

## OCZYSZCZANIE WODY METODĄ ODWRÓCONEJ OSMOZY

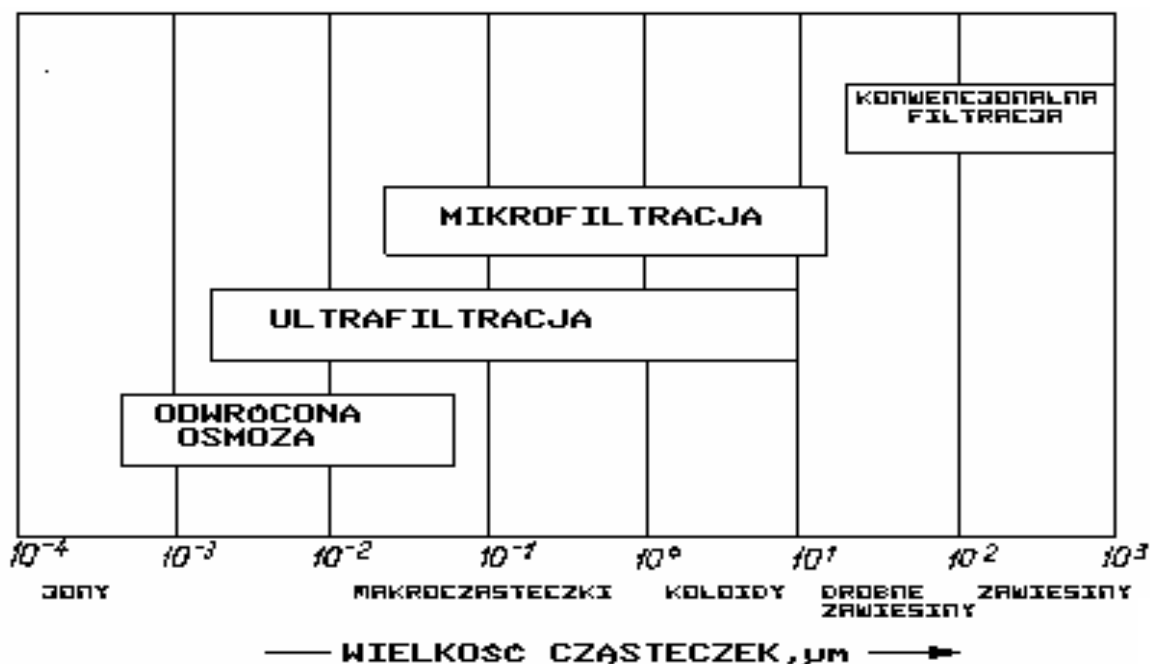
### 1. Wprowadzenie do technik membranowych

Procesy membranowe są technikami pozwalającymi na separację zanieczyszczeń o wymiarach cząstek i cząsteczek na poziomie molekularnym lub jonowym. Są to procesy nowe, a ich szybki rozwój obserwuje się w ostatnich latach. Postępy w pracach badawczych, w rozwoju technik membranowych czynią ich zastosowanie w ochronie środowiska realnymi technicznie i korzystnymi ekonomicznie. Procesy separacji membranowej i reaktory membranowe są dzisiaj technikami o szerokiej gamie zastosowań. Integracja operacji membranowych z technologiami tradycyjnymi lub projektowanie nowych cykli produkcyjnych opartych na technikach membranowych, staje się atrakcyjnym polem badań inżynierskich. Obecnie coraz częściej membrany polimerowe i nieorganiczne, o dużej selektywności i wydajności oraz wysokim stopniu odporności termicznej, chemicznej i mechanicznej, są stosowane do odsalania wody morskiej, oczyszczania ścieków, odzyskiwania cennych składników ze ścieków, a także do rozdzielania mieszanin związków organicznych.

Najogólniej, każda membrana jest filtrem i, tak jak w normalnej filtracji, co najmniej jeden ze składników rozdzielanej mieszaniny może przechodzić bez przeszkód przez membranę, podczas gdy inne są przez nią zatrzymywane.

Dla wszystkich procesów membranowych typowe są dwie właściwości:

- **Rozdzielanie przebiega w sposób czysto fizyczny**, tzn. rozdzielane składniki nie ulegają przemianom termicznym, chemicznym ani biologicznym. Dlatego możliwe jest odzyskiwanie i ponowne zastosowanie składników mieszaniny.
- Istnieje możliwość dostosowania rozdzielania membranowego do każdej skali produkcyjnej ze względu na **budowę modułową procesu**.

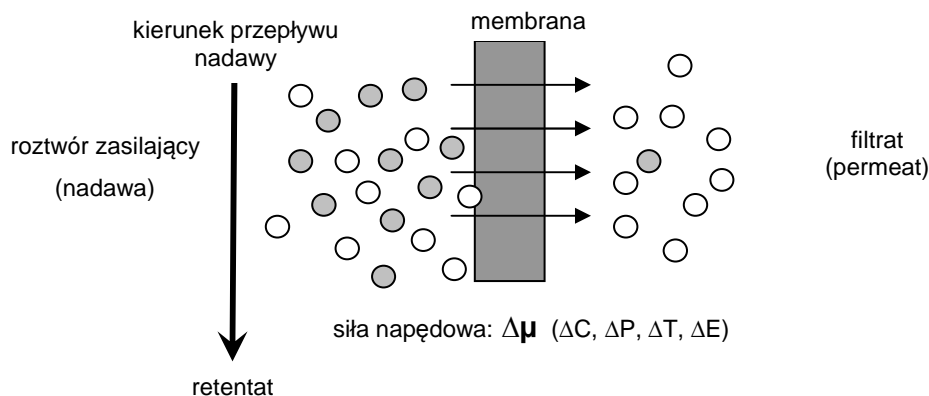


Rys. 1. Porównanie metod ciśnieniowych procesów membranowych pod względem zatrzymywanych cząstek.

## 2. Pojęcie membrany

Wspólną cechą wszystkich technik membranowych jest to, że proces separacji przebiega dzięki obecności membrany (Rys. 2.). Pod pojęciem **membran**, według Europejskiego Towarzystwa Membranowego, rozumiemy fazę rozdzielającą dwie inne fazy, która działa jako pasywna lub aktywna bariera dla transportu masy między nimi.

