportowych membran ultrafiltracyjnych prowadzone jest z wykorzystaniem instalacji, której schemat przedstawiono na rys.3. Podstawowym elementem instalacji jest komora ultrafiltracyjna Amicon 8400 (Rys.4). Średnica testowanych membran wynosi 76 mm, natomiast całkowita pojemność komory - 350 cm³. W celu utrzymania stałego stężenia substancji w roztworze zasilającym stosowana jest recyrkulacja permeatu do komory.



Rys.3. Schemat instalacji do testowania płaskich membran organicznych (1-komora filtracyjna, 2-membrana, 3-mieszadło, 4-butla z gazem, 5-reduktor, 6-pompa recyrkulacyjna)



Rys.4. Komora filtracyjna Amicon 8400

Membrany : płaskie membrany ultrafiltracyjne o *cut-off* 5, 10, 30 i 150 kDa.

Sposób wykonania ćwiczenia

- 1) zamontować membranę w komorze i napełnić komorę wodą redestylowaną;
- 2) doprowadzić do komory gaz i określić, metodą objętościową, strumień permeatu przy ciśnieniu transmembranowym 0,05, 0,1, 0,15 i 0,2 MPa;
- 3) napełnić komorę roztworem zawierającym naturalne substancje organiczne;
- 4) doprowadzić do komory gaz i określić, metodą objętościową, strumień permeatu przy ciśnieniu transmembranowym 0,05, 0,1, 0,15 i 0,2 MPa; dla każdego ciśnienia pobrać próby permeatu;
- 5) w roztworze zasilającym oraz w pobranych próbach permeatu oznaczyć intensywność barwy oraz absorbancję UV przy długości fali 254 nm.

Obliczenia

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów obliczyć:

- * strumień permeatu przepływającego przez membranę (dla wody redestylowanej oraz oczyszczanego roztworu)

$$J_w = \frac{V}{t \cdot F_{cz}}, \quad m^3 / m^2 d$$

gdzie F_{cz} - czynna powierzchnia membrany

V – objętość permeatu zgromadzona w czasie t

- * współczynnik retencji substancji humusowych (dla intensywności barwy oraz absorbancji UV przy długości fali 254 nm):

$$R = \frac{c_a - c}{c_a} \cdot 100, \quad \%$$

gdzie c_a – zawartość substancji organicznych w roztworze zasilającym

c - stężenie substancji organicznych w permeacie.

Omówić wpływ wartości ciśnienia transmembranowego i *cut-off* membran na:

- strumień permeatu wody redestylowanej,
- strumień permeatu podczas oczyszczania wody zawierającej substancje organiczne,
- współczynnik retencji barwy oraz absorbancji UV.

Wyniki zestawić tabelarycznie oraz w postaci wykresów.

LITERATURA

„Odnowa wody”, A.L. Kowal, PWr, 1996.

M. Bodzek, K.Konieczny „Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody”
Projprzem-EKO 2005

3. ZATEŻANIE ŚCIEKÓW FARBIARSKICH METODĄ ULTRAFILTRACJI

Barwnikami nazywamy takie związki barwne, które przy odpowiednim zetknięciu z różnymi substancjami wiążą się z nimi w sposób trwały, nadając im odpowiednie zabarwienie.

Najwięcej barwników występuje w ściekach pochodzących z wytwórni barwników organicznych, zakładów przemysłu włókienniczego, fabryk papieru, zakładów przemysłu skórzanego. Szczególnie duże ilości zabarwionych ścieków powstają w zakładach przemysłu włókienniczego - ścieki z barwienia i drukowania tkanin stanowią tam około 30% ogólnej ilości ścieków.

Odprowadzanie ścieków zawierających barwniki do odbiornika wodnego powoduje jego silne zabarwienie, a więc ogranicza przepuszczalność światła i zdolności samooczyszczania wód. Ponadto, barwniki działają toksycznie na organizmy wodne i wykazują cechy kancerogenne.

