ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2002
Seria: INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z.46 Nr kol. 1536

Klaudia WESOŁOWSKA[1], Michał BODZEK[1]

MEMBRANOWE USUWANIE NADMIERNEJ TWARDOŚCI Z WÓD PRZEZNACZONYCH DO PICIA I NA POTRZEBY GOSPODARCZE

Streszczenie. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki testowania wybranych membran produkcji firmy Osmonics Inc. (USA). Efektywność procesu membranowego zmiękczania wody oceniano na podstawie wielkości strumiena permeatu oraz dodatkowo wykonując analizy fizyko-chemiczne w wodzie surowej i w permeacie. Wyznaczono charakterystyki transportowo-separacyjne badanych membran w odniesieniu do testowanych roztworów NaCl i $MgSO_4$. W następnym etapie badań przeprowadzono filtrację membranową naturalnych wód o wysokim stopniu twardości. Badania wykazały możliwość zastosowania membran w procesach zmiękcznia wody do celów pitnych i na potrzeby gospodarcze.

MEMBRANE REDUCTION IN EXCESSIVE HARDNESS OF WATER INTENDED FOR DRINKING AND HOUSEHOLD PURPOSES

Summary. The paper presents results of the tests carried out on selected membranes produced by Osmonics Inc. (USA). The efficiency of membrane water softening was evaluated on the basis of the permeate flux obtained and additional physico-chemical analyses conducted in raw water and permeate. Transport-separation properties of the membranes examined were determined with reference to the tested solutions of NaCl and $MgSO_4$. The next stage of the research dealt with membrane filtration of natural waters characteristic of high degree of hardness. The tests carried out indicated that membranes may be applied to the softening of water for drinking and household purposes.

[1] Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, e-mail: bodzekm@polsl.gliwice.pl

1. Wstęp

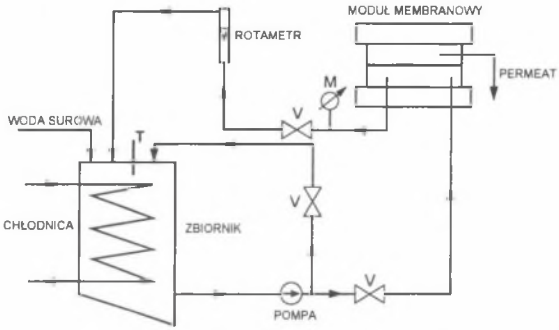
W dzisiejszych czasach w dobie gwałtownego rozwoju cywilizacji zasadniczego znaczenia nabiera jakość wód przeznaczonych do spożycia i na potrzeby gospodarcze. Coraz częściej do celów komunalnych oraz na potrzeby przemysłu wykorzystuje się wody podziemne, które niejednokrotnie charakteryzuje wysoka twardość.

Kryteria dotyczące jakości wód stale rosną. Konsumenci pragną być odbiorcami produktu o niewygórowanej cenie, ale zarazem o wysokiej jakości. Techniką membranową, umożliwiającą pozyskanie produktu o odpowiednim składzie fizyko-chemicznym, wykorzystywaną do zmiękczania wody, jest proces nanofiltracji [1]. Merytoryczne wymagania jakościowe pod względem organoleptycznym, fizyko-chemicznym i bakteriologicznym precyzuje rozporządzenie, zgodnie z którym twardość wody do picia i na potrzeby gospodarcze powinna wynosić 60 – 500 mg $CaCO_3/dm^3$ Konsumpcja wody o odpowiednim składzie fizyczno-chemicznym umożliwia ludziom odżywianie, a zarazem odpowiednie funkcjonowanie organizmu. Dodatkowo woda pozbawiona nadmiernej twardości nie powoduje problemów związanych z wytrącaniem się kamienia w urządzeniach gospodarstwa domowego.

Zakres pracy obejmował badania porównawcze właściwości transportowo-separacyjnych membran: DS-51-HL oraz DS-3-SE firmy Osmonics Inc. Dodatkowo, wykonanie analiz chemicznych badanych wód (nadawy i permeatu) umożliwiło określenie ich jakości, a zarazem stanowiło podstawę obliczeń stopnia retencji jonów powodujących twardość wody.