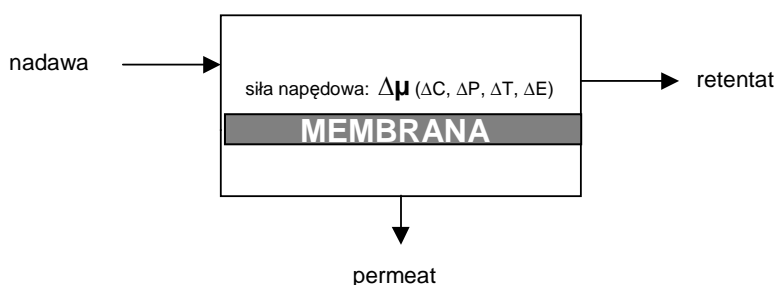
Według innej, bardziej ogólnej definicji **membrana** jest granicą pozwalającą na kontrolowany transport jednego lub wielu składników z mieszanin ciał stałych, ciekłych lub gazowych.



Rys. 2. Schemat rozdzielania składników za pomocą membrany.

Transport przez membranę zachodzi dzięki zastosowaniu odpowiedniej siły napędowej (Tab. 1). Siłą napędową transportu masy przez membranę jest różnica potencjałów chemicznych  $\Delta\mu$  po obu stronach membrany. Ta różnica ( $\Delta\mu$ ) może być wywołana: różnicą ciśnień ( $\Delta P$ ), stężeń ( $\Delta C$ ), temperatury ( $\Delta T$ ), potencjału elektrycznego ( $\Delta E$ ) po obu stronach membrany. W technikach membranowych transport cząsteczek zostaje więc wywołany różnicą potencjałów chemicznych po obu stronach membrany, a separacja zachodzi dzięki różnicy w szybkości transportu różnych substancji (składników roztworów lub mieszanin).

Moduł



Rys. 3. Schemat rozdziału strumieni w technice separacji membranowej.

Tab. 1. Klasyfikacja procesów membranowych według rodzaju siły napędowej wywołującej transport substancji przez membranę

Różnica ciśnień	Różnica stężeń (aktywności)	Różnica temperatury	Różnica potencjału elektrycznego
Mikrofiltracja Ultrafiltracja Nanofiltracja Odwrócona osmoza Piezodializa	Perwaporacja Separacja gazów Dializa Membrany ciekłe Membrany katalityczne	Termoosmoza  Destylacja membranowa	Elektrodializa Membrany bipolarne Elektroosmoza

### 3. Podstawowe parametry procesów membranowych

Techniki membranowe, mimo krótkiej historii ich stosowania, zajmują wysoką pozycję wśród obecnie znanych metod separacji. Efektywność modułów membranowych określa się zazwyczaj za pomocą jednego z dwóch parametrów: **współczynnika retencji** lub **selektywności**.

Wspólną cechą wszystkich membran półprzepuszczalnych stosowanych w procesach permeacyjnych jest zróżnicowanie szybkości transportu masy, która zależy od rodzaju i wartości sił napędowych działających na poszczególne składniki rozdzielanej fazy oraz od właściwości fizycznych i chemicznych membrany.

**Przepływ objętościowy** roztworu  $j_p$  [ $\text{dm}^3/\text{min}\cdot\text{m}^2$ ] inaczej **szybkość filtracji** (ang. *flux rate*) jest miarą intensywności procesu membranowego. Określa się go objętością przepuszczonego przez membranę roztworu pod wpływem siły napędowej przez jednostkę powierzchni roboczej membrany i jednostkę czasu.

$$j_p = V_p / t \cdot S \quad (1)$$

gdzie:

$V_p$  - objętość roztworu,  $\text{m}^3$ ,

$t$  - czas, s lub d,

$S$  - powierzchnia membrany,  $\text{m}^2$ .

Szybkość filtracji [ $j_p$ ] i ilość przechodzącej substancji rozpuszczonej można powiązać równaniem, w którym stała jest powierzchnia membrany i czas pracy:

$$d_s = j_p \cdot C_{sP} \quad (2)$$

gdzie:

$d_s$  - przepływ substancji rozpuszczonej,  $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ,

$C_{sP}$  - stężenie substancji rozpuszczonej w permeacie,  $\text{mol}/\text{m}^3$

Efekt separacji składników przepływających przez membranę wynika ze zróżnicowania szybkości ich transportu oraz różnej rozpuszczalności w materiale membrany. **Selektywność separacji**  $\alpha_{AB}$  dwóch składników A i B transportowanych przez membranę wyraża współczynnik separacji definiowany przez stosunek stosunku stężeń (A) i (B) w permeacie i retencie:

$$\alpha_{AB} = (C_{PA}/C_{PB}) / (C_{RA}/C_{RB}) \quad (3)$$

gdzie:

$C_{PA}$ ,  $C_{PB}$  - stężenia składnika A i B w permeacie,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ,

$C_{RA}$ ,  $C_{RB}$  - stężenia składnika A i B w retencie,  $\text{mol}/\text{m}^3$ .

Efekt separacji może być określony również **współczynnikiem retencji R**, czyli **stopniem zatrzymania** (ang. *salt-rejection*):

$$R = (C_Z - C_P) / C_Z = 1 - C_P / C_Z \quad (4)$$

gdzie:

$C_Z$  - stężenie substancji rozpuszczonej w roztworze rozdzielanym,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ,

$C_P$  - stężenie substancji rozpuszczonej w filtracie,  $\text{mol}/\text{m}^3$ .

Do oceny efektywności procesu permeacyjnego stosowany jest tzw. **stopień konwersji (odzysku) Y**, definiowany następująco:

$$Y = (Q_P / Q_Z) \cdot 100 \quad (5)$$

gdzie:

$Q_P$  - natężenie przepływu permeatu,  $m^3/s$ ,

$Q_Z$  - natężenie przepływu roztworu zasilającego,  $m^3/s$ ,

#### 4. Podział ciśnieniowych technik membranowych

Różnorodność produkowanych membran, technik membranowych i zadań separacyjnych dostarcza różnych kryteriów ich klasyfikacji.

Najpowszechniejszy i najlepszy podział technik membranowych opiera się na strukturze membran, na rodzaju tzw. siły napędowej, która jest niezbędna, aby zaszedł rozdział mieszaniny.

Procesy membranowe, których siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany, stosuje się przede wszystkim do zateżnienia i/lub oczyszczania rozcieńczonych roztworów wodnych. Mechanizm separacji oparty jest na stosunku wielkości cząsteczki rozpuszczonej lub koloidalnej, zawiesiny, obecnych w roztworze, do wielkości porów membrany tzw. dystrybucja wielkości porów. Do procesów tych zalicza się mikrofiltrację, ultrafiltrację, odwróconą osmozę (hiperfiltrację). Ostatnio wyróżnia się także proces nanofiltracji, posiadającej właściwości pośrednie ultrafiltracji i odwróconej osmozy, określanej wcześniej jako proces niskociśnieniowej odwróconej osmozy.