Do najczęściej stosowanych metod usuwania barwników należą: adsorpcja, koagulacja i chemiczna degradacja (najczęściej utlenianie). Skuteczność tych metod nie jest wystarczająca i w znacznym stopniu zależy od rodzaju barwnika występującego w ściekach.

Przy obecnej tendencji do tworzenia zamkniętych obiegów wody bezpośrednio przy wydziałach, w których powstają ścieki o specyficznym charakterze podane metody są nieodpowiednie. Do technik, które umożliwiają odzyskanie cennych składników zawartych w ściekach należą ciśnieniowe procesy membranowe (MF, UF, NF, RO). Metody te pozwalają na tworzenie zamkniętych obiegów wody i stwarzają możliwość ponownego wykorzystania zateżonych składników ścieków (np. barwników) oraz odzyskania wody.

Proces ultrafiltracji (UF) polega na fizycznym odsiewaniu cząsteczek substancji rozpuszczonych lub koloidalnych przez membrany o odpowiedniej wielkości porów. Metoda ta umożliwia usunięcie cząstek o wielkości od 10^{-3} do $10\ \mu\text{m}$ (w przypadku substancji rozpuszczonych usuwane są cząsteczki o masach cząsteczkowych od 1000 do 100 000 Da). Siłą napędową procesu jest różnica ciśnień po obu stronach membrany. Różnica ciśnień nie przekracza zwykle 1 MPa (10 atm).

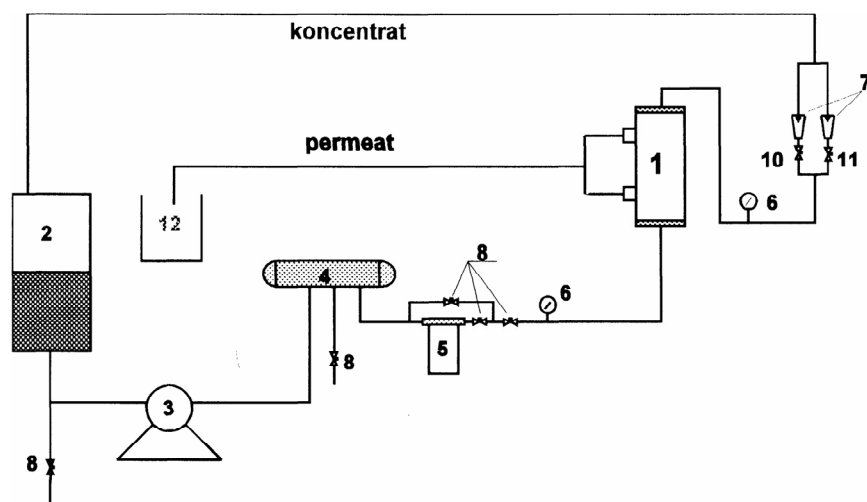
W procesie ultrafiltracji stosuje się membrany o budowie asymetrycznej zbudowane z cienkiej ultraporowatej skórki ($0,1 - 1,0\ \mu\text{m}$) wspartej na makroporowatym podłożu (50-

150 μm). Membrany ultrafiltracyjne wytwarzane są obecnie z materiałów polimerowych (pochodnych celulozy, polichlorku winylu, poliakrylonitrylu, polisulfonu i in.) lub ceramicznych

Celem ćwiczenia jest sprawdzenie przydatności procesu ultrafiltracji do zateżnienia roztworów zawierających barwniki organiczne.

STANOWISKO BADAWCZE - INSTALACJA UF

Schemat instalacji ultrafiltracyjnej przedstawiono na rysunku 5. Zasadnicze części instalacji to moduł membranowy (1), pompa membranowa (3), filtr wstępny (5) o średnicy porów 25 μm , akumulator ciśnieniowy (4), zbiornik zasilający (2) oraz zbiornik permeatu (12). Zainstalowany moduł membranowy może być typu rurkowego, kapilarnego lub spiralnego.