2. Aparatura i membrany

Schemat aparatury zastosowanej w badaniach został przedstawiony na rys.1.



Rys. 1. Schemat instalacji pilotowej wielkolaboratoryjnej do badań procesu filtracji membranowej
Fig. 1. Schematic of pilot installation on a large-laboratory scale for the examination of membrane filtration

Podstawowym elementem tej instalacji jest moduł membranowy firmy Osmonics Inc. typu SEPA CF-HP w wersji wysokociśnieniowej, przystosowany do prowadzenia procesu odwróconej osmozy i nanofiltracji. W module stosuje się membrany płaskie w formie arkusza prostokątnego. Efektywna powierzchnia membrany wynosi 155 cm^2. Ciecz poddawana procesowi filtracji membranowej jest pompowana pompą cyrkulacyjną (tłokową wysokociśnieniową). Przewód ssawny rozgałęzia się na przewód upustowy (by-pass) i przewód główny. Przewód upustowy poprzez zawór zaporowy biegnie bezpośrednio do zbiornika cieczy cyrkulującej w układzie, a przewód główny poprzez następny zawór do modułu membranowego. Na przewodzie odprowadzającym retentat (po przejściu przez moduł) do zbiornika zamontowany jest manometr kontrolujący ciśnienie, zawór redukujący ciśnienie oraz przepływomierz mierzący natężenie przepływu. Wymiennik ciepła utrzymujący żądaną temperaturę w układzie umieszczony jest w zbiorniku nadawy. Zbiornik cieczy cyrkulującej wykonany jest z tworzywa sztucznego (PCW) o pojemności 33,5 dm^3. W badaniach użyto membran kompozytowych firmy Osmonics Inc. (typ: DS-51-HL oraz DS-3-SE).

3. Metodyka badań

3.1. Metodyka testowania membran

Właściwości transportowe testowanych membran wyznaczono oznaczając objętościowy strumień permeatu przechodzący przez membranę w czasie 5 godzin, gdy nadawą była woda dejonizowana, przy stałych parametrach procesu, tj.: ciśnienie robocze 2 MPa dla membrany DS-51-HL, ciśnienie robocze 3 MPa dla membrany DS-3-SE oraz przepływ nad powierzchnią membrany 1 m/s i temperatura 25°C dla obydwu badanych membran. Dodatkowo sprawdzono właściwości transportowe tych membran ponownie (dla wody dejonizowanej jako nadawy) po procesie filtracji twardych wód studziennych, celem wykluczenia lub potwierdzenia zjawiska foulingu, czy polaryzacji steżeniowej.

Oznaczono współczynniki retencji jonów Mg^{2+} i Cl^- podczas filtracji 0,5% roztworów NaCl i $MgSO_4$. Proces filtracji membranowej dla roztworów tych soli prowadzono w czasie 3.5 godzin.

3.2. Metodyka filtracji membranowej wód

W badaniach użyto czterech rodzajów wód o różnym stopniu twardości: wodę wodociągową oraz twarde wody studzienne pochodzące z Będzina, Jaworzna i Gliwic. Proces filtracji membranowej prowadzono przez 5 godzin utrzymując stałe parametry (tj.: takie jak w przypadku filtracji wody dejonizowanej). Permeat do analiz pobierano po 1,5 h, 3 h oraz 5 h.

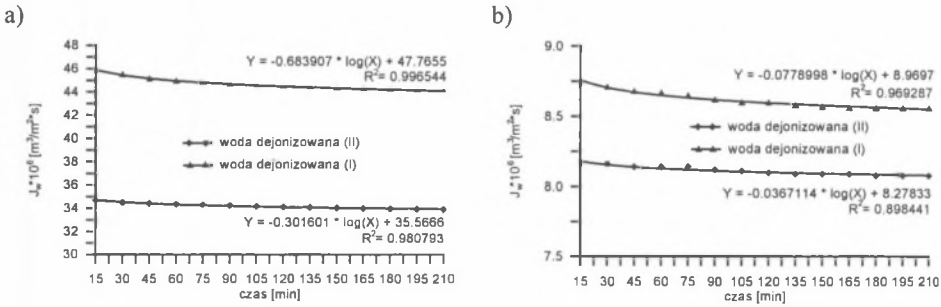
3.3. Kontrola analityczna procesu

W wodzie surowej (nadawie) oraz w permeacie przeprowadzono oznaczenia zawartości następujących jonów: Cl^-, Mg^{2+}, Ca^{2+} oraz twardości ogólnej (T_{og}) i twardości węglanowej (T_w). Stężenie magnezu, wapnia oraz oznaczenie twardości ogólnej wykonano miareczkową metodą kompleksometryczną z EDTA, natomiast stężenie chlorków oznaczono metodą miareczkową Mohra. Dodatkowo wykonywano pomiar przewodności właściwej.