##### 4.1. Mikrofiltracja - MF

Terminem mikrofiltracja określa się proces, w którym cząstki o średnicach 10–50  $\mu m$  są oddzielane od rozpuszczalnika i małowielkościowych składników roztworu. Mechanizm rozdziału oparty jest na mechanizmie sitowym i zachodzi wyłącznie wg średnic cząsteczek. W procesie mikrofiltracji stosuje się na ogół syntetyczne membrany mikroporowate o średnicy porów od 10  $\mu m$  do 50  $\mu m$ . Proces ten pozwala na oddzielenie wodnych roztworów cukrów, soli, a także niektórych białek jako filtratu, pozostawiając w koncentracie najdrobniejsze cząstki stałe i koloidy. Siłą napędową procesu jest różnica ciśnień wynosząca od 0,01 do 0,1 MPa. Ogólnie przyjmuje się, że **mikrofiltrację stosuje się w przemyśle oraz w laboratorium do usuwania, zateżnienia i oczyszczania cząsteczek (cząstek) o średnicy większej od 0,1  $\mu m$ .**

Membrany mikrofiltracyjne można preparować z polimerów organicznych i materiałów nieorganicznych (ceramika, metale, szkło), stosując następujące techniki wytwarzania:

- modelowania i spiekania,
- rozciągania filmów polimerowych,
- bombardowania w reaktorze atomowym filmów polimerowych,
- inwersji fazowej.

Membrany polimerowe wytwarza się zarówno z polimerów hydrofobowych, jak i hydrofilowych. Membrany ceramiczne preparuje się głównie z tlenku glinu oraz dwutlenku cyrkonu. Do wytwarzania membran nieorganicznych stosuje się szkło, metale (pallad, wolfram) oraz materiały spiekane z węglem.

##### 4.2. Ultrafiltracja - UF

Ultrafiltracja jest stosunkowo niskociśnieniowym procesem wykorzystującym porowate membrany symetryczne lub asymetryczne o średnicach porów od 1  $\mu m$  do 10  $\mu m$ , pozwalające na przepływ przez membranę np.: cukrów, soli, wody, oddzielając białka i większe cząstki. W procesie ultrafiltracji nie występuje przeciwnie osmotyczne, a rozdział oparty jest, podobnie jak w mikrofiltracji, na fizycznym odsiewaniu cząstek substancji rozpuszczonych lub koloidalnych przez membranę o odpowiedniej porowatości.

Procesy dyfuzyjne odgrywają niewielką rolę w mechanizmie rozdziału. Stosowane ciśnienia nie przekraczają na ogół 1 MPa. W odróżnieniu od mikrofiltracji, w procesie ultrafiltracji stosuje się membrany asymetryczne. Membrany ultrafiltracyjne stanowią też podstawę, szkielet tzw. **suport**, na który naniesione są membrany kompozytowe stosowane w innych technikach membranowych, takich jak odwrócona osmoza, perwaporacja i separacja gazów. Ultrafiltrację stosuje się przede wszystkim do usuwania, zatężania, oczyszczania substancji wielkocząsteczkowych i koloidalnych.

#### 4.3. Nanofiltracja - NF

W nanofiltracji stosuje się membrany pozwalające na przepływ niektórych jonów, szczególnie jednowartościowych np. sodu czy potasu. Nanofiltracja jest procesem stosunkowo nowym, który stał się możliwy do zrealizowania po opracowaniu metod produkcji odpowiednich membran. Ciśnienia stosowane przy nanofiltracji wahają się w granicach od 1 do 3 MPa. Nanofiltrację stosuje się zazwyczaj, gdy należy usunąć z roztworu np.: białka, cukry i inne duże cząstki, pozostawiając w filtracie sole.

Dotychczas nanofiltracja została z powodzeniem zastosowana na skalę techniczną w procesach uzdatniania wód podziemnych i powierzchniowych, w procesie zmiękczenia wód.

#### 4.4. Odwrócona osmoza (ang. *Reverse Osmosis*)- RO

**Odwróconą osmozę** stosuje się do separacji związków małowcząsteczkowych (sole nieorganiczne, małowcząsteczkowe związki organiczne) od rozpuszczalnika. Konieczne jest stosowanie wyższych ciśnień transmembranowych niż w przypadku ultra i mikrofiltracji, ponieważ związki małowcząsteczkowe charakteryzują się wyższymi ciśnieniami osmotycznymi. Ciśnienia te zależą od stężenia znacznie, niż w przypadku roztworów związków wielkocząsteczkowych.

U podstaw procesu odwróconej osmozy leży zjawisko **osmozy naturalnej**. W układzie, gdzie membrana rozdziela roztwór od rozpuszczalnika lub dwa roztwory o różnym stężeniu, następuje samorzutne przenikanie rozpuszczalnika przez membranę w kierunku roztworu o większym stężeniu. Ciśnienie zewnętrzne równoważące przepływ osmotyczny zwane jest **ciśnieniem osmotycznym**, i jest charakterystyczny dla danego roztworu.

Jeżeli po stronie roztworu wytworzy się ciśnienie hydrostatyczne przewyższające ciśnienie osmotyczne, rozpuszczalnik będzie przenikał z roztworu bardziej stężonego do rozcieńczonego, a więc w kierunku odwrotnym niż w procesie osmozy naturalnej. Dla procesu tego zaproponowano nazwę **odwrócona osmoza**. Równolegle stosowana jest czasem nazwa **hiperfiltracja**.

Odwrócona osmoza pozwala oddzielić rozpuszczalnik (wodę) od substancji rozpuszczonych nawet o stosunkowo niskiej masie cząsteczkowej, np. sole i cukry. Mechanizm rozdziału ma charakter dyfuzyjny. Ciśnienia robocze stosowane w procesie odwróconej osmozy ze względu na wysoką wartość ciśnień osmotycznych rozdzielanych roztworów są wysokie i wynoszą od 1 do 10 MPa.

Odwrócona osmoza została po raz pierwszy zastosowana w 1953 roku do odsalania wody morskiej. Wprowadzenie jej do przemysłu nastąpiło dopiero w latach sześćdziesiątych po opracowaniu przez Loeb'a i Sourirajana technologii wytwarzania na skalę przemysłową wysokowydajnych, a jednocześnie selektywnych membran asymetrycznych. Jest to proces rozdziału składników o małej masie cząsteczkowej ( $M < 300$ ). Średnice rozdzielanych cząstek i cząsteczek mogą wynosić od kilku do kilkunastu angstromów (Å). Cząstki i cząsteczki zatrzymywane przez membranę prowadzą do wzrostu stężenia po tej stronie membrany, co z kolei wywołuje wzrost ciśnienia osmotycznego, które niweluje siłę napędową procesu.