Rys. 5. Schemat instalacji ultrafiltracyjnej

Instalacja zapewnia cyrkulację cieczy pomiędzy zbiornikiem zasilającym a modułem membranowym (1). Pojemność robocza układu wynosi min. 35 dm^3 , max. 80 dm^3 . Wymaganą wielkość ciśnienia (przy danej wydajności pomp) ustawia się za pomocą zaworu regulacyjnego (10), kontrolując wskazania rotametru (7). Zawór (11) jest zamknięty. Manometr kontaktowy (6) zainstalowany przed modułem powoduje natychmiastowe wyłączenie pomp z chwilą przekroczenia ustalonej wielkości ciśnienia w module membranowym.

SPOSÓB WYKONANIA ĆWICZENIA

- 1) napełnić układ wodą destylowaną;
- 2) uruchomić instalację; ustawić odpowiednią wydajność pompy (uzgodnić z prowadzącym);
- 3) ustawić odpowiednie ciśnienie transmembrańowe za pomocą zaworów (wartość ΔP uzgodnić z prowadzącym);
- 4) wyznaczyć, metodą objętościową, strumień objętości wody przez membranę przy ustalonym ciśnieniu. Pomiary powtórzyć dla dwóch innych wartości ΔP wskazanych przez prowadzącego;
- 5) opróżnić instalację, a następnie napełnić roztworem barwnika (roztwór modelowy lub ścieki rzeczywiste). Pobrać próbkę roztworu do analizy i zanotować dokładnie początkową objętość zatężanego roztworu;
- 6) prowadzić proces zatężania roztworu barwnika (lub ścieków) przy stałym ciśnieniu przez okres około 1,5 h; w tym czasie co 15-20 minut wyznaczać strumień permeatu, pobierać próbki koncentratu i permeatu do analizy oraz notować objętości koncentratu i zebranego permeatu.

W pobranych próbach koncentratu i permeatu oznaczyć stężenie barwnika (dla roztworu modelowego) lub wykonać oznaczenie utlenialności (ścieki rzeczywiste). Stężenie barwnika oznaczyć metodą spektrofotometryczną, przy długości fali wskazanej przez prowadzącego.

OBLICZENIA

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów obliczyć:

=> strumień permeatu wody przepływającej przez membranę (moduł) dla każdego z trzech ciśnień:

$$J_w = \frac{V}{t \cdot F_{cz}}, \quad \text{m}^3/\text{m}^2\text{d} \quad (1)$$

gdzie F_{cz} - czynna powierzchnia membran w module (podana przez prowadzącego),

V – objętość wody przepływającej przez moduł w czasie t , m^3

=> aktualny strumień permeatu (roztworu barwnika lub ścieków) przepływającego przez membranę (moduł) podczas procesu zatężania według wzoru (1);

=> aktualny współczynnik retencji wybranego wskaźnika zanieczyszczenia (stężenia barwnika lub utlenialność)

$$R = \frac{c_a - c}{c_a} \cdot 100, \quad \% \quad (2)$$

gdzie:

c_a – aktualna wartość wybranego wskaźnika zanieczyszczeń w koncentracji,

c – wartość wybranego wskaźnika zanieczyszczeń w permeacie.

=> współczynnik zatężenia (WZ_t) określany jako:

$$WZ_t = V_o/V_k \quad (3)$$

gdzie V_o to początkowa objętość zatężanego roztworu, zaś V_k to objętość koncentratu po czasie t ($V_k = V_o - V_p$, V_p – objętość permeatu po czasie t).

Uzyskane wyniki pomiarów przedstawić na wykresach ($WZ_t=f(R, J, c)$). Omówić przydatność ultrafiltracji do odbarwiania i zatężania wodnych roztworów barwników.

LITERATURA

„Odnowa wody”, A.L.Kowal, PWr, Wrocław 1996

„Techniki membranowe w ochronie środowiska”, M.Bodzek, J.Bohdziewicz, K.Konieczny, Wyd.Polit.Śl, Gliwice 1997

„Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody”. M. Bodzek, K.Konieczny, Wyd. Projprzem-EKO, Bydgoszcz 2005

„Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody”, B.E.Gomółkowie, PWr 1996.