4. Wyniki i ich omówienie

4.1. Testowanie membran

Wyniki testowania membran DS-51-HL i DS-3-SE przeprowadzone według metodyki (pkt.3.1) przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Zmiana strumienia permeatu w funkcji czasu: a) membrana DS-51-HL b) membrana DS-3-SE; nadawa: woda dejonizowana

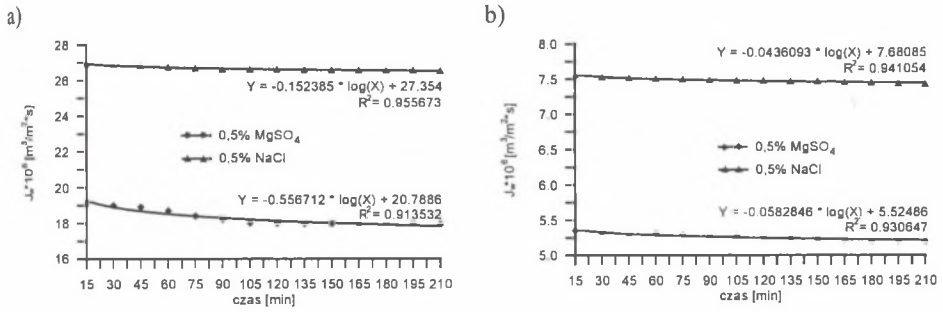
Fig. 2. Time dependence of volume flux through: a) membrane DS-51-HL b) membrane DS-3-SE; the feed: deionized water

Zaobserwowano dużo wyższy strumień permeatu (nadawa – woda dejonizowana) przez membranę DS-51-HL (ok. $45 \cdot 10^6$ $[m^3/m^2 \cdot s]$) niż w przypadku DS-3-SE (ok. $8{,}5 \cdot 10^6$ $[m^3/m^2 \cdot s]$) (krzywe I - rys.2).

Rys. 3 przedstawia zmiany wydajności jednostkowego strumienia permeatu (dla 0,5% roztworów NaCl i $MgSO_4$) w funkcji czasu.

Współczynnik retencji jonów Cl^- w przypadku membrany DS-51-HL wynosił 10% natomiast dla membrany DS-3-SE był znacznie wyższy (89%). Również w stosunku do powodującego twardość wody jonu Mg^{2+} membrana DS-3-SE charakteryzuje się wyższym współczynnikiem retencji (R_{Mg}=97%) w porównaniu z membraną DS-51-HL (R_{Mg}=80.7%). Opisa-

ne wyżej rezultaty oraz fakt wyższego strumienia permeatu, gdy nadawą był 0.5% roztwór NaCl w porównaniu ze strumieniem otrzymanym podczas filtracji membranowej roztworu $MgSO_4$ przez membranę DS-51-HL wskazują, że jest to membrana nanofiltracyjna. Równocześnie wykazano, że badana membrana DS-3-SE spełnia kryteria membran do odwróconej osmozy.

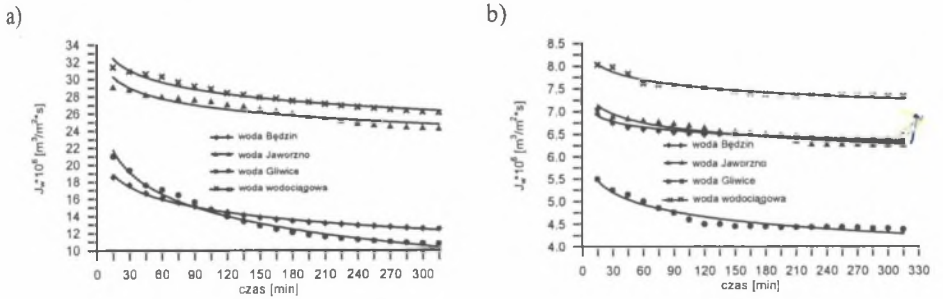


Rys. 3. Zmiana strumienia permeatu w funkcji czasu: a) membrana DS-51-HL b) membrana DS-3-SE; nadawa:0.5% NaCl, 0.5% $MgSO_4$