Przepływ filtratu (permeatu) jest możliwy wówczas, gdy ciśnienie zewnętrzne ( $\Delta p$ ) przekroczy ciśnienie osmotyczne ( $\pi$ ).

$$\pi = C \cdot R_G \cdot T$$

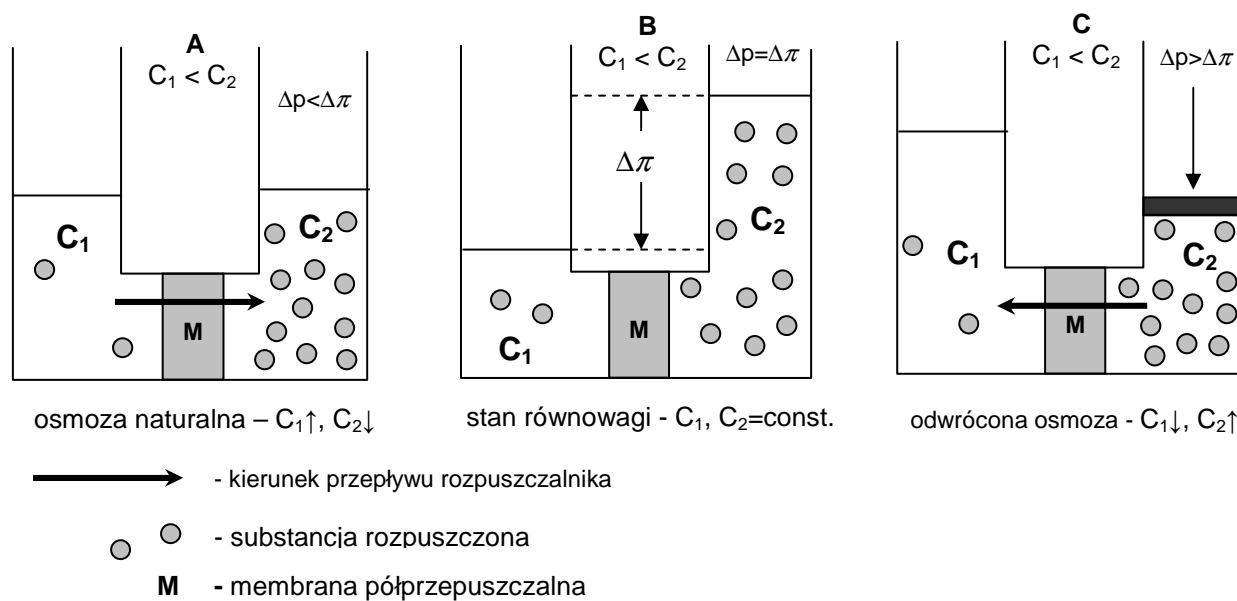
gdzie:

- $\pi$  - ciśnienie osmotyczne, Pa,
- $R_G$  - stała gazowa, Pa · dm<sup>3</sup>/mol · K,
- T - temperatura absolutna, K,
- C - stężenie substancji rozpuszczonej w roztworze, mol/dm<sup>3</sup>.

W zależności od stężenia roztworu po obu stronach membrany zakres stosowanych ciśnień waha się w granicach 0,3 - 10 MPa.

W przeciwieństwie do tradycyjnego filtru, odwrócona osmoza może rozdzielać składniki roztworów do zakresu rozmiaru molekularnego, co sprawia, że jest ona konkurencyjna w stosunku do innych metod oczyszczania wody. Istnieje możliwość łączenia jednostek membranowych z klasycznymi procesami inżynierii chemicznej, np.: wymianą jonową, destylacją, krystalizacją.

Istotę odwróconej osmozy przedstawiono na rysunku 1:



Rys. 1. Układy osmotyczne: osmoza i odwrócona osmoza

**A – osmoza naturalna**

Gdy idealnie półprzepuszczalna membrana dzieli dwa roztwory o różnych stężeniach ( $C_1$ ,  $C_2$ ), powstaje różnica potencjałów chemicznych  $\Delta\mu$  po obu stronach membrany. Następuje samorzutny przepływ rozpuszczalnika z roztworu o niższym stężeniu do roztworu o wyższym stężeniu ( $C_1\uparrow$ ,  $C_2\downarrow$ ), ( $\Delta p < \Delta\pi$ )

**B – stan równowagi**

W stanie równowagi pomiędzy tymi roztworami ustala się różnica ciśnień, równa różnicy ciśnień osmotycznych obu roztworów ( $C_1$ ,  $C_2 = \text{const.}$ ), ( $\Delta p = \Delta\pi$ ).

**C – odwrócona osmoza**

Jeśli na roztwór o większym stężeniu wywrzemy ciśnienie  $\Delta p$  większe niż  $\Delta\pi$  to woda będzie przepływać do roztworu o mniejszym stężeniu, czyli w kierunku przeciwnym do kierunku strumienia osmotycznego. Zachodzi wówczas proces odwróconej osmozy, prowadzący do zatężania się tego roztworu i rozcieńczenia roztworu po przeciwnej stronie membrany ( $C_1\downarrow$ ,  $C_2\uparrow$ ), ( $\Delta p > \Delta\pi$ ).

Siłą napędową tego procesu jest różnica ciśnień równa:  $\Delta p - \Delta\pi$ .

**Podział odwróconej osmozy**

Odwrócona osmoza jest procesem wysokociśnieniowym, a wielkość ciśnienia zewnętrznego, w zależności od rodzaju membrany i warunków prowadzenia procesu, zmieniać się może w granicach od 1,5 do ok. 10 MPa. Procesy RO można podzielić zasadniczo na trzy grupy:

- osmoza wysokociśnieniowa (6 – 10 MPa) stosowana do odsalania wody morskiej,
- osmoza niskociśnieniowa (1,5 – 4,5 MPa) służąca do odsalania mniej zasolonych wód odpadowych,
- nanofiltracja (0,3 – 3,0 MPa).

Pierwsze dwie techniki pozwalają separować sole lub małowcząsteczkowe związki organiczne z roztworów ze skutecznością rzędu 95 do 99%.

**Mechanizm transportu masy przez membranę w procesie RO**

Mechanizm separacji w odwróconej osmozie opisuje model rozpuszczania – dyfuzji. Model ten zakłada, że o przepływie określonych składników przez zwarte membrany polimerowe decyduje ich rozpuszczanie w polimerze i dyfuzja. Model pomija oddziaływania pomiędzy polimerem membrany a dyfundującym składnikiem. Składniki dyfundują przez membranę pod wpływem „bodźca termodynamicznego”, to znaczy ujemnego gradientu potencjału chemicznego tego składnika.

Odwrócona osmoza zdecydowanie jednak różni się od innych technik tego typu, takich jak ultra- i mikrofiltracja. W procesach MF i UF podstawą separacji jest efekt sitowy, a tymczasem w RO efekt ten praktycznie nie występuje.