4. ZMIĘKCZANIE WODY W PROCESIE DIALIZY DONNANA

Twardość wody określa zużycie pewnych ilości mydła bez wytworzenia piany. Spowodowana jest obecnością w wodzie jonów wapnia, magnezu, a także innych jonów dwu- i więcej wartościowych, np. Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} . Z uwagi na występujące w wodach duże stężenie jonów Ca^{2+} , Mg^{2+} i małe stężenie innych jonów metali, powszechnie przyjmuje się, że twardość wody powodowana jest przez wapń i magnez.

Twardość wywołana przez wodorowęglany, węglany i wodorotlenki wapnia i magnezu nazywa się twardością węglanową, zaś twardość powodowana przez inne związki tych kationów to twardość niewęglanowa. Twardość węglanowa i niewęglanowa stanowią w sumie twardość ogólną wody. Podział wód ze względu na ich twardość przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. SKALA TWARDOŚCI WODY

L.p.	Stopień twardości wody	Jednostka twardości wody			
		[mval/l]	[mg CaCO_3]	[$^\circ\text{N}$]	[mmol/l]
1.	Woda bardzo miękka	< 2	< 100	< 5,6	< 1
2.	Woda miękka	2 - 4	100 - 200	5,6 - 11,2	1 - 2
3.	Woda średnio - twarda	4 - 7	200 - 350	11,2 - 19,6	2 - 3,5
4.	Woda twarda	7 - 11	350 - 550	19,6 - 30,8	3,5 - 5,5
5.	Woda bardzo twarda	> 11	> 550	> 30,8	> 5,5

Woda twarda często jest niepożądana podczas użycia w gospodarstwach domowych i w przemyśle, ponieważ:

- wzrasta zużycie mydła do mycia, gdyż wytrącają się nierozpuszczalne sole wapnia i magnezu,
- przy myciu może powodować podrażnienia skóry,
- przy praniu jony wapnia i magnezu mogą osadzać się na włóknach materiału, pogarszając ich jakość użytkową,
- pogarszają się właściwości odżywcze mięsa gotowanego w zbyt twardej wodzie,

- wzrasta korozja w wymiennikach ciepła wskutek hydrolizy soli magnezu i wzrostu stężenia jonów wodorowych,
- powstaje kamień kotłowy, który utrudnia wymianę ciepła; jest to związane z termicznym rozkładem kwaśnych węglanów, hydrolizą węglanów i spadkiem rozpuszczalności w gorącej wodzie siarczanu wapnia, wodorotlenku magnezu oraz krzemianów wapnia i magnezu.

Wody miękkie stwarzają korzystne warunki rozwoju procesu korozji w przewodach wodociągowych, a jej spożywanie może powodować wzrost zachorowań na choroby układu krążenia. Zgodnie z obowiązującymi przepisami, odnośnie jakości wody przeznaczonej do spożycia wartość dopuszczalna twardości ogólnej wody wynosi 60-500 mg CaCO₃/dm³. W przypadku wód wykorzystywanych na cele przemysłowe, dopuszczalna wartość twardości wody zależy od celów na jakie jest ona wykorzystywana.