Fig. 3. Time dependence of volume flux through: a) membrane DS-51-HL, b) membrane DS-3-SE; feed 0.5%NaCl, 0.5% $MgSO_4$

4.2. Filtracja membranowa wód naturalnych

Zmiany wydajności jednostkowego strumienia permeatu dla poszczególnych rodzajów badanych wód w procesie filtracji przy użyciu membran: DS-51-HL i DS-3-SE w funkcji czasu przy stałych parametrach procesu obrazują rys. 4a i 4b.



Rys. 4. Objętościowy strumień permeatu w funkcji czasu przy zastosowaniu: a) membrany DS-51-HL b) membrany DS-3-SE

Fig. 4. Volumetric permeate flux with respect to time: a) membrane DS-51-HL b) membrane DS-3-SE

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że przy zastosowaniu obydwu badanych membran najwyższy strumień permeatu (wody) uzyskano dla wody wodociągowej, niższy dla wody studziennej z Będzina i Jaworzna, natomiast woda studzienna z Gliwic - Łabęd posiada najniższy J_w. Wielkość strumienia permeatu będzie zatem ściśle związana z twardością wód. Potwierdzeniem tego są wyniki oznaczeń analitycznych, które wykazały, że woda wodociągowa posiadała najniższą twardość ogólną, a woda studzienna z Gliwic – najwyższą.

Zależność objętościowego strumienia permeatu od czasu można z dobrą dokładnością opisać funkcją logarytmiczną y = a lg x + b. W tabeli 1 zestawiono zależności J_w =f(t) dla poszczególnych membran i wód oraz współczynniki korelacji ilustrujące dopasowanie wyników doświadczalnych do funkcji logarytmicznej. Twardość ogólna wód studziennych użytych do badań przekraczała dopuszczalne normy i wynosiła; - dla wód z Jaworzna i Będzina powyżej 500 mg $CaCO_3/dm^3$, - dla wody z Gliwic kształtowała się na poziomie ok. 700 mg $CaCO_3/dm^3$. Woda wodociągowa stanowiła jedynie medium porównawcze.

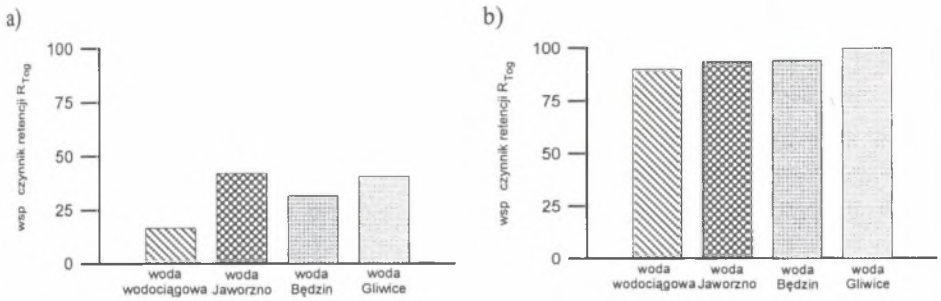
Tabela 1

Zależności J_w=f(t) i współczynników korelacji r^2 dla membran DS-51-HL i DS-3-SE