**Membrany w procesie RO**

W procesie odwróconej osmozy stosuje się membrany asymetryczne zbudowane z jednego polimeru oraz membrany kompozytowe. Grubość warstwy aktywnej wynosi zazwyczaj  $\leq 1\mu\text{m}$ , przy czym o przepuszczalności decyduje warstwa aktywna. Do produkcji membran RO stosuje się zazwyczaj estry celulozy, przede wszystkim di- i trioctan celulozy, ponieważ posiadają one właściwości hydrofilowe. Octan celulozy cechuje się małą odpornością termiczną, mikrobiologiczną i ulega hydrolizie przy niskim i wysokim pH roztworu. Innym materiałem do wytwarzania membran są poliamidy aromatyczne, które są mało odporne na wolny chlor.

Nową generacją membran RO są membrany kompozytowe, w których warstwa aktywna i suport są zbudowane z różnych polimerów. Suport jest zazwyczaj zwykłą membraną ultrafiltracyjną (polisulfonowa) a warstwa aktywna zbudowana jest z polimerów takich jak: poliimid, polibenzimidazol, polibenzimidazolan, poliamidohydrazyna.

Polimer, z którego zbudowana jest membrana oraz warstwa naskórkowa membrany do RO, w celu zapewnienia dużej selektywności:

- powinien występować w stanie szklistym,
- powinien być wytrzymały mechanicznie,
- masa molowa polimeru powinna być wystarczająco wysoka, a rozrzut mas molowych jak najmniejszy,
- powinien odznaczać się wysoką odpornością hydrolityczną (tzn. odporność na hydrolizę), tak aby trwałość membrany wynosiła 3 – 5 lat,
- nie powinien ulegać biodegradacji,
- powinien być odporny na działanie chloru i innych utleniaczy.

### **Zastosowanie odwróconej osmozy**

Praktyczne wykorzystanie procesów odwróconej osmozy sprowadza się do realizacji dwóch zasadniczych zadań:

- odzyskania rozpuszczalnika (wody) w stanie czystym praktycznie nie zawierającym substancji rozpuszczonych, rozproszonych, koloidalnych, pozostających w zateżonym roztworze (koncentracje),
- selektywnego rozdzielania substancji rozpuszczonych i rozproszonych między filtrat i koncentrat .

Z zakresu potencjalnych możliwości zastosowań odwróconej osmozy, będących szczegółowym rozwinięciem wyżej wymienionych kierunków, najbardziej istotne wydają się następujące dziedziny:

- odsalanie wody morskiej i wód słonawych,
- zateżanie wód kopalnianych,
- zateżanie wody płuczającej w fotografice celem odzyskania srebra,
- odzyskiwanie sody z wód drenażowych kopalni węgla kamiennego,
- oczyszczanie ścieków z farbiarni tekstyliów,
- zateżanie popłuczyn masy celulozowej,
- zateżanie wód ze składowisk śmieci,
- zmiękczenie wody,
- zateżanie ługu posiarczynowego,
- zateżanie ścieków zawierających rozpuszczalniki.

### **5. Opory transportu procesów modułach membranowych, czyli techniczne aspekty procesów membranowych**

W trakcie realizacji procesów membranowych obserwuje się spadek objętości strumienia permeatu w czasie. Wielkość tego spadku jest różna dla różnych procesów membranowych. Jako przyczyny tego zjawiska wymienia się:

- polaryzację stężeniową,
- adsorpcję na powierzchni membrany,
- tworzenie warstwy żelowej na powierzchni membrany,
- zatykanie porów membrany stałymi mikrozanieczyszczeniami,
- deformację porów pod wpływem ciśnienia.

W układzie modelowym mamy do czynienia z oporem samej membrany. Membrana charakteryzuje się różną szybkością transportu poszczególnych składników roztworu, a w



pewnych przypadkach nawet całkowicie je zatrzymuje. Tak się dzieje w procesie zateżenia, w wyniku czego, w pobliżu powierzchni membrany tworzy się warstwa substancji rozpuszczonej o wyższym stężeniu, zwana **warstwą polaryzacyjną**.

### 5.1. Polaryzacja stężeniowa

Zjawisko **polaryzacji stężeniowej** powoduje tworzenie się, w bezpośrednim sąsiedztwie membrany, warstwy granicznej roztworu o stężeniu przewyższającym średnie stężenie roztworu poddawanego filtracji. Wywołuje to niekorzystne obniżenie szybkości procesu oraz zmianę własności separacyjnych membrany.

Zjawisko polaryzacji stężeniowej opisuje się matematycznie przy zastosowaniu tzw. modelu „filmu powierzchniowego”, który zakłada, że warstwa polaryzacyjna przy powierzchni membrany istnieje w warunkach przepływu laminarnego i burzliwego. W trakcie przebiegu filtracji membranowej substancja ulegająca oddzieleniu jest przenoszona do powierzchni membrany na zasadzie unoszenia konwekcyjnego, gromadzi się na niej, a następnie dyfunduje z powrotem do roztworu pod wpływem gradientu stężenia. Początkowo szybkość transportu konwekcyjnego przewyższa szybkość dyfuzji w kierunku przeciwnym, co wywołuje wzrost stężenia w warstwie powierzchniowej. Ostatecznie ustala się równowaga między szybkością transportu w kierunku membrany a szybkością dyfuzji wstecznej powiększona o strumień permeatu. W tych warunkach stężenie substancji rozpuszczonej w warstwie polaryzacyjnej osiąga wartość stałą, zawsze jednak wyższą niż stężenie w głębi roztworu.

Efekt polaryzacji stężeniowej jest najbardziej znaczący w procesach mikrofiltracji i ultrafiltracji, ponieważ membrany stosowane w tych procesach charakteryzuje wysoki strumień permeatu, a współczynniki wnikania masy są niskie dzięki niskim wartościom współczynników dyfuzji związków wielkocząsteczkowych, koloidów i emulsji. W procesie odwróconej osmozy ma ona mniejsze znaczenie.

### 5.2. Adsorpcja

Adsorpcja związków wielkocząsteczkowych zachodzi na powierzchni membrany. Jest ona wywołana powinowactwem materiału membrany i substancji występujących w roztworze. Może ono mieć charakter powinowactwa hydrofilowo-hydrofobowego, powinowactwa związanego z polarnością cząsteczek, ładunkiem elektrycznym powierzchni membrany i substancji wielkocząsteczkowych oraz koloidalnych, siłą jonową i pH roztworów. Szczególnie podatne na adsorpcję na polimerach hydrofobowych (polietylen, polipropylen) są cząsteczki białek. Membrany wykonane z polimerów hydrofilowych (np.: estry celulozy) są mniej podatne na adsorpcję i dlatego istnieje potrzeba do wytwarzania membran do mikrofiltracji i ultrafiltracji z tych właśnie polimerów.