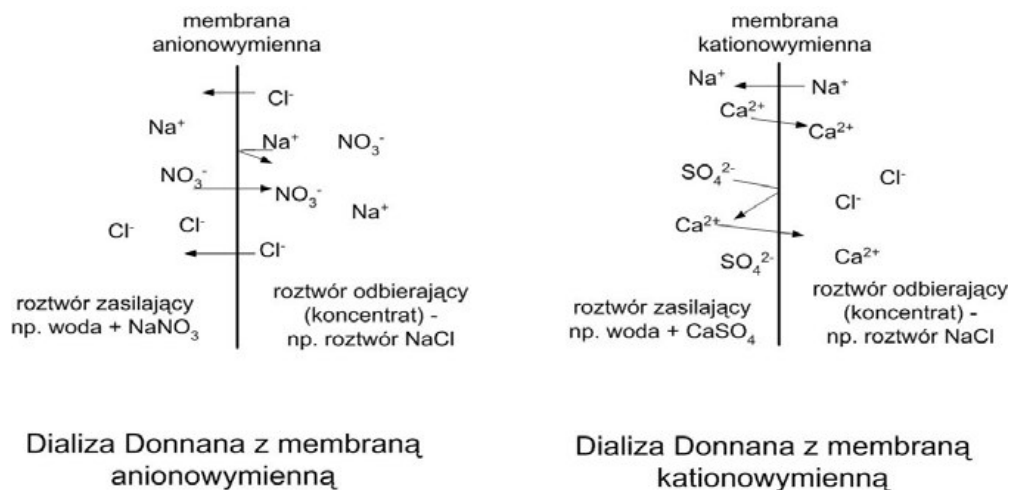
Zmiękczenie wody można przeprowadzić stosując:

- 1) destylację,
- 2) metody termiczne - polegają na ogrzewaniu wody do ok. 100°C, wówczas bowiem następuje rozkład wodorowęglanów wapnia i magnezu, z wydzieleniem trudno rozpuszczalnego węglanu wapnia, węglanu magnezu i wodorotlenku magnezu,
- 3) metody chemiczne - polegają na strąceniu nierozpuszczalnych osadów, w skład których wchodzi nierozpuszczalne związki wapnia i magnezu. Do tego celu stosuje się wapno, sodę, wapno+sodę, wodorotlenek sodu, fosforany,
- 4) metody fizyczno-chemiczne. W tej grupie technik zmiękczenia wody zastosowanie znajduje wymiana jonowa na kationitach oraz procesy membranowe.

Spośród dostępnych procesów membranowych do zmiękczenia wody można zastosować nanofiltrację, odwróconą osmozę, elektrodializę lub dializę Donnana.

Dializa Donnana (DD) jest jonowymienną techniką membranową, która polega na wymianie jonów tego samego znaku pomiędzy dwoma roztworami rozdzielonymi membraną jonowymienną. Siłą napędową procesu jest gradient potencjałów chemicznych roztworów po obu stronach membrany. Membrana rozdziela dwa roztwory, różniące się zarówno składem jak i stężeniem: roztwór zasilający (nazywany także nadawą) i roztwór odbierający (nazywany również koncentratem). Koncentrat zawiera elektrolit o relatywnie wysokim stężeniu – zwykle jest to roztwór prostej soli lub kwasu o stężeniu od 0,1 do 1 mol/dm³. Natomiast roztwór zasilający cechuje się stężeniem znacznie niższym – zwykle od 0,001 do 0,1 mol/dm³.

W wyniku dużej różnicy potencjałów chemicznych, obecne w roztworze odbierającym aniony lub kationy (w zależności od rodzaju zastosowanej membrany) dyfundują do roztworu zasilającego w celu wyrównania stężeń. Dla zachowania elektroneutralności obu roztworów, zachodzi równoważny przepływ jonów tego samego znaku w kierunku przeciwnym – z nadawy do koncentratu. Proces wymiany jonów trwa tak długo, aż ustali się pomiędzy roztworami tzw. równowaga Donnana. Zasadę procesu dializy Donnana przedstawiono na rys. 6.



Rys. 6. Zasada procesu dializy Donnana

Dializę Donnana z membraną anionowymienną stosuje się obecnie do usuwania fluorków z wody. Proces pozwala na przeprowadzenie skutecznej defluoryzacji, w wyniku której stężenie fluorków zostaje obniżone poniżej wartości dopuszczalnej ($1,5 \text{ mg/dm}^3$).

Proces dializy Donnana znajduje także zastosowanie w bioreaktorze z membraną anionowymienną (IEMB). W wyniku tego zintegrowanego procesu zachodzi usuwanie azotanów z wody, a następnie ich redukcja (w biokomorze) do azotu gazowego. Dzięki obecności membrany, oczyszczana woda jest oddzielona fizycznie od biomasy, co pozwala na wyeliminowanie niebezpieczeństwa zanieczyszczenia wody przez mikroorganizmy.