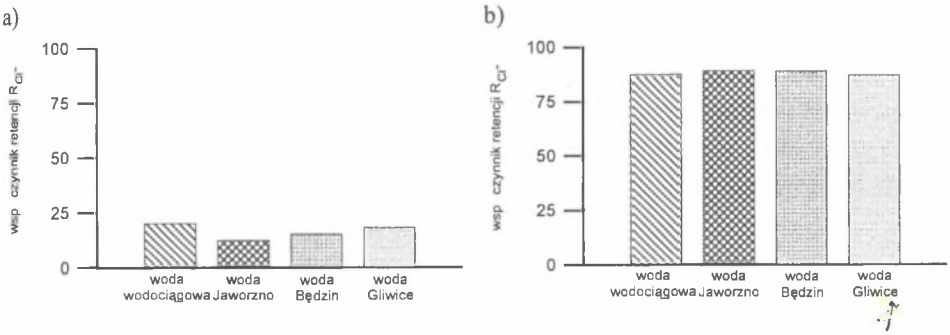
Rodzaj wody	membrana DS-51-HL	membrana DS-3-SE
	funkcja $J_w \cdot 10^6 = a \cdot \log(t) + b$ J_w [$m^3/m^2 \cdot s$] t[min]	
Wodociągowa	$J_w = -1.98295 \cdot \log(t) + 37.7703$	$J_w = -0.253556 \cdot \log(t) + 8.73457$
Jaworzno	$J_w = -1.80032 \cdot \log(t) + 35.1362$	$J_w = -0.282854 \cdot \log(t) + 7.91341$
Będzin	$J_w = -3.72053 \cdot \log(t) + 31.7824$	$J_w = -0.389027 \cdot \log(t) + 6.52227$
Gliwice	$J_w = -2.14213 \cdot \log(t) + 24.6905$	$J_w = -0.183157 \cdot \log(t) + 7.40608$
	współczynnik korelacji r^2	
Wodociągowa	0.957743	0.959282
Jaworzno	0.895493	0.898017
Będzin	0.994467	0.937019
Gliwice	0.994467	0.924129

Na podstawie wyników analiz chemicznych permeatów wykazano bardzo wysoki stopień retencji (R) twardości ogólnej; ok.90% dla każdej z badanych wód przy użyciu membrany DS-3-SE (rys.5b). Dodatkowo zaobserwowano 99.8% retencję jonów powodujących twardość po 5-godzinnym cyklu pracy tej membrany. Jednocześnie zanotowano równie wysoki (90%) stopień retencji (R) twardości węglanowej, a także jednowartościowych jonów chlorkowych (R - kształtował się na poziomie 87% - rys.6b). Zatem w wyniku prowadzenia procesu filtracji twardych wód studziennych, przy użyciu membrany DS-3-SE, uzyskano wodę bardzo miękką, której twardość ogólna wynosiła 12 – 34 $mgCaCO_3/dm^3$ w zależności od ro-

dzaju badanej wody. Uzyskane wyniki uniemożliwiają wykorzystanie tak uzdatnionej wody do celów konsumpcyjnych (bowiem zgodnie z Rozporządzeniem posiadają zbyt niską twardość ogólną). W takim przypadku możliwe jest wykorzystanie koncepcji mieszania wód otrzymywanych różnymi metodami membranowymi i konwencjonalnymi [1].



Rys. 5. Współczynnik retencji twardości ogólnej (T_{og}):
a) membrana DS-51-HL b) membrana DS-3-SE
Fig. 5. Retention coefficients of H_{Tot}: a) membrane DS-51-HL
b) membrane DS-3-SE



Rys. 6. Współczynnik retencji jonów chlorkowych (Cl^-):
a) membrana DS-51-HL b) membrana DS-3-SE
Fig. 6. Retention coefficients of Cl^- ions : a) membrane DS-51-HL
b) membrane DS-3-SE

Membrana DS-51-HL umożliwiła usunięcie twardości ogólnej jak i węglanowej z wód studziennych w stopniu nie przekraczającym 50% (rys. 5a). Natomiast stopień retencji jonów chlorkowych w wodach filtrowanych przy użyciu tej membrany kształtował się na poziomie 12%-18% (rys. 6a). Twardości permeatów wynoszą 70 – 450 $mgCaCO_3/dm^3$, a więc mieszczą się w normie. Jest to zatem typowa membrana nanofiltracyjna, która z powodzeniem mo-

że być stosowana w procesie zmiękczania wody dla celów konsumpcyjnych i gospodarstwa domowego.