### 5.3. Warstwa żelowa

Często rozpuszczalność składników roztworu filtrowanego w warstwie polaryzacyjnej zostaje przekroczona, a ciecz przestaje spełniać warunki prostej „cieczy newtonowskiej” i wówczas tworzą się stałe żele. Stężenie żelu ma wartość stałą, niezależną od stężenia roztworu, warunków prowadzenia procesu, rodzaju membrany. Warstwa ta, występująca pomiędzy membraną a roztworem, tworzy wtórną membranę wywołującą opór wobec transportu składników.

### 5.4. Zablokowanie membran wskutek zanieczyszczenia - fouling

Istotnym parametrem, z punktu widzenia zastosowania technik membranowych w praktyce, jest zmiana wielkości strumienia permeatu w czasie -  $j_p(t)$ . Parametr ten wywiera decydujący wpływ na ekonomię procesu, tj. na koszty eksploatacyjne i inwestycyjne. Spadek strumienia permeatu może być wywołany głównie przez:

- fouling,
- hydrolizę polimerowego materiału membrany,
- ciśnieniową kompresję porów w przypadku membran porowatych.

**Fouling** jest to odkładanie się substancji (cząstki zawieszone, koloidy, rozpuszczalne związki wielkocząsteczkowe, sole) na powierzchni membrany i/lub w porach, ograniczające jej przepuszczalność. Jest on wywołany przez różne rodzaje substancji:

- organiczne,
- nieorganiczne,
- cząsteczki zawieszone.

Występuje on w przypadku membran porowatych, a więc w mikrofiltracji i w ultrafiltracji, ale także w procesie odwróconej osmozy.

Fouling może mieć charakter odwracalny, jeżeli utworzony na powierzchni membrany osad można całkowicie usunąć i w ten sposób odtworzyć początkową jej wydajność. Nieodwracalne powlekanie występuje natomiast wewnątrz porów membrany i dlatego mechaniczne, a nawet chemiczne czyszczenie nie zawsze daje dobre wyniki. W przypadku wszystkich ciśnieniowych technik membranowych najwięcej problemów stwarzają, cząsteczki o wymiarach związków koloidalnych, nierozpuszczalne sole wapnia i magnezu np.:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ .

## 6. Wady i zalety technik membranowych, czyli jak to jest naprawdę

Istnieje kilka **kluczowych problemów** związanych z zastosowaniem membran w inżynierii środowiska:

- wydajność musi być ekonomicznie uzasadniona, a kontrola zanieczyszczeń membran (fouling) powinna być rozwiązana, ponieważ zjawisko to odgrywa znaczącą rolę w przypadku oczyszczania niejednorodnych strumieni ścieków,
- jakość produktu powinna stwarzać możliwość ponownego wykorzystania lub odprowadzania uzyskiwanych strumieni ścieków bez szkody dla środowiska przyrodniczego.

W celu sprostania wymaganiom stawianym w powyższych punktach konieczne są odpowiednie metody wstępnego przygotowania strumienia ścieków i wody przed wprowadzeniem do systemów membranowych, a niestety jest to związane z podnoszeniem kosztów. Należy znaleźć sposoby redukcji kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych, ponieważ to one decydują o atrakcyjności metody.

Zastosowanie technik membranowych w ochronie środowiska jest związane z **szeregiem korzyści**, do których zalicza się przede wszystkim:

- niskie zużycie energii, wynikające z uniknięcia przejść międzyfazowych,
- brak konieczności dodawania chemikaliów tzn. brak odpadowych strumieni,
- łatwe powiększanie skali technologicznej (system modułowy),
- prowadzenie separacji w sposób ciągły,
- możliwość łatwego łączenia procesów membranowych z innymi procesami jednostkowymi (procesy hybrydowe),
- możliwość poprawiania własności separacyjnych membran w trakcie eksploatacji systemu,
- prowadzenie separacji w łagodnych warunkach środowiskowych.

Ograniczona żywotność membran i często niska ich selektywność dla danego procesu separacyjnego mogą być uważane za niedogodność. Membrany, szczególnie polimerowe, charakteryzują się w wielu przypadkach ograniczoną wytrzymałością chemiczną i termiczną.

Instalacje membranowe charakteryzują się prostotą konstrukcji i związaną z tym łatwością obsługi. Proces można całkowicie zautomatyzować i obsługę ograniczyć do kontroli pomp i ciśnienia membran a także kontroli stanu powierzchni membran. Ważną zaletą tych metod jest możliwość pracy w temperaturze otoczenia. Ma to szczególne znaczenie przy pracy z cieczami łatwo lotnymi lub ze związkami organicznymi ulegającymi rozpadowi w podwyższonej temperaturze, czy też polimeryzacji. Niestety właściwości materiału, z którego wykonana jest membrana narzucają ograniczenia dotyczące przede wszystkim odczynu pH filtrowanego roztworu i jego temperatury. Niektóre roztwory niewodne lub zawierające substancje o właściwościach silnie utleniających mogą spowodować zniszczenie membrany.

Kolejnym problemem jest ograniczony stopień zateżenia substancji. W przypadku związków niskocząsteczkowych jest on stymulowany przez ciśnienie osmotyczne. Dla większości roztworów soli metali, cukru ciśnienie osmotyczne przy stężeniu 10–15% przyjmuje tak wysokie wartości, że stawia pod znakiem zapytania ekonomiczną opłacalność zastosowania membran. W przypadku roztworów zawierających cząsteczki makromolekularne stopień zateżenia ograniczony jest przez lepkość roztworu. Lepkość filtrowanego roztworu nie może ograniczać osiągnięcia odpowiedniej prędkości przepływu nad powierzchnią membrany. Rozdzielany roztwór nie powinien zawierać substancji łatwo krystalizujących lub koagulujących, gdyż wytwarzają one na powierzchni membrany dodatkową warstwę ograniczającą szybkość filtracji.