Dializę Donnana można również zastosować do usuwania uciążliwych jonów z wody przed elektrodialitycznym odsalaniem. Proces ten umożliwia zastąpienie jonów, które powodują wytrącanie osadów w komorach koncentratu elektrodializera (np. siarczanów i wodorowęglanów) jonami neutralnymi (np. chlorkami). W wyniku wstępnej wymiany anionów lub kationów, obserwuje się większą szybkość usuwania soli (do 20%) i mniejsze zużycie energii (do 3 razy) w procesie elektrodializy.

Celem ćwiczenia jest ocena przydatności dializy Donnana z membranami kationowymiennymi do zmiękczenia wody. Proces polega zastąpieniu kationów Ca^{2+} i Mg^{2+} (powodujących twardość wody) kationami Na^+ .

PRZEBIEG ĆWICZENIA

Aparatura

Proces prowadzony będzie w laboratoryjnej instalacji do dializy (patrz ćwiczenie nr 1.) wyposażonej w 20 par komór z membranami kationowymiennymi (Neosepta CMX lub Selemion CMV). Powierzchnia czynna membran wynosi 0.140 m^2 . Dializa prowadzona będzie z recyrkulacją roztworów (batch system), do osiągnięcia stężenia równowagowego wymienianych jonów w roztworze zasilającym. Stosunek objętości roztworu zasilającego i odbierającego wynosi 1:1. Zmiękczeniu poddawany jest roztwór zawierający CaCl_2 (5 mmol/dm^3) i MgCl_2 (5 mmol/dm^3). Rolę odbiornika pełni roztwór NaCl o stężeniu 300 mmol/dm^3 .

Przygotowanie stanowiska do badań

Przed rozpoczęciem ćwiczenia należy opróżnić poszczególne układy z wody destylowanej. Następnie napełnić zbiorniki odpowiednim medium: obieg dializatu – roztwór zmiękczany; obieg koncentratu – roztwór NaCl . Włączyć pompy.

Sposób wykonania ćwiczenia

- 1) Wykonać analizę roztworu poddawanego zmiękczeniu (pH, przewodność elektrolityczna, zasadowość, twardość ogólna, stężenie wapnia, magnezu i chlorków),
- 2) Okresowo (np. co 20 min) pobierać próbki wody z obiegu dializatu oraz koncentratu i wykonać oznaczenia jak w p.1 (po analizie wlać próbki do odpowiednich zbiorników),
- 3) Po zakończeniu procesu, zlać osobno roztwory z każdego obiegu i wykonać oznaczenia jak w p.1.

UWAGA: w czasie ćwiczenia stężenia soli w pobieranych próbach mogą się znacznie różnić. Należy zwrócić uwagę na dobranie odpowiednich rozcieńczeń prób do analiz.

Opracowanie wyników badań.

Sporządzić wykresy obrazujące zmiany oznaczanych wskaźników zanieczyszczenia w funkcji czasu (w dializacji i koncentracji). Ocenić skuteczność dializy Donnana w zmiękczeniu wody (na podstawie wartości twardości ogólnej zakwalifikować odpowiednio wodę według tabeli 1).

LITERATURA

- A.L. Kowal, M. Świdorska-Bróż, *Oczyszczanie wody*, PWN, Warszawa, 2007.
- J. Wiśniewski, Ion exchange by means of Donnan dialysis as a pretreatment process before electro dialysis. *EPE*, 2 (2006) 47-66.
- S. Kliber, J. Wiśniewski, Membranowy proces wymiany anionów jako metoda zmiany składu jonowego wody. *Rocznik Ochrona Środowiska*
- A. Różańska, Wykorzystanie technik dialitycznych do odsalania wody o podwyższonej zawartości związków wapnia i magnezu., Praca doktorska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska PWr., Wrocław 2006