Dodatkowo zaobserwowano, że membrany po ok.70 h badań procesu filtracji naturalnych wód twardych wykazały spadek strumienia (dla wody dejonizowanej jako nadawy) o 24% (dla membrany DS-51-HL) i 6.3% (dla membrany DS-3-SE), co ilustrują dolne (II) krzywe na rys. 2, w stosunku do strumienia wody dejonizowanej uzyskiwanego na samym początku badań (rys. 2 – krzywe I). Spadek wydajności badanych membran, po ich wielogodzinnej eksploatacji, spowodowany był wytrącaniem się (widocznego na powierzchni membrany) osadu membranowego w postaci kamienia. Stan taki mogący być wynikiem zjawiska polaryzacji stężeniowej czy foulingu stał się przyczyną podjęcia próby modelowania procesu filtracji membranowej badanych wód studziennych.

5. Wnioski

1. Wykonane badania wykazały możliwość zastosowania testowanych membran (DS-3-SE i DS-51-HL) w procesie zmiękczania wód.
2. Produktem filtracji wód studziennych przy użyciu membrany do odwróconej osmozy (DS-3-SE) jest woda bardzo miękka w znacznym stopnu pozbawiona zarówno jonów dwuwartościowych (Mg^{2+}, Ca^{2+}), jak i jednowartościowych (Cl^-).

Wykazano, że membrana DS-51-HL jest typowo nanofiltracyjną i charakteryzuje ją dużo wyższa wydajność przy niższym ciśnieniu roboczym (2MPa) w porównaniu z membraną DS-3-SE, a wstarczający stopień retencji twardości badanych wód pretenduje ją do wykorzystania w procesie zmiękczania wód przeznaczonych do picia i na potrzeby użytku domowego.

Spadek wydajności testowanych membran (przedstawiony na rys.2 – krzywa II) mogący być wynikiem zjawiska polaryzacji stężeniowej czy foulingu, stał się przyczyną podjęcia próby modelowania procesu filtracji membranowej badanych wód studziennych.

Literatura

1. Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K.: Techniki membranowe w ochronie środowiska, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
2. Rozporządzenie Ministra Zdrowia nr 82 z dn. 04.09.2000 r. poz. 937.

Abstract

A rising demand for high quality water observed recently, has become a necessity of rationalization of processes associated with softening of hard and very hard water intaken in Poland. In accordance with the Decree of Health and Social Welfare Minister no. 82 dated 4th September 2000 item 937, drinking water and water for economic purposes should be characterised by hardness ($CaCO_3$) in range of 60-500 mg/dm^3. The removing of excessive calcium and magnesium amount from drinking water would make healthy feeding and healthy organism functioning possible. The membrane filtration was carried out for 5 hours at constant process parameters, i.e. working pressure 2 MPa (for DS-51-HL) and 3 MPa (for DS-3-SE), feed flow over the membrane surface 1 m/s, medium temperature 25°C. Four types of natural waters characterized by different total hardness (H_{tot}) were used in the experiment.

The results of the tests show that the efficiency of the membrane DS-51-HL (approx.$45\cdot10^{-6}$m^3/m^{2}s (Fig. 2a)) is several times higher than that of the membrane DS-3-SE for deionized water flux (J_w.) was andwasequal to $8.5\cdot10^{-6}$m^3/m^{2}s (Fig.2b).

Analysis of the retention coefficients of Cl^- and Mg^{2+} ions obtained during testing the membranes with model solutions of the salts reveals the following effects concerning the removal of those ions: for DS-51-HL membrane: R_{Cl} = 10%, R_{Mg} = 80.7%, and for DS-3-SE membrane: R_{Cl} = 89%, R_{Mg} = 97%. These resultssuggest that the (DS-51-HL) is nanofiltration membrane due to the varied degree of monovalent and bivalent ions retention and (DS-3-SE) is RO-membrane due to the similar degree of monovalent and bivalent ions retention (Fig.3).

Figs. 4a and 4b illustrate changes in the permeate flux for various types of waters examined during filtration, applying the DS-51-HL and DS-3-SE membranes, with respect to time and at constant process parameters. It has been found that in the case of both DS-51-HL and DS-3-SE membranes the highest J_w is characteristic for tap water and the lowest is typical for the well water from Gliwice. The reason of that could be different hardness of tested waters. The research has shown that the DS-51-HL- nanofiltration membrane can be applied to softening of drinking water and for household purposes.