## CEL I ZAKRES BADAŃ

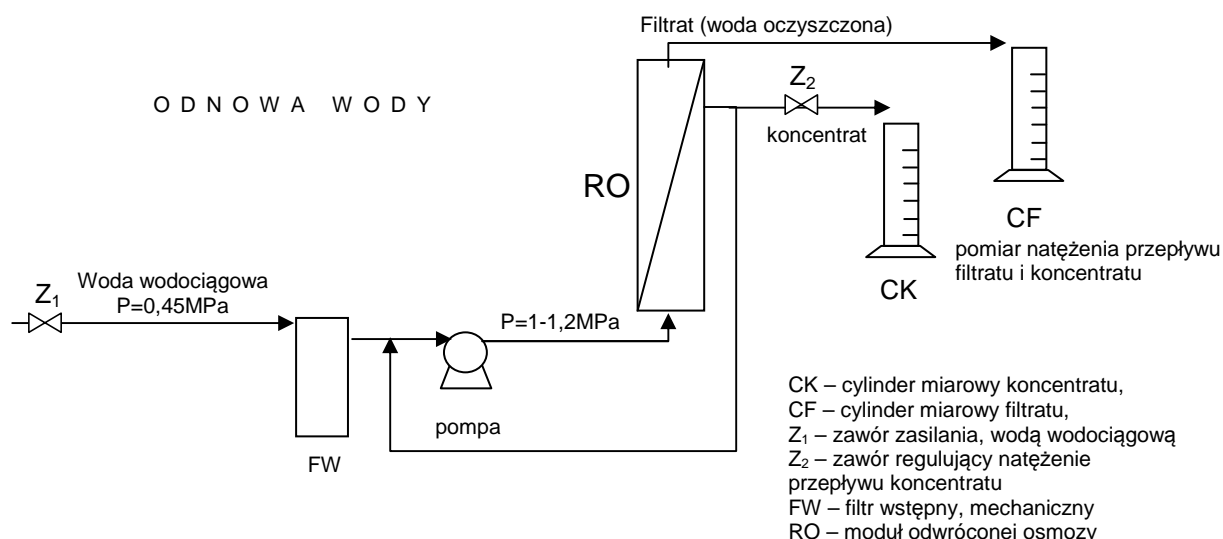
### Ocena skuteczności procesu oczyszczania wody metodą odwróconej osmozy RO poprzez pomiar przewodnictwa właściwego wody wodociągowej, permeatu oraz koncentratu.

Zapoznanie się z procesem oczyszczania wody metodą odwróconej osmozy RO (hiperfiltracji).

Optymalizacja parametrów pracy procesu poprzez zmianę ciśnienia i natężenia przepływu koncentratu ( $P$ ,  $Q_K$ ), oraz porównanie efektywności oczyszczania na stacji RO z wymianą jonową i destylacją termiczną.

## APARATURA, SPRZĘT

Laboratoryjna instalacja do oczyszczania wody metodą odwróconej osmozy, konduktometr laboratoryjny, termometr, stoper, cylindry miarowe i zlewki.



Rys.2. Schemat instalacji odwróconej osmozy

## WYKONANIE ĆWICZENIA

Najprostszym sposobem oznaczenia stężenia wodnych roztworów soli, jest pomiar konduktometryczny przewodnictwa właściwego. Przewodnictwo właściwe elektrolitu zależy od rodzaju elektrolitu, jego stężenia oraz temperatury elektrolitu. Pomiar wymaga wyskalowania przyrządu dla danych warunków (rodzaj naczynka, temperatura, skład elektrolitu). Pomiar może być prowadzony w sposób ciągły. W praktyce stosowany jest do określania czystości wody, której przewodnictwo wzrasta wraz ze wzrostem stężenia jonów zawartych w wodzie, takich jak:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ . W ćwiczeniu korzystamy z uproszczenia polegającego na przeliczeniu przewodnictwa właściwego wody na równoważną ilość jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$ .

### Przebieg doświadczenia

1. Zmierzyć przewodnictwo właściwe ( $\chi$ ) wody wodociągowej.
2. Włączyć przepływ wody przez urządzenie z układem RO przez otwarcie zaworu Z<sub>1</sub>.
3. Otworzyć zawór Z<sub>2</sub>.

4. Włączyć pompę przełącznikiem ON/OFF.
5. Odczekać 10 min. na ustabilizowanie się warunków pracy modułu.
6. Odczytać wartość ciśnienia w układzie RO. Zmierzyć natężenia przepływu filtratu  $Q_F$  i koncentratu  $Q_K$  oraz ich przewodnictwo. Uzyskane wyniki zapisać w tabeli 1.
7. Zamykając zawór  $Z_2$  zwiększamy ciśnienie panujące w układzie RO. Wzrost ciśnienia zmienia natężenia przepływu filtratu i koncentratu. Należy ustalić pięć różnych ciśnień (od najniższego panującego w układzie przy otwartym zaworze  $Z_2$  do ciśnienia około 190 psi). **UWAGA! Najwyższe ciśnienie w układzie nie może przekraczać 200 psi.**
8. Po każdej zmianie warunków (ciśnienia i natężenia przepływu) odczekać 10 min. na ustabilizowanie się warunków pracy modułu. Zmierzyć natężenia przepływu filtratu  $Q_F$  i koncentratu  $Q_K$  oraz ich przewodnictwo. Uzyskane wyniki zapisać w tabeli wyników 1.
9. Przy najwyższym ciśnieniu panującym w układzie wartości przepływu koncentratu  $Q_K$  pomiar powtórzyć jeszcze trzykrotnie w odstępach 15-minutowych nie zmieniając parametrów pracy systemu ( $P = \text{const.}$ ). Wyniki zapisać w tabeli 2.

Tabela 1. Tabela wyników

Lp	$Q_K$ [dm <sup>3</sup> /min]	$Q_F$ [dm <sup>3</sup> /min]	$\chi_K$ [μS/cm]	$C_K$ [mg/dm <sup>3</sup> ]	$\chi_F$ [μS/cm]	$C_F$ [mg/dm <sup>3</sup> ]	P	
							[psi]	[Mpa]
1.								
2.								
3.								
4.								
5.								

Tabela 2. Przebieg procesu oczyszczania wody metodą odwróconej osmozy przy stałym ciśnieniu ( $p = \text{const.}$ )

Lp	P		t [min.]	$Q_K$ [dm <sup>3</sup> /min]	$Q_F$ [dm <sup>3</sup> /min]	$\chi_K$ [μS/cm]	$C_K$ [mg/dm <sup>3</sup> ]	$\chi_F$ [μS/cm]	$C_F$ [mg/dm <sup>3</sup> ]
	[psi]	[Mpa]							
5.			0						
5a			15						
5b			30						
5c			45						

**Obsługa konduktometru:**

1. Włączyć przyrząd do sieci oraz przygotować do pracy.
2. Sondę opłukać starannie dwukrotnie destylowaną wodą, a następnie osuszyć bibułą. Wszystkie czynności związane z sondą należy wykonywać wyjątkowo ostrożnie, żeby jej nie uszkodzić.
3. Prowadzić pomiar przewodnictwa właściwego ( $\chi$ ) wody wodociągowej, permeatu oraz koncentratu w temperaturze 20°C:
  - o do zlewki o pojemności 150 cm<sup>3</sup> wlać 75 cm<sup>3</sup> badanej próbki (wody wodociągowej, permeatu oraz koncentratu). Zmierzyć temperaturę i zanurzyć w niej sondę. Sonda powinna być zanurzona powyżej otworów znajdujących się w obudowie szklanej,
  - o zmierzyć przewodnictwo właściwe. Uzyskane wyniki zanotować w tabeli 1 lub 2.
  - o w przypadku pomiaru przewodnictwa właściwego roztworów o małych stężeniach np. permeatu należy przed pomiarem kilkakrotnie przepłukać sondę ultraczystą wodą z instalacji.

**OPRACOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI** (sprawozdanie przygotować wg Załącznika 1)

1. Z danych umieszczonych w tabeli 3 naszkicować wykresy zależności  $\chi = f(C)$  dla NaCl, w dwóch zakresach od 0 do 100 μS/cm oraz od 200 do 550 μS/cm.

**Tabela 3.** Przewodnictwo właściwe roztworu NaCl w zależności od stężenia w temperaturze 20°C.

C [mg/dm <sup>3</sup> ]	χ [μS/cm]
5,85	11,30
11,7	22,80
29,2	56,25
58,5	118,0
116,9	221,8
292,3	544,5
585,0	1071,0

- Na podstawie naszkicowanych wykresów odczytać stężenie roztworu NaCl odpowiadające przewodnictwom poszczególnych prób filtratu i koncentratu. Odczytane wartości zanotować w tabeli 1
- Obliczyć sprawność oczyszczania wody na membranie dla każdego pomiaru oraz średnią dla całego procesu

$$R = (C_Z - C_P) / C_Z = 1 - C_P / C_Z$$

gdzie:

$C_Z$  [mg/dm<sup>3</sup>] – stężenie substancji rozpuszczonej w roztworze rozdzielanym (wodzie wodociągowej),

$C_P$  [mg/dm<sup>3</sup>] – stężenie substancji rozpuszczonej w filtracie.

- Obliczyć wydajność oczyszczania wody (stopień konwersji) za pomocą odwróconej osmozy dla każdego pomiaru dla całego procesu

$$Y = (Q_P / Q_Z) \cdot 100$$

gdzie:

$Q_P$  - natężenie przepływu permeatu, dm<sup>3</sup>/min,

$Q_Z$  [dm<sup>3</sup>/min] – natężenie przepływu roztworu zasilającego (suma natężenia przepływu filtratu i koncentratu),

$Y$  [%] – stopień konwersji.

- Przedstawić i omówić zależność  $Y=f(P)$ ,  $R=f(P)$ ,  $R=f(Y)$  dla pomiarów 1-5.
- Przedstawić i omówić zależność  $Y=f(t)$ ,  $R=f(t)$  dla pomiarów 5, 5a, 5b i 5c.

#### LITERATURA:

- [1] Kowal A., Świdorska-Bróz M., „Oczyszczanie wody”, PWN, Warszawa-Wrocław, 1998r.
- [2] Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K., „Techniki membranowe w ochronie środowiska”
- [3] Bodzek M., Bohdziewicz J., „Membrany w biotechnologii”, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria: Inżynieria Środowiska, Z. 35, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1993 r.
- [4] Bodzek M., Kominek O., Zieliński J., „Zastosowanie odwróconej osmozy i ultrafiltracji w technologii wody i ścieków”, Wodociągi i Kanalizacja, Arkady, Warszawa, 1981 r.
- [6] Narębska A., „Membrany i membranowe techniki rozdziału”, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń, 1997r.
- [7] Rautenbach R., „Procesy membranowe”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996 r.
- [8] Minczewski J., Marczenko Z., „Chemia analityczna”, T.3., PWN, Warszawa, 1985 r.
- [9] Libuś W., Libuś L., „Chemia fizyczna”, Elektrochemia, Część II, skrypt Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 1972 r.
- [10] Szczepaniak W., „Metody instrumentalne w analizie chemicznej”, PWN, Warszawa-Poznań, 1979 r.

**WZÓR**

GRUPA.....  
 Imię i nazwisko studenta  
 1. ....  
 2. ....

DATA.....

## Sprawozdanie z ćwiczenia Nr 7

## Techniki membranowe – odwrócona osmoza

**Cel ćwiczenia:****Krótki opis doświadczenia:****Wyniki:**

1. Przewodnictwo właściwe wody wodociągowej
2. Przebieg procesu oczyszczania wody metodą odwróconej osmozy

Tabela 1. Przebieg procesu oczyszczania wody metodą odwróconej osmozy

Lp	t[min.]	Q <sub>K</sub> [dm <sup>3</sup> /min]	Q <sub>F</sub> [dm <sup>3</sup> /min]	χ <sub>k</sub> [μS]	C <sub>k</sub> [mg/dm <sup>3</sup> ]	χ <sub>f</sub> [μS]	C <sub>F</sub> [mg/dm <sup>3</sup> ]	P [Mpa]	R	Y [%]
1.										
2.										
3.										
4.										
5.										

Tabela 2. Przebieg procesu oczyszczania wody metodą odwróconej osmozy przy stałym ciśnieniu

Lp	P		t [min.]	Q <sub>K</sub> [dm <sup>3</sup> /min]	Q <sub>F</sub> [dm <sup>3</sup> /min]	χ <sub>k</sub> [μS/cm]	C <sub>K</sub> [mg/dm <sup>3</sup> ]	χ <sub>f</sub> [μS/cm]	C <sub>F</sub> [mg/dm <sup>3</sup> ]
	[psi]	[Mpa]							
5.			0						
5a			15						
5b			30						
5c			45						

**Opracowanie wyników:**

1. Z danych umieszczonych w tabeli 2 naszkicować wykresy zależności  $\chi = f(C)$  dla NaCl, w dwóch zakresach od 0 do 100 μS/cm oraz od 200 do 550 μS/cm.
2. Na podstawie naszkicowanych wykresów odczytać stężenie roztworu NaCl odpowiadające przewodnictwom poszczególnych prób filtratu i koncentratu. Odczytane wartości zanotować w tabeli 1 i 2.
3. Obliczyć średnią sprawność oczyszczania wody na membranie ( $R_{sr}$ )
4. Dla pomiarów 1-5 przedstawić i omówić zależność:
  - a.  $Y=f(P)$ ,
  - b.  $R=f(P)$ ,
  - c.  $R=f(Y)$
5. Dla pomiarów 5, 5a, 5b i 5c przedstawić i omówić zależność:
  - a.  $Y=f(t)$ ,
  - b.  $R=f(t)$ .

**WNIOSKI:**